

Impedanz- und NMR-spektroskopische Untersuchungen an wasserhaltigen Alumosilikatgläsern

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Hannover
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften

– Dr. rer. nat. –
genehmigte
Dissertation

von

Dipl. Chem. Verena Regina Kappes
geboren am 02.09.1967 in Überlingen am Bodensee

2002

Referent: Prof. Dr. P. Heitjans

Korreferent: Priv.-Doz. Dr. H. Behrens

Tag der Promotion: 1.7.2002

Kurzzusammenfassung

Wasserhaltige Gläser entstehen natürlicherweise bei Vulkanausbrüchen. Die Verteilung der Wasserspezies, nämlich Hydroxylionen und molekular eingebautes Wasser, enthält Informationen über Abkühlvorgänge. Damit sind wasserhaltige Gläser allgemein und insbesondere Bewegungsprozesse in diesen Gläsern für die Geowissenschaften von Interesse. Die genauen Eigenschaften von Gläsern hängen von ihrer Vorgeschichte ab, so daß Messungen an Gläsern nur dann wirklich vergleichbar sind, wenn sie an Materialien aus demselben Synthesegang vorgenommen werden. Ziel der vorliegenden Arbeit war es, Bewegungsprozesse in wasserhaltigen Gläsern mit verschiedenen Methoden an denselben Materialien zu untersuchen. Es wurden mehrere wasserhaltige Lithiumalumosilikatgläser, Bariumdisilikatgläser, Quarzgläser und Alumosilikatgläser untersucht. Zur Charakterisierung der Gläser wurden die IR-Spektroskopie und Mikrosondenanalysen eingesetzt. Zur direkten Untersuchung von Transportprozessen ionischer Spezies diente die Impedanzspektroskopie. Lokale Sprungprozesse wurden mit Hilfe der NMR-Spin-Gitter-Relaxation untersucht. Der Wassereinbau beeinflußt die lokalen Sprungprozesse nur wenig. Die Leitfähigkeit der wasserhaltigen Lithiumalumosilikatgläser dagegen ist gegenüber den trockenen Gläsern verringert, was durch eine geordnetere Umgebung der Alkaliionen in den wasserhaltigen Gläsern erklärt werden kann. Die wasserhaltigen Bariumdisilikatgläser zeigen Protonenleitfähigkeit. Diese wird begünstigt durch nichtbrückenbildende Sauerstoffatome in den depolymerisierten Gläsern.

Abstract

Water-containing glasses can in nature be formed during volcanic eruptions. The distribution of the water species hydroxyl groups and molecular water contains information about the cooling process of the former magma. Therefore these glasses in general and dynamic processes, namely diffusion, in such glasses in particular are of big interest in geosciences. The properties and the structure of a special glass depend not only on the composition, but also on the conditions during vitrification. As a consequence, studies of glassy materials by means of different methods give comparable results only when samples from the same synthesis are considered. The aim of the present work was to investigate motional processes in water-containing glasses with different methods using the same material. Several water containing lithium-alumosilicate glasses, barium-disilicate glasses, quartz glasses and alumosilicate glasses characterized by IR-spectroscopy and microprobe analyses were studied by means of impedance spectroscopy, which gives information about material transport, and by NMR spin-lattice relaxation investigating localized jump processes. The latter are only little influenced by the water introduction whereas the conductivities of the water-containing lithium-alumosilicate glasses are reduced in comparison with the dry glasses. This can be explained by higher ordering of the alkali environments in the water-containing glasses. The barium disilicate glasses show proton conductivity which is favoured by non-bridging oxygens in these depolymerized glasses.

Schlagwörter: wasserhaltige Gläser, Impedanzspektroskopie, NMR-Spektroskopie

Keywords: water-containing glasses, impedance spectroscopy, NMR-spectroscopy

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	5
2	Gläser	9
2.1	Gläser: Definition und Struktur	9
2.1.1	Definition des Glaszustandes	9
2.1.2	Glasbildung	11
2.1.3	Struktur von Gläsern	12
2.1.3.1	Die Netzwerktheorie	12
2.1.3.2	Die Kristallittheorie	16
2.1.4	Q-Spezies in Silikatgläsern	16
2.1.5	Defekte in der Glasstruktur	16
2.2	Wasserhaltige Gläser	17
2.2.1	Wassereinbau in Gläser	18
2.2.2	Diffusionsprozesse in wasserhaltigen Gläsern	19
3	Diffusion in Gläsern	23
3.1	Beobachtungen zur Kationendiffusion in Gläsern	23
3.2	Grundlegende Begriffe	24
3.3	Frühe Modelle	27
3.3.1	Das Anderson-Stuart Modell	28
3.3.2	Die Weak Electrolyte Theorie	29
3.3.3	Defektmodelle	30
3.3.4	Das Cluster-Bypass-Modell	31
3.3.5	Kohlrausch-Williams-Watts Verhalten	31
3.4	Perkulationsmodelle	32
3.4.1	Grundidee der Perkolation	32
3.4.2	Perkolation bei Einfluß eines Coulombfeldes	34
3.4.3	Perkolation bei Energiebarrierenverteilung	35
3.5	Sprungrelaxationsmodell	36
3.6	Kopplungsmodell	38
3.7	Dynamic Structure Model	40

3.8	Unified Site Relaxation Model	41
3.9	Zusammenfassende Betrachtung der Diffusionsmodelle	42
4	Die untersuchten Gläser	45
4.1	Zusammensetzungen und Strukturen	45
4.2	Synthese	46
4.3	Charakterisierung der Gläser	48
5	IR-Spektroskopie	51
5.1	Grundlagen	51
5.1.1	FTIR-Spektroskopie	53
5.2	Experimentelles	53
5.3	Ergebnisse: IR-Spektroskopie	54
5.3.1	NIR-Spektren	54
5.3.2	MIR-Spektren	58
6	NMR-Spektroskopie	63
6.1	Grundlagen der NMR	63
6.1.1	Strukturaufklärung mit NMR	67
6.1.1.1	Die Chemische Verschiebung	68
6.1.1.2	Die Quadrupolwechselwirkung	70
6.1.1.3	Dipol-Dipol-Wechselwirkung	71
6.1.1.4	Magic-Angle-Spinning-NMR	72
6.1.1.5	MQ-MAS-NMR	73
6.1.2	Spin-Gitter-Relaxationsmessungen zur Untersuchung von Diffusion	76
6.1.2.1	Longitudinale Relaxation	77
6.1.2.2	Spektrale Dichte und Autokorrelationsfunktion	78
6.1.2.3	Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit: BPP-Verhalten	79
6.1.2.4	SGR-Raten in Festkörpern: Abweichungen vom BPP-Verhalten	81
6.1.2.5	Relaxation und Linienbreite	83
6.1.2.6	Messung der SGR-Raten	84
6.2	NMR-Experimente	85
6.2.1	Strukturelle Untersuchungen	85
6.2.2	Spin-Gitter-Relaxationszeitmessungen	87
6.3	Der Hochtemperatur-Doppelresonanz-Probenkopf	88
6.3.1	Der Unterbau	89
6.3.2	Die Aufsätze	91
6.3.3	Temperierung	91

6.3.4	Der Schwingkreis	92
6.4	Ergebnisse: NMR-Spektren	93
6.4.1	¹ H-NMR-Spektren	93
6.4.2	²⁹ Si-NMR-Spektren	97
6.4.3	⁷ Li-Spektren	99
6.4.4	²⁷ Al-NMR-Spektren	99
6.5	Ergebnisse: NMR-Spin-Gitter-Relaxation	105
6.5.1	⁷ Li-Relaxation	106
6.5.1.1	Trennung von diffusionsinduzierter und Untergrundre- laxationsrate	108
6.5.1.2	Frequenzabhängigkeit der Relaxationsraten von ⁷ Li	110
6.5.2	¹ H-Relaxation	112
7	Impedanzspektroskopie	117
7.1	Materie im elektrischen Feld	117
7.2	Grundlagen der Impedanzspektroskopie	120
7.2.1	Skalierungsverhalten	122
7.3	Impedanzexperimente	123
7.3.1	Die Meßapparatur	123
7.3.2	Die Meßzelle	123
7.3.3	Temperaturregelung	126
7.3.4	Die Schaltung	126
7.3.5	Proben und experimentelle Bedingungen	128
7.4	Ergebnisse: Impedanzspektroskopie	130
7.4.1	Kationenleitung	130
7.4.2	Protonenleitung	137
7.4.3	Leitfähigkeitsspektren der Alumosilikatgläser	141
7.4.4	Skalierungsverhalten	144
7.4.5	Realteil der dielektrischen Permittivität	147
8	Diskussion der Ergebnisse	151
8.1	NMR-Spektroskopie: strukturelle Untersuchungen	151
8.2	NMR: Untersuchung dynamischer Prozesse	154
8.3	Leitfähigkeitsspektren	157
8.3.1	Kationenleitung	157
8.3.2	Protonenleitung	160
8.3.3	Masterkurven	161
8.4	Vergleich der Ergebnisse: NMR- und Impedanzspektroskopie	162
9	Zusammenfassung und Ausblick	165

A	Abkürzungen	169
B	Probencharakterisierung	173
C	Zusätzliche Abbildungen	175

Kapitel 1

Einleitung

Vulkane üben seit Jahrtausenden eine starke Faszination auf Menschen aus. Sie galten als Sitz von Göttern, deren Zorn sich in zerstörerischen Eruptionen äußerte und deren Wohlwollen an der fruchtbaren Lavaerde sichtbar wurde. Seit einigen Jahrzehnten werden die Vorgänge in Vulkanen genauer untersucht. Dabei sind sowohl die Mechanismen von Eruptionen als auch erdgeschichtliche Details zur Entstehung der Vulkane von Interesse.

Wasser ist ein wichtiger volatiler Bestandteil in Magmen. In Subduktionszonen, wo der Rand einer tektonischen Platte unter eine andere taucht, wird mit der tektonischen Platte auch Wasser in tiefere Erdschichten transportiert. Der Rand der tektonischen Platte schmilzt auf, wenn er wärmere Zonen unterhalb der Erdkruste erreicht. Teile des Materials steigen in Magmakammern von Vulkanen auf. Dabei gelangt auch Wasser in die Magmakammern. Es spielt eine wichtige Rolle bei den Vorgängen im Inneren der Vulkane. Die Aufklärung dieser Vorgänge ist ebenfalls im Hinblick auf Fragen zur Erdgeschichte, aber auch im Hinblick auf mögliche Vorhersagen vulkanischen Verhaltens wichtig.

Untersuchungen direkt in und an Vulkanen sind schwierig und gefährlich. Auch in-situ-Untersuchungen an künstlichen Magmen werfen viele technische Probleme auf. Im Inneren von Vulkanen herrschen hohe Drücke und Temperaturen. Spektroskopische Messungen unter diesen Bedingungen stellen extreme Anforderungen an die verwendeten Materialien und Apparaturen. Obwohl es zunehmend derartige in-situ-Untersuchungen gibt, wurden und werden die Produkte, die bei Vulkanausbrüchen entstehen, intensiv erforscht, um aus ihnen Rückschlüsse zu ziehen. Bei Eruptionen entstehen unter anderem Gläser, in denen teilweise Wasser in die Struktur eingebaut ist. Bekannt und als Schmuckstein beliebt ist Obsidian, ein vulkanisches wasserhaltiges Glas, das in der Steinzeit auch zu Messerklingen verarbeitet wurde.

Wasserhaltige Gläser sind aber auch im Hinblick auf Fragestellungen der Glastechnik interessant. Wasser spielt bei der Korrosion technischer Gläser eine wichtige Rolle. Das Adsorptionsverhalten von Wasser, Wechselwirkungen mit der Oberfläche und Korrosionsprozesse bei Gläsern sind deshalb ebenfalls Forschungsgegenstände geworden [1,2].

Untersuchungen der Zusammensetzung und der Struktur von wasserhaltigen Gläsern erlauben Rückschlüsse auf mögliche Zusammensetzungen, Phasenbildung und physikalische Eigenschaften wie Fließeigenschaften von Magmen sowie die Einbaumechanismen von Wasser. Sowohl an natürlichen als auch an künstlichen Gläsern wurden zahlreiche spektroskopische Untersuchungen vorgenommen (siehe u.a. [3–22]). Ein Großteil dieser Untersuchungen galt der Strukturaufklärung. Besondere Aufmerksamkeit wurde dabei dem Wassereinbau in Gläsern zuteil, siehe z.B. [23–35]. Trotz der großen Anzahl an experimentellen Untersuchungen sind die Natur der Wasserspezies und die Einbaumechanismen von Wasser noch immer nicht vollständig geklärt. Dies ist teilweise auch dadurch zu erklären, daß die verschiedenen Arbeitsgruppen Untersuchungen an Proben derselben Zusammensetzung, aber anderer Vorgeschichte, insbesondere mit anderer Abkühlrate, unternommen haben. Damit sind die Ergebnisse nur bedingt vergleichbar. Fest steht, daß mindestens zwei Wasserspezies, nämlich Hydroxylgruppen und molekulares Wasser, in Gläsern auftreten.

Um die Vorgeschichte der vulkanischen Gläser erschließen zu können, sind Kenntnisse der dynamischen Prozesse unabdinglich. Eine besondere Rolle kommt auch dem eingebauten Wasser zu, da dieses die Fließeigenschaften und damit die Mischungsprozesse des Magmas stark beeinflusst.

Die Speziation des Wassers, also das Verhältnis der Hydroxylkonzentration zur Konzentration des molekularen Wassers, hängt von der Glastransformationstemperatur ab. Diese hängt ihrerseits von der Viskosität der Schmelze ab. Die Wasserspeziation kann also als Geospeedometer verwendet werden [36, 37], das heißt, die Wasserspeziation gibt Auskunft über die Abkühlraten, mit denen Lava zu wasserhaltigem amorphem Gestein erstarrt ist. Auch zur Erklärung der Korrosionsprozesse technischer Gläser ist das Verständnis der dynamischen Prozesse in Gläsern wichtig. Diffusionsprozesse von Wasserspezies wurden IR-spektroskopisch untersucht [38–40]. Diese und andere Untersuchungen zeigten, daß auch bei Temperaturen unterhalb der Glastransformationstemperatur Diffusions- und Relaxationsprozesse in wasserhaltigen Gläsern stattfinden [29, 41].

Welche Spezies wie stark zur Diffusion beitragen, ob auch Protonen einen Beitrag zur Leitfähigkeit leisten, inwieweit sich die einzelnen Spezies gegenseitig beeinflussen und welche Wechselwirkungen zwischen Wasserspezies und anderen mobilen Spezies zum Tragen kommen, läßt sich aber nur aufklären, wenn mehrere Methoden kombiniert und auf Proben derselben Herkunft angewendet werden. Dies ist ein Ziel der vorliegenden Arbeit. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Aufklärung dynamischer Prozesse wie Relaxation und Diffusion. Daneben wurden strukturelle Aspekte betrachtet. Letztere können mit Infrarotspektroskopie (IR) und Kernmagnetischer Resonanzspektroskopie (NMR, *nuclear magnetic resonance*) untersucht werden. Beide Verfahren wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingesetzt.

Zur Untersuchung dynamischer Prozesse können beide Spektroskopiearten ebenfalls die-

nen. Bei der NMR ist insbesondere die Untersuchung der Relaxation eine geeignete Methode, elementspezifisch dynamische Prozesse zu beobachten. Die direkt mit der Diffusion geladener Teilchen verknüpfte Leitfähigkeit kann mit der Impedanzspektroskopie gemessen werden. Neutronenstreuung, die im Rahmen dieser Arbeit nicht eingesetzt wurde, kann ebenfalls Erkenntnisse über Diffusions- und Relaxationsprozesse liefern.

Im folgenden Kapitel wird ein Überblick über die Struktur und Eigenschaften von Gläsern gegeben, wobei der Schwerpunkt auf der Betrachtung wasserhaltiger Gläser liegt. In Kapitel 3 werden Modelle zur Diffusion in ungeordneten Festkörpern dargestellt. Die Darstellung, Charakterisierung und Struktur der untersuchten Gläser wird in Kapitel 4 vorgestellt, die IR-spektroskopischen Untersuchungen in Kapitel 5. Die strukturellen Untersuchungen, die mit Hilfe der NMR-Spektroskopie vorgenommen wurden, sowie die Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeiten sind Thema in Kapitel 6. Daran schließt sich in Kapitel 7 die Darstellung der Experimente und Ergebnisse aus der Impedanzspektroskopie an. Kapitel 8 beinhaltet die Diskussion und den Vergleich der Ergebnisse aus den verschiedenen Methoden. Abschließend werden die Ergebnisse in Kapitel 9 zusammengefaßt und es werden Ansatzpunkte für weitere Forschungen dargestellt, die sich im Verlauf der vorliegenden Arbeit ergeben haben.

Kapitel 2

Gläser

Bei der Entwicklung der Erde sind kieselsäurehaltige Gesteinsschmelzen bei ausreichend schneller Abkühlung zu natürlichen Gläsern erstarrt. Beispiele sind Pechstein und der schon genannte Obsidian. Als Werkstoff wurde Glas schon früh für Gefäße, Fenster und Schmuck eingesetzt. Alte Kirchenfenster und prächtige Gefäße geben Zeugnis davon. In der Neuzeit kamen weitere Anwendungen z.B. in optischen Geräten hinzu. Zunächst setzte man einfache Kalknatrongläser ein, die mit Mineralen eingefärbt wurden. Die Frage nach der Struktur der Gläser kam erst im 19. Jahrhundert auf. Es zeigte sich nämlich, daß ohne tieferes Verständnis der Physik und Chemie der Gläser weiterer Fortschritt kaum mehr möglich war [42]. Mittlerweile existieren Gläser der verschiedensten Zusammensetzungen, die in so unterschiedlichen Bereichen wie in Laseroptiken und als Fensterglas eingesetzt werden.

2.1 Gläser: Definition und Struktur

Die Struktur von Gläsern war lange Zeit ein Rätsel. In vielen Fällen existieren Gläser und Kristalle der gleichen Zusammensetzung, so kannte man Quarzsand und Quarzglas. In anderen Fällen kannte man lange Zeit nur die Gläser oder nur die Kristalle. Es galt lange Zeit als unmöglich, ein Glas mit Korundzusammensetzung (Al_2O_3) oder metallische Gläser herzustellen. Es mußte also eine Erklärung gefunden werden, welche Zusammensetzungen warum ein Glas ergeben und wieso Substanzen trotz gleicher Zusammensetzung und anscheinend ähnlicher Bindungsverhältnisse deutlich unterschiedliche Eigenschaften aufweisen. Dabei stellt sich die Frage, was genau ein Glas charakterisiert und inwieweit es sich von anderen Festkörpern unterscheidet.

2.1.1 Definition des Glaszustandes

Es gab und gibt mehrere Definitionen des Glaszustandes. 1933 formulierte Tammann: “Im Glaszustand befinden sich die festen, nicht kristallisierten Stoffe” [43]. Diese Definition

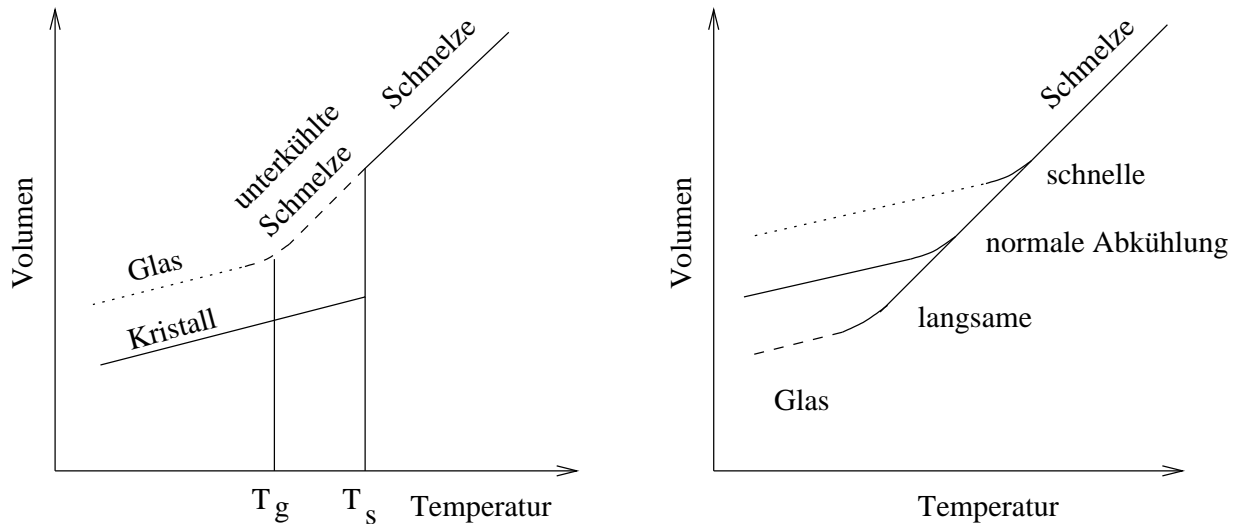


Abbildung 2.1: Links: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Volumens. Rechts: Einfluß der Kühlgeschwindigkeit auf die Glasbildung (Skizzen nach [44]).

wird zurecht als zu allgemein gefaßt kritisiert [44], denn danach wären auch Sol-Gele Gläser. Einige Definitionen sehen Einschränkungen bei der Zusammensetzung vor wie z.B. eine Definition, die von der American Society for Testing Materials erstellt wurde und die später in die DIN Eingang fand: “Glas ist ein anorganisches Schmelzprodukt, das im wesentlichen ohne Kristallisation erstarrt” [45]. Da mittlerweile diverse Gläser bekannt sind, die ihrer Zusammensetzung nach eindeutig der organischen Chemie zuzuordnen sind, ist eine derartige Einschränkung nicht sinnvoll. Für die vorliegende Arbeit soll eine Definition zugrunde gelegt werden, die auf den physikochemischen Eigenschaften von Gläsern beruht. Dazu betrachtet man eine geeignete physikalische Eigenschaft des Glases, z.B. das Volumen, bei der Abkühlung. Es ergibt sich der in Abbildung 2.1 dargestellte Kurvenverlauf. Normalerweise ändert sich am Schmelzpunkt das Volumen eines Systems sprunghaft und gleichzeitig bildet sich die Kristallstruktur aus. Handelt es sich bei der betrachteten Schmelze aber um einen Glasbildner, wird das Volumen kontinuierlich abnehmen, wobei die Steigung der Kurve sich bei einer charakteristischen Temperatur, der sogenannten Glastransformationstemperatur T_g ändert. Die Glastransformationstemperatur liegt unter der normalen Erstarrungstemperatur T_s des Systems.

Bei Temperaturen unterhalb des normalen Schmelzpunktes T_s ist das System zunächst als unterkühlte Flüssigkeit zu betrachten. Unterhalb von T_g handelt es sich um ein Glas, das in einigen Eigenschaften von denen der unterkühlten Schmelze abweicht. Eine Definition der Glastransformationstemperatur beruht auf der zunehmenden Viskosität bei der Abkühlung: Der Glasübergang bzw. die Glastransformation tritt bei einer Viskosität von etwa 10^{13} Poise ein. Eine andere Definition basiert auf einer Änderung der Wärmekapazität bei gezielter Temperaturführung. Aus diesen Betrachtungen ergibt sich folgende Definition: “Im physikochemischen Sinn ist Glas eine eingefrorene unterkühlte

Flüssigkeit" [44]. Dabei sollte zwischen unterkühlter Flüssigkeit ($T_s > T > T_g$) und Glas ($T < T_g$) unterschieden werden. Die Relaxation der Silikatstruktur ist nur oberhalb der Glastransformationstemperatur hinreichend schnell, um metastabile Gleichgewichtszustände einzustellen.

2.1.2 Glasbildung

Abbildung 2.1 läßt die Frage aufkommen, unter welchen Bedingungen eine Schmelze zum Kristall und unter welchen Bedingungen sie zum Glas erstarrt. Dazu muß man die Vorgänge bei der Kristallisation betrachten. In einer Schmelze ist keine Fernordnung vorhanden. Einzelne Moleküle, Molekülbruchstücke oder, im Fall silikatischer Schmelzen, Molekülketten bewegen sich in der Flüssigkeit. Kühlt das System ab, so verlieren die Moleküle kinetische Energie. Eventuell werden weitere Bindungen zwischen den Molekülen geknüpft. Vor allem wegen des Energieverlustes wird die Schmelze zunehmend zäher, ihre Viskosität nimmt zu und die einzelnen Bausteine werden immer unbeweglicher. Bei Erreichung der Schmelztemperatur T_s sollte Kristallisation eintreten. Damit diese stattfinden kann, müssen aber die Molekülbausteine in die richtige Position gebracht und verknüpft werden können. Dies wird jedoch mit zunehmender Zähigkeit des Systems schwieriger. Kühlt das System langsam ab, so kann der Transport der Moleküle über eine relativ lange Zeit erfolgen, und es tritt Kristallisation ein. Steigert man die Abkühlrate, so wird irgendwann der Fall eintreten, daß durch die weitere Abkühlung die Moleküle so unbeweglich werden, daß ein Transport in die für die Kristallbildung benötigte Position unmöglich wird. Das System kann dann nicht kristallisieren und es bildet sich ein Glas. Details des komplizierten Wechselspiels zwischen Keimbildungsgeschwindigkeit, Kristallwachstumsgeschwindigkeit und Temperaturabhängigkeit der Viskosität finden sich in den Büchern von Scholze und Feltz [44, 46]. Prinzipiell können also Systeme beliebiger chemischer Zusammensetzung glasig erstarren, solange die Abkühlungsrate nur hoch genug ist. In der Tat wurden in den letzten Jahren auch Systeme zu Gläsern abgeschreckt, die lange Zeit als reine Kristallbildner galten, wie z.B. viele Metalle.

Die Glastransformationstemperatur T_g ist für eine gegebene Zusammensetzung nicht konstant, sondern hängt von der Abkühlrate ab. Je schneller das System abkühlt, desto schneller verlieren die Bausteine Energie und desto weniger sind sie in der Lage, die Plätze einzunehmen, die sie in einer Kristallstruktur einnehmen würden. Je höher also die Abkühlrate ist, desto höher liegt die Glastransformationstemperatur und desto stärker weicht die Glasstruktur von der Kristallstruktur ab. So können z.B. die Bindungswinkel stärker von denen im Kristall abweichen oder es können umso mehr und größere freie Volumina auftreten, je stärker die Glasstruktur von der Kristallstruktur abweicht. Auch die thermodynamischen Eigenschaften des Glases weichen umso stärker von denen des Kristalls ab, je höher die Abkühlrate ist. Das molare Volumen eines Glases ist höher als das eines Kri-

stalls gleicher Zusammensetzung, wie sich aus Abbildung 2.1 ablesen läßt. Gleiches gilt für die Enthalpie und die Entropie. Die Kristallisation ergibt sich aus dem Bestreben der Teilchen, den Zustand eines Potentialminimums zu erreichen und die überschüssige freie Lageenergie ΔG_{pot} abzugeben. ΔG_{pot} ist die Energie, die aufgebracht werden müßte, um die Teilchen aus der Lage in der Kristallstruktur in die im Glas eingenommenen Positionen zu bringen.

Da die Eigenschaften eines Glases nicht nur von der Zusammensetzung, sondern auch signifikant von der Abkühlungsrate abhängen, ist ein Vergleich von Messungen an Gläsern verschiedener Herkunft immer mit einem unbekanntem Fehler behaftet.

2.1.3 Struktur von Gläsern

Die Erforschung der Glasstruktur begann zu Anfang des 20. Jahrhunderts. Aufgrund der Glasbildung bei schneller Abkühlung schloß Tammann bereits 1903, daß Gläser unterkühlte Flüssigkeiten seien. Seiner Ansicht nach blieb die Struktur der Schmelze bei der Erstarrung zum Glas weitgehend erhalten [42]. Diese Vorstellung war noch sehr allgemein, sie bildete jedoch den Beginn einer intensiven Erforschung der Glasstruktur.

2.1.3.1 Die Netzwerktheorie

1932 entwarf Zachariassen die Netzwerktheorie. Danach findet beim Erstarren eines Glases eine Verknüpfung der in der Schmelze vorhandenen isolierten Polyeder statt. Beim Kristall entsteht ein regelmäßiges Gitter. Bei der Glasbildung werden die Polyeder dagegen zu einem unregelmäßigen Netzwerk verknüpft, wie es in Abbildung 2.2 skizziert ist. Die Ausbildung eines solchen Netzwerkes ist verbunden mit der Knüpfung von Bindungen, was das starke Ansteigen der Viskosität zwanglos erklärt. Die Nahordnung eines Glases und eines Kristalls gleicher Zusammensetzung ist sehr ähnlich, im Glas existiert jedoch keine Fernordnung.

Quarzglas wird durch Abbildung 2.2 gut beschrieben. Schmilzt man jedoch ein Alkali- oder Erdalkalioxid mit Siliciumdioxid zusammen auf, kann sich das Netzwerk nicht mehr vollständig aufbauen. Damit die Kationen Platz finden, müssen Si—O-Bindungen gebrochen werden, und das Glas wird depolymerisiert, wie in Abbildung 2.3 dargestellt ist. Für jedes eingebaute Alkalikation entsteht ein endständiges Sauerstoffatom, für jedes eingebaute Erdalkalikation entstehen zwei. Dabei ergibt sich ein Netzwerk, wie es in Abbildung 2.4 zu sehen ist.

Zachariassen teilte die Kationen, die in Gläsern auftreten, nach ihrer Funktion im Netzwerk in drei Kategorien ein:

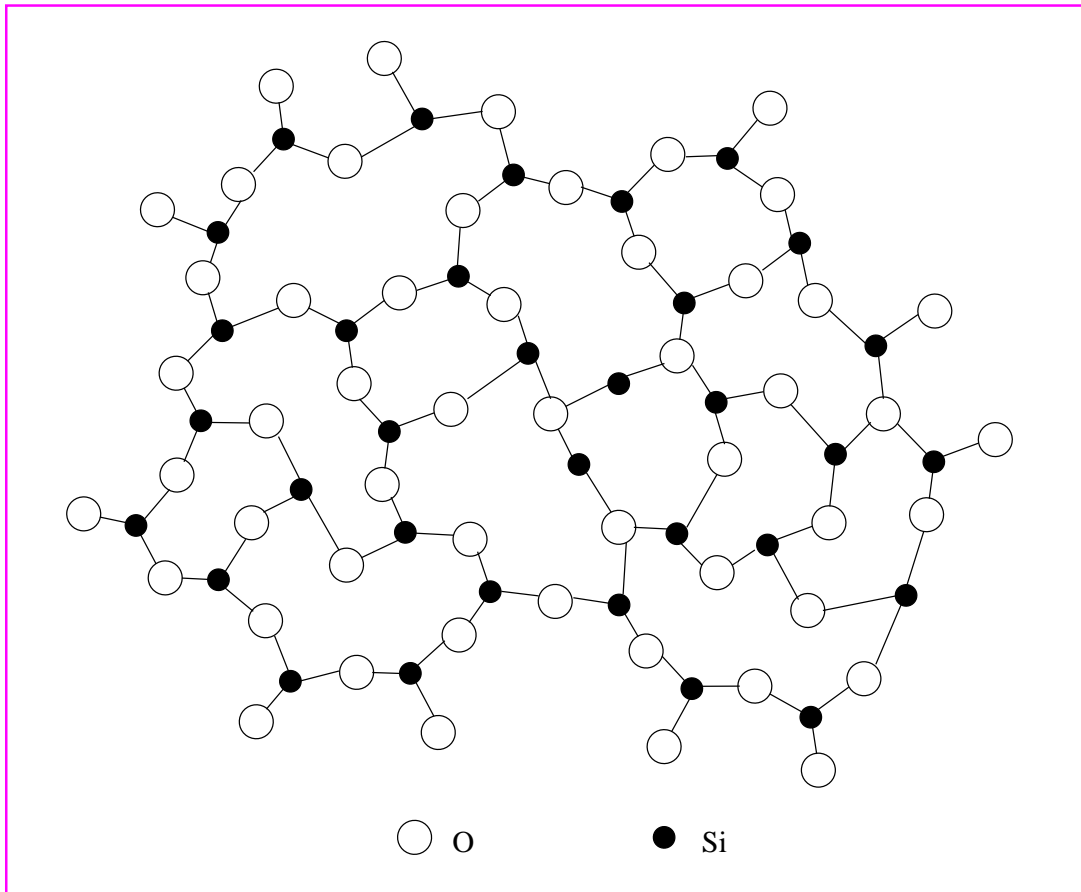


Abbildung 2.2: Netzwerkstruktur von SiO_2 -Glas nach der Netzwerktheorie von Zachariasen. Gezeigt wird das Netzwerk in einer Ebene, die vierte Bindung der Siliciumatome in den Raum hinein wurde der besseren Übersichtlichkeit wegen weggelassen (Skizze nach [42]).

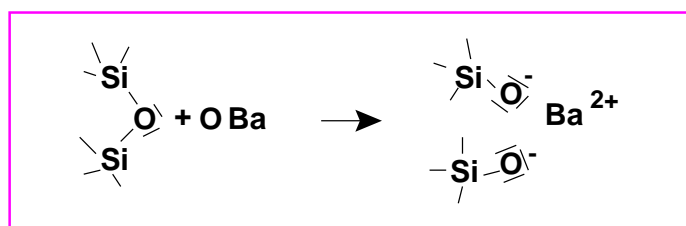


Abbildung 2.3: Depolymerisierung des Netzwerkes beim Einbau von Netzwerkwandlern.

1. Als Netzwerkbildner fungieren Kationen wie Si, B, P, Ge, As und Be. Sie bilden zusammen mit Sauerstoffionen das Netzwerk und besitzen vorwiegend die Koordinationszahlen 3 und 4.
2. Kationen, die ein Aufbrechen von T-O-T-Brücken (T: Netzwerkbildner) bewirken, heißen Netzwerkwandler.
3. Einige Kationen, wie z.B. Al o. Mg, können sowohl als Netzwerkbildner mit der

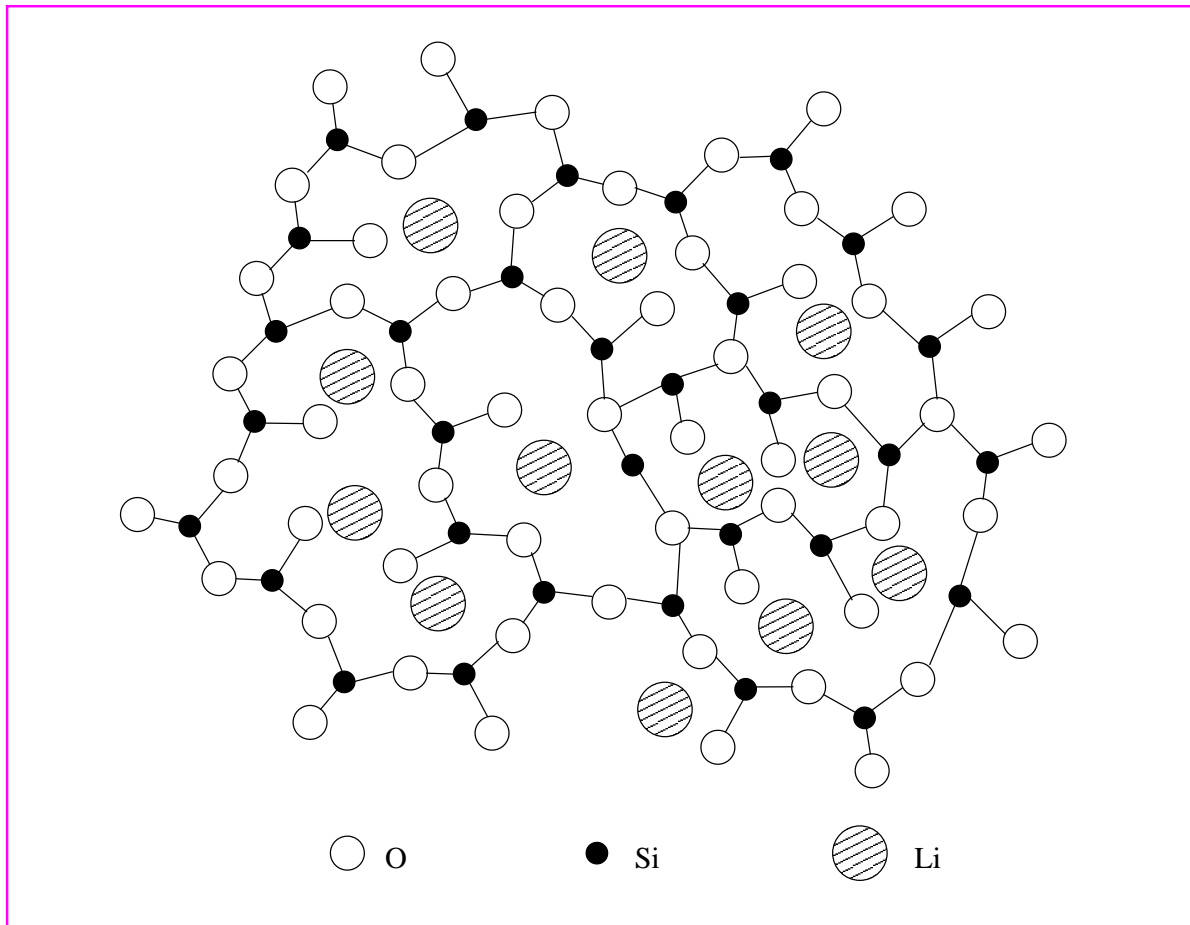


Abbildung 2.4: Netzwerkstruktur von Alkalisilikatgläsern ($M=Li, Na, K, Rb$) nach der Netzwerktheorie von Zachariassen. Gezeigt wird das Netzwerk in einer Ebene, die vierte Bindung der Siliciumatome in den Raum hinein wurde der besseren Übersichtlichkeit wegen weggelassen (Skizze nach [42]).

Koordinationszahl 4 als auch als Netzwerkwandler mit der Koordinationszahl 6 auftreten.

Während Glas, das aus einer Mischung aus Siliciumdioxid und Lithiumoxid besteht, depolymerisiert ist, sind die entsprechenden Li-Alumosilikate polymerisiert. Aluminium wird dabei in Tetraederkoordination als Netzwerkbildner eingebaut (s. Abb. 2.5). Während ein Alkalisilikatglas depolymerisiert ist, ist ein Alkalialumosilikat bei passender Stöchiometrie theoretisch vollständig polymerisiert. Allerdings gibt es Hinweise, daß auch bei solchen Gläsern nichtbrückenbildende Sauerstoffatome (NBO) auftreten können [19]. Die Bildung solcher NBOs könnte nach dem in Abbildung 2.6 gezeigten Schema erfolgen. Dabei entsteht neben dem endständigen Sauerstoffatom auch eines, welches das Zentrum eines Triclusters aus drei Tetraedereinheiten bildet. Die Netzwerkbildner Si und Al sind in diesen Clustern vierfach koordiniert.

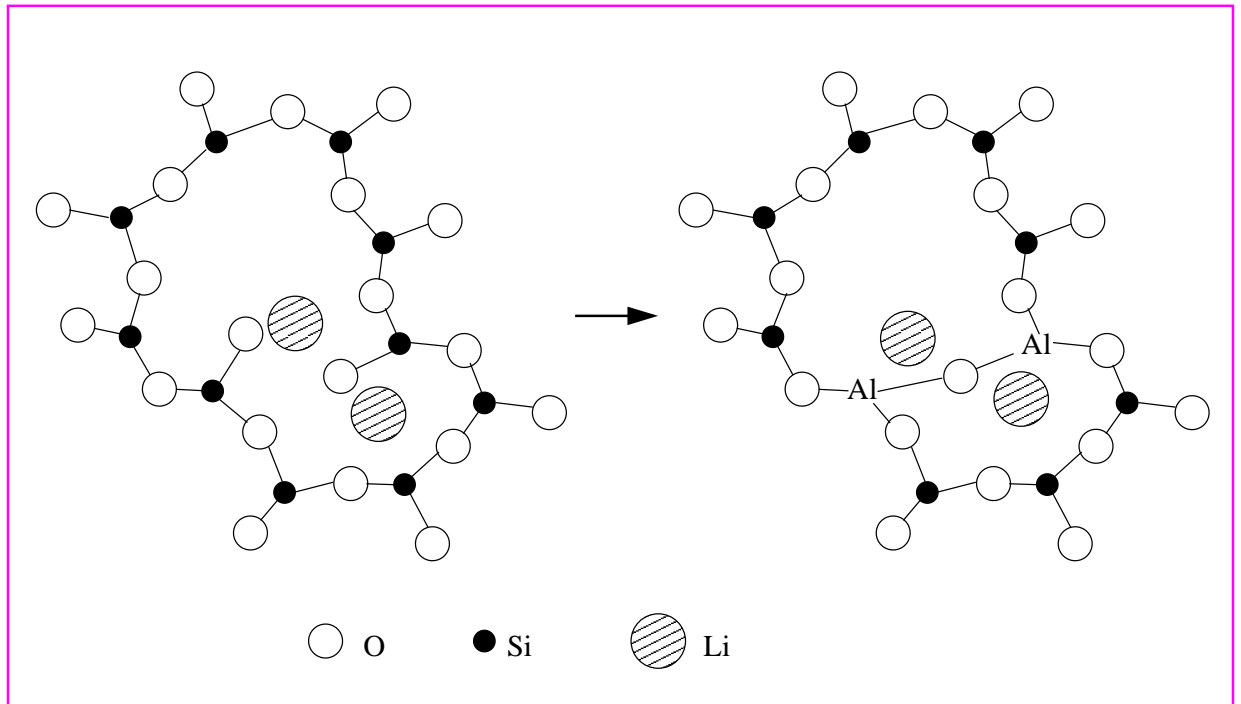


Abbildung 2.5: Einbau von Aluminium als Netzwerkbildner (Abbildung nach [44]).

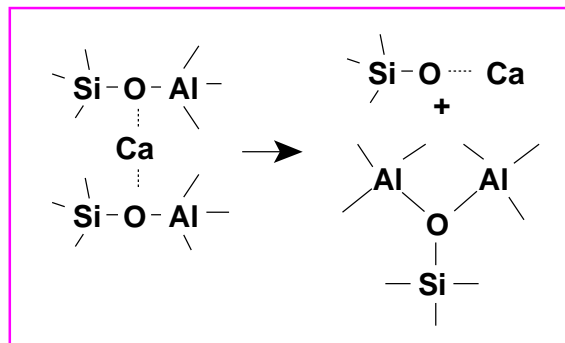


Abbildung 2.6: Möglicher Mechanismus der Bildung endständiger Sauerstoffatome bei theoretisch voll polymerisierten Gläsern (nach [19]).

Die Netzwerktheorie hat sich als sehr fruchtbar erwiesen und eignet sich gut zur Beschreibung von Silikatgläsern. Weiterentwicklungen wie die von Dietzel, der die Ladungsdichte der Kationen in die Betrachtungen zur Glasbildung einbezog, erlaubten es, im Rahmen der Netzwerktheorie auch Phänomene der Phasentrennung zu erklären. Allerdings versagt die Netzwerktheorie dennoch an einigen Stellen. So bilden auch Substanzen wie z.B. PbCl_2 , die definitiv kein Netzwerk ausbilden können, Gläser.

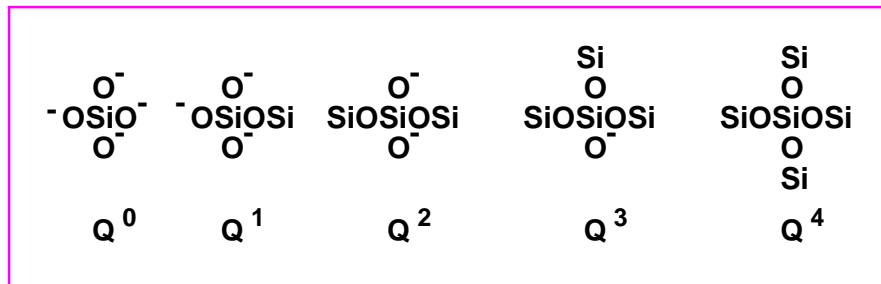


Abbildung 2.7: Bezeichnung der Netzwerkbausteine in Silikatgläsern.

2.1.3.2 Die Kristallittheorie

Ein wenig früher als die Netzwerktheorie entstand die Kristallittheorie von Lebedew [42]. Danach bestehen Gläser aus einer Anhäufung von mikrokristallinen Gebilden. Diese Mikrokristalle sollen so klein sein, daß sie sich optisch nicht sichtbar machen lassen. Man hat sie sich nach Lebedew als stark deformierte Strukturgebilde, die nur mehr oder weniger die Struktur eines entsprechenden normalen Kristallgitters zeigen, vorzustellen. Zur Unterscheidung von voll ausgebildeten Kristallen wurden diese Gebilde Kristallite genannt. Die Kristallittheorie kann z.B. Unstimmigkeiten in Eigenschaftskurven von Glassystemen erklären, die mit der Netzwerktheorie nicht befriedigend gedeutet werden können. Allerdings erklärte Lebedew selbst schon 1940, daß die postulierten geordneten Bereiche so klein sein müssen, daß die Bezeichnung Kristallite nicht gerechtfertigt ist und daß deshalb kein grundlegender Unterschied zwischen der Kristallit- und der Netzwerktheorie bestehe [44, S. 99]. Dennoch bleibt Lebedew der Verdienst, mit der Kristallittheorie erstmals auf Inhomogenitäten in Gläsern hingewiesen zu haben.

2.1.4 Q-Spezies in Silikatgläsern

Die verschiedenen Tetraeder, die in Silikatgläsern auftreten, werden nach der Anzahl weiterer Tetraeder, mit denen sie verknüpft sind, klassifiziert, wie in Abbildung 2.7 gezeigt wird. Die Tetraeder werden als Q^n -Spezies bezeichnet, wobei n die Anzahl der Tetraeder ist, mit denen der betrachtete Tetraeder verknüpft ist. Sind die Zentralatome der benachbarten Tetraeder teilweise nicht Si-, sondern Al-Ionen, so wird die Anzahl m dieser Al-Ionen in Klammern angegeben: $Q^n(m\text{ Al})$ mit $m=1,2,3,4$.

2.1.5 Defekte in der Glasstruktur

Da Gläser als amorphe Substanzen per Definition keine Kristallstruktur haben, ist es schwierig, Defekte in Glasstrukturen auszumachen. Betrachtet man aber als ideale Glasstruktur ein polymerisiertes Netzwerk, in dem alle Atome einer Sorte gleiche Bindungs-

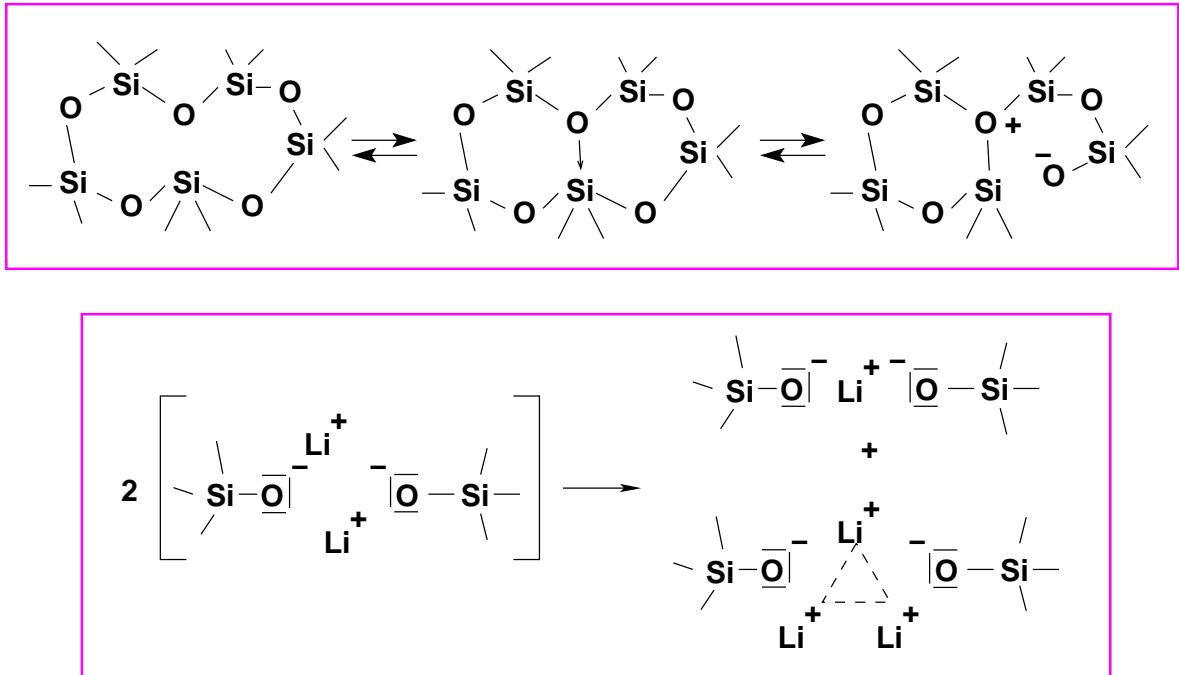


Abbildung 2.8: Defekte in Glasstrukturen. Oben: Ladungstrennung durch Donorbindung. Unten: Die Bildung von fixierten negativen Ladungen und beweglichen positiven Ladungen in Zwischengitterpaaren (Skizzen nach [46]).

verhältnisse aufweisen und alle beweglichen Kationen sich in der Nähe der Gegenladung befinden, so lassen sich die in Abbildung 2.8 dargestellten Defekte definieren. Es kann in Silikatgläsern zu Ladungstrennungen kommen. Sind Netzwerkänderer vorhanden, so kann es zur Bildung von "Zwischengitterpaaren" kommen [46]. Die von Stebbins vorgeschlagene Bildung von Triclustern und überschüssigen endständigen Sauerstoffatomen (Abb. 2.6) in theoretisch voll polymerisierten Gläsern kann ebenfalls als Defekt in der Glasstruktur angesehen werden.

2.2 Wasserhaltige Gläser

Bereits bei der Entstehung der Erde sind in geringen Mengen wasserhaltige Gläser entstanden, als z.B. Quarzporphyrsmelzen bei schneller Abkühlung in amorpher Form erstarrten. Bei vulkanischen Eruptionen entstehen ebenfalls natürliche wasserhaltige Gläser. Für Untersuchungen zur Strukturaufklärung und zu dynamischen Vorgängen in Gläsern werden wasserhaltige Gläser im Labor hergestellt.

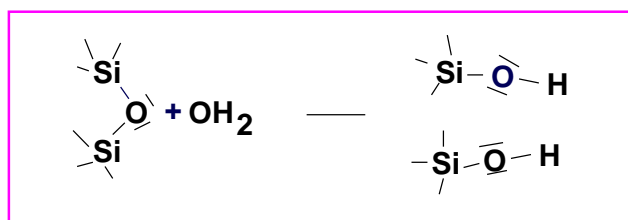


Abbildung 2.9: Einbau von OH-Gruppen mit Depolymerisation des Netzwerkes.

2.2.1 Wassereinbau in Gläser

Eine der grundlegenden Fragen bei der Erforschung wasserhaltiger Gläser ist, mit welchem Mechanismus unter der Bildung welcher Spezies Wasser in Gläser eingebaut wird. Zunächst ging man davon aus, daß Wasser nur in Form von Hydroxylgruppen eingebaut wird. IR- und NMR-spektroskopisch wurde aber nachgewiesen, daß molekulares Wasser in wasserhaltigen Gläsern auftritt [25, 47]. Weitere Untersuchungen zeigten, daß nur bei geringen Wasserkonzentrationen hauptsächlich OH eingebaut wird. Bereits bei Wassergehalten ab 1 Gew.% wird Wasser auch in molekularer Form eingebaut, ab Wassergehalten von 2—4 Gew.% sogar vorwiegend [48].

Die Hydroxylgruppen können nach der in Abbildung 2.9 gezeigten Reaktion durch nucleophile Substitution an einem Siliciumatom gebildet werden. Dabei wird die Bindung zwischen zwei Tetraedern aufgebrochen und das Netzwerk wird depolymerisiert. Wasser wirkt also ähnlich wie ein Netzwerkwandler. In reinen Silikatgläsern ist dies der anerkannte Mechanismus. Bei Alumosilikatgläsern dagegen gibt es Differenzen bei der Interpretation der spektroskopischen Daten. In ^{29}Si -NMR-Spektren von z.B. Albit wurden keine Hinweise auf endständige Sauerstoffatome gefunden. Ebenso gibt es aus der NMR-Spektroskopie keine Hinweise auf die Bildung von endständigen Al—OH-Gruppen, die entstehen könnten, wenn eine Al—O—Al-Brücke durch den Wassereinbau gesprengt würde. Deshalb schlugen Kohn et al. [11] einen anderen Mechanismus des Hydroxylgruppeneinbaus vor. Danach findet ein Austausch des Kations gegen ein Proton statt, wie in Abbildung 2.10 dargestellt. Bei dem sogenannten Kohn-Modell wird das Netzwerk nicht depolymerisiert. Das entstehende einzelne Proton kann sich in der Nähe der Brückensauerstoffatome oder mehr in der Nähe von Tetraedern, dessen Zentrum ein Al-Ion ist, aufhalten. Zwischenzeitlich postulierten Sykes et al. [4] auf der Basis der Daten von Kohn et al. [11], daß der Mechanismus des Hydroxylgruppeneinbaus in Alumosilikatgläser vom Wassergehalt abhängt. Kohn et al. hatten zunächst eine sprunghafte Änderung der NMR-Spektren in Abhängigkeit vom Wassergehalt gemessen. Es stellte sich jedoch heraus, daß dieser Effekt ein Artefakt war: Die MAS-Frequenz bei den NMR-Messungen war nicht ausreichend gewesen, um bei allen Wassergehalten die Linien vollständig zu verschmälern. Neuere Daten von Kohn et al. [31] ergaben eine kontinuierliche Änderung der

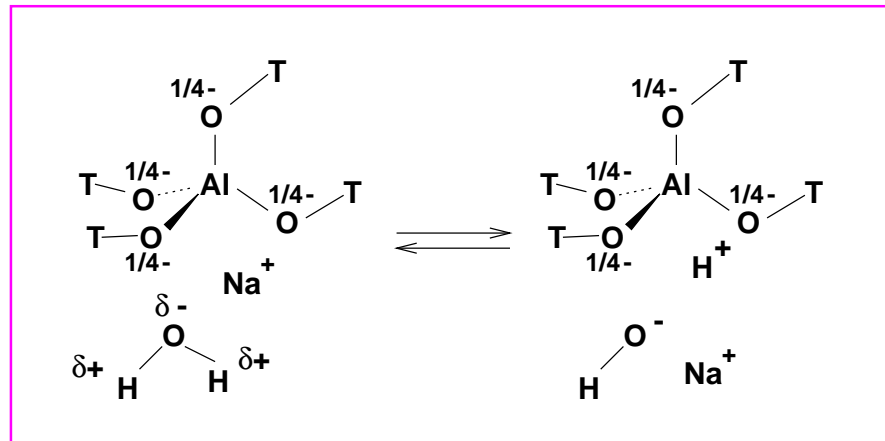


Abbildung 2.10: Einbau von OH-Gruppen nach dem Modell von Kohn (nach [11]).

entsprechenden Eigenschaften mit dem Wassergehalt, so daß davon ausgegangen werden muß, daß der Einbaumechanismus der Hydroxylgruppen unabhängig vom Wassergehalt ist [34]. Welcher der beiden Mechanismen den Hydroxylgruppeneinbau in Alumosilikatgläser korrekt beschreibt, ist nicht endgültig geklärt. Mittlerweile gibt es NMR-spektroskopische Hinweise [9], daß wasserhaltige Albitgläser Si—OH-Gruppen enthalten könnten. Die Konzentrationen sind aber gering, so daß dies nicht als ein eindeutiger Nachweis für die Depolymerisation betrachtet werden kann. Die NMR-Daten (z.B. [31]), abgesehen von der genannten Arbeit von Xu et al. ([9]), sprechen für das Kohn-Modell. Aus IR-Spektren, Viskositätsmessungen und Ramanspektren dagegen wird geschlossen, daß die fraglichen Gläser depolymerisiert werden.

2.2.2 Diffusionsprozesse in wasserhaltigen Gläsern

Neben der Speziation ist auch interessant, welche dynamischen Prozesse in wasserhaltigen Gläsern und Schmelzen stattfinden. Einige trockene Alkalialumosilikate sind schnelle Ionenleiter, wie z.B. Petalitglas [49]. Die Alkaliionen sind nicht kovalent gebunden und dadurch beweglich. Alkaliionendiffusion ist in wasserhaltigen Gläsern ebenfalls zu erwarten. Dazu kommen Diffusionsprozesse, an denen die Wasserspezies beteiligt sind. Wasserdiffusion in Alumosilikatschmelzen wurde von Behrens und Nowak [38, 39] untersucht. Modelle wurden u.a. von Zhang [50, 51] und Doremus [52] entwickelt. Die verschiedenen Spezies tragen unterschiedlich zum Stofftransport bei. Molekulares Wasser ist nicht kovalent gebunden und kann Sprungbewegungen durch die $(\text{SiO}_2)_n$ -Ringe, die das Netzwerk formen, ausführen. (Abbildung 2.11). Weiterhin kann molekulares Wasser in einem Sprung-Reaktions-Mechanismus transportiert werden, wie er in Abbildung 2.12 dargestellt ist. Nach diesem Mechanismus können auch Hydroxylgruppen, die paarweise angeordnet sind, zum Transport von H_2O beitragen. Beim Einbau des Wassers in das

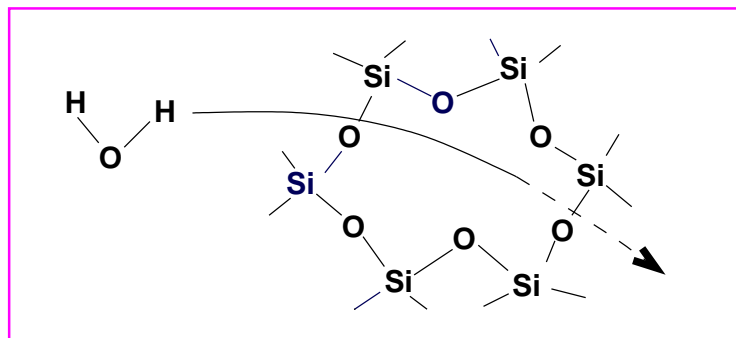


Abbildung 2.11: Diffusion von Wassermolekülen durch das Netzwerk.

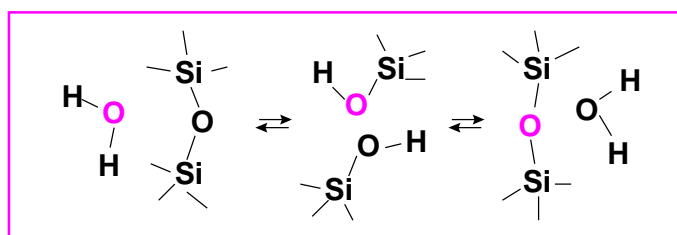


Abbildung 2.12: Sprung-Reaktionsmechanismus der Wasserdiffusion.

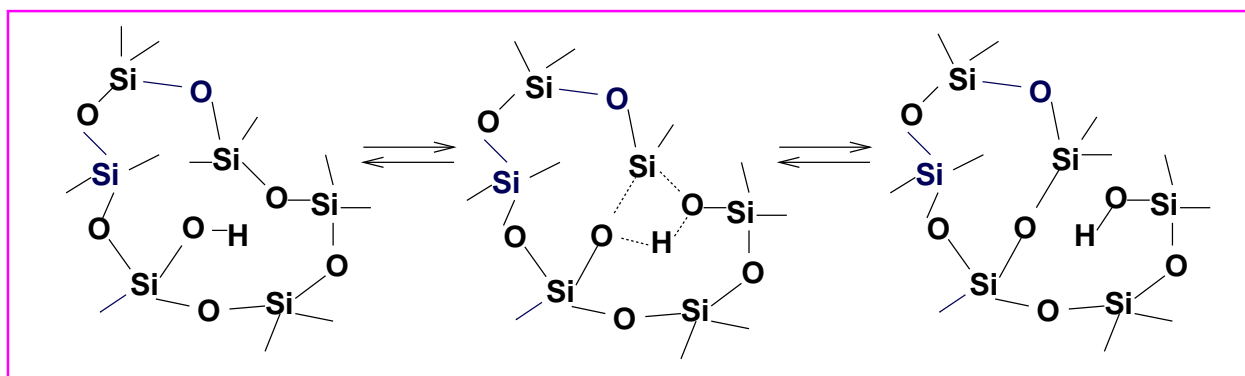


Abbildung 2.13: Diffusion isolierter Hydroxylgruppen in Silikatschmelzen nach [38].

Glas müssen die Hydroxylgruppen paarweise gebildet werden. Durch Auseinanderdiffundieren der Paare entstehen isolierte OH-Gruppen. Diese können nicht diffundieren, ohne daß Si—O-Bindungen gebrochen werden. In Silikatschmelzen wird Diffusion von einzelnen Hydroxylgruppen beobachtet, die mit dem Fließverhalten des Glases gekoppelt ist (Abbildung 2.13, [38]). Derartige Reaktionen erklären den großen Einfluß von Wasser auf die Viskosität von silikatischen Schmelzen. Unterhalb der Glastransformationstemperatur sind Diffusionsvorgänge, die Neuverknüpfungen der Tetraeder voraussetzen, nicht zu erwarten. Die Diffusion von Hydroxylgruppen in Gläsern ist daher wesentlich langsamer

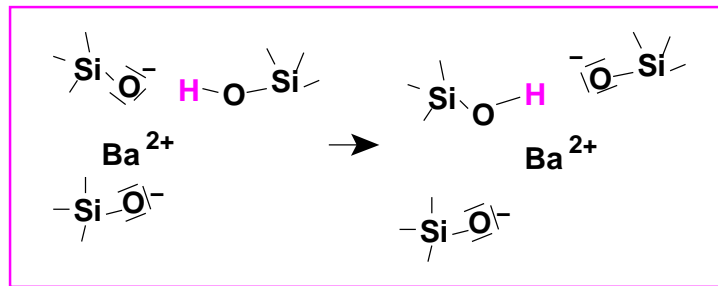


Abbildung 2.14: Mechanismus der Protonendiffusion

als die von molekularem Wasser.

Die Diffusion von Protonen in Silikatgläsern, die auch einen Beitrag zur Leitfähigkeit erwarten läßt, ist im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal beobachtet worden. Protonendiffusion wird durch endständige Sauerstoffatome begünstigt, an denen die Protonen gebunden werden können (Abbildung 2.14).

Kapitel 3

Diffusion in Gläsern

Diffusion in Gläsern wird seit langem mit diversen Methoden experimentell untersucht. Schon früh wurde versucht, die Ergebnisse theoretisch zu deuten. Die experimentellen Befunde sind allerdings vielfältig, und so wurden diverse Ansätze formuliert, von denen bis heute keiner vollständig akzeptiert ist [53–55]. Die Ergebnisse, die aus den verschiedenen Methoden erhalten werden, sind teilweise auf den ersten Blick unerwartet und widersprüchlich. Eine gültige Theorie muß diese Widersprüche schlüssig deuten. Um die Problematik zu verdeutlichen, werden hier bereits typische Ergebnisse genannt, während die Grundlagen der Meßmethoden in späteren Kapiteln behandelt werden (siehe Kapitel 6.1 und 7.1).

3.1 Beobachtungen zur Kationendiffusion in Gläsern

Viele ionische Gläser weisen eine meßbare Leitfähigkeit auf, die eng mit der Ionendiffusion verbunden ist. Die Leitfähigkeit hängt in typischer Weise von der Frequenz ab, während für unkorrelierte Sprungbewegungen eine frequenzunabhängige Leitfähigkeit erwartet wird. Bei niedrigen Frequenzen tritt ein sogenanntes Gleichstromplateau auf, bei dem die Leitfähigkeit nur wenig mit der Frequenz variiert. Daran schließt sich der sogenannte dispersive Bereich an, in dem die Leitfähigkeit σ mit der Frequenz ω steigt. Häufig gilt:

$$\sigma \propto \omega^n \quad \text{mit} \quad 0 < n < 1. \quad (3.1)$$

Im Bereich sehr hoher Frequenzen schließt sich in einigen Fällen ein Hochfrequenzplateau an. Dieses Verhalten ist unter dem Namen “universal response” (s. z.B. [56]) viel diskutiert worden.

Wird ein Teil der beweglichen Ladungsträger durch eine andere Spezies ersetzt, z.B. Li durch K, so ist die Gleichstromleitfähigkeit σ_{DC} des erhaltenen Glases niedriger als die des Glases, das nur eine Sorte beweglicher Ladungsträger enthält. Die Diffusionskoeffizienten der Ladungsträger im Mischglas können mehrere Größenordnungen kleiner werden

als in den Gläsern mit nur einer Sorte beweglicher Ladungsträger. Dies sowie Anomalien bei der mechanischen Relaxation ist bekannt als “Mixed-Alkali-Effekt” (MAE) oder auch “mixed mobile ions effect” (MMI) ([57–59]).

Sowohl aus Leitfähigkeitsspektren als auch aus temperaturabhängigen NMR-Relaxationszeitmessungen kann eine für die Diffusion charakteristische Korrelationszeit bestimmt werden. Diese mit unterschiedlichen Methoden ermittelten Korrelationszeiten stimmen für dieselbe Frequenz häufig nicht überein [60–67].

Eine Arrheniusauftragung der Spin-Gitter-Relaxationsraten ergibt einen für den Diffusionsprozeß charakteristischen asymmetrischen Peak [68, 69]. Für unkorrelierte Sprünge wird ein symmetrischer Peak erwartet [70].

Diese Sachverhalte lassen darauf schließen, daß Sprünge von Kationen in Gläsern nicht unabhängig voneinander erfolgen, sondern miteinander korreliert sind.

Es wurden diverse Theorien entwickelt, die diese experimentellen Befunde erklären sollen. Es werden nun zunächst für das Verständnis wichtige Begriffe eingeführt, danach werden zusammenfassend einige ältere Modelle und einige der aktuellen Modelle der Diffusion erläutert.

3.2 Grundlegende Begriffe

Diffusionsprozesse sind weit verbreitet, Teilchen diffundieren in Gasen, in Flüssigkeiten und sowohl in kristallinen als auch in amorphen Festkörpern. In Festkörpern diffundieren die beweglichen Spezies im Potentialfeld einer Matrix. Die Diffusionsbewegung verläuft dabei in Sprüngen. Häufig wird eine Übergangsrate Γ definiert, die in vielen Fällen durch eine Arrheniusbeziehung beschrieben werden kann:

$$\Gamma = \nu_0 \exp(-\Delta E/k_B T) \quad (3.2)$$

Die Übergangsrate Γ entspricht der Frequenz der (erfolgreichen) Sprünge, ν_0 wird als “Versuchsfrequenz” interpretiert. ΔE ist die Aktivierungsenergie des Diffusionsprozesses, k_B die Boltzmannkonstante und T die absolute Temperatur. Eine weitere wichtige Größe ist der Propagator P . $P(\vec{l}t|\vec{0}0)$ beschreibt die Wahrscheinlichkeit, ein Teilchen, das sich zur Zeit 0 am Platz $\vec{0}$ befunden hat, zur Zeit t am Platz \vec{l} anzutreffen. Um Diffusion zu beschreiben, bildet man die Ableitung [71]:

$$\frac{d}{dt}P(\vec{l}t|\vec{0}0) = \Gamma \sum_{\langle \vec{v}, \vec{l} \rangle} [P(\vec{l}t|\vec{0}0) - P(\vec{l}t|\vec{0}0)] \quad (3.3)$$

Diese “Mastergleichung” wird für das betrachtete System, also unter Einbeziehung der Matrixgeometrie, gelöst. Hierzu wird eine Fouriertransformation durchgeführt. Für eine einfache kubische Matrix ist P lorentzförmig.

Verknüpft mit dem Propagator ist das mittlere Verschiebungsquadrat $\langle r^2(t) \rangle = \langle (\underline{r}(t) - \underline{r}(0))^2 \rangle$, also das Quadrat des mittleren Weges, den ein diffundierendes Teilchen in der Zeit t zurückgelegt hat [72]. $\langle r^2(t) \rangle$ stellt das Verbindungsstück zwischen Theorie und Experiment dar. So gilt für Tracer-Diffusion: $D_T = \lim_{t \rightarrow \infty} \langle r^2(t) \rangle / 2dt$, wobei d die Dimensionalität der Matrix ist. Der Tracerdiffusionskoeffizient D_T kann z.B. aus Konzentrationsprofilen bestimmt werden. Zum Vergleich mit anderen Techniken hat es sich bewährt, einen von der Frequenz ω abhängigen Diffusionskoeffizienten $\widehat{D}(\omega)$ zu definieren [73]:

$$\widehat{D}(\omega) = -\frac{\omega^2}{2d} \lim_{\epsilon \rightarrow +0} \int_0^{\infty} \langle r^2(t) \rangle e^{i\omega t - \epsilon t} dt, \quad (3.4)$$

der sich für den Grenzwert von $\omega \rightarrow 0$ in einer Epsilonumgebung um 0 dem Tracerdiffusionskoeffizienten D_T annähert.

Die frequenzabhängige komplexe Leitfähigkeit $\hat{\sigma}(\omega)$ hängt über die Autokorrelationsfunktion mit der Stromdichte $\vec{j}(t)$ zusammen:

$$\hat{\sigma}(\omega) = \frac{L^d}{dk_B T} \lim_{\epsilon \rightarrow +0} \int_0^{\infty} \langle \vec{j}(t) \cdot \vec{j}(0) \rangle e^{i\omega t - \epsilon t} dt \quad (3.5)$$

Die spitzen Klammern bezeichnen den thermischen Mittelwert, ϵ bezeichnet eine Umgebung um 0. L ist die Länge der Matrix. Die Stromdichte ist durch die Summe über die Partikelgeschwindigkeiten gegeben, $\vec{j}(t) = (e\rho/N) \sum_{i=1}^N \vec{v}_i(t)$. Sind keine Wechselwirkungen zwischen den diffundierenden Teilchen vorhanden, kann man daraus die bekannte Nernst-Einstein Gleichung ableiten:

$$\hat{\sigma}(\omega) = \frac{\rho (ze)^2}{k_B T} \widehat{D}(\omega), \quad (3.6)$$

die den Zusammenhang zwischen der Leitfähigkeit und dem Diffusionskoeffizienten für den Fall unkorrelierter Sprünge herstellt. ρ ist die Teilchendichte, e die Elementarladung, und z steht für die Ladungszahl des diffundierenden Ions. Die Diffusionskoeffizienten $\widehat{D}_\sigma(\omega)$, die aus der Leitfähigkeit bestimmt werden, stimmen bei einigen Substanzen nicht mit denen überein, die aus Tracerdiffusionsprofilen ermittelt wurden ($\widehat{D}_T(\omega)$). Das Verhältnis zwischen beiden Diffusionskoeffizienten wird als ‘‘Haven-Verhältnis’’ $H = D_T/D_\sigma$ bezeichnet [58, 74].

Aus frequenzabhängigen Leitfähigkeitsspektren, deren Form im Abschnitt 3.1 kurz vorgestellt wurde, kann der prinzipielle Verlauf des mittleren Verschiebungsquadrates abgeleitet werden [72]: Für kurze Zeiten ($\hat{=}$ bei hohen Frequenzen) ändert sich die Leitfähigkeit mit der Frequenz nur wenig, also ist das mittlere Quadrat des Weges, den ein Teilchen zurücklegt, proportional zur Zeit t . Bei mittleren Zeiten und Frequenzen ist es proportional zu t^β , bei langen Zeiten, also kleinen Frequenzen, wieder proportional t . In einer

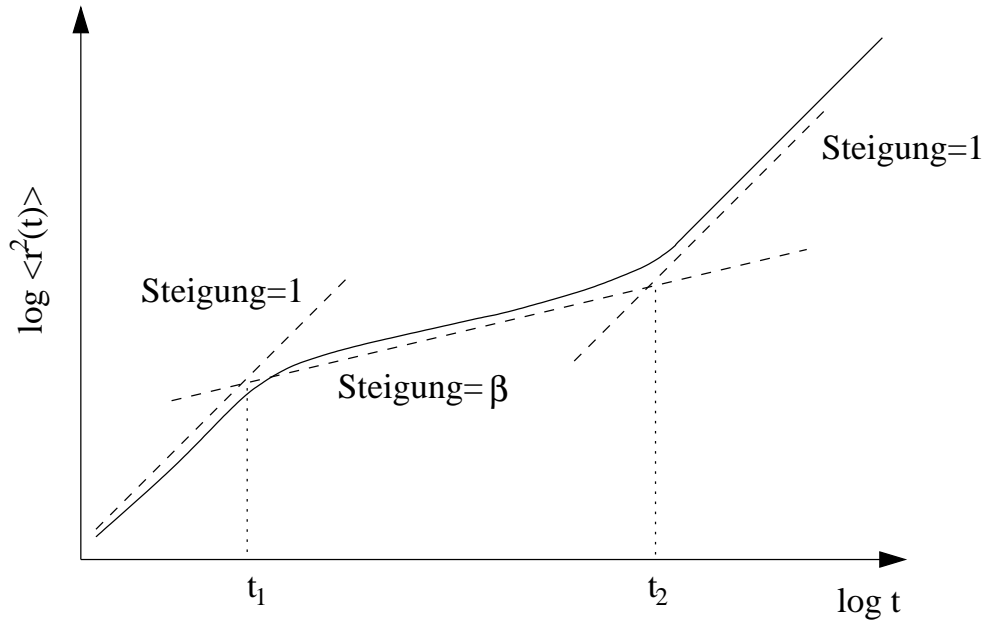


Abbildung 3.1: Das mittlere Verschiebungsgadrat, wie es aus Leitfähigkeitsspektren abgeleitet werden kann, in einer log-log-Darstellung.

doppeltlogarithmischen Auftragung ergibt sich der in Abbildung 3.1 gezeigte Kurvenverlauf. Der Bereich bei Zeiten größer t_2 entspricht dabei dem Leitfähigkeitsplateau, das bei Frequenzen bis zu einigen kHz zu finden ist, der Bereich mit der Steigung β ist dem sich daran anschließenden dispersiven Bereich und der Bereich bei Zeiten kleiner t_1 dem Hochfrequenzplateau bei Frequenzen im IR-Bereich zuzuordnen.

Mit Hilfe der NMR-Spektroskopie können Informationen über die Diffusion aus den Spin-Gitter-Relaxationszeiten T_1 erhalten werden (siehe Kapitel 6.1). Es gilt [75]:

$$\frac{1}{T_1} = C(J^{(1)}(\omega_L) + J^{(2)}(2\omega_L)) \quad (3.7)$$

ω_L bezeichnet die kernspezifische Larmorfrequenz. $J^{(1)}$ und $J^{(2)}$ sind die spektralen Dichten, die ihrerseits die Fouriertransformierten der Autokorrelation $G(t)$ der Spin-Gitter-Relaxation sind:

$$J^{(q)} = \int_{-\infty}^{\infty} G^{(q)}(t) e^{i\omega t} dt, \quad q = 1, 2 \quad (3.8)$$

Die Autokorrelationsfunktion bei dipolarer Wechselwirkung lautet [76]:

$$G^{(q)}(t) = \langle F^{(q)}(t) F^{(q)}(0) \rangle \quad (3.9)$$

wobei die Funktionen $F^{(q)}$ die relativen Lagen der wechselwirkenden Spins zueinander beschreiben:

$$F^{(1)} = \sum_{i,j} \left(\sin \Theta \cos \Theta \frac{e^{-i\phi}}{r_{i,j}^3} \right) \quad (3.10)$$

$$F^{(2)} = \sum_{i,j} \left(\sin^2 \Theta \frac{e^{-2i\phi}}{r_{i,j}^3} \right) \quad (3.11)$$

$$F^{(0)} = \sum_{i,j} \left(1 - 3 \cos^2 \Theta \right) \frac{1}{r_{i,j}^3} \quad (3.12)$$

Der Diffusionsmechanismus beeinflusst die Form von $G^{(q)}(t)$ und damit auch T_1 . Die Aktivierungsenergie und die Korrelationszeit eines die Spin-Gitter-Relaxationszeit bestimmenden Diffusionsprozesses können aus einer Arrheniusauftragung der Relaxationszeiten als Funktion der reziproken Temperatur oder aus der Frequenzabhängigkeit der Relaxationszeit bestimmt werden.

3.3 Frühe Modelle

Eine sehr einfache Vorstellung von Diffusionsprozessen in Festkörpern ist das Debye-Modell der elektrischen Relaxation. Es wird angenommen, daß die diffundierenden Teilchen sich in einer unkorrelierten Sprungbewegung in einer regelmäßigen Matrix bewegen. Wendet man Gleichung 3.5 auf derartige nur mit sich selbst korrelierte Sprünge an, erhält man für die Korrelation der Partikelgeschwindigkeiten [72]:

$$\left\langle \sum_{i,j=1}^N \vec{v}_i(0) \cdot \vec{v}_j(t) \right\rangle \approx \frac{N}{2} \Gamma x_0^2 \cdot \delta(t), \quad (3.13)$$

woraus sich eine frequenzunabhängige Leitfähigkeit ergibt, die nur aus einem Realteil besteht:

$$\hat{\sigma}_{\text{unkorrelierteSprünge}} \equiv \sigma'_{\text{unkorrelierteSprünge}} = \frac{N(z e)^2 x_0^2 \Gamma}{6V k_B T}. \quad (3.14)$$

Γ steht für die Übergangs- bzw. Sprungrate, N ist die Anzahl der diffundierenden Teilchen im Probenvolumen V , z die Ladungszahl der Teilchen, $q = z \cdot e$ ist die Ladung der Teilchen, x_0 die Länge eines Sprunges, $\delta(t)$ steht für die Deltafunktion.

Die Autokorrelationsfunktion $G^{(q)}(t)$ der Spin-Gitter-Relaxation entspricht für das Debye-Modell einer Exponentialfunktion $G^{(q)}(t) = G^{(q)}(0)e^{-(t/\tau_0)}$, (siehe Kapitel 6.1.2.2). Beschreibt die Autokorrelation Sprungprozesse, so ist τ_0 in etwa die mittlere Verweildauer eines Teilchens auf einem bestimmten Platz. In der Arrheniusauftragung der Spin-Gitter-Relaxationsrate sollte ein symmetrischer Peak auftreten [70]. Das Debye-Modell erklärt also offensichtlich nicht oder nur unzureichend die im Abschnitt 3.1 ange-deuteten experimentellen Befunde, weshalb es intensive Bemühungen gab, eine bessere

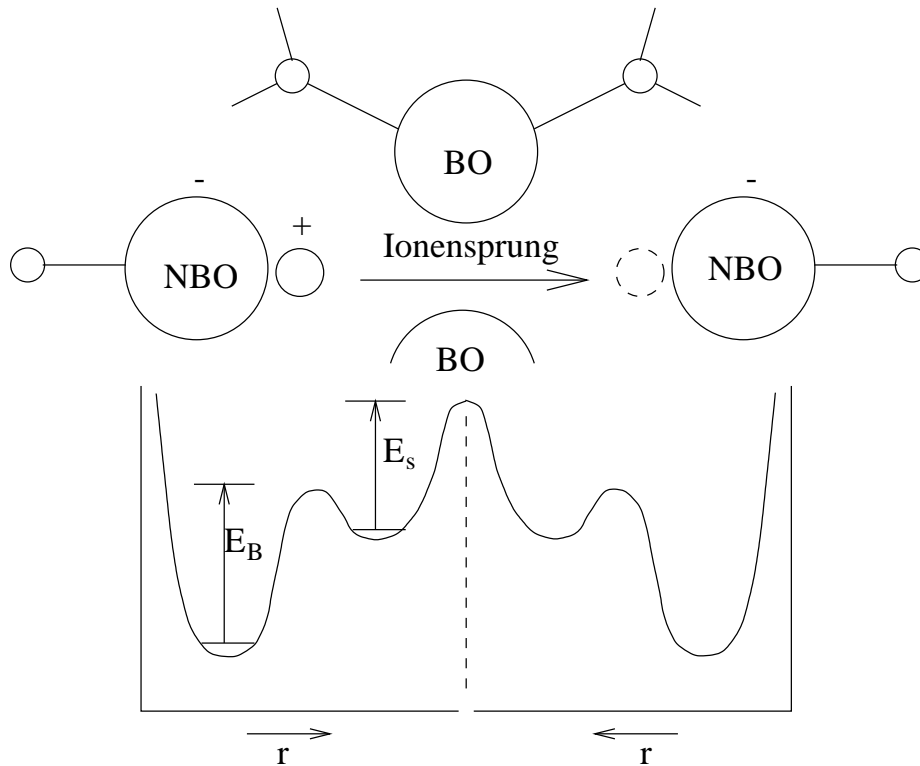


Abbildung 3.2: Skizze zur Grundidee des Anderson-Stuart-Modells

Deutung der Experimente zu entwickeln. Im folgenden sollen kurz einige ältere Ansätze zur Verbesserung des Debye-Modells skizziert werden.

3.3.1 Das Anderson-Stuart Modell

Es wird davon ausgegangen, daß die Aktivierungsenergie E_A eines Ionensprungs aus zwei Anteilen besteht, nämlich aus einem durch elektrostatische Anziehung bedingten (E_B) und aus einem, der durch die notwendige räumliche Anpassung der Matrix hervorgerufen wird (E_s). Die Situation ist in Abbildung 3.2 dargestellt. Um aus der Umgebung eines nichtbrückenbildenden Sauerstoffatoms in die Umgebung eines anderen zu kommen, muß ein Teilchen einen Engpaß überwinden, der durch die umliegenden Atome gebildet wird [58, 77]. Es gilt also $E_A = E_B + E_s$. Mit Hilfe einiger Näherungen bestimmten Anderson und Stuart E_A zu:

$$E_A = \frac{\beta z z_0 e^2}{\gamma_k (r + r_0)} + 4\pi G_E r_D (r + r_D)^2 \quad (3.15)$$

Dabei steht z_0 für die Ladung eines O^{2-} -Ions, r_0 für seinen Radius und z für die Ladungszahl des diffundierenden Kations. β ist ein "Matrixparameter", der vom Abstand benachbarter Plätze abhängt. Dieser wird normalerweise aus den Radien der beteiligten Teilchen abgeschätzt. Der Radius des diffundierenden Ions wird mit r bezeichnet, r_D gibt

den Radius der durch die Matrix gebildeten “Pforten” an, die überwunden werden müssen, und wird aus Diffusionsdaten abgeschätzt. G_E ist der Elastizitätsmodul und γ_k ein “Kovalenzparameter”, der laut Anderson und Stuart die Deformierbarkeit der Elektronenwolke der Sauerstoffionen beschreibt. Für γ_k wird meist die Dielektrizitätszahl ϵ_r eingesetzt. Das Anderson-Stuart-Modell wurde viel diskutiert (siehe z.B. [78, 79]) und u.a. auf Li-Ionenleitung in Gläsern angewandt. Es wurde verwendet, um die Druckabhängigkeit der Leitfähigkeit zu erklären [80] und liefert gute Näherungen für die Aktivierungsenergien der Diffusion. Wegen der sehr vereinfachenden Annahmen ist es jedoch nicht möglich, mit Hilfe des Anderson-Stuart-Modells detaillierte Informationen über den Diffusionsmechanismus und eine Erklärung für die Abweichungen der experimentellen Ergebnisse vom Debye-Modell zu erhalten.

3.3.2 Die Weak Electrolyte Theorie

Die gemessene Leitfähigkeit σ einer Substanz hängt von der Konzentration c und der Mobilität u der beweglichen Ladungsträger ab: $\sigma = c \cdot u \cdot ze$. Berechnet man nun aus σ nach Gleichung 3.6 den Diffusionskoeffizienten, setzt man dabei voraus, daß alle in der Probe vorhandenen Ladungsträger auch beweglich sind. Änderungen in der Leitfähigkeit werden dann durch eine Änderung der Beweglichkeit der Ladungsträger erklärt. Bei der “Weak-Electrolyte” Theorie dagegen werden Änderungen der Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Zusammensetzung auf Änderungen am Anteil der Kationen, die tatsächlich diffundieren, zurückgeführt [58].

Ravaine und Souquet [81, 82] betrachteten das System $\text{Na}_2\text{O} - \text{SiO}_2$ und stellten fest, daß die Leitfähigkeit mit der Na-Aktivität korreliert ist. Sie postulierten ein chemisches Gleichgewicht: $\text{Na}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{ONa}^-$ und wendeten die Thermodynamik darauf an:

$$\begin{aligned}\mu_{\text{Na}_2\text{O}} &= \mu_{\text{Na}_2\text{O}}^0 + RT \ln a_{\text{Na}_2\text{O}} \\ &= \mu_{\text{Na}_2\text{O}}^0 + RT \ln[\text{Na}^+][\text{ONa}^-] \\ &= \mu_{\text{Na}_2\text{O}}^0 + RT \ln[\text{Na}^+]^2\end{aligned}$$

μ steht für das chemische Potential, μ^0 für das Standardpotential und $a_{\text{Na}_2\text{O}}$ für die Aktivität von Natriumoxid. Aus diesem Gleichungssystem konnten Ravaine und Souquet die experimentell gefundene Abhängigkeit $\sigma = \text{const}[M^+]$ herleiten, wobei $[M^+]$ die Konzentration der freien Ionen bezeichnet.

Tomozawa [83] wendete die Theorie der Dissoziation schwacher Elektrolyte und das Ostwaldsche Verdünnungsgesetz auf Gläser mit geringem Alkaligehalt an:

$$K = \frac{\alpha^2 c}{1 - \alpha} \approx \alpha^2 c = \left(\frac{\Lambda}{\Lambda_0} \right)^2 c, \quad (3.16)$$

wobei K die Gleichgewichtskonstante der Dissoziation ist, α ist der Dissoziationsgrad, Λ ist die molare Leitfähigkeit der diffundierenden Spezies und Λ_0 ihre molare Grenz-

leitfähigkeit für unendliche Verdünnung. Gleichung 3.16 beschreibt in einem begrenzten Bereich die Leitfähigkeit einiger glasiger Systeme in Abhängigkeit von der Zusammensetzung. Tomozawa betont die Wichtigkeit einer unabhängigen Bestimmung der Konzentration der tatsächlich diffundierenden Spezies und ihrer Beweglichkeit. In jüngerer Zeit untersuchten Tomozawa und Shin [84] den Zusammenhang von Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit in Quarzgläsern. Die Leitfähigkeit der Gläser sinkt mit zunehmendem Wassergehalt, was die Autoren mit einer abnehmenden Ladungsträgerkonzentration erklären, während die Mobilität der Ladungsträger konstant bleibt. Die Natur der Ladungsträger wird dabei nicht festgestellt. Eine Veränderung der Aktivität bei Zugabe anderer potentiell leitender Spezies sieht Tomozawa als Grund für den MAE, den er somit mit einfachen thermodynamischen Gesetzmäßigkeiten begründet [85].

3.3.3 Defektmodelle

Glarum [86] beschreibt ein Defektdiffusionsmodell zur Erklärung unerwarteter Ergebnisse in der Impedanzspektroskopie an Flüssigkeiten. Er interpretiert die Diffusion als einen kooperativen Relaxationsprozeß. In einem System befinden sich viele Dipole, die durch Reorientierung relaxieren können. Außerdem gibt es eine Anzahl an Defekten, die beweglich sind. Erreicht ein Defekt einen Dipol, so relaxiert letzterer. Mit dieser Idee gelingt es ihm, die Impedanzspektren zu interpretieren. Die Idee der Relaxation durch diffundierende Defekte wurde vor kurzem von Das und Srivastava [87] aufgegriffen.

Diffusion in Kristallen läßt sich als Bewegung von Defekten beschreiben. Analog dazu wurden Modelle auch für amorphe Substanzen entworfen [58]. So gingen Haven und Verkerk [88] von der durch das Haven-Verhältnis beschriebenen Diskrepanz zwischen dem Tracerdiffusionskoeffizienten und dem Diffusionskoeffizienten aus der Leitfähigkeit aus. Sie postulierten, daß, wenn der ionische Transport einem Leerstellenmechanismus unterliege, der Tracerdiffusionskoeffizient D_T durch Korrelationseffekte beeinflusst sein müsse, der Diffusionskoeffizient aus der Leitfähigkeit D_σ dagegen nicht.

Moynihan, Ingram und Lesikar [58, 89] betrachteten folgendes Gleichgewicht:



wobei M für das diffundierende Kation und h für eine Fehlstelle stehen. Die mit * gekennzeichneten Spezies befinden sich im Zwischengitter. Die Defektbildungsenthalpie konnte für einige Gläser bestimmt werden.

Bei allen Defektdiffusionsmodellen für Gläser stellt sich die Frage nach der Natur der diffundierenden Defekte. Einige Möglichkeiten wurden im Zusammenhang mit der Struktur von Gläsern bereits beschrieben (siehe Kapitel 2.1). Des weiteren kann auch freies Volumen als Defekt fungieren [87]. Souquet et al. [90] deuten Diffusion in amorphen Systemen bei Temperaturen $< T_g$ mit einem Paarbildungsmechanismus, wie er in Abbil-

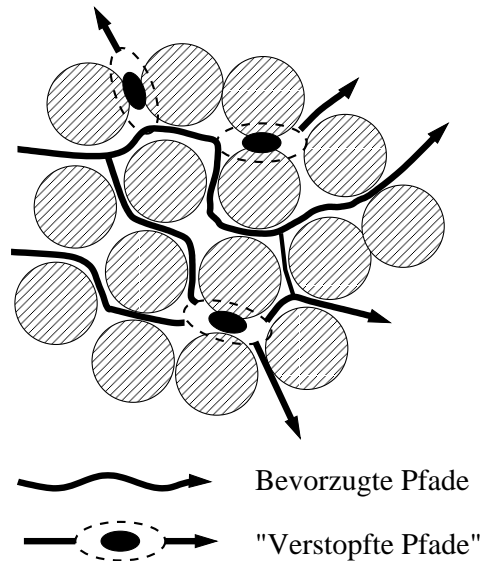


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der Diffusion in Gläsern nach dem Cluster-Bypass-Modell nach [91]

dung 2.8 unten gezeigt wurde, während nach Souquet ein Diffusionsmechanismus durch freies Volumen erst bei höheren Temperaturen hinzukommt. So werden Abweichungen vom Arrheniusverhalten erklärt. Die Bildung der Paare kann als Dissoziation aufgefaßt werden, Gläser sind demnach schwache Elektrolyte. Souquet et al. verbinden also die Weak-Electrolyte-Theorie mit dem Defektdiffusionsmodell.

3.3.4 Das Cluster-Bypass-Modell

Das Cluster-Bypass-Modell wurde von Ingram auf der Basis der Kristallittheorie entwickelt (siehe z.B. [91]). Die diffundierenden Teilchen bewegen sich danach in erster Linie in der Restflüssigkeit, die die Kristallite umgibt. Das Cluster-Bypass-Modell liefert eine Erklärung für den MAE: Die effizienten Diffusionspfade liegen in einem kleinen Volumenanteil des Glases. Wird nun eine andere Ionensorte eingeführt, wird diese sich in der Restflüssigkeit ansammeln und die Diffusionswege verstopfen, wie in Abbildung 3.3 dargestellt ist.

Das Cluster-Bypass-Modell wird heute nicht mehr auf Gläser angewendet, weil für die Kristallittheorie keine experimentellen Nachweise vorliegen. Das Modell lieferte allerdings Ideen zur Beschreibung von nanokristallinen Substanzen.

3.3.5 Kohlrausch-Williams-Watts Verhalten

Kohlrausch und später u.a. Williams und Watts (KWW) [72, 92, 93] stellten fest, daß die Relaxation nach einer Störung eines Feststoffes häufig mit einer gestreckten Exponenti-

alfunktion zu beschreiben ist:

$$f_{KWW}(t) = e^{-(t/\tau)^\beta}, \quad 0 < \beta < 1 \quad (3.18)$$

Das bekannteste Beispiel einer Funktion f , die KWW-Verhalten zeigt, ist der Abfall eines plötzlich angelegten elektrischen Feldes in einem Elektrolyten. Auch die Spin-Gitter-Relaxation im Magnetfeld läßt sich in manchen Fällen durch eine KWW-Funktion beschreiben. Im Fall der Leitfähigkeitsspektren beschreibt die KWW-Funktion den dispersiven Teil der Spektren, in denen die Leitfähigkeit mit der Frequenz stark zunimmt. Es wurde beobachtet, daß sich in relativ geordneten Festkörpern der KWW-Exponent und der Exponent n im dispersiven Bereich der Spektren (siehe Gl. 3.1) zu eins: $\beta + n = 1$ addieren. Funke [72] leitete im Rahmen des Sprung-Relaxationsmodells eine Erklärung für dieses Verhalten ab (Abschnitt 3.5). Bei Gläsern wurden Abweichungen beobachtet. Der KWW-Ansatz liefert eine gute mathematische Beschreibung von experimentellen Befunden. Er alleine ergibt aber keine Erkenntnisse, die zum tiefergehenden Verständnis der Diffusionsvorgänge führen, denn dem Parameter β kann keine einfache physikalische Bedeutung zugeordnet werden. Es wurde versucht, das KWW-Verhalten mit Verteilungen von Relaxationszeiten zu deuten (siehe z.B. [94–97]).

3.4 Perkulationsmodelle

Perkulationsmodelle werden auf vielfältige Transportprobleme angewendet, z.B. auf Diffusion in amorphen Stoffen, in porösen Medien oder auch in organischen Polymeren [73, 98]. Die für Gläser beobachteten Abweichungen vom Debye-Verhalten treten auch bei anderen Substanzklassen auf. Zur Erklärung der Abweichungen ist deshalb ein Modell sinnvoll, das keine spezifischen Substanzeigenschaften heranzieht, sondern das möglichst breit anwendbar ist. Perkulation erfüllt diese Anforderung in hervorragender Weise.

3.4.1 Grundidee der Perkulation

Perkulation ist grundsätzlich geeignet, ungeordnete Systeme zu beschreiben. Dabei können verschiedene Formen der Unordnung auftreten [71]. Einige Beispiele sind in Abbildung 3.4 dargestellt: Bei a-c liegt die Unordnung in der Energieverteilung, bei d sind einige der prinzipiell möglichen Plätze blockiert, so daß sie für diffundierende Teilchen gar nicht zugänglich sind. Liegt eine unterschiedliche Energieverteilung vor, so sind prinzipiell alle Plätze zugänglich, aber die Wahrscheinlichkeiten, mit denen sie eingenommen werden, variieren. Dabei können die Plätze beim “Random-Barrier”-Modell (RB) alle ähnliche Energie aufweisen, aber die Barrieren dazwischen variieren (Abb. 3.4 a). Es können auch wie beim “Random Trap”-Modell (RT) die Energien der Plätze variieren,

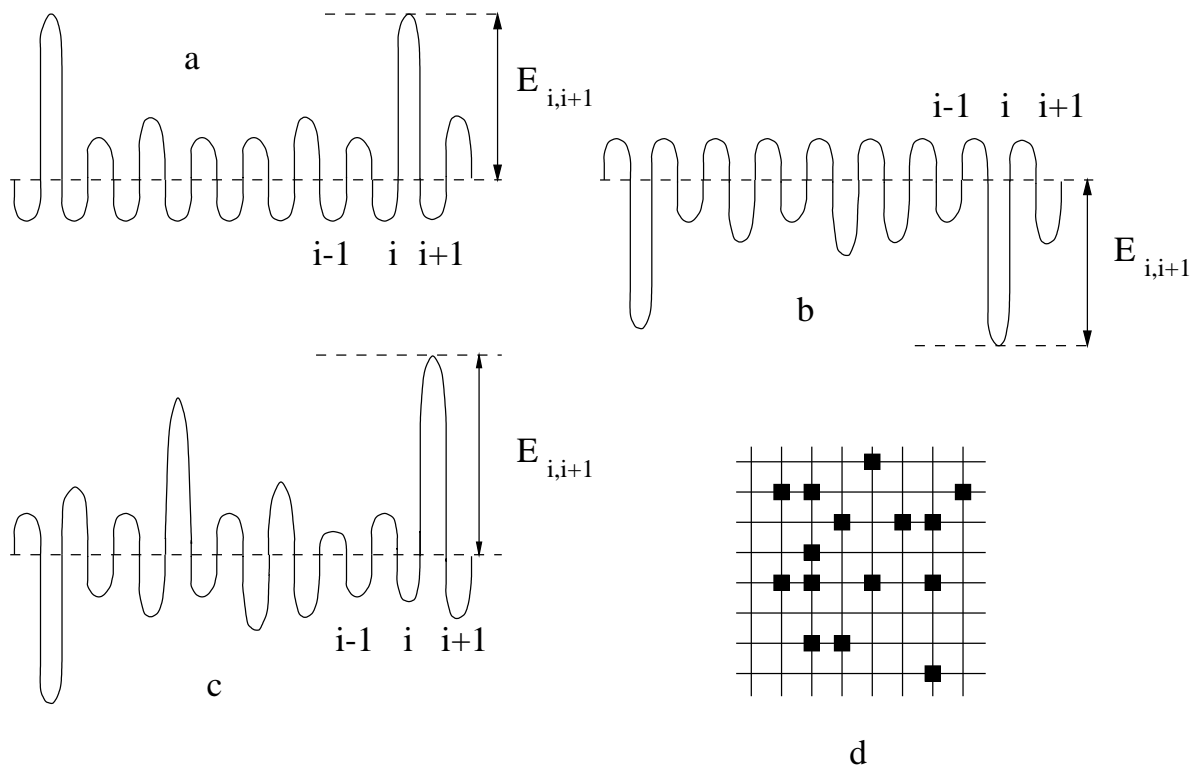


Abbildung 3.4: Verschiedene Möglichkeiten der Unordnung: a; zufällig verteilte Barrieren (RB), b; zufällig verteilte Energiesenken (Random Traps, RT), c; Kombination aus RB und RT, d; statistisch verteilte blockierte Plätze.

wie in Abb. 3.4 b dargestellt, oder es kann eine Verteilung sowohl der Potentialminima als auch der Barrieren auftreten (siehe Abb. 3.4 c).

Man betrachtet nun eine Matrix, in der die vorhandenen Plätze teilweise blockiert oder energetisch unterschiedlich und damit unterschiedlich leicht erreichbar sind (Site-Percolation), oder eine Matrix, in der die Barrieren unterschiedlich verteilt sind. Es ergibt sich eine Situation, wie in Abbildung 3.5 dargestellt. Wenn die diffundierenden Teilchen nur wenig Energie besitzen, also nur wenige Plätze für sie zugänglich sind, beschreibt Abb. 3.5 a die Situation: Es besteht kein durchgehender Diffusionspfad, und die beweglichen Teilchen bewegen sich nur in kleinen Teilen der Matrix. Abb. 3.5 b beschreibt die Situation, wenn zum ersten Mal ein durchgehender Weg existiert. Nun ist die sogenannte Perkolationschwelle erreicht und es kann langreichweitiger Stofftransport stattfinden. Werden noch mehr Plätze zugänglich, so gehören irgendwann sämtliche prinzipiell möglichen Plätze ein und demselben System von Diffusionspfaden an. Ein durchgehendes System von Pfaden wird auch "infinite cluster" genannt.

Eine Erklärung für den MAE kann man aus Abbildung 3.4 d intuitiv ableiten: Die zusätzlich eingebrachten andersartigen Kationen blockieren einige der prinzipiell zugänglichen Plätze dauerhaft und entziehen sie so den möglichen durchgehenden Diffusionspfaden.

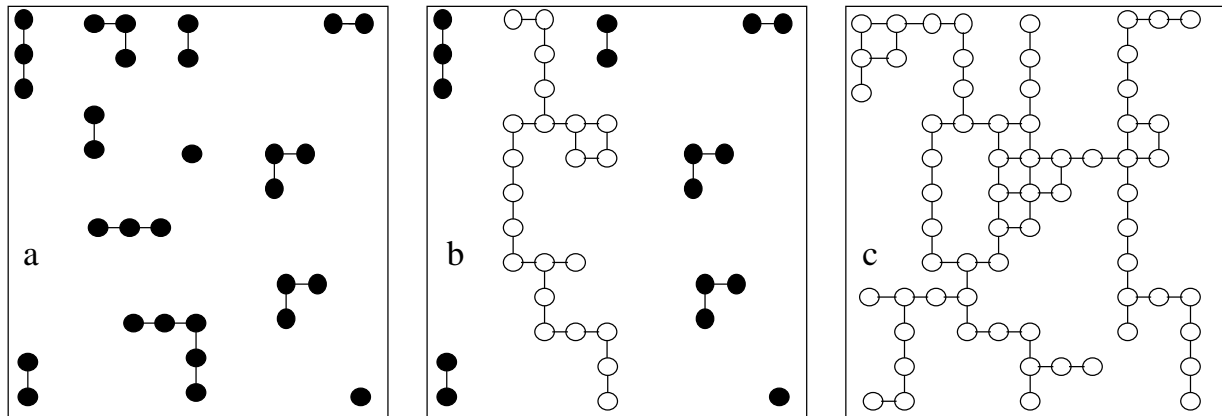


Abbildung 3.5: Perkolation auf einer Modellmatrix. a; nur wenige Plätze sind zugänglich, b; eine mittlere Anzahl von Plätzen ist zugänglich und die Perkolationschwelle ist erreicht, c; viele Plätze sind zugänglich, und es existiert ein “unendlicher Perkolationscluster”. Die gefüllten Kreise stehen für erreichbare Plätze, die zu lokalen Clustern gehören, die offenen bezeichnen die erreichbaren Plätze, die den “unendlichen Perkolationscluster” bilden.

Damit reduzieren sich für die beweglichen Teilchen die Möglichkeiten der Diffusion und die Leitfähigkeit sinkt.

Es sind verschiedene Formen der Perkolation auf Gläser angewendet worden, zwei prinzipiell unterschiedliche sollen näher erläutert werden.

3.4.2 Perkolation bei Einfluß eines Coulombfeldes

Es wurden in der Literatur zahlreiche Simulationsrechnungen für Diffusion in ungeordneten Systemen beschrieben. Dabei kann einmal angenommen werden, daß das Coulombfeld durch die beweglichen Ionen verursacht wird. Dieser Ansatz wurde z.B. von Bunde, Maass et al. [73, 99] verfolgt. Sie betrachteten Matrices mit teilweise blockierten Plätzen und solche, in denen die Plätze energetisch unterschiedlich sind, also Situationen wie in Abb. 3.4 b und d. Zusätzlich zur Energieverteilung oder dem Anteil der blockierten Plätze wird der sogenannte Plasmaparameter $\Gamma_P \equiv V_c/(k_B T)$ eingeführt, wobei $V_c \equiv e^2/r_s$ für das Coulombpotential steht. $r_s = (3/4\pi\rho)^{1/3}$ ist der halbe mittlere Abstand zwischen den beweglichen Teilchen. Γ_P beschreibt das Verhältnis der elektrischen Wechselwirkungsenergie zur thermischen Energie. Die relative Stärke des Coulombpotentials zur durchschnittlichen Energiebarriere V_0 ist durch $\eta \equiv V_c/V_0$ gegeben. Mit der Monte-Carlo Methode wurden die mittleren Verschiebungsquadrate und die Diffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von Γ_P berechnet und damit die Impedanzspektren von Gläsern sowie anderen ungeordneten Systemen erfolgreich simuliert. Das in Experimenten beobachtete dispersive Verhalten wird mit dieser Methode nur erhalten, wenn sowohl ein Coulombpotential ($\Gamma_P \gg 0$) als auch eine Verteilung der Energiebarrieren vorhanden ist. Die

Autoren schließen daraus, daß Unordnung und elektrische Wechselwirkungen für dispersives Verhalten notwendig und letztlich die Ursache dafür sind.

Maass et al. [99] interpretieren diese Ergebnisse mit Korrelationseffekten, die durch die elektrische Wechselwirkung verursacht werden. Damit ist dieses Modell ohne weiteres mit dem Sprungrelaxationsmodell (siehe 3.5) vereinbar. Allerdings variieren die Exponenten n aus $\ln \sigma \propto \ln \omega^n$ mit Γ_P und damit mit der Temperatur [100]. Das von Roling et al. [101] beschriebene Skalierungsverhalten (siehe Kapitel 7.2.1) beruht aber genau darauf, daß n nicht mit der Temperatur variiert.

Pendzig, Dieterich et al. [102, 103] betrachten die Diffusion von Kationen in einem von fixierten Anionen erzeugten Feld. Mit diesem "Gegenionmodell" gelingt ebenfalls eine Simulation der Spektren. Diese Autoren weisen auf die Vereinbarkeit ihres Modells mit dem Kopplungsmodell von Ngai (Kapitel 3.6) hin.

3.4.3 Perkolation bei Energiebarrierenverteilung

Die Auffassung, daß der Einfluß eines elektrischen Potentials notwendig sei, um dispersives Verhalten zu erzeugen, ist mehrfach heftig kritisiert worden [54, 104, 105]. Baranovski et al. [54, 105] sowie Svare [104] stellen Simulationen vor, bei denen allein durch konsequente Anwendung von Perkolation bei einer Energieverteilung der Barrieren und Plätze (Abb. 3.4 c) die beobachteten Phänomene simuliert werden können. Das dispersive Verhalten entsteht danach dadurch, daß unterschiedliche Zeitfenster betrachtet werden. In kurzen Zeiten, wie sie bei hohen Frequenzen beobachtet werden, ist ein diffundierendes Teilchen in den Bereichen zwischen höheren Barrieren gefangen, die nur mit einer geringen Wahrscheinlichkeit übersprungen werden. Es trägt also nur Perkolation in endlichen Clustern zur Leitfähigkeit bei. Betrachtet man allerdings längere Zeiträume, d.h. kleine Frequenzen, so ist die Wahrscheinlichkeit, daß in einem solchen Zeitraum auch höhere Barrieren übersprungen werden, wesentlich höher. Es wird also die Perkolation im "infinite cluster" betrachtet. Der MAE wird dadurch erklärt, daß die Plätze an die Kationen angepaßt werden, die sie ursprünglich besetzt hatten. Für die andere Ionensorte stehen diese Plätze dann nicht mehr zur Verfügung, so daß die Situation mit einer Kombination aus Abb. 3.4 c und d beschrieben werden kann. Perkolation bei Energiebarrierenverteilung ergibt also durchaus eine passende Simulation der experimentellen Ergebnisse. Es stellt sich allerdings die Frage, ob es sinnvoll ist, Einflüsse durch Coulombpotentiale bei der Betrachtung von ionisch leitenden Gläsern außer Acht zu lassen, obwohl zweifelsfrei elektrische Wechselwirkungen der Ionen in den Gläsern existieren.

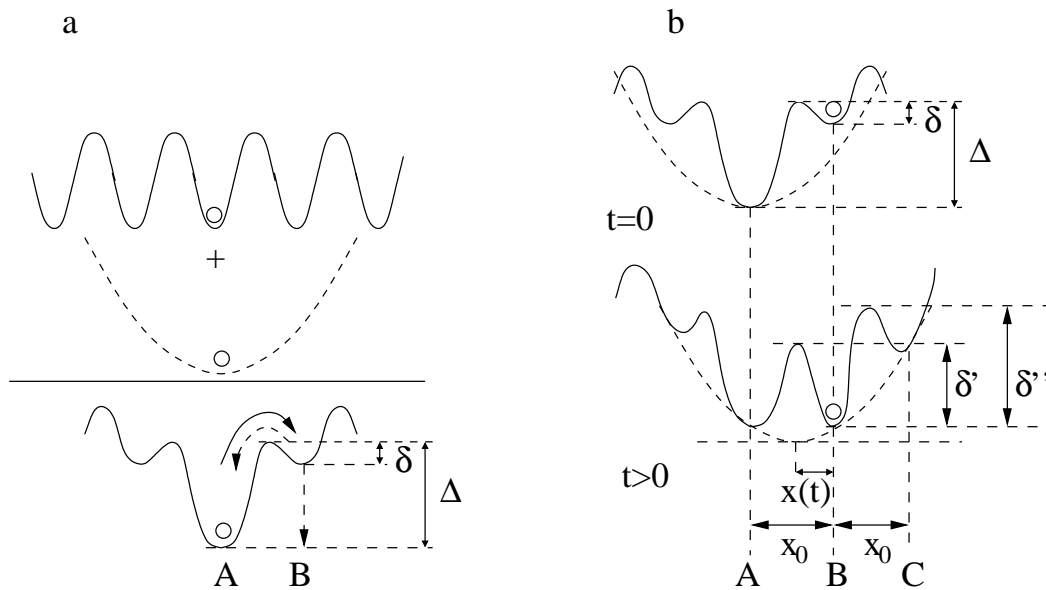


Abbildung 3.6: a; Überlagerung des Matrixpotentials (durchgezogene Linie) mit dem Coulombpotential (gestrichelte Linie). b; Entwicklung der Energieniveaus nach dem Ionsprung von A nach B.

3.5 Sprungrelaxationsmodell

Das Sprungrelaxationsmodell wurde von Funke entwickelt [69, 72, 106]. Es wurde auch auf Gläser angewendet [107–109]. Funke stellt fest, daß das KWW-Verhalten beinhaltet, daß die Relaxation mit der Zeit immer langsamer wird. Dies wird deutlich, wenn man in Gleichung 3.18 $\tau(t) = t^{1-\beta}$ einsetzt. Diese Zeitabhängigkeit läßt sich nicht mit einer Verteilung von Relaxationszeiten erklären, sondern muß im Mechanismus der Diffusion begründet sein.

Es wird ein bewegliches Ion betrachtet, das sich in einer festen Matrix befindet. Um das Ion herum gibt es statistisch verteilt weitere Ionen. Das Ion ist einem Potential ausgesetzt, das sich aus dem Potential der Matrix und der elektrostatischen Abstoßung der Ionen untereinander zusammensetzt. Dies ist in Abbildung 3.6 a gezeigt. Das betrachtete Ion muß, um auf einen benachbarten Platz zu springen, die Aktivierungsenergie Δ überwinden, für den Rücksprung benötigt es dagegen nur die kleinere Energie δ . Hieraus ergibt sich, daß ein Rücksprung wahrscheinlicher ist als ein erfolgreicher Sprung, das heißt, die Sprünge sind korreliert.

Durch den Sprung des Ions von A nach B ergibt sich für die umgebenden Ionen eine Nichtgleichgewichtssituation. Dem kann das System nicht nur durch einen Rücksprung des Ions ausweichen, sondern auch durch Relaxation der umgebenden Ionen. Die Triebkraft für beide Prozesse hat die gleiche Ursache, so daß über die ganze Probe betrachtet die Geschwindigkeiten der Anpassung und die der Rücksprünge proportional zueinander sind.

Durch die Anpassung der umgebenden Ionen ändert sich das Potential, dem das betrachtete Ion ausgesetzt ist, wie in Abbildung 3.6 b gezeigt wird. Das Minimum des Coulombpotentials verschiebt sich in der Zeit t um $x(t)$, wodurch das überlagerte Potential sich entsprechend ändert. Die Aktivierungsenergie für den Rücksprung δ' wird zunehmend größer, die für einen Sprung auf eine weiter entfernte Position C immer kleiner (δ''). Es ergibt sich also zwanglos die geforderte zeitabhängige Relaxationsrate.

Zur Berechnung der Korrelationsfunktionen wird ein zeitabhängiger Korrelationsfaktor W eingeführt. Er gibt die Wahrscheinlichkeit an, daß der korrelierte Rücksprung von B nach A zur Zeit t nach dem Sprung von A nach B noch nicht stattgefunden hat. Die korrelierte Rücksprungrate muß also proportional $-\dot{W}(t)$ sein [72]. Für die Autokorrelation der Partikelgeschwindigkeiten ergibt sich daraus:

$$\langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t) \rangle = (x_0^2/2) \cdot \Gamma \cdot \{\delta(t) + \dot{W}(t)\}. \quad (3.19)$$

Die Temperaturabhängigkeit der Sprungrate Γ wird durch Δ (siehe Abb. 3.6) bestimmt. x_0 steht für die Länge eines Sprunges. Die Deltafunktion impliziert, daß die Gleichung 3.19 nur für Zeiten t anzuwenden ist, die deutlich länger als die Dauer eines Sprunges sind. Das mittlere Verschiebungsquadrat ergibt sich zu:

$$\langle r^2(t) \rangle = x_0^2 \cdot \Gamma \cdot \int_0^t W(t)' dt'. \quad (3.20)$$

Zur Verknüpfung mit experimentellen Daten wird das komplexe normalisierte Frequenzspektrum $\hat{\phi}(\omega)$ der Sprungbewegung eingeführt:

$$\hat{\phi}(\omega) = 1 + \int_0^\infty \dot{W}(t) \cdot e^{-i\omega t} dt. \quad (3.21)$$

Für sehr kleine und sehr hohe Frequenzen nimmt $W(t)$ konstante Werte an:

$$\lim_{\omega \rightarrow 0} \hat{\phi}(\omega) = W(\infty), \quad \lim_{\omega \rightarrow \infty} \hat{\phi}(\omega) = 1. \quad (3.22)$$

$W(\infty)$ stellt die Wahrscheinlichkeit dar, daß ein Sprung erfolgreich ist.

Drückt man $\hat{D}(\omega)$ mit Hilfe der Autokorrelation der Partikelgeschwindigkeiten aus, so wird deutlich, daß \hat{D} und damit auch $\hat{\sigma}(\omega)$ von $\hat{\phi}(\omega)$ abhängen:

$$\hat{D}(\omega) = \frac{1}{3} \int_0^\infty \langle \vec{v}(0) \cdot \vec{v}(t) \rangle e^{-i\omega t} dt = (x_0^2/6) \cdot \Gamma \hat{\phi}(\omega) \quad (3.23)$$

und

$$\hat{\sigma}(\omega) = \frac{Nq^2}{Vk_B T} \hat{D}(\omega) = \frac{Nq^2 x_0^2 \Gamma}{6Vk_B T} \hat{\phi}(\omega) \quad (3.24)$$

Gleichung 3.14 wird also um den Faktor $\hat{\phi}(\omega)$ erweitert. Die Frequenzabhängigkeit der Leitfähigkeit muß sich folglich vollständig aus der Form von $\hat{\phi}(\omega)$ ableiten lassen. Aus Gleichung 3.22 ist zu erkennen, daß tatsächlich sowohl für kleine Frequenzen als auch für

hohe Frequenzen ein Plateau zu erwarten ist und daß das Hochfrequenzplateau bei höheren Werten für $\hat{\sigma}(\omega)$ liegen muß. Des weiteren führt Funke [72] im Rahmen des Sprungrelaxationsmodells aus, daß der KWW-Parameter β mit dem Exponenten des dispersiven Teils der Impedanzspektren verknüpft ist. Nach Gleichung 3.24 wird die Leitfähigkeit $\hat{\sigma}_\omega$ durch den Diffusionskoeffizienten bestimmt, der seinerseits nach Gleichung 3.4 mit dem mittleren Verschiebungsquadrat verknüpft ist. Daraus ergibt sich der bereits bei der Darstellung des KWW-Verhaltens erwähnte Zusammenhang:

$$\beta + n = 1 \quad (3.25)$$

Das Sprungrelaxationsmodell liefert also eine Deutung der Impedanzspektren. In ähnlicher Weise können auch für die NMR-Spin-Gitter-Relaxation und für Neutronenstreuexperimente die relevanten Korrelationsfunktionen berechnet und die experimentellen Befunde erklärt werden (siehe z.B. [72]).

Aus Gleichung 3.14 läßt sich noch eine wichtige Schlußfolgerung ziehen: Das sogenannte Gleichstromplateau, das bei niedrigen Frequenzen auftritt, ist durch den Grenzwert von W für kleine Frequenzen bestimmt. Dieser wiederum steht für die Wahrscheinlichkeit, daß ein Sprung erfolgreich ist. Das Gleichstromplateau ist also charakteristisch für den Anteil erfolgreicher Sprünge. Das Hochfrequenzplateau dagegen ist in keiner Weise eingeschränkt durch $\hat{\phi}(\omega)$ und spiegelt also die Gesamtheit aller Sprünge wider. Dazwischen liegt ein Übergangsbereich, in dem ein wachsender Anteil der Sprünge beobachtbar wird. Dies läßt sich erklären durch die unterschiedlichen Zeitfenster, die bei den verschiedenen Frequenzen betrachtet werden. Bei kleinen Frequenzen ist dieses Fenster groß, und innerhalb eines Beobachtungszeitraumes führt ein diffundierendes Teilchen mehrere Sprünge aus, springt also mit relativ hoher Wahrscheinlichkeit noch innerhalb des Zeitfensters auf seinen Ausgangsplatz zurück. Bei hohen Frequenzen ist der Beobachtungszeitraum klein und alle Sprünge, auch die letztlich nicht erfolgreichen, werden erfaßt.

3.6 Kopplungsmodell

Das Kopplungsmodell wurde von Ngai eingeführt [110, 111]. Er geht davon aus, daß in amorphen Substanzen eine Vielzahl von relativ niedrigenergetischen korrelierten Zuständen existiert. Um die Verteilung der Zustände zu berechnen, wurde ein von Wigner [112] für die Energieniveaus in komplexen Atomkernen entwickeltes Verfahren angewandt. Demnach existiert eine Abstoßung der Energieniveaus (repulsion of energy levels), die die Wahrscheinlichkeitsdichte der Zustände bestimmt und aus der die Verteilung eines Ensembles von Zuständen berechnet werden kann.

Betrachtet wird die Antwort eines Systems, in dem eine Zustandsdichte $N(E)$ vorliegt, auf eine sprunghafte Potentialänderung ΔV mit der Anregungsenergie E : $|\Delta V|N(E) =$

nE . Die sprunghafte Änderung wirkt auf die korrelierten Zustände und bewirkt dort Anregungen und Relaxationen. Diese Prozesse sind relativ langsam. Ngai betrachtet deshalb das Niederfrequenzplateau, bei dem das Zeitfenster der Beobachtung relativ lang ist, als Ausdruck der transienten Antwort der korrelierten Zustände auf Störungen. Die Bewegungen von Dipolen oder diffundierenden Teilchen sind schnell im Vergleich zu dem Zeitfenster, das bei niedrigen Frequenzen beobachtet wird, und im Vergleich zur charakteristischen Zeit der Anregung der korrelierten Zustände. Deshalb ordnet Ngai das Hochfrequenzplateau und die dort gefundene Aktivierungsenergie der Diffusion zu. Damit ordnet er die in den jeweiligen Bereichen gefundenen Aktivierungsenergien anders zu als in den anderen hier vorgestellten Modellen (außer dem Gegenionmodell). Nach dem Kopplungsmodell findet man die Aktivierungsenergie für erfolgreiche Sprünge der Ionen ΔE im Hochfrequenzplateau. Diese Aktivierungsenergie hängt nach

$$\Delta E^* = (1 - n)\Delta E \quad (3.26)$$

mit der im Niederfrequenzplateau gefundenen Aktivierungsenergie ΔE^* zusammen. Die physikalische Bedeutung des Kopplungsmodells besteht darin, daß sich für kleine Zeiten die diffundierenden Teilchen unbeeinflusst voneinander bewegen. Danach setzt Kopplung mit den korrelierten Zuständen ein und die Bewegung verlangsamt sich. Für das mittlere Verschiebungsquadrat ergibt sich daraus [113]:

$$\langle r^2(t) \rangle = \begin{cases} 6D_0t & t < 1/\omega_c \\ 6\omega_c^{-n}D_0^{1-n} & \omega_c^{-1} < t < \tau^* \\ 6Dt & t > \tau^*, \end{cases} \quad (3.27)$$

wobei τ^* die aus dem Niederfrequenzplateau abgeleitete Relaxationszeit ist, während τ_0 die Relaxationszeit der Sprungbewegung darstellt. $t_1 = 1/\omega_c$ ist die ‘‘Crossover Time’’, bei der die Korrelationen einsetzen. Die Diffusionskoeffizienten D_0 und D ergeben sich nach: $D_0 \approx x_0^2/\tau_0$ und $D \approx x_0^2/\tau^*$ mit der Sprungweite x_0 .

Aus 3.27 ergibt sich:

$$\sigma(\omega) = \begin{cases} const/\tau_0 & \omega > \omega_c \\ A\omega^n/\tau_0 & 1/\tau^* < \omega < \omega_c \\ const/\tau^* & \omega < (\tau^*)^{-1}, \end{cases} \quad (3.28)$$

Diese Gleichungen beschreiben die experimentell erhaltenen Leitfähigkeitsspektren gut. Weitere Experimente sind ebenfalls gut mit dem Kopplungsmodell vereinbar. Insbesondere liefert das Kopplungsmodell eine Erklärung für die Unterschiede zwischen den aus der NMR und den aus Leitfähigkeitsmessungen bestimmten Korrelationszeiten für ein und dieselbe Meßfrequenz [64]. In die Autokorrelationsfunktion der Spin-Gitter-Relaxation

(Gleichung 3.9) geht der Abstand zwischen zwei diffundierenden Teilchen in der dritten Potenz ein. Damit werden Paare mit einem kurzen Abstand $r_{i,j}$ stärker berücksichtigt und der Kopplungsparameter der Spin-Gitter-Relaxation n_{SLR} wird größer als der für die Leitfähigkeit n_σ . Ngai betont die Vereinbarkeit des Kopplungsmodells mit Monte-Carlo-Simulationen [113] und mit neueren experimentellen Ergebnissen [66].

3.7 Dynamic Structure Model

Das ‘‘Dynamic Structure Model’’ von Bunde, Ingram und Maass [53, 114, 115] ist besonders geeignet, den MAE zu erklären. Ausgehend von EXAFS-Messungen postulierten die Autoren, daß Kationen mit ihrer Umgebung derart wechselwirken, daß sich die Plätze den Kationen anpassen. In einem Glas mit mehr als einer Sorte beweglicher Kationen gibt es als Folge dieser Anpassung für jede Ionensorte eine Anzahl besonders geeigneter Plätze. Außerdem gibt es neutrale Plätze, die für keine Ionensorte angepaßt sind. Die Sprungwahrscheinlichkeit $w_{AA} = \nu_{AA} \exp(-E_{AA}/k_B T)$ eines Kations A^+ auf für diese Ionensorte geeignete Plätze \underline{A} ist größer als die Sprungwahrscheinlichkeit w_{AB} für Sprünge auf für eine andere Ionensorte B^+ angepaßte Plätze \underline{B} oder die Wahrscheinlichkeit w_{AC} von Sprüngen in neutrale Positionen \underline{C} . Die Aktivierungsenergie für einen Sprung auf einen nicht angepaßten Platz ist im Vergleich zu einem Sprung auf einen angepaßten Platz um die Energie ΔE_{AC} bzw. ΔE_{AB} zu erweitern, die zur Struktur-anpassung nötig ist. Verläßt ein Ion A^+ einen angepaßten Platz, ohne daß ein anderes Ion derselben Sorte diesen einnimmt, so setzt Relaxation dieses Platzes zu einer \underline{C} -Position ein. Springt ein Ion auf einen nichtangepaßten Platz, so setzt Relaxation zu einem für das Ion angepaßten Platz ein. Diese Relaxationsprozesse werden durch Relaxationszeiten τ_A bzw. τ_B charakterisiert. Unter der Annahme, daß alle präexponentiellen Faktoren der Sprungwahrscheinlichkeiten gleich sind und daß die Aktivierungsenergien E_{AA} und E_{BB} beider Ionensorten auf jeweils angepaßte Plätze ebenfalls gleich sind, erhält man folgende relative Sprungwahrscheinlichkeiten:

$$w_{AA} = w_{BB} = 1 \quad (3.29)$$

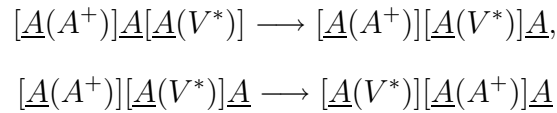
$$w_{AB} = w_{BA} = e^{-T_0/T} \quad (3.30)$$

$$w_{AC} = w_{BC} = e^{-T_c/T} \quad (3.31)$$

Dabei werden die Aktivierungsenergien für Sprünge auf angepaßte Plätze $\Delta E_{AA} = \Delta E_{BB}$ durch eine charakteristische Temperatur T_0 und die Aktivierungsenergie für Sprünge auf nichtangepaßte Plätze $\Delta E_{AC} = \Delta E_{BC}$ durch eine charakteristische Temperatur T_c beschrieben:

$$\Delta E_{AA} = \Delta E_{BB} \equiv k_B T_0 \quad \text{und} \quad \Delta E_{AC} = \Delta E_{BC} \equiv k_B T_c. \quad (3.32)$$

Das Dynamic Structure Model erklärt die Leitfähigkeiten, die NMR-Daten und den MAE zufriedenstellend. Es wird aber von Svare kritisiert, weil es Relaxation bei Temperaturen unterhalb der Glastransformationstemperatur T_g voraussetzt. Diese verlaufen nach Svares Auffassung zu langsam, um Diffusionsvorgänge maßgeblich zu beeinflussen [104]. Dies gilt sicher für Vorgänge, bei denen Bindungen gebrochen werden müssen. Relaxation aufgrund von Änderungen von Bindungswinkeln kann aber wesentlich schneller verlaufen. Das einfache Dynamic Structure Model ist auch nicht ausreichend, um mechanische Relaxationsspektren zu erklären [53]. Außerdem ist in einigen Fällen der relative Einfluß durch eine zweite Ionensorte stärker oder schwächer als durch das einfache Modell zu erklären wäre. Um dies zu verbessern, wurde freies Volumen in die Betrachtung einbezogen, was bei der Abkühlung unter T_G eingefroren wird. Elemente V^* dieses freien Volumens können von angepaßten Plätzen eingefangen werden und koppeln direkt an den Ionentransport an [53]:



Die Aktivierungsenergie zur Anpassung der Struktur kann damit geringer sein, als vom reinen Dynamic Structure Model gefordert.

Ein weiterer Nachteil des Dynamic Structure Model ist, daß die elektrische Wechselwirkung zwischen den diffundierenden Ionen sowie zwischen den beweglichen Teilchen und den unbeweglichen Gegenionen nicht berücksichtigt wird. Maass und Pendzig [55] stellten mit dem "Two Site Model" einen Ansatz vor, diese Wechselwirkungen einzubeziehen. Dabei wird den Plätzen je nachdem, ob sie besetzt oder frei sind, ein unterschiedliches Potential zugeordnet. Zunächst wurde ein Teilchen betrachtet, das zwischen zwei Plätzen hin- und herspringen kann. Mit diesem einfachen Ansatz gelang es, die Vorhersagen des Dynamic Structure Models zu verbessern.

3.8 Unified Site Relaxation Model

Das "Unified Site Relaxation Model" [116] kombiniert zwei recht erfolgreiche Modelle, nämlich das Sprungrelaxationsmodell und das Dynamic Structure Model. Aus letzterem werden für Sprünge auf verschiedenartige Plätze unterschiedliche Sprungraten erhalten. Nun stellt sich die Frage, ob es ausreicht, die energetische Lage der Target-Plätze zu betrachten, ohne aber die Ursache der Aktivierungsenergien für die Sprünge einzubeziehen. Das Ion spürt ja erst nach dem Sprung, ob der neue Platz angemessen ist oder nicht. Durch die Kombination mit dem Sprungrelaxationsmodell wird dieser Widerspruch aufgelöst und es werden elektrische Wechselwirkungen der Teilchen untereinander einbezogen.

Beide Modelle führen einen Relaxationsprozeß ein, das Sprungrelaxationsmodell die Relaxation der elektrischen Wechselwirkung durch Anpassung der beweglichen Ionen, das

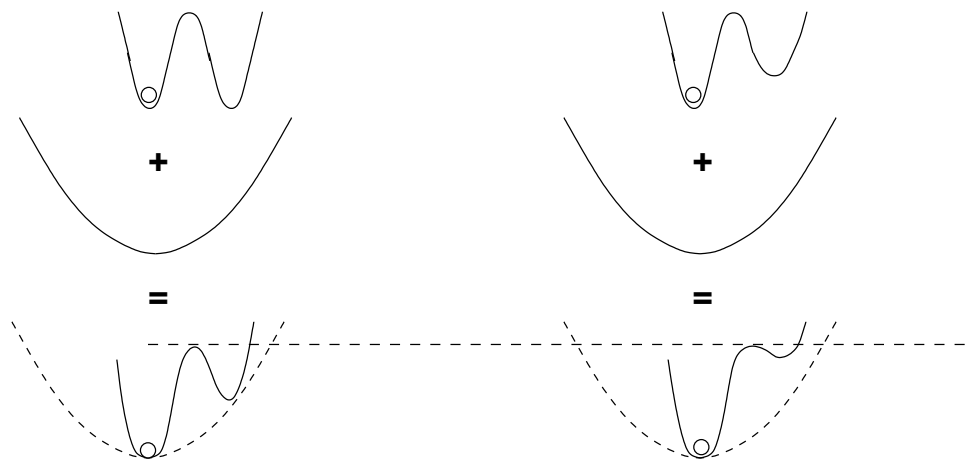


Abbildung 3.7: Potential für Sprünge auf angepaßte (links) und nicht angepaßte (rechts) Plätze.

Dynamic Structure Model Relaxation durch Anpassung der Glasstruktur. Die Relaxation der Ionenwolke ist schneller als die der Struktur. Durch die unterschiedlich angepaßten Plätze unterscheidet sich das Potential, dem ein Teilchen ausgesetzt ist, von dem Potential nach dem reinen Sprungrelaxationsmodell (Abbildung 3.7). Die Rücksprungwahrscheinlichkeit ist bei einem Sprung auf einen angepaßten Platz geringer als für einen Sprung auf einen nicht angepaßten Platz.

Das Unified Relaxation Model erklärt die mechanischen Relaxationsspektren vieler Gläser mit mehreren diffundierenden Spezies sowie die unterschiedlichen Einflüsse von Na und K. Nach reinen Perkolationsbetrachtungen sollte die Stärke der Effekte des MAE in erster Linie von der Konzentration der zweiten Ionensorte abhängen. In Experimenten wurde aber beobachtet, daß auch die chemische Natur der zweiten Ionensorte einen starken Einfluß ausübt. Aus den unterschiedlichen Anforderungen verschiedener Spezies an die Geometrie der Umgebung lassen sich die unterschiedlichen Effekte zwanglos erklären. Außerdem liefert eine numerische Simulation von Impedanzspektren nach dem Unified Site Relaxation Model für den dispersiven Bereich Exponenten $n \approx 1,3$. Es können also auch die bei einigen Gläsern beobachteten Exponenten > 1 erklärt werden, was die anderen Modelle nicht leisten.

3.9 Zusammenfassende Betrachtung der Diffusionsmodelle

Außer den vorgestellten Modellen gibt es weitere sowie Kombinationen aus diesen Modellen. Z.B. führt Kirchheim [117] Korrelation der Sprünge auf das Zusammenwirken von Coulombwechselwirkungen zwischen den Alkalikationen, einer breiten Energieverteilung der Kationenplätze und der Packungsdichte in der Matrix zurück. Ribes et al. [118]

dagegen konzentrieren sich auf die durch Unordnung der Kationen verursachte Konfigurationsentropie.

Alle genannten neueren Modelle ergeben eine gute Beschreibung der Impedanzspektren und der NMR-Spin-Gitter-Relaxationsraten. Schwierigkeiten treten bei einigen der Modelle bei der Interpretation von mechanischen Relaxationsmessungen auf (siehe z.B. [53]). Der MAE wird nicht von allen Autoren betrachtet. So weist Ngai nach, daß sehr viele Phänomene sich mit dem Kopplungsmodell deuten lassen [66], für den MAE liefert er jedoch keine Erklärung. Teilweise werden mehrere Modelle zur Deutung von experimentellen Ergebnissen herangezogen. Z.B. verwendeten Sen et al. [119] das Perkulationsmodell nach Svare kombiniert mit einigen Aspekten aus dem Dynamic Structure Model. Das an sich vielversprechende Unified Site Relaxation Model wurde bisher nur wenig angewandt. Es erklärt z.B. erfolgreich die Li-Diffusion in einem Schichtsystem [120]. Da alle Modelle die experimentellen Ergebnisse gut beschreiben, ist eine Entscheidung, welches gültig ist, zum derzeitigen Zeitpunkt nicht möglich.

Kapitel 4

Die untersuchten Gläser

Es wurden durchweg für alle Experimente für jede spezifische Materialzusammensetzung Proben aus demselben Synthesegang verwendet. Damit soll sichergestellt werden, daß die erhaltenen Ergebnisse vergleichbar sind und daß Unterschiede in den Ergebnissen aus verschiedenen Methoden nicht auf die unterschiedliche Vorgeschichte der Proben zurückzuführen sind. Die verwendeten Proben werden in diesem Kapitel vorgestellt. Nur Besonderheiten bei der Probenpräparation werden zusammen mit den Meßmethoden erläutert. Die wasserhaltigen Gläser wurden alle im Institut für Mineralogie der Universität Hannover hergestellt.

4.1 Zusammensetzungen und Strukturen

Da besonders die Wechselwirkungen zwischen Wasserspezies und Alkaliionen, also den potentiell beweglichen Teilchen, interessierten, wurden verschiedene Gläser im System $M_2^I O - M^{II} O - SiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ ($M^I = Li, Na$; $M^{II} = Ba$) untersucht. Drei Quarzgläser (Qz), nämlich trockenes und je eines mit 1 bzw. 4 Gew.% Wasser, repräsentieren den Typ des voll polymerisierten Glases, das durch Wassereinbau nach dem Mechanismus in Abbildung 2.9 partiell depolymerisiert wird. Die reinen Alumosilikatgläser $Al_{0,1}Si_{0,9}O_{1,95}$ (AlSi10) und $Al_{0,05}Si_{0,95}O_{1,975}$ (AlSi20) mit je 4 Gew.% Wasser können wegen des Einbaus von Aluminium, das eine andere Oxidations- und Koordinationszahl als Silicium hat, nicht mehr nur aus Tetraedern aufgebaut sein. In diesen Gläsern werden also verschiedenartige Aluminiumspezies erwartet, die wahlweise als Netzwerk-wandler oder -bildner wirken. Es wurde erwartet, daß durch Einbau von H_2O Al in Tetraederpositionen begünstigt wird.

Bei den Lithiumalumosilikatgläsern erfolgt die Ladungskompensation durch Li^+ , so daß Aluminium ebenfalls auf Tetraederplätzen in ein voll polymerisiertes Netzwerk eingebaut werden kann (Abbildung 2.5). Es wurden Gläser der Trockenzusammensetzungen $LiAlSi_4O_{10}$ (Pe, trocken, mit 1 und 4 Gew.% Wasser), $LiAlSi_3O_8$ (Fsp, trocken und mit

4 Gew.% Wasser) sowie $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ (Spo, trocken und mit 2 und 4 Gew.% Wasser) untersucht. Der Einbau von Wasser führt bei diesen Gläsern möglicherweise zu einer Depolymerisation der Netzwerkstruktur.

Gläser der Trockenzusammensetzung BaSi_2O_5 (Ba2S) sind durch den Einbau von Bariumoxid teilweise depolymerisiert. Das Verhältnis nichtbrückenbildender Sauerstoffatome zu Tetraedern beträgt 1.

4.2 Synthese

Trockenes $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -(Spo) und $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ -(Pe) Glas sowie $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ -(Fsp) Glas in einer geringen Menge wurden von der Firma Schott geliefert. Die von Schott erhaltenen Gläser wurden im Forschungszentrum Jülich mittels optischer Emissionsspektalanalyse mit induktiv gekoppeltem Plasma analysiert [49, 121]. Sie sind von hoher Reinheit und enthalten insbesondere nur geringe Spuren anderer Alkalien. Die Zusammensetzung entspricht im Rahmen der Meßgenauigkeit der gewünschten Stöchiometrie. Die [121] und [122] entnommenen Werte sind in Tabelle B.1 im Anhang zu finden. Trockenes BaSi_2O_5 -(Ba2S) Glas wurde aus Bariumcarbonat und Siliciumdioxid hergestellt. Diese Substanzen wurden gepulvert und im stöchiometrischen Verhältnis vermischt. Die Mischung wurde in einem Platintiegel bei 1600°C 4 h lang in einem Kammerofen aufgeschmolzen. Die Schmelze wurde durch Ausgießen auf eine Stahlplatte zum Glas abgeschreckt.

Die wasserhaltigen Gläser wurden aus geeigneten trockenen Substanzen sowie bidestilliertem Wasser hergestellt. Für wasserhaltiges $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -, $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ - und BaSi_2O_5 -Glas wurden die entsprechenden trockenen Gläser eingesetzt. Die Trockenzusammensetzung für $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ -Glas wurde durch Mischen von gepulvertem $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -Glas und Quarzglas im stöchiometrischen Verhältnis erzeugt. Die vorhandene Menge an trockenem Lithiumfeldspatglas reichte zur Synthese der wasserhaltigen Gläser nicht aus. Die lithiumfreien Alumosilikatgläser der Trockenzusammensetzungen SiO_2 (Qz), $\text{Al}_{0,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_{1,95}$ (AlSi10) und $\text{Al}_{0,05}\text{Si}_{0,95}\text{O}_{1,975}$ (AlSi20) wurden aus Mischungen von feinpulverisiertem SiO_2 , Al_2O_3 und $\text{Al}(\text{OH})_3$ hergestellt.

Die trockenen Substanzen wurden pulverisiert und mit einer der theoretisch für den gewünschten Wassergehalt notwendigen Menge destillierten Wassers in einer Platinkapsel eingeschweißt. Die Kapseln wurden unter Druck mehrere Stunden soweit erhitzt, daß das gesamte Material aufschmolz. Eine Aufstellung der genauen Synthesebedingungen der einzelnen Proben ist in Tabelle 4.1 gegeben. Die Probenbezeichnung besteht aus einer Abkürzung für die Zusammensetzung, gefolgt vom nominellen Wassergehalt in Prozent. Die römischen Zahlen geben die Nummer des Synthesegangs an.

Es zeigte sich, daß für die Herstellung von kristallfreien Gläsern zum Teil sehr hohe Synthesetemperaturen und Abkühlungsraten notwendig sind. Deshalb konnten nicht al-

Tabelle 4.1: Synthesebedingungen und Probandaten der wasserhaltigen Gläser

Probe	Trockenzusammensetzung	Synthesebedingungen			Wassergehalt ^a (Gew.%)	Dichte ^b (g/l)	Anmerkungen
		p (kbar)	T (°C)	t (h)			
Qz1aVK	SiO ₂	1. 3 2. 1,6	1400 1450	16 4	1,06/0,95 ^c	2190	
Qz-4	SiO ₂	5	1300	48	3,46	2022	teilw. mit Blasen
AlSi20-4-I	Al _{0,05} Si _{10,95} O _{1,975}	5	1300	48	4,06	2193	teilkristallisiert
AlSi20-4-II ^d	Al _{0,05} Si _{10,95} O _{1,975}	3	1400–1450	20	3,13	2197	2. * aufgeschm.
AlSi10-4	Al _{0,1} Si _{9,9} O _{1,95}	3	1350–1400	20	3,73/4,28 ^c	2243	
Pe-1	LiAlSi ₄ O ₁₀	5	1350-1400	24	—	—	kristallisiert
Pe-1	LiAlSi ₄ O ₁₀	1. 3 2. 1	1400–1450 1400–1450	16 4	1,19/1,15 ^c	2339	
Pe-2	LiAlSi ₄ O ₁₀	5	1300	48	1,80	2300	
Pe-3	LiAlSi ₄ O ₁₀	5	1300	48	2,53	2289	
Pe-4-I	LiAlSi ₄ O ₁₀	5	1300	48	3,75 ^e	2306	teilkristallisiert
Pe-4-II	LiAlSi ₄ O ₁₀	5	1400–1450	20	3,84/4,24 ^c	2292	
Pe-6	LiAlSi ₄ O ₁₀	5	1300	48	4,33	2212	
Fsp-4	LiAlSi ₃ O ₈	5	1300	48	4,04	2296	
Spo-1-I	LiAlSi ₂ O ₆	5	1350–1400	16	—	—	kristallisiert
Spo-1-II	LiAlSi ₂ O ₆	5	1300	48	—	—	kristallisiert
Spo-1-III	LiAlSi ₂ O ₆	1	1300, rq	20	1,74 ^e	—	teilkristallisiert
Spo-2	LiAlSi ₂ O ₆	5	1300	48	—	—	kristallisiert
Spo-4	LiAlSi ₂ O ₆	5	1300	48	4,16	2271	leicht trüb
Spo-6	LiAlSi ₂ O ₆	5	1200	48	4,15 ^e	2283	teilkristallisiert
Ba2S-4	BaSi ₂ O ₅	2	1300	1	2,75	3636 ^f	teilkristallisiert
Ba2S-5	BaSi ₂ O ₅	2	1300	1	3,54	3620 ^f	teilkristallisiert

^aMaximaler Fehler der Wasserbestimmung ± 0,09 Gew.%

^bMaximaler Fehler der Dichtebestimmung ± 1 %

^cAnalysen an beiden Enden der Probe

^dAlSi20-4(II) wurde durch erneutes Aufschmelzen von AlSi20-4(I) hergestellt

^eAnalyse nur des Glasanteils

^fabgeschätzt nach Richet [123]

rq: Schnelle Abschreckung der Proben (>100°C/s), bei allen anderen Synthesen liegt die Abkühlungsrate bei 100-200°C/min

le gewünschten Wassergehalte hergestellt werden. Bei den reinen Alumosilikatgläsern konnten nur Gläser mit 4 Gew.% erhalten werden. Bei anderen, niedrigeren Wassergehalten kam es zu Blasenbildung und Kristallisation. Im Fall der Bariumdisilikatgläser war bei 3,54 Gew.% die maximale Löslichkeit von Wasser beim verwendeten Druck von 2 kbar erreicht, bei Wassergehalten < 2,75 Gew.% lag die Liquidustemperatur der Schmelze höher als die mit den vorhandenen Öfen maximal erreichbare Temperatur von 1400 C°. Bei den

Gläsern mit Spodumenzusammensetzung konnte nur das Glas mit 4 Gew.% blasen- und kristallfrei erhalten werden, alle anderen Spodumengläser waren mindestens teilkristallisiert. Bei einigen der teilkristallisierten Gläser war es möglich, ausreichend glasiges Material zur Herstellung von IR- und Impedanzproben herauszupräparieren, nicht aber genug für die NMR-Messungen, für die wesentlich größere Probenmengen notwendig sind.

4.3 Charakterisierung der Gläser

Der Gesamtwassergehalt der Gläser wurde mit Hilfe der Karl-Fischer-Titration bestimmt [124]. Dazu wird das wasserhaltige Glas thermisch zersetzt. Das dabei austretende Wasser wird aufgefangen und iodometrisch bestimmt. Die so bestimmten Wassergehalte sind in Tabelle 4.1 angegeben.

Die Dichten der Gläser wurden nach dem archimedischen Prinzip durch Wägung an Luft und in Wasser bestimmt. Sie finden sich ebenfalls in Tabelle 4.1. Im Fall der wasserhaltigen Bariumdisilikatgläser konnten keine ausreichend großen Stücke für die Dichtemessung erhalten werden, deshalb wurden die Dichten dieser Gläser aus der des trockenen Glases nach der Methode von Richet [123] errechnet. Richet et al. fanden für eine Vielzahl von wasserhaltigen Silikatsystemen ein konstantes partielles Molvolumen von $V_{m,H_2O} = 11,5 - 12 \text{ cm}^3/\text{mol}$ für H_2O in den Gläsern. Aus diesem Wert zusammen mit der Dichte $\rho_{0,gl}$ des trockenen Glases wurde die Dichte ρ der zugehörigen wasserhaltigen Gläser berechnet:

$$\rho = \rho_{0,gl} - wt\%_{H_2O} \cdot (\rho_{0,gl} - M_{H_2O}/V_{m,H_2O}) \quad (4.1)$$

Dabei ist $wt\%_{H_2O}$ der Wassergehalt des Glases in Gewichtsprozent. M_{H_2O} ist die molare Masse des Wassers.

Die Zusammensetzung und Homogenität der Alumosilikatgläser, des Spodumenglases mit 1 Gew.% Wasser und einiger Petalitgläser wurde mit Hilfe der Mikrosonde kontrolliert. Dazu wurden Bruchstücke der Proben in eine Matrix eingebettet. Die so erhaltene Gesamtprobe wurde mit Graphit bedampft. Von einigen Gläsern wurden zwei Bruchstücke eingebaut, die von verschiedenen Enden des aus der Synthese erhaltenen Zylinders entnommen wurden. An jedem Bruchstück wurde an 8 bis 10 Punkten der Si- und der Al-Gehalt der Gläser bestimmt. Der Lithiumgehalt kann nicht mit Hilfe der Mikrosonde bestimmt werden, weil Li eine zu geringe Atommasse hat. Er kann durch Differenzbildung bestimmt werden, wenn der Wassergehalt aus anderen Methoden bekannt ist. Eine Zusammenfassung der Gewichtsanteile von SiO_2 und Al_2O_3 in Prozent zusammen mit den Standardabweichungen findet sich in Tabelle 4.2. Im Rahmen der Meßgenauigkeit entsprechen die Gläser den theoretischen Zusammensetzungen. Sie weisen nur geringe Konzentrationsgradienten auf. Die Abweichungen der Werte für zwei Stücke derselben Trockenzusammensetzung sind hauptsächlich auf Gradienten in den Wassergehalten zurückzuführen.

Tabelle 4.2: Al₂O₃– und SiO₂–Gehalte der Proben

Probe	Al ₂ O ₃ (Gew.%)	SiO ₂ (Gew.%)	SiO ₂ + Al ₂ O ₃
Qz-1aVK	0,01±0,01	99,37±0,41	99,39±0,41
Qz-1aVK	0,01±0,01	99,43±0,25	99,44±0,25
Alsi-10-4	8,45±0,10	86,86±0,15	95,31±0,21
Alsi-10-4	6,63±0,21	88,27±1,01	94,89±0,82
Alsi-20-4-II	3,70±0,20	92,93±0,22	96,61±0,29
Spo-1-III	26,86±0,20	64,19±0,34	91,05±0,43
Spo-1-III	26,02±0,08	63,10±0,27	89,12±0,30
Pe-1-II	16,25±0,22	78,65±0,30	94,90±0,46
Pe-1-II	15,99±0,09	77,93±0,56	93,92±0,56
Pe-2	16,14±0,13	77,79±0,42	93,93±0,47
Pe-3	15,88±0,07	77,19±0,38	93,07±0,36
Pe-4-II	15,46±0,22	75,50±0,41	90,96±0,58
Pe-4-II	15,56±0,12	75,76±0,47	91,33±0,51
Pe-6	15,48±0,15	75,86±0,34	91,34±0,25

Um sicherzustellen, daß keine kristallinen Anteile vorhanden sind, wurden die lithium-freien Alumosilikatgläser polarisationsmikroskopisch und mit Röntgenbeugung untersucht. Mit diesen Techniken wurden keine Hinweise auf kristalline Anteile gefunden. Bei der Mikrosondenuntersuchung erhaltene Rückstreuелеktronenbilder zeigen ebenfalls keine kristallinen Anteile. Die Gläser sind innerhalb der Auflösungsgrenzen von $\approx 0,1\mu\text{m}$ homogen.

Zur Untersuchung der Temperaturstabilität wurde Quarzglas mit 3,46 Gew.% Wasser (Qz-4) exemplarisch in Heiztischexperimenten untersucht. Eine etwa $200\mu\text{m}$ dicke Platte des Glases wurde auf dem in [30] beschriebenen beheizbaren Tisch plaziert. Das Glas wurde schrittweise bis auf 600°C erhitzt. Die Vorgänge im Glas wurden dabei durch ein Mikroskop beobachtet. Ab ca. 350°C bilden sich Risse im Glas. Dies ist darauf zurückzuführen, daß der Gleichgewichtsdruck des Wassers im Glas dem Druck bei der Präparation entspricht. Dadurch entsteht ein großer innerer Druck im Glas, der bei zunehmender Temperatur schließlich zu Wasserverlust und Reißbildung führt.

Kapitel 5

IR-Spektroskopie

Mit Hilfe der Infrarot-Spektroskopie (IR-Spektroskopie) können Bindungsverhältnisse und einzelne Molekülgruppen in Materie untersucht werden. Die IR-Spektroskopie wird in vielen Bereichen zur Untersuchung der unterschiedlichsten Materialien eingesetzt. So wird sie sowohl als Routinemethode im chemischen Labor als auch zur Erforschung des Sonnensystems genutzt [125]. In den Geowissenschaften wird die IR-Spektroskopie zu in-situ-Untersuchungen vor Ort und zur Untersuchung natürlicher und synthetischer Mineralien angewandt. Die IR-Spektroskopie dient dabei zur Strukturbestimmung, zur quantitativen Analyse und zur Bestimmung von Diffusionsprofilen [38, 126]. Zur Untersuchung wasserhaltiger Silikate wird die IR-Spektroskopie viel eingesetzt (siehe z.B. [25, 30]).

5.1 Grundlagen

Trifft elektromagnetische Strahlung geeigneter Wellenlänge auf Materie, so kann es zu Absorption kommen. Die Materie nimmt die der Strahlung inhärente Energie auf, wobei die Teilchen in einen energetisch höherliegenden Zustand überführt werden. Nach $E = h \cdot \nu$ (h = Plancksches Wirkungsquantum) hängt die Energie E der Strahlung von der Frequenz ν ab. Damit bestimmt die Wellenlänge $\lambda = c/\nu$ (c = Lichtgeschwindigkeit), welcher Art die angeregten Zustände sind. Wellenlängen im Infrarot regen Schwingungszustände an. Die Stärke der Bindung bestimmt dabei, welche Anregungsenergie und damit welche Anregungsfrequenz ν_g benötigt wird. Zur Anregung durch Infrarotstrahlung kommt es, wenn das Dipolmoment $\vec{\mu}_{el}$ der angeregten Bindung sich beim Übergang in das höhere Schwingungsniveau ändert. Die Schwingung einer Bindung kann dabei analog der Schwingung einer Feder mit dem Hook'schen Gesetz beschrieben werden. Daraus ergibt sich für die Molekülschwingung die charakteristische Eigenfrequenz des harmonischen Oszillators:

$$\nu_0 = c_0 \cdot \bar{\nu}_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_r}} \quad (5.1)$$

Prinzipiell kann die reduzierte Masse m_r aus den Atommassen berechnet werden, womit dann die Kraftkonstante k der Bindung bestimmt werden kann. Die Bewegung der Atome kann quantenmechanisch beschrieben werden. Für den eindimensionalen harmonischen Oszillator, der durch ein parabelförmiges Potential: $V(r) = 1/2kr^2$ beschrieben werden kann, wobei r den Abstand der Atome zu ihrer Gleichgewichtslage beschreibt, ergeben sich die Energieeigenwerte $E(v)$:

$$E(v) = h\nu_g(v + 1/2) \quad (5.2)$$

Die Quantenzahl kann die Werte $v = 0, 1, 2, \dots$ annehmen. Übergänge sind zwischen benachbarten Niveaus möglich, also für $\Delta v = \pm 1$. Da die Energieeigenwerte des harmonischen Oszillators äquidistant sind, würde ein solches System genau eine Absorptionslinie mit ν_g aufweisen. Eine realistischere Beschreibung des Potentials $V(r)$ einer Bindung liefert das empirisch gefundene Morsepotential:

$$V(r) = D_e[1 - e^{-\kappa(r-r_{gl})}]^2 \quad (5.3)$$

mit der Dissoziationsenergie D_e , dem Gleichgewichtsabstand der Atome r_{gl} und dem momentanen Abstand der Atome r . Die Konstante $\kappa = \bar{\nu}_g(2\pi c_0 m_r / D_e h)^{1/2}$ enthält die für den harmonischen Oszillator erhaltene Wellenzahl $\bar{\nu}_0 = 1/\lambda_g$. Die zugehörigen Eigenwerte der Energie lassen sich als Reihenentwicklung mit den Anharmonizitätskonstanten x_e und y_e darstellen:

$$E(v) = h\nu_g \left(v + \frac{1}{2} \right) - h\nu_g x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + h\nu_g y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 - \dots \quad (5.4)$$

Die Energieniveaus sind nicht mehr äquidistant und es können auch Übergänge höherer Ordnung mit $\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$ auftreten, wobei die Obertöne mit steigendem v wegen der geringeren Besetzung höherer Niveaus in immer geringerer Intensität auftreten. Es treten auch Kombinationsbanden auf.

Die genaue Energie einer Bindung und damit die zugehörigen Schwingungsfrequenzen hängen nicht nur von den beteiligten Atomen, sondern auch von der Umgebung der betrachteten Teilchen ab. So variiert die genaue Grundschnwingungsfrequenz einer Bindung, wenn an einen Bindungspartner z.B. eine Hydroxylgruppe assoziiert wird oder eine Wasserstoffbrückenbindung sich verändert. Die IR-Spektroskopie eignet sich deshalb hervorragend, um Reihen von ähnlichen Substanzen und den Einfluß von systematischen Änderungen zu studieren. Die Verschiebung einer Linie zu geringeren Wellenzahlen bedeutet eine Schwächung der betreffenden Bindung, eine Verschiebung zum Blauen bedeutet eine Stärkung, so daß man z.B. die Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen gut charakterisieren kann. Die Schwingungsanregung einer OH-Bindung geht immer mit einer Änderung des Dipolmomentes einher, so daß Wasserspezies aller Art IR-aktiv sind.

Zur Quantifizierung der Spektren könnte die Kraftkonstante k herangezogen werden. Es hat sich aber bewährt, den Teil des eingestrahnten Lichtes zu betrachten, der von der Probe absorbiert wird. Es gilt das Lambert-Beersche Gesetz:

$$A_I = \lg \frac{I_0}{I} = \epsilon \cdot d \cdot c \quad (5.5)$$

Das Verhältnis von durchgelassener zu eingestrahelter Intensität I/I_0 wird auch Transmissionsvermögen T_T genannt, $A_I = \lg(1/T_T)$ heißt Absorptionsvermögen. Mit d wird die Dicke der Probe bezeichnet, ϵ ist der lineare molare dekadische Absorptionskoeffizient, c die Konzentration der absorbierenden Spezies.

5.1.1 FTIR-Spektroskopie

Bei den frühen IR-Spektrometern wurde der Lichtstrahl durch einen Monochromator in die einzelnen Wellenlängen aufgetrennt. Um ein Spektrum aufzunehmen, mußten alle Wellenlängen durchfahren werden. Dieses Verfahren ist zeitaufwendig, so daß heutzutage meist die sogenannte Fouriertransform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) [126] angewandt wird. Dabei wird der aus der Lichtquelle austretende Strahl zunächst durch ein Michelson-Interferometer geleitet. Dieses besteht aus einem Strahlteiler, der einen Teil des Strahls auf einen feststehenden Spiegel und den anderen Teil auf einen beweglichen Spiegel umleitet. Die beiden Teilstrahlen werden dann wieder zusammengeführt und interferieren. Durch die Verschiebung des beweglichen Spiegels wird die optische Weglänge eines Teilstrahls variiert. Damit ändert sich die Phasenbeziehung der Teilstrahlen, was die Interferenzamplitude beeinflußt. Im Falle monochromatischer Strahlung ist das Interferogramm eine Cosinusfunktion. Bei einem optischen Wegunterschied von Null oder einem Vielfachen der Wellenlänge wird die Intensität maximal, weil sich die Teilintensitäten addieren. Ist die Phasendifferenz dagegen ein ungerades Vielfaches von $\lambda/2$, so tritt destruktive Interferenz auf und die Intensität wird minimal. Das Interferogramm polychromatischer Strahlung entsteht durch die Überlagerung der Cosinussignale der erhaltenen Frequenzen. Das Interferogramm wird durch die Probe geleitet. Dabei verändert es sich durch teilweise Absorption. Durch Fouriertransformation des Interferogramms wird das IR-Spektrum erhalten.

5.2 Experimentelles

Die IR-Spektren wurden mit einem Spektrometer des Typs IFS 88 der Firma Bruker aufgenommen. Der Probenraum wurde mit trockener Luft gespült, um Verfälschungen der Meßergebnisse durch Luftfeuchtigkeit zu vermeiden. Die Spektren wurden mit einer Apertur von 2 mm aufgenommen. Im mittleren Infrarot (MIR, $4000-400 \text{ cm}^{-1}$) wurden ein Nernstscher Wärmestift als Lichtquelle, ein KBr-Strahlteiler und ein DTGS-Detektor

verwendet. Damit lassen sich Spektren im Bereich von $500\text{-}5000\text{ cm}^{-1}$ aufnehmen. Im nahen Infrarot (NIR, $12800\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) diente eine Wolframlampe als Lichtquelle und es wurden ein CaF_2 -Strahlteiler und ein InSb-Detektor eingesetzt, mit denen Spektren im Bereich von $2000\text{-}12000\text{ cm}^{-1}$ gemessen werden können. Pro Spektrum wurden 50-100 Einzelmessungen (scans) aufgenommen. Bei MIR-Spektren betrug die spektrale Auflösung 2 cm^{-1} , bei NIR-Spektren 4 cm^{-1} .

Die Verteilung des eingebauten Wassers in den Gläsern wurde mit Hilfe eines IR-Mikroskopes des Typs AS90 untersucht. Zwischen Objektiv und Detektor wurde dazu eine Schlitzblende eingebaut. Die untersuchte Fläche im Fokusbereich hatte typischerweise eine Größe von $50\text{ }\mu\text{m} \times 50\text{ }\mu\text{m}$. Für beide Spektralbereiche wurde ein HgCdTe-Detektor verwendet.

MIR-Spektren wurden an KBr-Presslingen untersucht. Pro Pressling wurden ca. 1–2 mg wasserhaltiges Glas auf ca. 200 mg KBr verwendet. Von den trockenen Gläsern wurden zur Untersuchung der Wasserpeaks zusätzlich Presslinge mit höheren Substanzgehalten sowie Dickschliffe hergestellt.

Für NIR-Spektren wurden beidseitig polierte Glasplättchen verwendet. Die Dicke wurde mit einer Mikrometerschraube bestimmt. Sie lag typischerweise bei $200\text{ }\mu\text{m}$.

5.3 Ergebnisse: IR-Spektroskopie

Im Bereich des nahen Infrarot (NIR) finden sich Kombinationsschwingungen und Obertöne von Schwingungen der Wasserspezies. NIR-Spektren können dazu dienen, die Wasserspeziation zu untersuchen. Im mittleren Infrarot (MIR) können Fundamentalschwingungen der Wasserspezies und Gerüstschwingungen der Gläser beobachtet werden.

5.3.1 NIR-Spektren

Die NIR-Spektren der Quarz- und der Alumosilikatgläser sowie von zwei Petalitgläsern mit verschiedenen Wassergehalten sind in Abb. 5.1 dargestellt. Die spektroskopischen Daten sind in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die Bandensysteme bei 4500 cm^{-1} sind auf Kombinationsschwingungen von OH-Gruppen zurückzuführen, diejenigen bei 5200 cm^{-1} auf Kombinationsschwingungen von H_2O -Molekülen [124]. Der Vergleich der Spektren zweier Gläser mit der gleichen Trockenzusammensetzung, aber unterschiedlichen Wassergehalten macht deutlich, daß die Peakfläche des durch OH-Gruppen verursachten Peaks ab Wassergehalten von etwa 2 Gew.% H_2O nur noch sehr wenig steigt, während die dem molekularen Wasser zuzuordnende Bande bei zunehmendem Wassergehalt intensiver wird. Da sich die molaren Extinktionskoeffizienten nur wenig mit dem

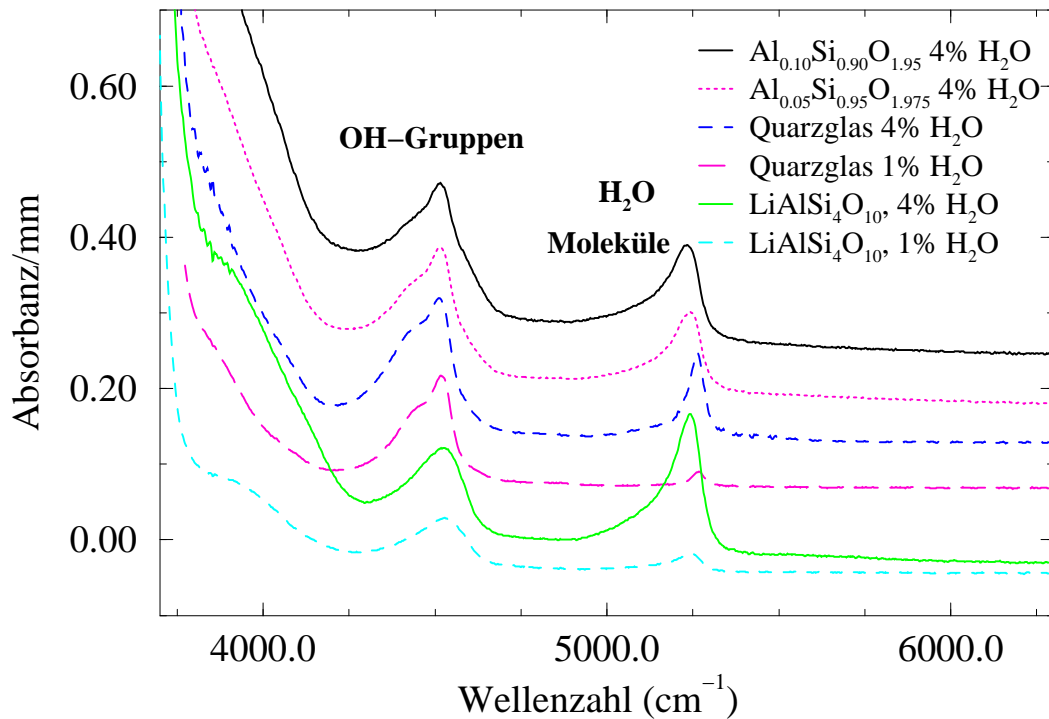


Abbildung 5.1: NIR-Absorptionsspektren verschiedener wasserhaltiger Gläser. Die Spektren sind der besseren Übersichtlichkeit halber auf der Ordinate gegeneinander verschoben.

Wassergehalt eines Glases ändern [124], kann man daraus schließen, daß bei Wassergehalten ab etwa 2 Gew.% Wasser hauptsächlich in molekularer Form eingebaut wird.

Abbildung 5.1 zeigt, daß die Form der OH-Banden von der Zusammensetzung der Gläser abhängt. Das Spektrum des $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ -Glases weist nur eine asymmetrische Bande bei 4500 cm^{-1} auf. Dies ist typisch für hochpolymerisierte Alkalialuminosilikatgläser. Bei den Quarzgläsern ist eine ausgeprägte Schulter bei niedriger Frequenz zu erkennen. In den Alumosilikatgläsern $\text{Al}_{0,05}\text{Si}_{0,95}\text{O}_{1,975}$ und $\text{Al}_{0,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_{1,95}$ ist zusätzlich zu der Schulter auf der niederfrequenten Seite eine auf der hochfrequenten Seite vorhanden. Die Unterschiede in den OH-Gruppenbanden weisen auf verschiedenartige Bindungsverhältnisse in den Gläsern hin.

Die NIR-Spektren der Bariumdisilikatgläser (Abbildung 5.2) ähneln denen der Li-Alumosilikatgläser. Auch hier findet sich ein Bandensystem bei 4500 cm^{-1} , das auf Kombinationsschwingungen von OH-Gruppen zurückzuführen ist, und eines bei 5200 cm^{-1} , das durch die Kombinationsschwingungen von molekularem H_2O hervorgerufen wird. Die Intensität der Peaks bei 3950 und 7010 cm^{-1} nimmt bei anderen Silikatgläsern, wie z.B. Rhyolit und Albit, proportional zum Wassergehalt zu [25, 127]. Die Zuordnung der Bande bei 3950 cm^{-1} ist nicht vollständig geklärt. Die Bande bei 7010 cm^{-1} entspricht der ersten Oberschwingung der OH-Streckschwingung [128]. Wird BaSi_2O_5 auf mehr als

Tabelle 5.1: NIR-spektroskopische Untersuchung der Proben

Probe	Dicke cm	n	Bande bei 4500 cm^{-1}			Bande bei 5200 cm^{-1}		
			$\bar{\nu}$ (cm^{-1}) ^a	Π_{OH} ^b	Ext _{OH} ^c	$\bar{\nu}$ (cm^{-1}) ^a	Π_{H_2O} ^b	Ext _{H₂O} ^c
Qz-1 (1)	0,0465	4	4517 (s)	29,5±0,6	0,1590±0,0009	5266	1,9±0,1	0,0299±0,0006
Qz-1 (2)	0,0453	4	4521 (s)	26,5±1,1	0,1428±0,0045	5268	1,2±0,2	0,0190±0,0009
Qz-4	0,0273	6	4512 (s)	31,5±0,5	0,1433±0,0016	5264	8,6±0,2	0,0908±0,0019
AlSi20-4-I	0,0283	4	4516 (s)	21,0±0,6	0,1022±0,0025	5249	7,3±0,2	0,0544±0,0014
AlSi20-4-II ^d	0,0468	4	4516 (s)	36,3±1,2	0,1641±0,0011	5243	14,6±0,2	0,1011±0,0007
AlSi10-4 (1)	0,0452	3	4516 (2s)	39,0±0,2	0,1597±0,0007	5223	13,1±0,1	0,0803±0,0008
AlSi10-4 (2)	0,0458	5	4512 (2s)	39,8±0,2	0,1672±0,0002	5232	18,7±0,1	0,1199±0,0014
Pe-1-II (1)	0,0462	4	4526	14,8±1,0	0,0653±0,0016	5255	2,7±0,2	0,0129±0,0008
Pe-1-II (2)	0,0466	4	4532	14,7±1,1	0,0640±0,0011	5244	2,9±0,3	0,2236±0,0024
Pe-2	0,0469	4	4529	17,8±0,6	0,0850±0,0007	5246	7,0±0,1	0,0529±0,0001
Pe-3	0,0466	5	4528	20,1±0,3	0,1009±0,0001	5245	13,7±0,1	0,0992±0,0004
Pe-4-I	0,0463	4	4512	21,5±0,5	0,1079±0,0005	5221	19,3±0,2	0,1059±0,0003
Pe-4-II (1)	0,0462	5	4520	25,1±0,7	0,1227±0,0025	5240	32,0±0,3	0,2247±0,0014
Pe-4-II (2)	0,0465	5	4522	24,9±0,6	0,1214±0,0036	5242	27,9±0,9	0,1966±0,0072
Pe-6	0,0467	4	4525	23,9±0,3	0,1207±0,0006	5243	32,6±0,1	0,2302±0,0013
Fsp-4	0,0226	7	4518	13,8±0,1	0,0700±0,0004	5234	16,7±0,1	0,1060±0,0006
Spo-1	0,0468	5	4509	14,2±0,4	0,0679±0,0009	5218	3,4±0,1	0,0198±0,0005
Spo-4	0,0267	8	4527	13,9±0,5	0,0689±0,0013	5241	18,1±0,4	0,1284±0,0024

^adie Frequenzen sind auf 2 cm^{-1} genau bestimmt worden

^b Π : Integrierte Intensität (Peakfläche)

^cExt: Maximale Intensität (Peakhöhe)

^d2. Mal aufgeschmolzen

s: Schulter, 2s: zwei Schultern

525 K erhitzt, so erleidet es irreversible Veränderungen. Die Probe wird an einigen Stellen rissig. Das Spektrum eines solchen rissigen Bereichs ist in Abb. 5.2 ganz unten zu sehen. Es ist zu erkennen, daß der OH-Peak beim Erhitzen stark abgenommen hat, während der Wasserpeak deutlich größer geworden ist. In den rissigen Probenbereichen hat also eine

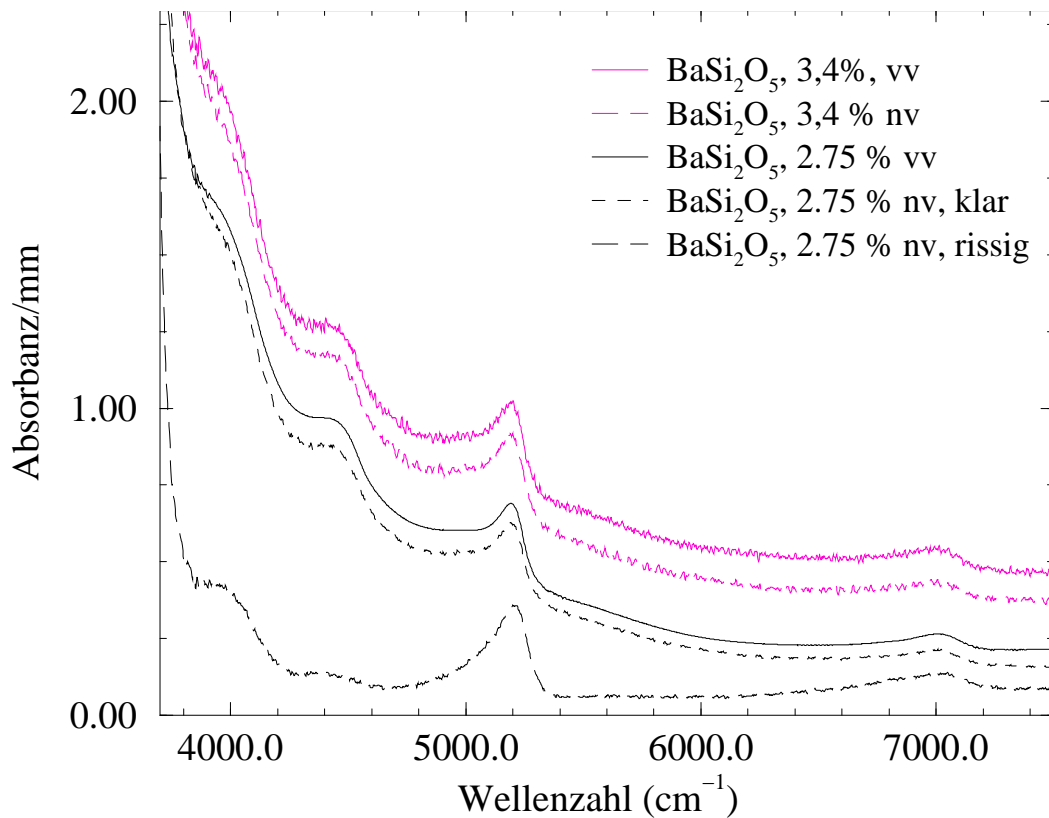


Abbildung 5.2: NIR-Spektren der BaSi_2O_5 -Gläser vor (vv) und nach dem Erhitzen (nv) bei den Impedanzmessungen (siehe Kap. 7.4.2). Die Spektren sind aus Gründen der Übersichtlichkeit auf der Ordinate gegeneinander verschoben.

irreversible Rekombination der OH-Gruppen zu molekularem Wasser stattgefunden. Das Zersplittern der Probe wird durch den hohen inneren Druck verursacht. Die Löslichkeit von Wasser in Silikatgläsern steigt mit dem Druck, und der Wassergehalt der Proben liegt weit über dem der Löslichkeit bei Umgebungsdruck. Daß eine Rekombination zu molekularem Wasser vorgeschaltet ist, ist unerwartet. Bei diversen Silikatgläsern steigt das OH/ H_2O -Verhältnis oberhalb von T_g mit steigender Temperatur [129, 130].

Die Wasserspeziation kann aus den NIR-Spektren auch quantitativ ermittelt werden. Unter der Annahme, daß die Wasserspezies vollständig durch die beiden Bandensysteme bei 4500 und 5200 cm^{-1} repräsentiert sind und daß die Extinktionskoeffizienten unabhängig vom Wassergehalt sind, können die Konzentrationen an OH-Gruppen (C_{OH} , angegeben als Gew.% Wasser, das in Form von OH-Gruppen vorliegt) und an H_2O -Molekülen ($C_{\text{H}_2\text{O}}$, angegeben als Gew.% Wasser, das in Form von H_2O -Molekülen vorliegt) über das Lambert-Beer Gesetz (Gleichung 5.5) ermittelt werden [131]. Für Wasserkonzentrationen im Bereich von 4 Gew.% wurde durch Vergleich von NMR- und IR-Spektroskopie für das System Albit-Quarz gezeigt, daß die Absorptionskoeffizienten tatsächlich nicht von der Konzentration abhängen [132]. Für deutlich kleinere Wasserkonzentrationen (un-

Tabelle 5.2: Lineare und integrale molare Extinktionskoeffizienten für die Kombinationsbanden bei 4500 und 5200 cm^{-1}

Zusammensetzung	n	Wassergehalt Gew.%	ϵ_{OH}^{II} l/(mol cm)	$\epsilon_{H_2O}^{II}$ l/(mol cm)	ϵ_{OH}^A l/(mol cm^2)	$\epsilon_{H_2O}^A$ l/(mol cm^2)
SiO ₂	7	0,9 – 3,9	–	–	579±10	207±5
LiAlSi ₄ O ₁₀	7	1,2 – 4,2	1,08±0,02	1,68±0,05	249±8	211±8

ter 1 Gew.%) kann es allerdings Abweichungen von diesem Verhalten geben.

Unter der Annahme, daß die Gesamtkonzentration an Wasser die Summe von C_{H_2O} und C_{OH} ist und da

$$C_{H_2O} = \frac{1802 \cdot A_{H_2O}}{d \cdot \rho} \frac{1}{\epsilon_{H_2O}} \quad \text{sowie} \quad C_{OH} = \frac{1802 \cdot A_{OH}}{d \cdot \rho} \frac{1}{\epsilon_{OH}} \quad (5.6)$$

gilt, erhält man

$$\left[\frac{1802 \cdot A_{H_2O}}{d \cdot \rho \cdot C_{water}} \right] = \epsilon_{H_2O} - \frac{\epsilon_{H_2O}}{\epsilon_{OH}} \cdot \left[\frac{1802 \cdot A_{OH}}{d \cdot \rho \cdot C_{water}} \right]. \quad (5.7)$$

Dabei ist A die Peakhöhe, d die Probendicke (in cm), ρ die Dichte (in g/l), ϵ ist der lineare molare Absorptionskoeffizient (in $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) und C_{water} ist der mit der KFT bestimmte Gesamtwassergehalt. Mit Hilfe dieser Beziehung können die beiden linearen Absorptionskoeffizienten ϵ_{OH}^A und $\epsilon_{H_2O}^A$ über eine lineare Regression ermittelt werden. Die Kalibrierung kann statt mit den Peakhöhen auch mit den Peakflächen II vorgenommen werden. Damit kann man die integralen Absorptionskoeffizienten ϵ_{OH}^{II} und $\epsilon_{H_2O}^{II}$ erhalten. Dies wurde für Petalit- und Quarzglas durchgeführt [132, 133]. Bei Quarzglas führt die Auswertung der Peakhöhen zu Fehlern, weil sich die Linienform der Banden mit dem Wassergehalt ändert.

Die für Quarz- und Petalitglas ermittelten Werte sind in Tabelle 5.2 zusammengefasst.

5.3.2 MIR-Spektren

Abbildung 5.3 zeigt die MIR-Spektren der Li-Alumosilikate. Die Gerüstschwingungen dieser Gläser finden sich im Bereich $< 1500 \text{ cm}^{-1}$. Die Banden zwischen 850 und 1250 cm^{-1} sind Si—O-Streckschwingungen zuzuordnen. Die Al—O-Streckschwingungen liegen bei niedrigeren Wellenzahlen [3]. Reines Quarzglas zeigt bei knapp 1100 cm^{-1} eine scharfe Bande. Bei den Li-Alumosilikaten ist diese Bande zu kleineren Wellenzahlen verschoben und liegt bei ca. 1050 cm^{-1} . Sie ist bei den wasserhaltigen Gläsern schmaler als bei den trockenen. Jene Gläser sind demnach geordneter als die trockenen. Das Bandensystem zwischen 600 und 800 cm^{-1} ist beim Quarzglas ausge-

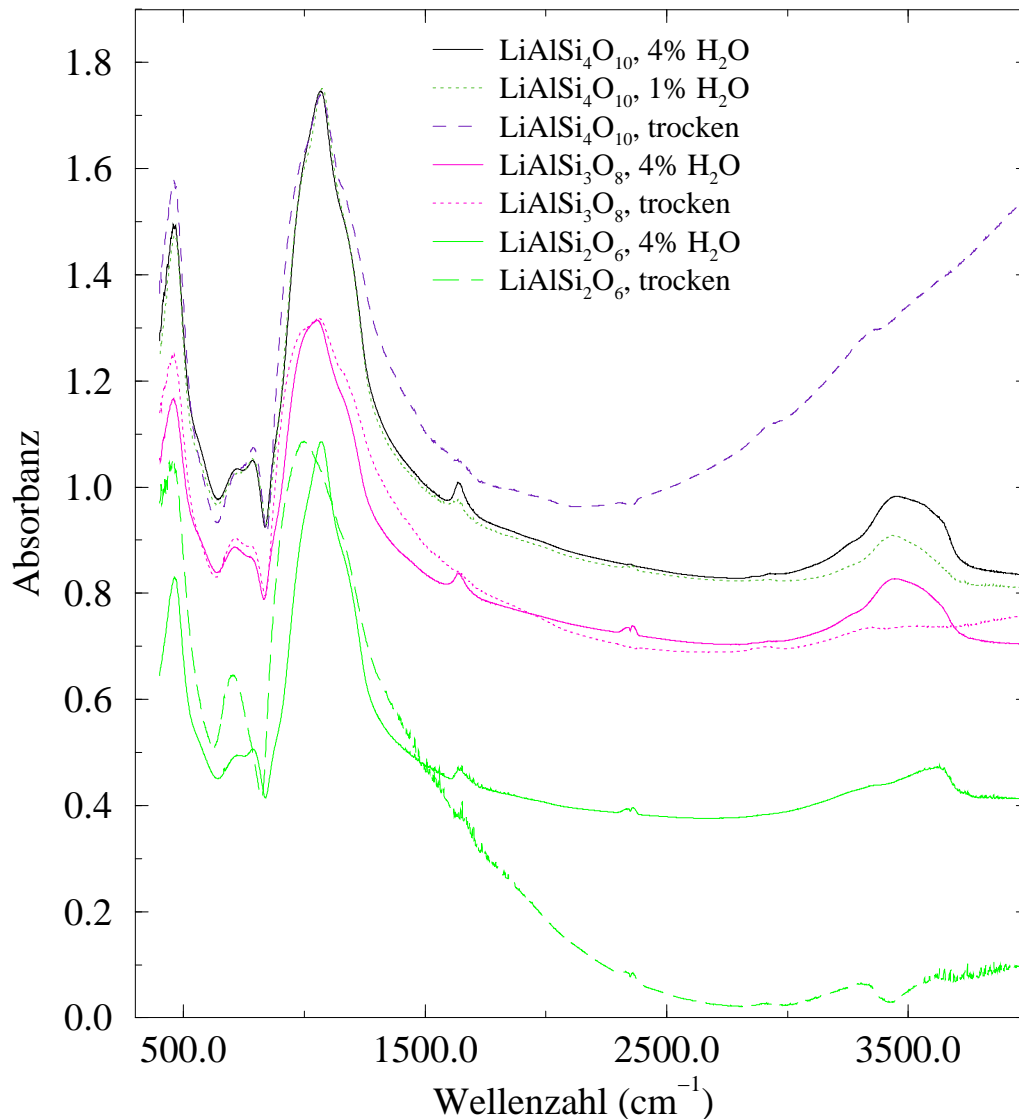


Abbildung 5.3: MIR-Spektren der Li-Alumosilikatgläser. Die Spektren wurden an KBr-Preßlingen mit dem Massenverhältnis 1:100 aufgenommen. Der besseren Übersichtlichkeit halber wurden die Spektren nach Trockenzusammensetzung zusammengefaßt. Die Spektrenguppen wurden auf der Ordinate gegeneinander verschoben.

prägender als bei den Li-Alumosilikatgläsern, bei denen alle Linien in diesem Bereich mehr oder weniger stark abgeschwächt sind. Im Fall der Spodumengläser unterscheiden sich die Bandensysteme des trockenen und des wasserhaltigen Glases deutlich, während bei den beiden anderen Trockenzusammensetzungen die Bandensysteme annähernd gleich sind. Diese Banden wurden ursprünglich als eine Schwingung interpretiert, bei der die Sauerstoffatome senkrecht zur Si—Si-Verbindungsline schwingen. Später wurden sie Si-Schwingungen relativ zu den Brückensauerstoffatomen zugeordnet [3].

Die Bande bei 3500 cm^{-1} ist auf fundamentale OH-Streckschwingungen sowohl von

OH-Gruppen als auch von Wassermolekülen zurückzuführen. Die kleine, scharfe Bande bei 1620 cm^{-1} wird durch Biegeschwingungen von molekularem Wasser hervorgerufen. Auch hier wird deutlich, daß der Anteil an molekularem Wasser mit dem Wassergehalt der Gläser deutlich zunimmt. Allerdings eignen sich diese Banden nicht gut für eine quantitative Auswertung, weil die Spektren sehr leicht durch Luftfeuchtigkeit oder Restfeuchtigkeit im KBr verfälscht werden. Zusätzlich kann es in den Presslingen zu Aggregaten von Glaskörnchen und dadurch zu Inhomogenitäten im Pressling kommen. Die Genauigkeit der Auswertung ist deshalb bei den MIR-Spektren wesentlich geringer als bei den NIR-Spektren.

Die MIR-Spektren der alkalifreien Gläser werden in Abbildung 5.4 gezeigt. Im Vergleich zum trockenen Quarzglas sind die Banden der wasserhaltigen Gläser weniger strukturiert. Die Bande bei 695 cm^{-1} wird bei den wasserhaltigen Gläsern nicht beobachtet. Diejenige bei 790 cm^{-1} ist in den wasserhaltigen Gläsern abgeschwächt, aber deutlich sichtbar. Die Bande bei ca. 1090 cm^{-1} ist bei den Alumosilikatgläsern verbreitert, auf der hochfrequenten Seite tritt eine Schulter auf. Dies deutet auf eine Verbreiterung der Verteilungen der Bindungsverhältnisse hin. Die Spektren der wasserhaltigen Gläser sind alle sehr ähnlich und weichen alle in der gleichen Weise von dem des trockenen Quarzglases ab. Diese Ähnlichkeit und daß die Spektren relativ unstrukturiert sind, sprechen dafür, daß die Alumosilikatgläser keine kristallinen Bestandteile haben, sondern vollständig amorph sind. Kristalline Bestandteile wie z.B. Pyrophyllit sollten sich durch zusätzliche scharfe Banden im IR-Spektrum im OH-Streckschwingungsbereich bemerkbar machen [134].

Abbildung 5.5 zeigt die MIR-Spektren der Bariumdisilikatgläser im Vergleich zu den Spektren von wasserhaltigem Petalitglas (Pe-4-II) und zum $\text{Al}_{0,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_{1,95}$ -Glas mit nominell 4 Gew.% Wasser. Im Spektrum des trockenen Glases ist bei 2800 cm^{-1} eine sehr schwache Bande zu sehen. Diese ist stark gebundenen OH-Oszillatoren sowohl in Hydroxylgruppen als auch in molekularem Wasser zuzuordnen. In den Spektren der wasserhaltigen Gläser ist das Bandenmaximum nach 2900 cm^{-1} verschoben und wesentlich intensiver. Bei 3500 cm^{-1} zeigt das Spektrum des trockenen BaSi_2O_5 -Glases eine Schulter, die von schwach protonengebundenen OH-Oszillatoren verursacht wird [128, 135]. In den wasserhaltigen Gläsern ist diese Bande stärker ausgeprägt, so daß statt der Schulter ein Maximum bei 3490 cm^{-1} zu sehen ist. Die in den Spektren der wasserhaltigen Gläser bei 2300 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} auftretenden Banden sind einer Grundschwingung stark protonengebundener OH-Gruppen zuzuordnen [128, 136]. Die Banden bei 2800 cm^{-1} , 3490 cm^{-1} , 2300 cm^{-1} und 1700 cm^{-1} treten nur in den BaSi_2O_5 -Gläsern auf, nicht aber in den zum Vergleich gezeigten Spektren von $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ -Glas mit nominell 4 Gew.% Wasser und von $\text{Al}_{0,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_{1,95}$ -Glas. Sie werden deshalb Wechselwirkungen von endständigen Sauerstoffatomen mit Protonen zugeordnet.

Die Bande bei 1640 cm^{-1} wird durch die fundamentale Biegeschwingung von molekularem Wasser hervorgerufen. Ihre Anwesenheit zeigt, daß in den wasserhaltigen Gläsern

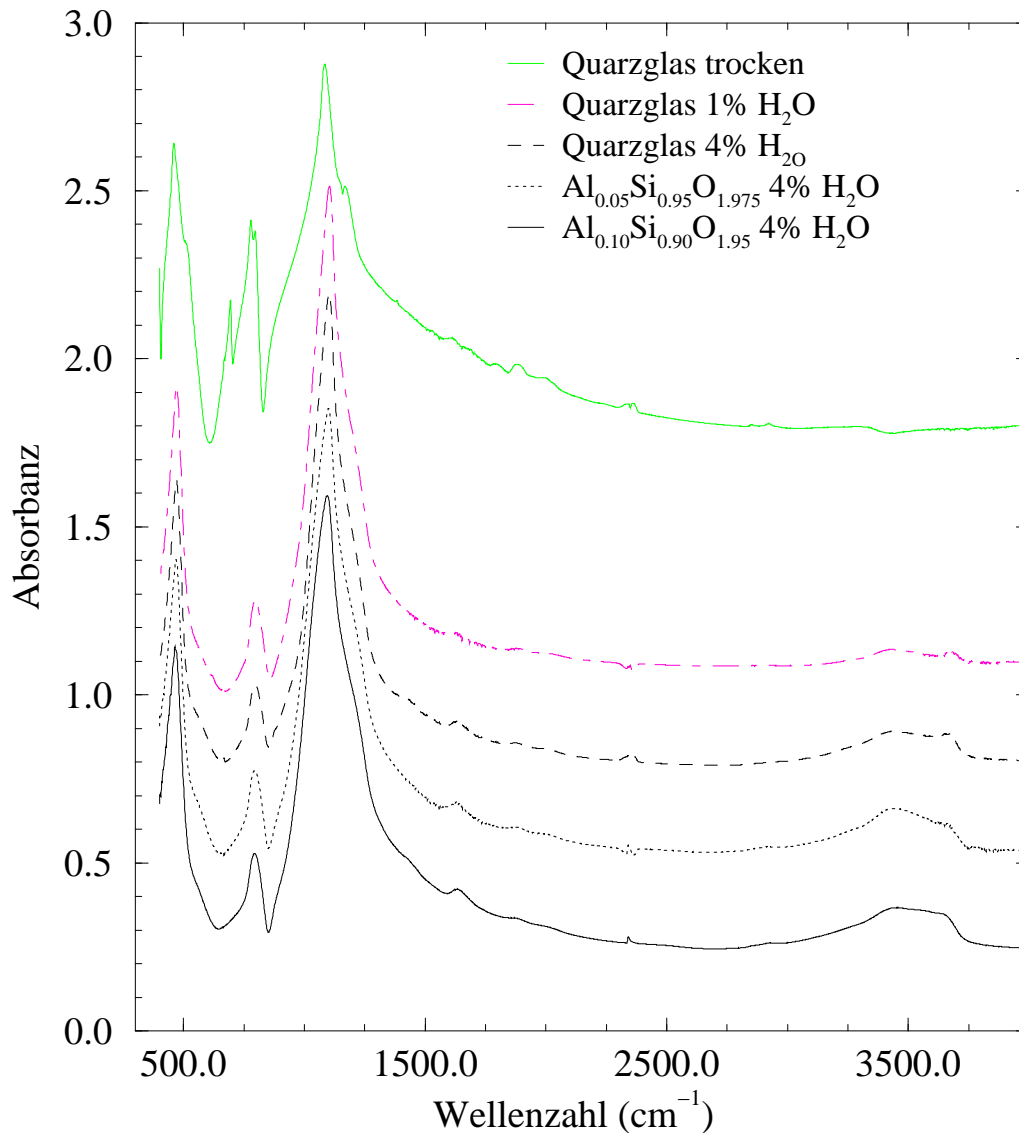


Abbildung 5.4: MIR-Spektren der alkalifreien Gläser. Die Spektren sind der besseren Übersichtlichkeit wegen auf der Ordinate gegeneinander verschoben. Sie wurden an KBr-Preßlingen (Massenverhältnis 1:100) aufgenommen.

neben Hydroxylgruppen auch molekulares Wasser vorliegt. Die Banden bei 2800—2900 cm⁻¹ und bei 3490 cm⁻¹ können quantitativ ausgewertet werden, um den Wassergehalt des nominell trockenen Glases zu bestimmen [128]. Dazu wurde im Bereich von 4200 — 5000 cm⁻¹ eine Tangente an das Spektrum angepaßt und zu den OH-Streckschwingungen hin extrapoliert. Die so bestimmte Grundlinie ist nur wenig durch die Hochfrequenzflanke der OH-Streckschwingungen und der NIR-Kombinationsbanden beeinflusst. Das Verhältnis der grundlinienkorrigierten Absorbanzen der Bande bei 2800 — 2900 cm⁻¹ zu der der Bande bei 3490 cm⁻¹ fällt von 2,23 beim nominell trockenen Glas auf 1,23 für die wasserhaltigen BaSi₂O₅-Gläser. Der Anteil von Spezies mit schwa-

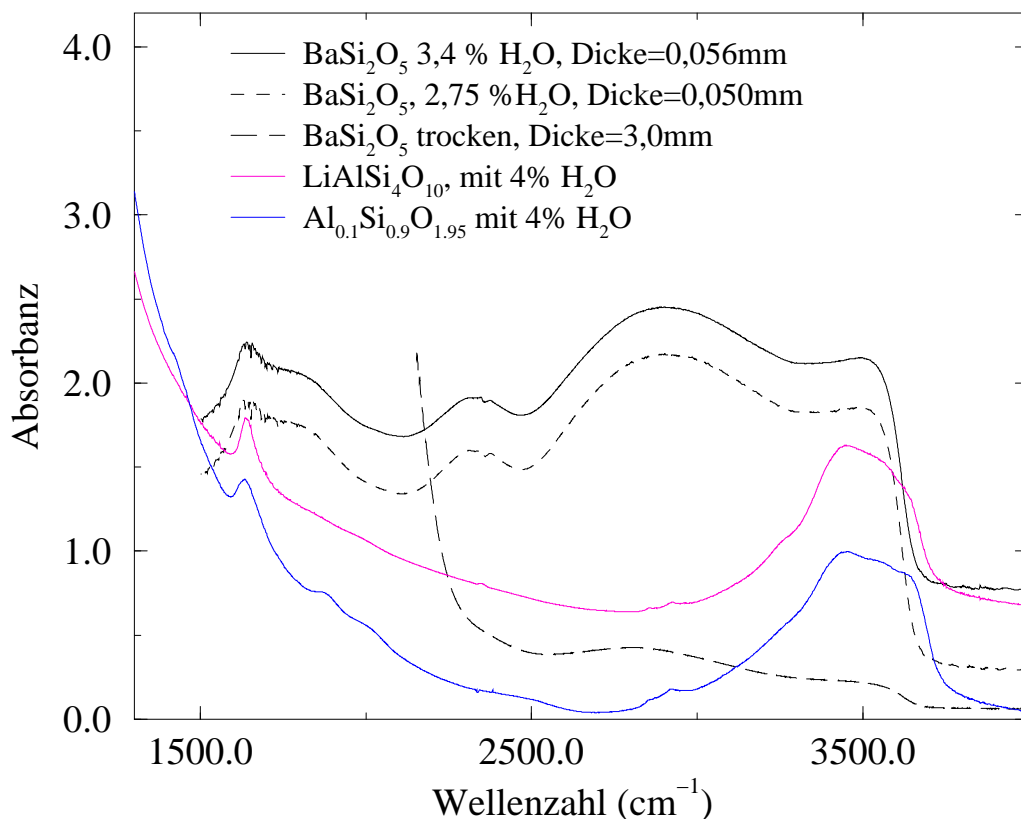


Abbildung 5.5: Die MIR-Spektren von Glasplatten der Bariumdisilikatgläser, zum Vergleich die Spektren von KBr-Presslingen von wasserhaltigem $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ - und $\text{Al}_{0,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_{1,95}$ -Glas (Pe-4-II und AlSi10-4). Da die Gerüstschwingungen bei dem Dickenschliff des trockenen BaSi_2O_5 -Glasses zu intensiv sind, kann das Spektrum nur oberhalb von 2200 cm^{-1} gemessen werden. Die Spektren sind auf der Ordinate gegeneinander verschoben.

cher Wasserstoffbindung ist also in den wasserhaltigen Gläsern höher. Die Bande bei $2800 - 2900\text{ cm}^{-1}$ wird dem gesamten Wasser zugeordnet. Damit kann aus ihr der praktische molare Absorptionskoeffizient ϵ_{2800} der mit Hilfe des Lambert-Beerschen Gesetzes bestimmt werden:

$$C_{\text{wasser}} = 1802 * A / (d\rho\epsilon) \quad (5.8)$$

C_{wasser} ist der Wassergehalt des Glases in Gew.% , A die Absorbanz gemessen als Peakhöhe, d stellt die Dicke der Probe dar, ρ ihre Dichte in g/l und ϵ ist der molare Absorptionskoeffizient in l/(mol cm). Für Ba2S-4 wurde ϵ_{2800} zu $571\text{ l}/(\text{mol cm})$ bestimmt, für Ba2S-5 zu $551\text{ l}/(\text{mol cm})$. Unter Verwendung des Mittelwertes von $561\text{ l}/(\text{mol cm})$ erhält man für das nominell trockene BaSi_2O_5 -Glas einen Wassergehalt von $0,011\text{ Gew.}\%$. Da die Form der OH-Streckschwingung im trockenen und den wasserhaltigen Gläsern unterschiedlich ist, enthält diese Abschätzung einen unbekanntem systematischen Fehler.

Kapitel 6

NMR-Spektroskopie

Die kernmagnetische Resonanzspektroskopie (nuclear magnetic resonance, NMR) begann ihren Siegeszug in der Mitte des 20. Jahrhunderts. 1952 erhielten Bloch und Purcell den Nobelpreis in Physik für ihre Entwicklungen auf dem Gebiet der NMR. Mittlerweile ist NMR in der Chemie, der Physik, der Biologie, den Materialwissenschaften und den Geowissenschaften eine wichtige Methode sowohl zur Charakterisierung von Substanzen als auch zum Studium von Reaktionsmechanismen und dynamischen Vorgängen. NMR-Tomographie wird in der Medizin als wichtige diagnostische Methode eingesetzt. In der vorliegenden Arbeit wurden sowohl strukturelle Untersuchungen als auch Untersuchungen von Diffusionsvorgängen mittels NMR vorgenommen. In den nächsten Abschnitten werden kurz die theoretischen Grundlagen der NMR-Spektroskopie vorgestellt. Die Ausführungen beruhen auf den Lehrbüchern von Abragam [76], Ernst, Bodenhausen und Wokaun [137], Slichter [138], Michel [139] sowie Fukushima und Roeder [140]. In [141] findet sich eine gut verständliche Darstellung der Grundlagen der NMR und der Untersuchung von Diffusionsvorgängen mit Hilfe der NMR.

6.1 Grundlagen der NMR

Grundlage der NMR ist die magnetische Wechselwirkung. Ein geladenes Teilchen, das rotiert, besitzt ein magnetisches Dipolmoment. Viele Atomkernsorten besitzen einen Eigendrehimpuls, der Spin genannt wird. Sie verhalten sich damit wie rotierende Ladungen und sind als sehr kleine Magnete zu betrachten. Das magnetische Moment $\vec{\mu}$ eines Kerns hängt von seinem Spin \vec{I} und dem sogenannten gyromagnetischen Verhältnis γ ab:

$$\vec{\mu} = \gamma \vec{I} \quad (6.1)$$

γ ist eine kernspezifische Konstante. Der Betrag des Kernspins berechnet sich nach $|\vec{I}| = \hbar \sqrt{I(I+1)}$. Dabei ist I die Spinquantenzahl des Kerns.

Wird ein Kern mit einer Kernspinquantenzahl $I \neq 0$ in den Einflußbereich eines magnetischen Feldes B_0 gebracht, wirkt ein Drehmoment auf den Kern und es besteht die Bestrebung, das magnetische Moment des Kernspins parallel zum Feld auszurichten. Die dadurch ausgelöste Bewegung des Kernspins stellt eine zeitliche Änderung des Drehimpulses im Feld dar. Die Folge ist eine Präzessionsbewegung des Kernspins um die Achse des Magnetfeldes \vec{B}_0 :

$$\vec{C} = \frac{d}{dt}(\vec{I}) = \vec{\mu} \times \vec{B}_0 = -\vec{\omega}_L \times \vec{I} \quad (6.2)$$

\vec{C} bezeichnet das wirksame Drehmoment. Die sogenannte Larmorfrequenz ω_L ist der Betrag der Winkelgeschwindigkeit der Bewegung. Durch Erweiterung von Gleichung 6.2 mit dem gyromagnetischen Verhältnis erhält man die Bewegungsgleichung des magnetischen Kernmoments:

$$\frac{d\vec{\mu}}{dt} = \gamma [\vec{\mu} \times \vec{B}_0] \quad (6.3)$$

Um die Betrachtungen zu vereinfachen, wird häufig ein Koordinatensystem gewählt, das um die Achse des Magnetfeldes \vec{B}_0 rotiert. Durch die Relativbewegung der Koordinatensysteme entsteht ein fiktives Feld, was mit einem sogenannten Coriolisterm in der Bewegungsgleichung berücksichtigt werden muß:

$$\left(\frac{d\vec{\mu}}{dt} \right)_{rot} = \gamma \left[\vec{\mu} \times \left(\vec{B}_0 + \frac{\vec{\omega}}{\gamma} \right) \right] \quad (6.4)$$

Rotiert das Bezugssystem mit einer Winkelgeschwindigkeit, deren Betrag genau der Larmorfrequenz ω_L entspricht, gilt:

$$\vec{B}_0 + \frac{\vec{\omega}_L}{\gamma} = 0, \quad (6.5)$$

da $\vec{\omega}_L = -\gamma \vec{B}_0$ ist. Bezüglich eines derart rotierenden System ist damit das Kernmoment $\vec{\mu}$ konstant.

Die Energie, die ein Kern aufgrund seines Kernspins im Magnetfeld hat, hängt vom Betrag des magnetischen Moments μ , der Magnetfeldstärke B_0 und dem Winkel Θ ab, den das Spinmoment und die Achse des Magnetfeldes aufspannen:

$$E = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_0 = -\mu B_0 \cos \Theta \quad (6.6)$$

Nach dieser Gleichung ist jeder denkbare Winkel zwischen $\vec{\mu}$ und \vec{B}_0 möglich. Der atomare Drehimpuls ist aber nach den Regeln der Quantenmechanik gequantelt, und der Kernspinvektor kann nur bestimmte Winkel zur Magnetfeldachse einnehmen. Zur Beschreibung der möglichen Zustände wird die Projektion des Kernspins auf die z-Achse des Magnetfeldes betrachtet. Es gilt:

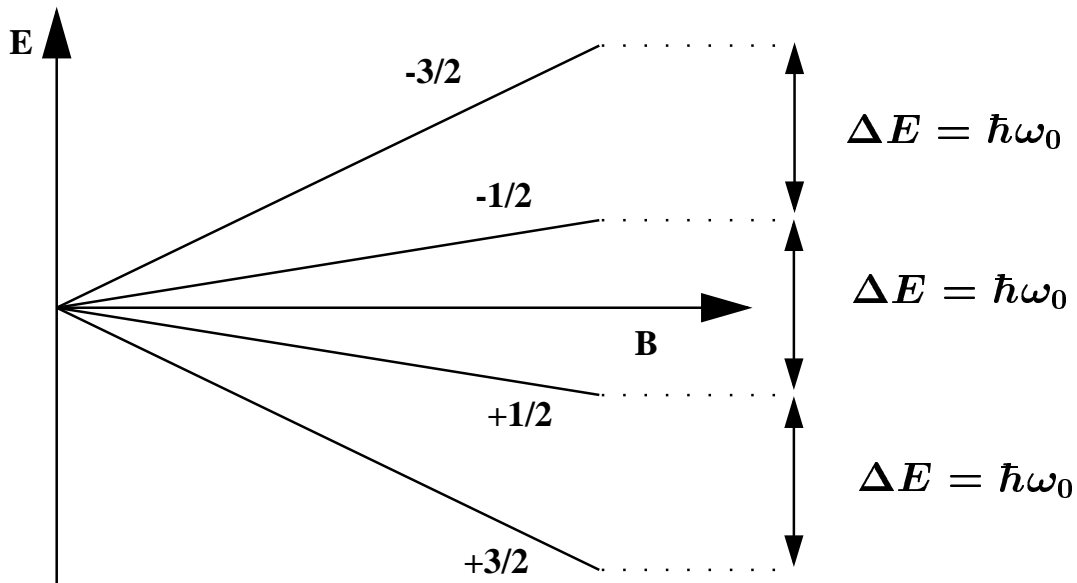


Abbildung 6.1: Kern-Zeeman-Effekt: Aufspaltung der Spinzustände eines Kerns mit $I = 3/2$ in Abhängigkeit der Magnetfeldstärke.

$$I_z = \hbar m_I \quad (6.7)$$

Die Magnetquantenzahl m_I kann Werte zwischen $+I$ und $-I$ annehmen:

$$m_I = +I, +I - 1, \dots, -I + 1, -I \quad (6.8)$$

Insgesamt gibt es also $2I + 1$ mögliche Zustände, deren Energie E_m mit $\mu_z = \gamma \hbar m_I$ zu

$$E_m = -\gamma \hbar B_0 m_I \quad (6.9)$$

bestimmt wird. Die Kernspinzustände sind äquidistant:

$$\Delta E = |E_{m+1} - E_m| = |\gamma| \hbar B_0 \quad (6.10)$$

Die Energiedifferenz hängt linear von der Feldstärke ab. In Abbildung 6.1 wird die Situation für einen Kern mit $I = 3/2$ dargestellt. In Abwesenheit eines äußeren Magnetfeldes (i.e. $B_0 = 0$) sind die Spinzustände entartet, das heißt, sie haben alle die gleiche Energie. Wird ein Magnetfeld angelegt, so spalten die Spinniveaus auf. Diese Aufspaltung der Spinniveaus im magnetischen Feld ist als Kern-Zeeman-Effekt bekannt.

Durch elektromagnetische Strahlung geeigneter Energie können Spins in das nächsthöhere Niveau angeregt werden. Die notwendige Frequenz ν_0 der Strahlung hängt von der Magnetfeldstärke und dem gyromagnetischen Verhältnis des betrachteten Kerns ab:

$$\omega_L = 2\pi\nu_0 = |\gamma| B_0 \quad (6.11)$$

Danach haben verschiedene Kerne in demselben Feld verschiedene Resonanzfrequenzen, was die getrennte Beobachtung verschiedener Kerne ermöglicht. Je stärker das äußere Magnetfeld ist, desto besser lassen sich verschiedene Kernsorten trennen.

Die Besetzungsdifferenz der Niveaus kann mit Hilfe der Boltzmann-Verteilung bestimmt werden:

$$\frac{N_{m-1}}{N_m} = \exp \left[\frac{-(E_{m-1} - E_m)}{k_B T} \right] = \exp \left[\frac{-\gamma \hbar B_0}{k_B T} \right] \quad (6.12)$$

Es entsteht eine makroskopisch meßbare Nettomagnetisierung \vec{M} , die die Vektorsumme aller magnetischen Dipolmomente im Einheitsvolumen ist:

$$\vec{M} = \sum_i \vec{\mu}_i \quad (6.13)$$

Die Bewegungsgleichungen für $\vec{\mu}$ gelten analog für \vec{M} .

Der Betrag der Gleichgewichtsmagnetisierung ist umso größer, je stärker das äußere Magnetfeld ist. Für Protonen mit einem gyromagnetischen Verhältnis von $\gamma_P = 0,2675 \cdot 10^9 \text{ s}^{-1} \text{ T}^{-1}$ beträgt bei einem Feld von 4,7 T und der Temperatur 293 K das Verhältnis der Besetzungen $N_{1/2}/N_{-1/2} = 1,0000328$. Das heißt, die relativen Besetzungszahlenunterschiede betragen nur etwa $\Delta N_{\text{relativ}} \approx 33 \text{ ppm}$.

Beim NMR-Experiment wird das thermodynamische Gleichgewicht durch Einstrahlen eines hochfrequenten Wechselfeldes gestört. Das linear polarisierte Wechselfeld \vec{B}_{HF} wird senkrecht zum äußeren Feld eingestrahlt. Es läßt sich als Summe zweier gegensinnig zirkular polarisierter Magnetfelder der Stärke B_1 auffassen:

$$\begin{aligned} \vec{B}_{HF} &= 2B_1 \cos(\omega_L t) \vec{e}_x \\ &= B_1 [\cos(\omega_L t) \vec{e}_x - \sin(\omega_L t) \vec{e}_y] + B_1 [\cos(\omega_L t) \vec{e}_x + \sin(\omega_L t) \vec{e}_y] \end{aligned} \quad (6.14)$$

Die Einheitsvektoren sind mit \vec{e}_x, \vec{e}_y bezeichnet. Ein Beitrag präzediert mit der Larmorfrequenz ω_L um die z-Achse des äußeren Magnetfeldes, das heißt, er ruht im rotierenden System. Der andere Beitrag zum Hochfrequenzfeld präzediert mit entgegengesetztem Drehsinn. Relativ zum rotierenden Koordinatensystem bewegt sich dieser Teil des HF-Feldes also mit einer Frequenz des Betrages $2\omega_L$ und liegt außerhalb der Resonanz.

Während der Dauer des Hochfrequenzpulses präzediert die Magnetisierung \vec{M} mit der Frequenz ω_1 um die Hauptachse des im rotierenden Koordinatensystem ruhenden Anteils des eingestrahlteten Feldes und kippt dabei aus der z-Achse des äußeren Feldes \vec{B}_0 . Der Auslenkungswinkel Θ läßt sich durch die Einstrahldauer t_p festlegen:

$$\Theta = \omega_1 t_p = |\gamma| B_1 t_p \quad (6.15)$$

Mikroskopisch gesehen bedeutet diese Präzession des Magnetisierungsvektors, daß Spins aus energetisch tiefer gelegenen in energetisch höher gelegene Spinniveaus übergehen.

Das Auslenken der Magnetisierung aus der z-Achse stellt also eine Störung des thermodynamischen Gleichgewichtes dar. Ein Pulswinkel von 90° entspricht einer Gleichverteilung der Kernspins auf die verschiedenen Spinniveaus, ein 180° -Puls entspricht einer Besetzungsinversion.

Im Gleichgewicht zeigt die Magnetisierung genau in Richtung der z-Achse des äußeren Magnetfeldes \vec{B}_0 , weil die Phasenbeziehung der präzedierenden Spinmomente dafür sorgt, daß die Einzelbeiträge der Magnetisierung in x- und y-Richtung sich ausmitteln. Die Abweichung der Magnetisierung von der z-Achse des Hauptfeldes bei der Einstrahlung eines \vec{B}_1 -Feldes senkrecht zum Hauptfeld entspricht dem Aufbau von Magnetisierung in der x-y-Ebene. Die aus der z-Achse ausgelenkte Magnetisierung präzediert deshalb im Laborkoordinatensystem um diese Achse. Dadurch wird in der Spule, die zur Einstrahlung des Hochfrequenzwechselfeldes verwendet wurde, eine Spannung induziert. Diese spiegelt direkt die charakteristische Antwort des Systems auf die Störung als Funktion der Zeit wider. Das System kehrt nach der Störung durch das \vec{B}_1 -Feld über verschiedene Relaxationsmechanismen wieder in die Gleichgewichtslage zurück. Das heißt, daß die Magnetisierung in der x-y-Ebene abnimmt, bis sie bei Gleichgewichtseinstellung ganz verschwunden ist. Die in der Meßspule induzierte Spannung nimmt damit ebenfalls als Funktion der Zeit ab. Dieser sogenannte "Free Induction Decay" (FID) wird durch Fouriertransformation in eine Funktion der Frequenz überführt, eben das Spektrum.

Die vielfältigen Möglichkeiten, die die NMR-Spektroskopie bietet, beruhen indes nicht nur auf der Wechselwirkung der Kernspinmomente mit dem äußeren Magnetfeld. Vielmehr wechselwirken die Kernspinmomente auch untereinander und mit anderen, im Material vorhandenen magnetischen Momenten, wie sie z.B. die Elektronenhüllen der Kerne besitzen können. Dadurch kann die NMR-Spektroskopie nicht nur Informationen über die Art der im untersuchten Material enthaltenen Kernsorten, sondern auch über ihre chemische Umgebung und mögliche Bewegungsprozesse geben. In den folgenden Abschnitten wird kurz erläutert, wie mit der NMR-Spektroskopie die Struktur von und die Diffusionsprozesse in Materialien untersucht werden können.

6.1.1 Strukturaufklärung mit NMR

Zur Beschreibung der Dynamik isolierter Spins reicht die Beschreibung im Rahmen der klassischen Vektordynamik aus. Werden aber Systeme aus gekoppelten Spins betrachtet, wie sie Molekülen vorliegen, ist eine quantenmechanische Darstellung erforderlich [137]. Der Hamiltonoperator \hat{H}_{Gesamt} , der das Gesamtsystem beschreibt, läßt sich aufteilen in Teiloperatoren, die einzelnen Wechselwirkungen zuzuordnen sind. Zur Erklärung der hier betrachteten NMR-Experimente reicht es aus, diejenigen Hamiltonoperatoren einzubeziehen, die magnetische Wechselwirkungen charakterisieren.

Bewährt hat sich der Dichtematrixformalismus. Dabei werden die Spinzustände als Matrix mit je $I + 1$ Spalten und Zeilen dargestellt. Die Diagonalelemente sind ein Maß für die Besetzung des Zustandes mit der Magnetquantenzahl m_I . Die Nichtdiagonalelemente enthalten die Übergangsmomente. Ist ein solches $\neq 0$, so besteht zwischen den beiden die beteiligten Zustände beschreibenden Wellenfunktionen eine kohärente Überlagerung.

Das Kernspinsystem, dargestellt durch den Spinoperator \hat{I} , wird einerseits durch die von außen angelegten Felder \vec{B}_0 und \vec{B}_1 beeinflusst. Dies wird durch die Operatoren \hat{H}_0 und \hat{H}_1 ausgedrückt. Andererseits gibt es Beiträge durch Wechselwirkungen der Spins untereinander und mit der sie umgebenden Matrix. Man kann folglich schreiben:

$$\hat{H} = \hat{H}_{ext} + \hat{H}_{int} \quad \text{mit} \quad \hat{H}_{ext} = \hat{H}_0 + \hat{H}_1 \quad \text{also} \quad \hat{H}_{ext} = -\gamma \hat{I}(\vec{B}_0 + \vec{B}_1) \quad (6.16)$$

Interne Beiträge (\hat{H}_{int}) sind die chemische Verschiebung (chemical shift, im folgenden gekennzeichnet mit dem Index CS), auch Abschirmung genannt, die direkte Dipol-Dipol-Wechselwirkung (D) der magnetischen Momente, die Quadrupolwechselwirkung (Q) und die indirekte Kopplung der Kernspins, die sogenannte J-Kopplung. Letztere liefert einen kleinen Beitrag zur Gesamtwechselwirkung. Dieser wird in Festkörperspektren von den anderen Wechselwirkungen vollständig überlagert und wird deshalb nicht beobachtet. Die J-Kopplung wird deshalb hier nicht weiter betrachtet. Nur der Teil des Spinoperators \hat{H}_z , der mit dem außen angelegten Magnetfeld \vec{B}_0 wechselwirkt, ist für NMR-Experimente relevant. Er entspricht der Projektion des Spins auf die z-Achse: \hat{I}_z . Die entsprechenden Anteile der die Störungen durch Wechselwirkungen beschreibenden Operatoren werden ebenfalls mit dem Index z gekennzeichnet. Die Hamiltonoperatoren, die die einzelnen Wechselwirkungen beschreiben, werden durch Störungsrechnung abgeleitet.

6.1.1.1 Die Chemische Verschiebung

Die chemische Verschiebung beruht darauf, daß das äußere Magnetfeld \vec{B}_0 in den Elektronenhüllen der Atome Ringströme induziert, die ein nach der Lenz'schen Regel dem äußeren Feld entgegengesetztes Feld erzeugen. Damit wirkt am Ort des Kerns nicht das außen angelegte, sondern ein um das induzierte Feld vermindertes Feld. Die tatsächlich gemessene Absorptionsfrequenz ν_0 ist damit etwas geringer als die bei einem von Elektronen unbeeinflussten Kern erwartete.

Da die Elektronendichte in der Nähe der Kerne durch chemische Bindungen und die Differenzen der Elektronegativitäten der Kerne beeinflusst wird, wird auch die chemische Verschiebung und damit die Resonanzfrequenz durch die chemische Umgebung eines Kerns mitbestimmt. Die chemische Verschiebung kann mit Hilfe der sogenannten Abschirmungskonstante σ_{CS} beschrieben werden. Die Stärke der induzierten Ströme hängt von der Stärke B_0 des außen angelegten Feldes ab. Damit ist auch die chemische Verschiebung feldabhängig und der Einteilchenhamiltonoperator für die Summe aus externer Wechselwirkung und chemischer Verschiebung ergibt sich zu:

$$\hat{H} = -\gamma\hat{I}(1 - \sigma_{CS})\vec{B}_0. \quad (6.17)$$

Die Abschirmkonstante σ_{CS} ist experimentell nicht direkt zugänglich. Um die chemische Verschiebung δ als feldunabhängige Größe zu erhalten, wird die tatsächlich gemessene Absorptionsfrequenz ν_{abs} auf eine Referenzfrequenz ν_{ref} bezogen:

$$\delta = \frac{\nu_{abs} - \nu_{ref}}{\nu_{ref}} \cdot 10^6 \quad (6.18)$$

Die chemische Verschiebung wird in ppm angegeben. Wie stark die Abschirmung in einem bestimmten Molekül ist, hängt von seiner Lage relativ zum Magnetfeld ab. In Flüssigkeiten werden anisotrope Anteile durch die Bewegung der Moleküle ausgemittelt. Die chemische Verschiebung ist dann eine skalare Größe.

In Festkörpern dagegen verlaufen diffusive und andere Bewegungen so langsam, daß die anisotropen Anteile der magnetischen Wechselwirkungen zum Tragen kommen. Damit wird die chemische Verschiebung eine tensorielle Größe, und der Sekularanteil des Hamiltonoperators der chemischen Verschiebung, der mit \hat{H}_z wechselwirkt, hängt von den Diagonalelementen des sekulären Wechselwirkungstensors ab:

$$\hat{H}_{CS,z} = -\gamma(1 - \sigma_{zz}(\Theta, \phi))B_0\hat{I}_z \quad (6.19)$$

mit

$$\sigma_{zz}(\Theta, \phi) = \sigma_{11} \sin^2 \Theta \cos^2 \phi + \sigma_{22} \sin^2 \Theta \cos^2 \phi + \sigma_{33} \cos^2 \Theta$$

Meist werden die isotrope chemische Verschiebung $\sigma_{iso} = \sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}$, also die chemische Verschiebung, die im isotropen Fall bei ausreichend schneller Bewegung der Teilchen erhalten würde, die anisotrope chemische Verschiebung $\Gamma_{CS} = \sigma_{22} - \sigma_{iso}$ sowie der Asymmetrieparameter $\eta^{CS} = \sigma_{11} - \sigma_{22}$ zur Beschreibung des Hamiltonoperators der chemischen Verschiebung eingesetzt:

$$\hat{H}_{CS,z} = \gamma\hat{I}B_0 \left[\sigma_{iso} + \frac{1}{2}\Gamma_{CS}(3 \cos^2 \Theta - 1 - \eta^{CS} \sin^2 \Theta \cos 2\phi) \right] \quad (6.20)$$

Der Azimutwinkel ϕ und der Polarwinkel Θ beschreiben die Lage des B_0 -Feldes relativ zum Hauptachsensystem des Tensors der chemischen Verschiebung. Das Signal im Spektrum ist die Summe aller Einzelsignale. Die Moleküle können prinzipiell jeden Winkel zur z-Achse des Feldes einnehmen. Dadurch treten sämtliche Werte der chemischen Verschiebung auf, die einem Winkel von 0-180° zwischen der Molekülachse und der Feldachse entsprechen. Die resultierende Form eines Pulverspektrums ist in Abbildung 6.2 a gezeigt. Die durchgezogene Linie entspricht dem theoretisch berechneten Spektrum. Bei gemessenen Spektren sind die Übergänge nicht so scharf ausgeprägt wie theoretisch zu erwarten. Die gestrichelte Linie skizziert ein gemessenes Pulverspektrum.

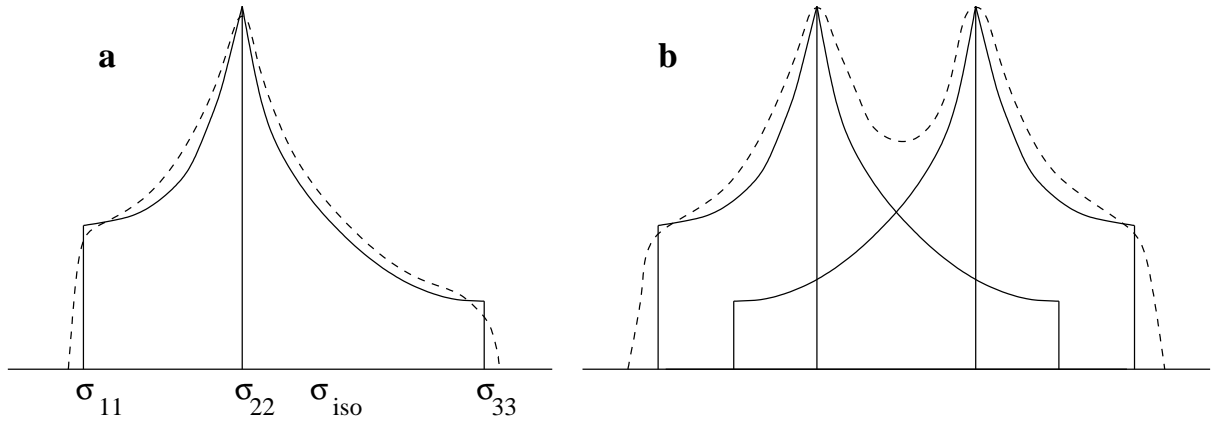


Abbildung 6.2: Die typische Linienform von Pulverspektren. Teil a zeigt das erwartete Spektrum bei Anisotropie der chemischen Verschiebung, die durchgezogene Linie entspricht der theoretisch zu erwartenden Verteilung, die gestrichelte Linie dem tatsächlich gemessenen Spektrum. Im Teil b wird ein Pake-Dublett gezeigt, was sich durch Überlagerung zweier Signale nach Teilbild a ergibt. Die Aufspaltung des Pulverspektrums in zwei Banden, die sich zum Pake-Dublett ergänzen, wird durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung verursacht.

6.1.1.2 Die Quadrupolwechselwirkung

Kerne mit einer Spinquantenzahl ≥ 1 besitzen ein Quadrupolmoment Q . Die Elektronenhülle eines Atoms erzeugt ein elektrisches Feld. Weicht die Elektronenhülle von der Kugelsymmetrie ab, so ist dieses Feld anisotrop und es besteht ein elektrischer Feldgradient (EFG). Durch Wechselwirkung des elektrischen Feldgradienten mit dem Quadrupolmoment werden die Zeeman-Niveaus gegeneinander verschoben. Dadurch sind diese nicht mehr äquidistant. Die Resonanzlinie spaltet in $2I - 1$ Satellitenübergänge auf. Für ganzzahlige I verschwindet die Zentrallinie und nur die Quadrupolsatelliten werden erhalten. Die Wechselwirkung wird durch die Quadrupolkonstante C^Q und den Asymmetrieparameter η^Q quantifiziert:

$$C^Q = \frac{e^2 q Q}{h} \quad \text{mit} \quad eq = V_{zz}; \quad \eta^Q = \frac{V_{yy} - V_{xx}}{V_{zz}} \quad (6.21)$$

V_{zz} , V_{xx} und V_{yy} stellen die Hauptdiagonalelemente des Tensors dar, der die zweite Ableitung des Potentials V bildet.

Der zu betrachtende Anteil des Hamiltonoperators lautet:

$$\hbar \hat{H}_{Q,z} = \frac{1}{4} \frac{e^2 q Q}{2I(2I-1)} \left(3\hat{I}_z^2 - \hat{I}^2 \right) f_0 = \frac{h}{12} \nu_Q \left(3\hat{I}_z^2 - I(I+1) \right) f_0 \quad (6.22)$$

mit

$$\nu_Q = \frac{3e^2 q Q}{2I(2I-1)h} \quad \text{und} \quad f_0 = 3 \cos^2 \Theta - 1 - \eta^Q \sin^2 \Theta \cos 2\phi \quad (6.23)$$

Die quadrupolare Wechselwirkung ist in vielen Fällen so stark, daß Störungsrechnung erster Ordnung nicht ausreicht, um die Effekte zu beschreiben. Beobachtet wird in vielen Fällen nicht nur das Aufspalten der Resonanzübergänge, sondern auch eine Verschiebung der Zentrallinie. Das heißt, daß beim Vorliegen einer Quadrupolwechselwirkung die chemische Verschiebung δ_{iso} , die ohne den EFG auftreten würde, nicht direkt gemessen werden kann. Die gemessene chemische Verschiebung δ_{mess} hängt von der Meßfrequenz ν_0 und damit auch vom Feld ab [142]:

$$\delta_{mess} = \delta_{iso} - \frac{10^6}{40} \cdot \frac{C^Q(3 + \eta^Q)}{\nu_0^2 I^2 (2I - 1)^2} \cdot (I(I + 1) - 3/4) \quad (6.24)$$

Zur Bestimmung von δ_{iso} kann man δ_{mess} bei verschiedenen Feldstärken messen und δ_{mess} über ν_0^2 auftragen. Die Achsenabschnitte der erhaltenen Geraden ergeben δ_{iso} . Die Quadrupolkonstante C^Q kann aus der Steigung errechnet werden.

6.1.1.3 Dipol-Dipol-Wechselwirkung

Befinden sich zwei NMR-aktive Kerne im Abstand r in einem Magnetfeld der Stärke B_0 , so bewirkt jeweils das magnetische Moment des einen am Ort des anderen ein Zusatzfeld, so daß für die effektiv wirkende Feldstärke B_{eff} unter Vernachlässigung der chemischen Verschiebung gilt:

$$B_{eff} = B_0 + \frac{\mu_z}{r^3} (3\cos^2\Theta - 1) \quad (6.25)$$

Die Wechselwirkung ist r^3 umgekehrt proportional, hängt also stark vom Abstand der Kerne voneinander ab. Deshalb tragen zur Dipol-Dipol-Wechselwirkung hauptsächlich benachbarte Kerne bei.

In einem Einkristall ist der Azimutwinkel Θ , den das Hauptachsensystem des Kernspinsystems und die Achse des Feldes \vec{B}_0 einschließen, für alle Paare benachbarter Kerne gleich und die Linie spaltet auf:

$$\nu_{1,2} = \nu_0 \pm \frac{3\gamma^2\hbar}{4 \cdot 2\pi r^3} \cdot \frac{\mu_0}{4\pi} (3\cos^2\Theta - 1) \quad (6.26)$$

Die Aufspaltung ist winkelabhängig, sie verschwindet für $\Theta = 54^\circ 44''$, weil dann der Term $(3\cos^2\Theta - 1)$ Null wird. Im Pulver liegt eine Verteilung der verschiedenen Orientierungen vor. Die Signale der Einzelkerne werden je nach ihrer Orientierung verschieden stark aufgespalten. In isolierten Zwei- oder Dreispinsystemen, wie z.B. bei molekularem Wasser in Gläsern, bleibt die charakteristische Linienform des Pulverspektrums erhalten. Die Aufspaltung durch die Dipol-Dipol-Wechselwirkung bewirkt, daß zwei Banden entstehen, deren Überlagerung ein sogenanntes Pake-Dublett ist, wie es in Abbildung 6.2 b zu sehen ist. Die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen treten sowohl zwischen Kernen gleicher Art als auch zwischen Kernen verschiedener Art im selben Molekül auf.

6.1.1.4 Magic-Angle-Spinning-NMR

Die in den vorangegangenen Abschnitten beschriebenen Wechselwirkungen werden in NMR-Spektren von Lösungen nicht beobachtet. Durch die schnelle Bewegung werden die Wechselwirkungen zeitlich ausgemittelt. In NMR-Spektren von Festkörpern verursachen diese Wechselwirkungen jedoch starke Linienverbreiterungen und Verschiebungen. Die entsprechenden Hamiltonoperatoren enthalten alle den Term:

$$(1 - 3\cos^2\Theta) \quad (6.27)$$

Wird dieser Null, so werden die Wechselwirkungen minimiert und die Linien werden schmaler. Der notwendige sogenannte magische Winkel beträgt $\Theta = 54^\circ 44''$. Die Probe muß auf einer Achse, die im magischen Winkel zur z-Achse des Feldes B_0 steht, mit so hoher Frequenz ω_{MAS} rotiert werden, daß die Wechselwirkungen ausgemittelt werden. Entscheidend ist die relative Größe der durch die schnelle Rotation um den magischen Winkel eingebrachten Energie in Bezug zur der magnetischen Wechselwirkungsenergie. Letztere lassen sich als Eigenwerte der betreffenden Hamiltonoperatoren bestimmen. E_{CS} bezeichnet die Wechselwirkungsenergie, die mit der Anisotropie der chemischen Verschiebung verknüpft ist, E_D die dipolare Wechselwirkungsenergie. Man kann mehrere Fälle unterscheiden [137]:

1. $\hbar\omega_{MAS} > E_D, E_{CS}$. In diesem Fall werden alle anisotropen Anteile ausgemittelt, und die Linienbreite wird minimal.
2. $E_D > \hbar\omega_{MAS} > E_{CS}$. Hier wird der Einfluß der Anisotropie der chemischen Verschiebung ausgemittelt, die Dipol-Dipol-Wechselwirkung beeinflusst aber immer noch die Linienbreite. Es treten Seitenbanden auf, aus denen die Kopplungskonstante ermittelt werden kann.
3. $E_D, E_{CS} > \hbar\omega_{MAS}$. Beide Wechselwirkungen werden teilweise ausgemittelt. Damit verursachen beide Rotationsseitenbanden. Durch geeignete Experimente in zwei Dimensionen können Informationen über die Tensoren beider Wechselwirkungen und ihrer relativen Orientierung gewonnen werden.

Die Magic-Angle-Spinning-Spektroskopie ist inzwischen eine etablierte Technik und wird routinemäßig zur Strukturanalyse von Festkörpern eingesetzt. In Kombination mit unterschiedlichen Pulsfolgen, die gezielt Wechselwirkungen und Energieübertragungen zwischen verschiedenen Kernsorten induzieren, ist die MAS-Spektroskopie ein sehr mächtiges Werkzeug. Im nächsten Abschnitt soll kurz das sogenannte MQ-MAS-Experiment beschrieben werden, mit dem Signale, die sich überlagern, aufgetrennt werden können.

6.1.1.5 MQ-MAS-NMR

Die in den vorhergehenden Abschnitten genannten Hamiltonoperatoren für die magnetischen Wechselwirkungen wurden mit Hilfe von Störungstheorie erster Ordnung berechnet. Für die Anisotropie der chemischen Verschiebung und die Dipol-Dipol-Wechselwirkung ist dies eine ausreichende Näherung. Bei der Quadrupolwechselwirkung dagegen sind die Effekte höherer Ordnung wie bereits erwähnt so stark, daß die Störungstheorie erster Ordnung nur eine unzureichende Näherung darstellt. Mit der MAS-Spektroskopie kann deshalb die quadrupolare Wechselwirkung nicht vollständig eliminiert werden. Bei Kernen mit einem Spin größer 1/2 werden auch bei hoher MAS-Frequenz verbreiterte Linien erhalten, die eine Interpretation der Spektren und die Ermittlungen der isotropen chemischen Verschiebung erschweren oder gar verhindern. Die MQ-MAS-Spektroskopie (MQ-MAS = *Multiple-Quantum-Magic-Angle-Spinning*), die von Frydman und Harwood [143, 144] sowie Amoureux [145] entwickelt und u.a. von Fernandez und Amoureux [146, 147] angewendet und weiterentwickelt wurde, erlaubt es, mit Hilfe eines recht einfachen Experimentes die isotropen Verschiebungen der Signale zu erhalten.

Wird eine Probe mit Quadrupolkernen schnell um eine Achse gedreht, die im Winkel β zur Magnetfeldachse steht, können die sekundären Quadrupoleffekte durch eine Reihenentwicklung dargestellt werden. Dazu wird die Phase $\Phi(m, \beta, t)$ eines $-m \leftrightarrow +m$ Übergangs betrachtet. Näherungsweise ergibt sich [144]:

$$\begin{aligned} \Phi(m, \beta, t) = & \nu_{iso} 2mt + \nu_{Q,0} C_0^I(m)t + \\ & \nu_{Q,2}(\Theta, \phi) C_2^I(m) P_2(\cos \beta)t + \nu_{Q,4}(\Theta, \phi) C_4^I(m) P_4(\cos \beta)t \end{aligned} \quad (6.28)$$

wobei

$$C_0^I(m) = 2m[I(I+1) - 3m^2] \quad (6.29)$$

$$C_2^I(m) = 2m[8(I(I+1) - 12m^2 - 3)] \quad (6.30)$$

$$C_4^I(m) = 2m[18I(I+1) - 34m^2 - 5] \quad (6.31)$$

die von der Spinquantenzahl I und der magnetischen Quantenzahl m_I des betrachteten Übergangs abhängigen Koeffizienten nullter, zweiter und vierter Ordnung sind.

$$P_2(\cos \beta) = (3 \cos^2 \beta - 1)/2 \quad \text{und} \quad (6.32)$$

$$P_4(\cos \beta) = (35 \cos^4 \beta - 30 \cos^2 \beta + 3)/8 \quad (6.33)$$

sind die Legendre-Polynome zweiter und vierter Ordnung von $\cos \beta$ und

$$\nu_{q,0} = -\frac{(e^2 q Q / h)^2 (3 + \eta^2)}{10 \nu_0 [2I(2I-1)]^2} \quad (6.34)$$

ist die isotrope quadrupolare Verschiebung. $\nu_{Q,2}(\Theta, \phi)$ und $\nu_{Q,4}(\Theta, \phi)$ sind die Frequenzen zweiter und vierter Ordnung, die zu der beobachteten quadrupolaren Linienverbreiterung führen. Es existiert kein Winkel β , bei dem sowohl $P_2(\cos \beta)$ als auch $P_4(\cos \beta)$ verschwindet. Damit tritt bei jedem Experiment, bei dem die Probe mit einem bestimmten Winkel zur Magnetfeldachse rotiert wird, eine Linienverbreiterung auf. Dies kann mit speziellen Rotationstechniken umgangen werden. Bei der "Double Rotation" (DOR) wird die Probe gleichzeitig um zwei Achsen rotiert. Beim "Dynamic-Angle Spinning" (DAS) wird während der Pulsfolge der Winkel geändert, so daß die Kommutatoren der den eingestellten Winkeln β_1 und β_2 zuzuordnenden Legendre-polynome sich aufheben:

$$[P_2(\cos \beta_1)t_1, P_4(\cos \beta_1)t_1] + [P_2(\cos \beta_2)t_2, P_4(\cos \beta_2)t_2] = [0, 0] \quad (6.35)$$

Damit können für einen gegebenen Übergang $-m \leftrightarrow +m$ Paare von Winkeln β_1 und β_2 gefunden werden, für die zur Zeit $t_1 + t_2$ Signale erhalten werden, die von quadrupolaren Verbreiterungen frei sind. Allerdings sind die beiden genannten Techniken mit erheblichem experimentellen Aufwand verbunden. Deshalb sollte ein Experiment gefunden werden, mit dem man unter Beibehaltung eines Winkels die quadrupolaren Effekte zweiter und vierter Ordnung ausmitteln kann. Bei der DAS-Technik wird davon ausgegangen, daß der betrachtete Übergang feststeht und die Winkel angepaßt werden. Nun kann man aber auch einen Winkel festlegen und die Übergänge als Variablen betrachten. Es gilt also, einen Winkel zu finden, für den zwei Übergänge $-m_1 \leftrightarrow +m_1$ und $-m_2 \leftrightarrow +m_2$ gefunden werden können, für die sich in der Summe die zeitabhängigen Koeffizienten C^I herausmitteln:

$$[C_2^I(m_1)t_1, C_4^I(m_1)t_1] + [C_2^I(m_2)t_2, C_4^I(m_2)t_2] = [0, 0] \quad (6.36)$$

Tatsächlich existieren mehrere Winkel, für die Gleichung 6.36 erfüllt werden kann, unter anderem auch der magische Winkel. Für die praktische Umsetzung wird meist dieser gewählt, weil bei der Rotation im magischen Winkel auch gleich die Dipol-Dipol-Wechselwirkung und die Anisotropie der chemischen Verschiebung ausgemittelt werden. Die Phasen Φ_1 und Φ_2 der im 2D-MQ-MAS-Experiment korrelierten Übergänge lauten für $-m_2 \leftrightarrow +m_2 = -1/2 \leftrightarrow +1/2$:

$$\Phi_1 = \nu_1 t_1 = \pm [2m_1 \nu_{iso} + C_0^I(m_1) \nu_{Q,0} + C_4^I(m_1) P_4(\cos \beta_m) \nu_{Q,4}(\Theta \text{ phi})] t_1 \quad (6.37)$$

$$\Phi_2 = \nu_2 t_2 = [\nu_{iso} + C_0^I(1/2) \nu_{Q,0} + C_4^I(1/2) P_4(\cos \beta_m) \nu_{Q,4}(\Theta \text{ phi})] t_2 \quad (6.38)$$

Ein rein isotropes Signal wird erwartet, wenn gilt [143]:

$$t_2 = |C_4^I(m_1)/C_4^I(1/2)| t_1 \quad (6.39)$$

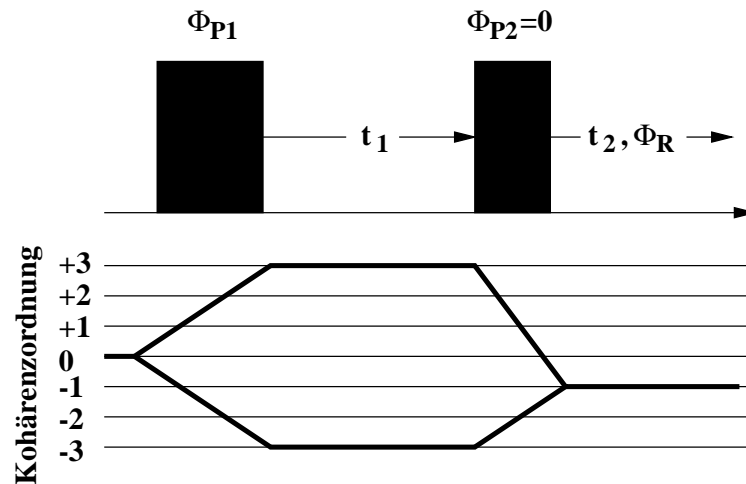


Abbildung 6.3: Pulsfolge für Dreiquanten-NMR (oben) und die dabei angeregten Kohärenzen (unten) nach [144]. Die Phasencyclen der Pulse Φ_{P1} und der Receiverphase Φ_R lauten:

$$\begin{array}{cccccc} \Phi_{P1} = & 0^\circ & 60^\circ & 120^\circ & 180^\circ & 240^\circ & 300^\circ \\ \Phi_R = & 0^\circ & 180^\circ & 0^\circ & 180^\circ & 0^\circ & 180^\circ \end{array}$$

Für den Fall der Dreiquanten-MAS-NMR wird die in Abbildung 6.3 dargestellte Pulsfolge verwendet und es ergibt sich das zugehörige Anregungsschema. Der erste Puls regt in dem zunächst im Gleichgewicht befindlichen Spinsystem Dreiquantenkohärenzen an, das heißt, er induziert Übergänge mit $\Delta m_I = \pm 3$. Während der Zeit t_1 ist die Nutationsfrequenz der Kernspinnomente um den Faktor $[\nu_1/(e^2qQ/h)]$ erhöht. Damit entwickelt sich das System in einem um ein virtuelles Zusatzfeld erweiterten Feld, das nach Gleichung 6.10 m_I mal so groß ist wie das außen angelegte Feld B_0 [146]. Der zweite Puls refokussiert die Kohärenzen, so daß als Signal ein normales Echo erhalten wird. Zur Messung werden die Zeiten t_1 und t_2 variiert. Die Pulslänge des ersten Pulses sollte $0,75/\nu_{HF}$ betragen, sich also nach der Einstrahlfrequenz ν_{HF} richten. Die Länge des zweiten Pulses wird so gewählt, daß die Signalintensität am Empfänger maximal wird [147]. In einer 2D-Darstellung von t_2 vs t_1 liegt für $m_1 = 3/2$ die erhaltene NMR-Signalintensität auf einer Geraden für die gilt: $t_2 = (42/54)/t_2$. Die Rohdaten können mit mehreren Methoden in ein 2D-Spektrum überführt werden [144, 146]. Eine Fouriertransformation in zwei Dimensionen liefert ein 2D-Spektrum mit nicht kartesischen Koordinaten. Die Achse A, auf der die Signale für eine bestimmte Spezies zu finden sind, hat im Fall der Dreiquantenkohärenz die Steigung 19/12 [146]. Die Achse der "quadrupolinduzierten Verschiebung" (QIS) hat die Steigung 3/4. Eine Projektion der Signalintensitäten auf eine Achse senkrecht zur QIS-Achse liefert die Achse der isotropen chemischen Verschiebung (ISO). Durch eine geeignete Scherung kann das Achsensystem aus A und ISO in ein kartesisches

überführt werden. Man erhält ein 2D-Spektrum auf dessen einer Achse (entsprechend ν_1) die MAS-Dimension zu finden ist (A). Die Projektion der Signalintensitäten auf diese Achse liefert das normale MAS-Spektrum. Die zweite Achse (ν_2) beschreibt die isotrope Dimension. Die Projektion auf diese Achse liefert ein Spektrum, in dem die einzelnen Signale deutlich besser aufgetrennt sind als im MAS-Spektrum. Die isotrope chemische Verschiebung kann auf dieser Achse abgelesen werden. Damit genügt es zur Bestimmung von σ_{iso} , bei einer Feldstärke ein MQ-MAS-Spektrum zu messen, anstatt bei mehreren Feldstärken gewöhnliche MAS-Spektren aufzunehmen.

6.1.2 Spin-Gitter-Relaxationsmessungen zur Untersuchung von Diffusion

Die Linienform und -lage von NMR-Signalen gibt Auskunft über die Struktur von Substanzen und die Umgebung der beobachteten Kerne. Die NMR-Spektroskopie liefert aber auch Informationen über dynamische Prozesse, die in einem Material stattfinden. Einmal hängt die Linienbreite eines Signals von der Relaxationszeit ab, mit der das Signal verschwindet, zum anderen wird die Relaxationszeit sowie ihre Abhängigkeit von der Temperatur und der Meßfrequenz von den Vorgängen im betrachteten Material bestimmt, die mit einer Änderung der wirksamen magnetischen Felder einhergehen. Die folgende Darstellung der Grundlagen der Relaxationsspektroskopie basiert auf den bereits genannten Lehrbüchern ([76, 137, 138, 140, 148]) und lehnt sich an die Einführungen in [141] sowie die Darstellung der Relaxationsspektroskopie von Noack [149] an.

Die Gleichgewichtsmagnetisierung \vec{M}_0 eines Systems mit N Spins der Quantenzahl I läßt sich als Funktion des Magnetfeldes darstellen \vec{B}_0 [139, 150]:

$$\vec{M}_0 = \frac{N\gamma^2\hbar^2 I(I+1)}{3k_B T} \vec{B}_0 \equiv \chi_0 \vec{H}_0, \quad (6.40)$$

wobei der Proportionalitätsfaktor bis auf die magnetische Feldkonstante μ_0 identisch mit der magnetischen Kernsuszeptibilität $\chi_0 = \frac{N\gamma^2\hbar^2 I(I+1)}{3k_B T} \mu_0$ ist. Das System versucht, nach einer Störung des Gleichgewichtes zu dieser Magnetisierung zurückzukehren.

Die Gleichgewichtsmagnetisierung \vec{M}_0 liegt parallel zur z-Achse des \vec{B}_0 -Feldes. Bei der Einstrahlung eines zum \vec{B}_0 -Feld senkrecht stehenden \vec{B}_1 -Feldes dreht sich der Vektor der Magnetisierung aus der z-Achse heraus. Dadurch entsteht ein Beitrag der Magnetisierung in der x,y-Ebene des Hauptfeldes. Da die Einzelspins, die zur Magnetisierung beitragen, individuell leicht unterschiedliche Larmorfrequenzen besitzen, befinden sie sich im Gegensatz zur Magnetisierung relativ zum rotierenden Koordinatensystem nicht in Ruhe, sondern sie präzedieren mit kleinen Frequenzen, die für die Einzelspins unterschiedlich sind, um die z-Achse des rotierenden Systems. Der Beitrag der Spins zur Magnetisierung in x-Richtung des rotierenden Koordinatensystems nimmt deshalb mit der sogenannten

transversalen Relaxationszeit T_2 ab. Dieses ‘‘Auffächern’’ der Spinmomente in der x,y-Ebene des rotierenden Koordinatensystems ist nicht mit Übergängen zwischen Niveaus verbunden, es handelt sich um einen rein entropischen Prozess.

Die Magnetisierung in Richtung der z-Achse wird mit der Relaxationszeit T_1 wieder aufgebaut. Damit sind Übergänge von Kernspins in energetisch tieferliegende Niveaus erforderlich. Diese Übergänge werden durch Wechselwirkungen der Spins mit ihrer Umgebung induziert, weshalb diese Art der Relaxation auch Spin-Gitter-Relaxation (SGR) heisst. Dabei wird mit ‘‘Gitter’’ jegliche Art von Umgebung bezeichnet, auch z.B. ein amorpher Festkörper. Bei Festkörpern lassen sich die beiden Relaxationszeiten meist gut trennen. Sie enthalten beide Informationen über Vorgänge in der Probe. In der vorliegenden Arbeit wurden nur T_1 -Zeiten gemessen, deshalb wird im folgenden nur auf diese eingegangen.

6.1.2.1 Longitudinale Relaxation

Die Ableitung der Relaxationszeit T_1 als Funktion der Temperatur und Frequenz wird am Beispiel eines Zweiniveau-Systems dargestellt [149]. Da das untersuchte ${}^7\text{Li}$ den Spin $3/2$ besitzt, ist dies eine Vereinfachung. Die für ein Zweiniveau-System erhaltenen Ergebnisse lassen sich aber übertragen auf Kerne mit $I > 1/2$.

Das betrachtete System habe zwei Energieniveaus mit den Energien $E_1 = +\vec{\mu}\vec{B}_0$ und $E_2 = -\vec{\mu}\vec{B}_0$. Die zugehörigen Besetzungszahlen im Gleichgewicht lauten: $N_j(t \rightarrow \infty) = \exp(-E_j/kT) / \sum_{i=1}^2 \exp(-E_i/kT)$ mit $j = 1, 2$. Änderungen im lokalen Feld \vec{B}_{loc} bewirken Übergänge mit den Übergangswahrscheinlichkeiten $W_{1\rightarrow 2}$ und $W_{2\rightarrow 1}$ zwischen beiden Niveaus. Die Störungen werden durch die Störenergie $E_p(t) = \vec{\mu}\vec{B}_{loc}(t)$ beschrieben. Die Änderung der Besetzungszahlen läßt sich durch die Übergangswahrscheinlichkeiten ausdrücken:

$$\frac{dN_2}{dt} = N_1W_{1\rightarrow 2} - N_2W_{2\rightarrow 1} \quad \text{und} \quad \frac{dN_1}{dt} = N_2W_{2\rightarrow 1} - N_1W_{1\rightarrow 2} \quad (6.41)$$

Mit der Gleichgewichtsbedingung:

$$\frac{W_{1\rightarrow 2}}{W_{2\rightarrow 1}} = \frac{N_2(t \rightarrow \infty)}{N_1(t \rightarrow \infty)} = \exp\{(E_2 - E_1)/kT\} \quad (6.42)$$

ergibt sich:

$$\frac{dn}{dt} = -W_{1\rightarrow 2}[1 + \exp\{-(E_1 - E_2)/kT\}][n - n(\infty)] \quad (6.43)$$

mit

$$n = N_2 - N_1, \quad N = N_1 + N_2 \quad \text{und} \quad N(\infty) = N \frac{1 - \exp\{-(E_1 - E_2)/kT\}}{1 + \exp\{-(E_1 - E_2)/kT\}}. \quad (6.44)$$

Mit der Definition der Relaxationszeit:

$$T_1 \equiv T_{a \rightarrow b} = \int_0^{\infty} \frac{|M(t) - M_0|}{|M(0) - M_0|} dt = \int_0^{\infty} \frac{n(t) - n(\infty)}{n(0) - n(\infty)} dt \quad (6.45)$$

erhält man durch doppelte Integration aus 6.43:

$$T_1^{-1} = W_{1 \rightarrow 2} [1 + \exp\{-(E_1 - E_2)/kT\}] \cong 2W_{1 \rightarrow 2} \quad \text{für } E_1 - E_2 < kT. \quad (6.46)$$

Andererseits ist die Übergangswahrscheinlichkeit nach der Goldenen Regel der Quantenmechanik [151]:

$$W_{1 \rightarrow 2} = \lim_{t'' \rightarrow +\infty} \frac{1}{2t''} \int_{-t''}^{+t''} dt' \frac{1}{\hbar^2} \int_0^t d\tau < 1 | \hat{H}_1(t') | 2 > < 2 | \hat{H}_1(t') + \tau_0 | 1 > \cdot \exp\{-i/\hbar(E_1 - E_2)\tau\} \quad (6.47)$$

Setzt man $< 1 | \hat{H}_1(t') | 2 > = F(t')$, und wendet das aus der Statistischen Theorie bekannte Ergodentheorem an, so geht 6.47 über in die in Kapitel 3 bereits erwähnte Korrelationsfunktion Gleichung 3.9:

$$\lim_{t'' \rightarrow +\infty} \frac{1}{2t''} \int_{-t''}^{+t''} F(t') F^*(t' + \tau) dt' \hat{=} < F(t) F(0) > = G(t) \quad (6.48)$$

Hierbei ist ein Übergang von der Mittelung über lange Zeit zur Mittelung über viele Orte erfolgt. Da $\omega_{1,2} = E_1 - E_2$ folgt:

$$W_{1 \rightarrow 2} = \frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^{+\infty} G(t) \exp\left\{-\frac{i}{\hbar}(E_1 - E_2)t\right\} dt \equiv 1/\hbar^2 J(\omega_{1,2}) \quad (6.49)$$

Die spektrale Dichte $J(\omega_L)$ ist die Fouriertransformierte der Korrelationsfunktion. Nach den Gleichungen 6.46 und 6.49 ist $J(\omega_L)$ proportional zur longitudinalen Relaxationsrate T_1 . Zur Untersuchung von dynamischen Vorgängen in einer Probe mit Hilfe der Spingitter-Relaxation muß also der Zusammenhang zwischen der spektralen Dichte und dem Diffusionsmechanismus bekannt sein. Zunächst soll deshalb die phänomenologische Bedeutung dieser beiden Funktionen erläutert werden.

6.1.2.2 Spektrale Dichte und Autokorrelationsfunktion

Allgemein bezeichnet Korrelation den Zusammenhang zwischen zwei Zufallsvariablen. Die Korrelationsfunktion quantifiziert diesen Zusammenhang. Von Kreuzkorrelation spricht man, wenn der Zusammenhang zweier unterschiedlicher Variabler betrachtet wird. Im vorliegenden Fall ist jedoch die sogenannte Autokorrelation maßgeblich, also die Beziehung der Werte, die ein und dieselbe Größe zu verschiedenen Zeitpunkten annimmt, zueinander. Die zugehörige Funktion heißt Autokorrelationsfunktion. Eine ausführliche Diskussion dieser Funktion findet sich in [141].

Das an einem Ort der Probe wirkende magnetische Feld setzt sich zusammen aus dem außen angelegten Feld \vec{B}_0 und dem durch die Probe selbst nach den in 6.1.1 beschriebenen Wechselwirkungen verursachten Feld \vec{B}_{int} . Dieses innere Feld ist permanenten Fluktuationen unterworfen, die z.B. durch Relaxation in der Nähe befindlicher Spins hervorgerufen werden können. Dynamische Prozesse wie Diffusion oder auch Rotation von Spezies bewirken Veränderungen in der elektronischen Struktur der Probe und folglich auch Änderungen des inneren Feldes.

Betrachtet man nun die Korrelation zu einem Zeitpunkt kurz nach dem Referenzzeitpunkt mit $t = 0$, so wird das innere Feld sich nur wenig geändert haben und $G(t)$ nimmt einen Wert an, der nur wenig niedriger liegt als $G(0)$. Aus der vorgefundenen Situation kann man noch auf die Ausgangssituation zurückschließen. Mit der Zeit nimmt G weiter ab und strebt schließlich gegen Null. Nun sind keine Rückschlüsse mehr auf den Zeitpunkt $t = 0$ mehr möglich. Das System hat sein "Gedächtnis" verloren. Häufig läßt sich dieser Vorgang mit Hilfe einer charakteristischen Zeit τ_0 oder einer Verteilung solcher Zeiten beschreiben.

Die Spektrale Dichte $J(\omega_L)$ enthält das Frequenzspektrum sämtlicher Vorgänge, die zur Relaxation beitragen. So kann die T_1 -Zeit einer Kernsorte in einer bestimmten Probe durch die Diffusion der Kerne dominiert sein, es können aber auch andere Relaxationsmechanismen vorhanden sein, z.B. durch paramagnetische Verunreinigungen der Probe. Liefern Bewegungsprozesse den bestimmenden Beitrag zur Relaxation, so kann die Messung der longitudinalen Relaxationszeit zur Untersuchung dieser Prozesse dienen. Gelingt es, aus einem Modell des Bewegungsprozesses durch Betrachtung der auftretenden Wechselwirkungen und ihrer Änderungen die Korrelationsfunktion oder die spektrale Dichte abzuleiten, so kann aus dem Vergleich zwischen Modell und der gemessenen Abhängigkeit der Relaxationszeit von Temperatur und Frequenz auf den Mechanismus des Bewegungsprozesses geschlossen werden.

6.1.2.3 Temperatur- und Frequenzabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationszeit: BPP-Verhalten

Unter der Annahme, daß die betrachteten Prozesse thermisch aktiviert sind, kann man die Temperaturabhängigkeit der Korrelationszeit in einem Arrhenius-Ansatz beschreiben:

$$\tau_0^{-1} = \tau_\infty^{-1} e^{(-E_a/kT)} \quad (6.50)$$

Die Korrelationszeit τ_0^{-1} entspricht, wenn nur die beobachtete Kernsorte mobil ist, der Sprungrate der betrachteten Teilchen. Die Korrelationszeit der NMR wird auch durch Diffusion von unbeobachteten Teilchen beeinflusst, wenn diese Teilchen mit der beobachteten Kernsorte magnetisch wechselwirken. τ_∞^{-1} ist die Korrelationszeit, die die Teilchen

bei unendlich hoher Temperatur hätten, und E_a ist die Aktivierungsenergie des Sprungprozesses.

Sind die für die Relaxation verantwortlichen Prozesse vollständig unkorreliert, so fällt $G(t)$ exponentiell ab:

$$G(t) = G_0 \cdot (1 - e^{-(t/T_1)}) \quad (6.51)$$

Die Fouriertransformierte einer Exponentialfunktion ist eine Lorentzfunktion, so daß für unkorrelierte Sprünge mit Gleichung 6.48 gilt:

$$J(\omega_L) \propto \frac{1}{T_1} \propto \frac{\tau_0}{1 + \omega_L^2 \tau_0^2} + \frac{4\tau_0}{1 + 4\omega_L^2 \tau_0^2} \quad (6.52)$$

Im Grenzfall hoher Temperatur oder kleiner Meßfrequenz gilt $\omega_L \tau_0 \ll 1$. Anschaulich bedeutet das, daß die Sprungrate deutlich höher ist als die Meßfrequenz. Mit der Relaxationsmessung wird also eine Folge von Sprüngen erfaßt, so daß bei hohen Temperaturen langreichweitige Prozesse beobachtet werden. Aus 6.52 wird:

$$\frac{1}{T_1} \propto \tau_0 \propto e^{(+E_a/k_B T)} \quad \text{für } \omega_L \tau_0 \ll 1 \quad (6.53)$$

Die Aktivierungsenergie der SGR-Rate bei hoher Temperatur ist demnach frequenzunabhängig. Die Steigung in der Arrheniusauftragung ist durch $+E_a$ gegeben.

Bei tiefer Temperatur oder hoher Meßfrequenz gilt $\omega_L \tau_0 \gg 1$. Hier ist die Sprungrate klein im Vergleich zur Meßfrequenz, es wird also jeder Sprung durch die Messung erfaßt. Es ergibt sich:

$$\frac{1}{T_1} \propto \frac{1}{\omega_L^2 \tau_0} \propto \frac{1}{\omega_L^2} e^{(-E_a/k_B T)} \quad \text{für } \omega_L \tau_0 \gg 1 \quad (6.54)$$

Die Steigung in der Arrheniusauftragung ergibt $-E_a$, die Relaxationsrate ist proportional zu ω_L^{-2} .

Insgesamt ergibt sich für unkorrelierte Sprünge das in 6.4 dargestellte Bild. In der Arrheniusauftragung ist ein symmetrisches Ratenmaximum zu erkennen. Nach der Einstein-Beziehung

$$D = \frac{\langle r^2(t) \rangle}{2d\tau_0} \quad (6.55)$$

ergibt sich aus dem mittleren Verschiebungsquadrat und der Dimensionalität d der Bewegung der Diffusionskoeffizient der Sprungbewegung. Im Ratenmaximum gilt: $(\omega_L \tau_0)_{Max} = 0,62$, wie man durch Ableiten von Gleichung 6.52 feststellen kann. Ist die mit dem Diffusionsmechanismus verknüpfte Korrelationsfunktion bekannt und ist das Ratenmaximum zugänglich, so kann die Korrelationszeit τ_0 bestimmt werden.

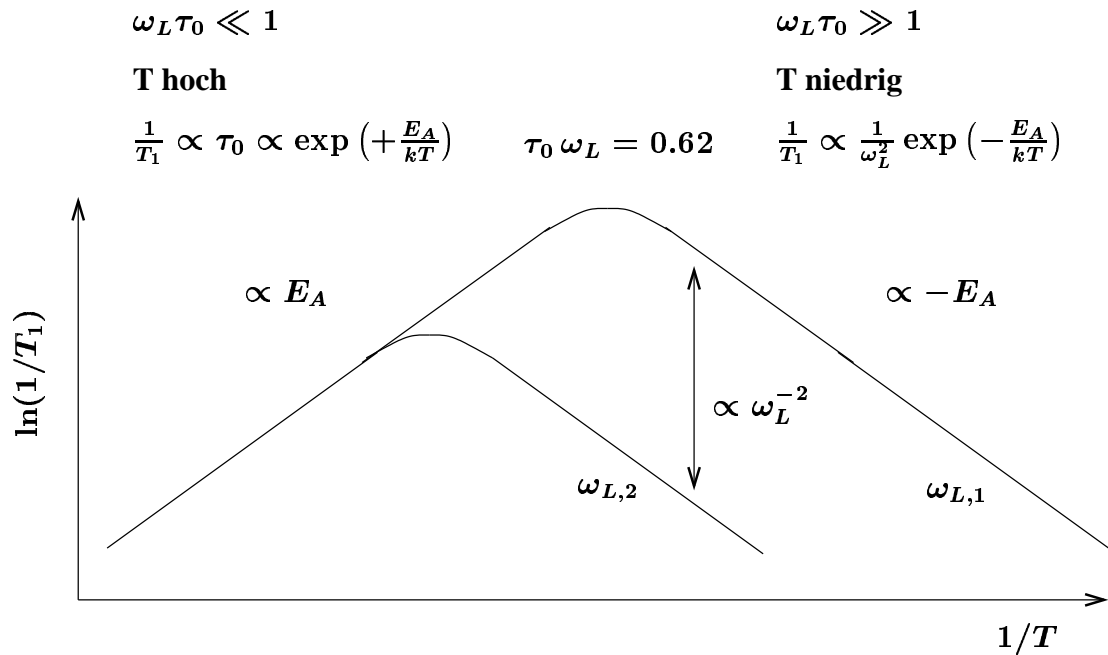


Abbildung 6.4: Schematische Arrheniusdarstellung für rein exponentielle Relaxation

Eine Auftragung der Relaxationsrate über der Frequenz ergibt Kurven, die für kleine Frequenzen parallel zur Abszisse sind, um etwa bei $\omega_L \tau_0 = 1$ in Geraden mit negativer Steigung überzugehen.

Die hier dargestellten Zusammenhänge entsprechen dem Modell von Bloembergen, Purcell und Pound (BPP, [70]), das von isotroper Diffusion durch unkorrelierte Bewegungsprozesse ausgeht. Da die Diffusion in Festkörpern aber verschiedenen Beschränkungen unterliegt und die Sprungprozesse korreliert sind, ist bei der Untersuchung von Gläsern mit Abweichungen vom BPP-Verhalten zu rechnen.

6.1.2.4 SGR-Raten in Festkörpern: Abweichungen vom BPP-Verhalten

In vielen Fällen weicht das beobachtete Verhalten von dem einfachen nach BPP erwarteten ab. Wird die Relaxation durch thermisch aktivierte Prozesse bestimmt, ist immer ein Ratenmaximum in der Arrheniusdarstellung zu erwarten. Dieses tritt bei der Temperatur auf, bei der die Relaxation effizient an die Meßfrequenz ankoppelt. Bei vielen ungeordneten Feststoffen ist das beobachtete Ratenmaximum unsymmetrisch, und zwar ist die Steigung der Tieftemperaturflanke geringer als die der Hochtemperaturflanke. Somit kommen zwei verschiedene Aktivierungsenergien zustande, die scheinbar für den gleichen Prozeß gelten. Diese Unstimmigkeit wird dadurch aufgelöst, daß wegen des unterschiedlichen Verhältnisses von Sprungrate und Meßfrequenz auf der Tieftemperaturflanke die kurzreichweitigen Prozesse erfaßt werden, während die Steigung der Hochtemperaturflanke durch langreichweitigen Stofftransport bestimmt wird. Die Argumentation ist

analog zu der in Abschnitt 3.5 gegebenen für die unterschiedlichen Aktivierungsenergien für Gleichstromleitfähigkeit und Hochfrequenzleitfähigkeit.

Aus mehreren Modellen zur Diffusion durch Sprungbewegung im kristallinen Festkörper wurden Korrelationsfunktionen berechnet, die zu modifizierten spektralen Dichten führen. Hier sei auf die Übersichtsartikel von Bjorkstam und Villa [68] und Sholl [152] sowie auf die zusammenfassenden Darstellungen in [75, 153] verwiesen. Das Modell einer isotropen Sprungbewegung in einem FCC oder einem BCC-Gitter von Torrey geht davon aus, daß das diffundierende Teilchen mit einem sich im Ursprung befindlichen Kern wechselwirkt. Jeder Sprung wurde als erfolgreich angenommen. Problematisch ist, daß bei diesen Annahmen nicht berücksichtigt ist, daß zwei Spins sich nicht gleichzeitig am selben Ort befinden können, und daß die Orientierung des Kristalls zur Magnetfeldachse nicht betrachtet wird. Letzterer Nachteil wird im Modell von Barton und Sholl behoben. Das Encounter-Modell von Wolf beschreibt nicht die Diffusion von Teilchen, die in geringer Konzentration vorhanden sind, sondern es geht von einem fast vollständig besetzten Untergitter aus. Damit wird im Prinzip die Diffusion einer Leerstelle betrachtet. Für alle drei Modelle ergibt sich die gleiche Abhängigkeit der SGR-Raten von der Frequenz und der Temperatur wie sie auch vom einfachen BPP-Modell vorausgesagt wird. Für kristalline Festkörper wird demnach auch ein symmetrisches Ratenmaximum erwartet und die Modelle lassen sich nicht anpassen für amorphe Festkörper.

Die bei Gläsern beobachtete Asymmetrie des Ratenmaximums kann durch Annahme einer gestreckt exponentiellen zeitlichen Entwicklung der Korrelationsfunktion mathematisch beschrieben werden. Es ergibt sich das im Abschnitt 3.3.5 diskutierte KWW-Verhalten mit einem leicht modifizierten Ansatz für die spektrale Dichte:

$$J(\omega_L) \propto \frac{\tau_0}{1 + (\omega_L \tau_0)^{1+\beta}} \quad \text{mit} \quad 0 < \beta < 1. \quad (6.56)$$

Einige der in Kapitel 3 vorgestellten Modelle für die Diffusion in ungeordneten Festkörpern erlauben es, spektrale Dichten für die Spin-Gitter-Relaxation abzuleiten. So ergeben sich namentlich aus dem Sprungrelaxationsmodell von Funke et al. (Abschnitt 3.5, [69, 72]) genau die von KWW empirisch gefundenen Gleichungen 6.56 und 3.18. Die Korrelationsfunktionen der NMR und der Impedanz werden von den gleichen Prozessen geprägt. Somit kann man die spektrale Dichte auf der Tieftemperaturflanke der Arrheniusdarstellung in der NMR durch den Realteil der Leitfähigkeit ausdrücken [72]:

$$\frac{1}{T_1} \propto J' \propto \sigma' \cdot \frac{T}{\omega_L^2}. \quad (6.57)$$

Für σ' kann die Leitfähigkeit im dispersiven Bereich eingesetzt werden:

$$\sigma' \cdot T \propto \omega^n \cdot \exp[-\beta \Delta_{DC}/kT] \quad (6.58)$$

und es ergibt sich [72, 106]:

$$\frac{1}{T_T} \propto \omega_L^{-(2-n)} \cdot \exp[-\beta\Delta_{DC}/kT] = \omega_L^{(-1-\beta)} \cdot \exp[-\beta\Delta_{DC}/kT]. \quad (6.59)$$

Da $0 < \beta < 1$ ergeben sich Exponenten α zwischen eins und zwei.

Meyer, Maass und Bunde [100] beschreiben die Frequenzabhängigkeit der Relaxationsraten als Skalierungsansatz:

$$\frac{1}{T_1}(\omega, T) = \frac{1}{\omega} f(\omega, T) \quad \text{mit} \quad f(x) \propto x \quad \text{für} \quad x \ll 1 \quad \text{und} \quad f(x) \propto x^{m-1} \quad \text{für} \quad x \gg 1 \quad (6.60)$$

Dabei soll der Exponent m im Gegensatz zum Exponenten n in den Impedanzspektren temperaturabhängig sein. Für relativ niedrige Temperaturen nähert sich n an m an, so daß Gleichung 6.60 in Gleichung 6.59 übergeht. Simulationen der Spektren ergeben, daß m für Plasmaparameter (siehe Abschnitt 3.4.2) $\Gamma_P > 20$ etwa 0,73 beträgt. Damit sollte sich auf der Tieftemperaturflanke ein Exponent $\alpha = 1,73$ ergeben.

6.1.2.5 Relaxation und Linienbreite

Die Breite eines NMR-Signals wird durch die Lebensdauer des primär angeregten Zustands bestimmt. Dieser zerfällt mit zwei charakteristischen Relaxationsraten, nämlich der in den vorhergehenden Absätzen besprochenen SGR-Rate T_1^{-1} und der transversalen Relaxationsrate T_2^{-1} , die die Phasenrelaxation beschreibt. Die Lebensdauer T_z des Zustands ergibt sich zu [138]:

$$\frac{1}{T_z} = \frac{1}{T_2} + \frac{1}{2T_1} \quad (6.61)$$

Verweilen die beobachteten Kerne an ihren Plätzen, so sind sie dauerhaft lokal unterschiedlichen Feldern ausgesetzt. Deshalb präzedieren sie unterschiedlich schnell um die z-Achse des \vec{B}_0 -Feldes, wodurch die Magnetisierung in der x,y-Ebene zerfällt. Die transversale Relaxationszeit ist deshalb relativ kurz. Die Phasenrelaxation verläuft wesentlich schneller als die Spin-Gitter-Relaxation und wird damit zum bestimmenden Faktor für die Linienbreite. Das NMR-Signal setzt sich zusammen aus schmalen Lorentzlinien für die Einzelspins. Bei einer Gaußverteilung der Energieniveaus um ein mittleres Niveau erhält man als Einhüllende der Einzelsignale ein breites gaußförmiges Signal.

Diffundieren die beobachteten Kerne, so sind sie einem gemittelten Feld ausgesetzt, so daß ihre Präzessionsfrequenzen sich angleichen. Damit wird die Phasenrelaxation langsamer, die Lebensdauer des primär angeregten Zustands erhöht sich und das NMR-Signal wird eine schmale lorentzförmige Linie. Man spricht vom ‘‘Bewegungsverschmälerung’’ oder ‘‘motional narrowing’’. Die Sprungrate, bei der Bewegungsverschmälerung einsetzt, ist durch die Linienbreite des reziproken Gitters $\Delta\nu_r$ bestimmt. Ist die Sprungfrequenz

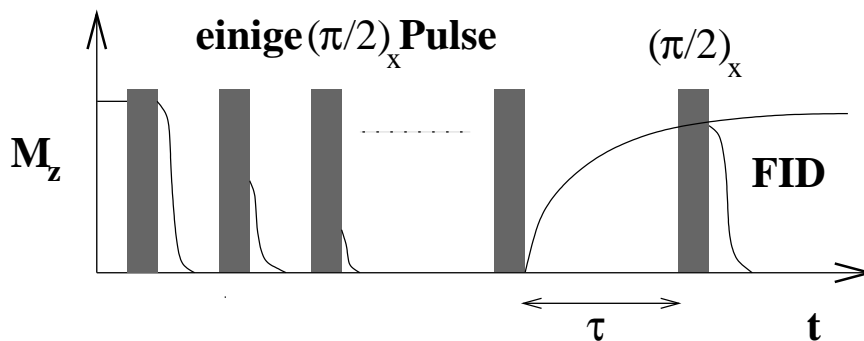


Abbildung 6.5: Pulsfolge zur Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit. Zunächst wird mit einer Folge von Pulsen die Magnetisierung in z-Richtung zerstört. Dann wird ihr Wiederaufbau beobachtet.

kleiner als der Kehrwert dieser Linienbreite, so verweilt ein Kern für die Zeit mehrere Präzessionsbewegungen auf einem Platz und das lokale Feld ist wirksam. Wird die Sprungfrequenz bei zunehmender Temperatur höher, wird die Sprungrate größer als $\Delta\nu_r^{-1}$ und es wirkt nur das mittlere Feld.

6.1.2.6 Messung der SGR-Raten

Relaxationszeiten werden prinzipiell gemessen, indem das entsprechende Gleichgewicht gestört wird. Danach wird beobachtet, in welcher Zeit es wieder eingestellt wird. Zur Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit wird die Magnetisierung ausgelenkt. Eine Möglichkeit ist, die Magnetisierung komplett zu invertieren und nach einer variablen Wartezeit τ das Signal zu detektieren. Der Vorteil dieser "inversion-recovery"-Methode liegt darin, daß die Magnetisierung maximal ausgelenkt wird und so die Entwicklung des Signals über einen möglichst großen Zeitraum verfolgt werden kann. Nachteile sind, daß man zwischen den einzelnen Messungen sehr lange warten muß, um sicherzustellen, daß vor der nächsten Messung die Gleichgewichtsmagnetisierung erreicht wird, und daß in Fällen hoher Anisotropie der chemischen Verschiebung eine gleichmäßige Invertierung der gesamten Magnetisierung häufig schwierig ist. Diese Nachteile kann man mit der "saturation-recovery"-Methode (Abbildung 6.5) umgehen. Dabei wird zunächst die Magnetisierung in z-Richtung durch eine Folge von 90° -Pulsen zerstört, man spricht von Sättigung. Dies entspricht einer Gleichverteilung der Spins auf die Niveaus. Der anschließende Wiederaufbau der Magnetisierung wird verfolgt, indem nach unterschiedlichen Wartezeiten τ ein normales Spektrum aufgenommen wird. Durch die Sättigung wird jede Meßreihe bei einem definierten Nullpunkt begonnen. Deshalb können die Wartezeiten zwischen den einzelnen Messungen für unterschiedliche τ sehr kurz sein. Messungen mit der saturation-recovery-Pulsfolge sind deshalb im Vergleich zu denen mit der Inversionspulsfolge deutlich zeitsparender, was vor allem bei langen Relaxationszeiten

oder aber bei sehr unterschiedlichen Relaxationszeiten verschiedener Spezies von Vorteil ist. Bei stark unterschiedlichen Relaxationszeiten, wie sie bei Hydroxylgruppen und molekularem Wasser vorliegen können, kann bei nicht ausreichenden Wartezeiten bei der Inversions-Pulsfolge das Meßergebnis erheblich verfälscht werden, während bei der Sättigungspulsfolge die Sättigung einfach zu überprüfen ist.

Zur Auswertung können, falls das Spektrum aus nur einem Signal besteht, direkt die erhaltenen FIDs integriert werden. Besteht das Spektrum aus mehreren Signalen, so kann man einerseits versuchen, Signale mit sehr unterschiedlicher Relaxationszeit durch Betrachten der verschiedenen Bereiche der ergebenden Kurve für $M_z(t)$ zu trennen, oder aber man fouriert transformiert und integriert die Signale einzeln. Eine Trennung der Signale im Spektrum ist aber nur dann problemlos zu bewältigen, wenn die Signale eine deutlich unterschiedliche chemische Verschiebung aufweisen.

Der erhaltene Verlauf der Magnetisierung wird mit der theoretischen Form:

$$M(\tau) = M_0(1 - e^{-(\tau/T_1)}) + M_R \quad (6.62)$$

angepaßt. Die Restmagnetisierung M_R wird dabei eingeführt, um Artefakte wie z.B. eine ungenaue Einstellung des Detektionspulses zu berücksichtigen. Gleichung 6.62 beschreibt Systeme gut, in denen ein einziger Relaxationsprozeß wirksam ist oder aber verschiedene Relaxationsprozesse stattfinden, die durch Spindiffusion gekoppelt sind. Liegen aber mehrere Relaxationsprozesse vor, zwischen denen kein Austausch besteht, so ist die Summe mehrerer individueller Exponentialterme anzusetzen [148, 154] und es ergibt sich ein gestreckt exponentieller Verlauf der Magnetisierung:

$$M_{gestr}(\tau) = M_0(1 - e^{-(\tau/T_1)^\alpha}) + M_R \quad (6.63)$$

Dies ist immer dann zu erwarten, wenn die Spindiffusion, also der Austausch zwischen den einzelnen Spinsystemen mit unterschiedlichen Relaxationsraten, nicht schnell genug ist, um ein thermodynamisches Gleichgewicht zwischen den Spinsystemen einzustellen. In diesem Fall kann keine einheitliche Spintemperatur definiert werden.

6.2 NMR-Experimente

6.2.1 Strukturelle Untersuchungen

Die strukturellen Untersuchungen wurden größtenteils an der University of Warwick durchgeführt. Statische ^1H -Messungen wurden an einem Spektrometer MSL 360 der Firma Bruker aufgenommen. Die Meßfrequenz für Protonen beträgt 360 MHz. Es wurde ein spezieller protonenarmer Probenkopf verwendet. Leider ist dieser Probenhalter leicht paramagnetisch, so daß eine Bestimmung der chemischen Verschiebung schwierig ist.

Die Form der Signale dagegen liefert Hinweise auf die Wasserspeziation in den Proben. Für Messungen bei tiefen Temperaturen wurde der Probenkopf mit der von Bruker gelieferten Temperiereinheit gekühlt. Dabei wird Stickstoff durch einen Wärmeaustauscher geleitet, der mit flüssigem Stickstoff befüllt ist. Das so gekühlte Gas wird an einem geregelten Heizleiter vorbei durch den Probenkopf geleitet. Damit können Temperaturen ab ca. 140 K erreicht werden. Für Messungen oberhalb der Raumtemperatur kann statt des Stickstoffgases Druckluft zur Temperierung verwendet werden. Bei Raumtemperatur wurde Teflon als externe Referenz verwendet. Dieses gilt zwar als protonenarm, enthält aber dennoch ausreichend Protonen z.B. in Form von adsorbiertem Wasser, um ein Referenzsignal zu liefern. Für quantitative Auswertungen wurde der Probenkopf ohne Probe vermessen. Das so erhaltene Hintergrundsignal wurde vom Signal der Spektren mit Probe abgezogen, um das reine Probenspektrum zu erhalten [132].

Unter statischen Bedingungen wurden ^1H -NMR-Spektren von SiO_2 und $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ mit jeweils 1 und 4 Gew.% Wasser sowie von $\text{Al}_{0,05}\text{Si}_{0,95}\text{O}_{1,975}$, $\text{Al}_{0,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_{1,95}$, $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ und $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ mit 4 Gew.% Wasser bei Temperaturen zwischen 130 K und 170 K und bei Raumtemperatur gemessen.

Das Spektrometer MSL 360 diente ebenfalls zur Messung von ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren. Die Meßfrequenz für ^{29}Si liegt bei 71,6 MHz. Es wurden Probenbehälter mit 7 mm Außendurchmesser verwendet. Die Proben wurden mit einer MAS-Frequenz von etwa 5 kHz rotiert. Zur Bestimmung der geeigneten Pulslänge und der Wartezeit wurde mit wenigen Messungen die T_1 -Relaxationszeit der Gläser abgeschätzt. Für die MAS-Spektren wurden 30° -Pulse zur Anregung verwendet. Der T_1 -Wert von ^{29}Si in den Li-Alumosilikatgläsern beträgt fünf bis zehn Minuten, der in den wasserhaltigen Quarzgläsern ein bis zwei Stunden. Die Wartezeit zwischen zwei Pulsen wurde nach [137, S. 129] etwa gleich T_1 gesetzt. Einige ^{29}Si -Spektren wurden am Institut für Anorganische Chemie der Universität Hannover an einem Bruker-MSL 200-Spektrometer gemessen. Die Meßfrequenz beträgt hier 39,7 MHz. Es wurde ein Probenkopf gleicher Bauart verwendet wie in Warwick. Als externe Referenz für die Siliciumspektren diente Tetramethylsilan. Da nur wenig Probenmaterial zur Verfügung stand und weil teilweise sehr lange Wartezeiten zwischen den Pulsen notwendig waren, konnte nur ein sehr schlechtes Signal-Rausch-Verhältnis erreicht werden. Es wurden deshalb nur von ausgewählten Proben ^{29}Si -Spektren aufgenommen, nämlich von Quarzglas mit 1 und 4 Gew.% Wasser, von trockenem Spodumenglas und solchem mit 4 Gew.% Wasser, von trockenem und wasserhaltigem Feldspatglas sowie von Petalitglas mit 4 Gew.% Wasser.

^7Li -MAS-Spektren wurden auf einem MSL 300-Spektrometer gemessen. Statische ^7Li -Spektren wurden aus den Relaxationsmessungen entnommen.

Es wurden ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren der Gläser bei zwei Feldstärken aufgenommen, nämlich bei 14,1 T mit einem Spektrometer Chemagnetics 600 und bei 5,6 T mit einem Chemagnetics 240-Spektrometer. Die Meßfrequenz für ^{27}Al beträgt bei 14,1 T

156,4 MHz. Es wurden Probenbehälter mit 3,2 mm Außendurchmesser verwendet, die eine MAS-Frequenz von 19 kHz erlauben. Der Probenkopf stammt von Chemagnetics. Bei 5,6 T liegt die Meßfrequenz für ^{27}Al bei 62,0 MHz. Es wurde mit einem Bruker-MAS-Probenkopf für Probenbehälter mit 4 mm Außendurchmesser verwendet. Externe Referenzen für ^{27}Al -Spektren waren ein YAG-Kristall und gesättigte AlCl_3 -Lösung. Sämtliche MAS-Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen.

Die ^1H und die ^{29}Si -Spektren wurden mit der Software *nmrlink* auf einen PC übertragen, mit Win-NMR von der Firma Bruker fouriertransformiert und in das ASCII-Format umgewandelt. Die ^{27}Al wurden mit dem Programm *spinsight* von Chemagnetics bearbeitet und anschließend in das ASCII-Format übertragen.

6.2.2 Spin-Gitter-Relaxationszeitmessungen

Spin-Gitter-Relaxationszeitmessungen wurden an einem MSL 100/300-Spektrometer im Institut für Physikalische Chemie und an dem MSL 200-Spektrometer am Institut für Anorganische Chemie durchgeführt. Beim MSL 100/300-Spektrometer wurde der mitgelieferte HF-Verstärker durch einen Kalmus LP 400 HF-Verstärker ersetzt. Dieses Spektrometer arbeitet mit einem feldvariablen Oxford-Kryomagnet. Die Feldstärke kann bis zu 7 T geregelt werden, dies entspricht einer maximalen Meßfrequenz von 116 MHz für ^7Li . Es wurde ein Bruker-Breitbandprobenkopf verwendet.

Bei den Messungen der Spin-Gitter-Relaxationszeit wurde der Probenraum durch Durchleiten von verdampften Stickstoff oder Druckluft temperiert. Die Temperatur wurde beim MSL 200 von der Brukertemperiereinheit geregelt. Beim MSL 100/300 wurden der Originalverdampfer und -heizstab eingesetzt, die Regelung wurde aber von einem Oxford ITC 4-Regler übernommen.

Die ^7Li -Relaxationszeiten von $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ und $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ mit 4 Gew.% Wasser bei Meßfrequenzen von 38,8 und 77,7 MHz (bei 77,7 MHz auch mit Protonenentkopplung) sowie ^1H -Relaxationszeiten von $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$, SiO_2 und $\text{Al}_{0,05}\text{Si}_{0,95}\text{O}_{1,975}$ mit jeweils 4 Gew.% Wasser wurden im Temperaturbereich von 140 K bis 450 K gemessen. Der Temperaturbereich wurde durch die Spezifikationen der Probenköpfe eingeschränkt. Allerdings sind auch wegen der Temperaturempfindlichkeit der wasserhaltigen Proben Messungen bei Temperaturen oberhalb von 525 K nicht möglich.

Die Daten wurden mit dem System *tcplink* der Firma Schneider auf einen PC übertragen, wo sie mit einem von Edgar Schmidtke am Institut verfassten Programm in ASCII-Format übertragen und mit den von Rudolf Winter [154] erstellten Fudgit-Skripten bearbeitet wurden.

6.3 Der Hochtemperatur-Doppelresonanz-Probenkopf

Um den Einfluß der verschiedenen mobilen Spezies aufeinander untersuchen zu können, sind Messungen mit Entkopplung erforderlich. Dabei soll sowohl Lithium mit Protonenentkopplung als auch umgekehrt über den gesamten erreichbaren Temperaturbereich gemessen werden. Die kommerziell erhältlichen Probenköpfe sind hierfür nicht geeignet. Sie sind in der Regel so ausgelegt, dass auf dem Protonenkanal mit festgelegter Frequenz entkoppelt wird. Deshalb sind sie nicht für Messungen bei verschiedenen Feldstärken geeignet. Die meisten Doppelresonanzköpfe sind für Flüssigkeiten ausgelegt und daher von der Probengeometrie her ungeeignet.

Für den Bereich der Festkörper-NMR-Spektroskopie gibt es Doppelresonanzköpfe, dies sind aber meist MAS-Köpfe, die wiederum für einen Protonenkanal mit fester Frequenz ausgelegt sind. Außerdem bieten sie meist nur einen kleinen Probenraum, was die Meßzeiten wegen der geringen Probenmengen vergrößert und das Signal-Rausch-Verhältnis verschlechtert.

Zudem sind die kommerziell erhältlichen Probenköpfe normalerweise nur bis 150°C spezifiziert und nicht für die interessierenden höheren Temperaturen geeignet. Im Verlauf der NMR-Untersuchungen zeigte sich auch, daß das in den kommerziell erhältlichen Köpfen viel verwendete Teflon zwar protonenarm, aber nicht protonenfrei ist. So kam es bei Messungen zu ganz erheblichen Hintergrundsignalen, die die Auswertung der T_1 -Messungen verunmöglichten. Die für einen protonenarmen Probenkopf von Bruker verwendete Spezialkeramik erwies sich als leicht paramagnetisch, außerdem enthält sie mehrere NMR-aktive Kerne, was die Verwendung bei der Messung von Heterokernen einschränkt.

Aus diesen Gründen wurde ein neuer Hochtemperatur-Doppelresonanz-Probenkopf entwickelt.

Die Anforderungen an diesen Probenkopf waren, daß er im ganzen Temperaturbereich von ca. 150 K bis zum Hochtemperaturbereich (mindestens 600 K) zu verwenden ist, wobei beide Frequenzen variabel sein sollen. Die Protonenfrequenz sollte bis zu 300 MHz zu variieren sein, die Heterofrequenz bis zu 120 MHz, um die Möglichkeiten des feldvariablen Magneten voll auszunutzen.

Zwei Ansätze sind dazu prinzipiell möglich. Einerseits könnte der Probenkopf durchstimmbar gestaltet werden. Das ließe sich mit einer speziellen Anordnung vieler Kondensatoren realisieren, die durch Schiebeschalter angewählt werden können, oder durch eine Matchingspule, bei der der Kontakt je nach Einstellung an einer anderen Windung hergestellt und dadurch die Induktivität so verändert wird, daß die Resonanzfrequenz sich ändert. Derartige Systeme werden von der Firma Bruker in High-Resolution-Flüssigkeitsprobenköpfe oder MAS-Probenköpfe eingebaut, aber nur für die Heterofrequenz. Der Vorteil einer solchen Anordnung ist, daß der Probenkopf einfach zu bedienen ist und keine Umbauten nötig sind. Aber der Probenkopf wäre definitiv auf eine bestimmte Proben-

geometrie festgelegt. Außerdem sind die notwendigen Einzelteile, wenn überhaupt, nur schwer zu beschaffen. Sie benötigen auch viel Platz im Probenkopf, was wiederum Probleme bereiten kann, weil der Durchmesser des Probenkopfes ja durch die Bohrung des Magneten gegeben ist. Für einen Probenkopf, der auf zwei Frequenzen durchstimmbare sein soll, müssten sogar zwei derartige Elemente eingebaut werden.

Die zweite Möglichkeit ist, den Probenkopf zusammzusetzen aus einem Unterbau ("Body"), der immer verwendet wird, und aus Aufsätzen ("Inserts"), die an die zu messenden Frequenzen angepaßt werden. Dieser Aufbau entspricht dem des vorhandenen kommerziellen Probenkopfes. Der Vorteil einer solchen Anordnung ist, daß die Aufsätze sehr flexibel angepaßt werden können. Sollten z.B. nur geringe Probenmengen vorhanden sein, könnte ein Aufsatz gebaut werden, der einen kleinen Spulendurchmesser hat, wodurch der Füllfaktor und damit das Signal-Rausch-Verhältnis erheblich verbessert werden kann. Es könnten gegebenenfalls auch andere Materialien gewählt werden, wenn z.B. ein bestimmtes Temperaturverhalten gewünscht wird oder der Einsatz einen bestimmten NMR-aktiven Kern nicht enthalten darf.

Nachteile sind, daß der Probenkopf aus mehreren Einzelteilen besteht, daß häufig Umbauarbeiten vorgenommen werden müssen und daß der Schwingkreis räumlich größer wird, was das Abstimmen erschweren kann.

Da dennoch bei einem solchen modularen Probenkopf die Vorteile die Nachteile überwiegen und ein derartiger Probenkopf außerdem flexibler ist als ein einteiliger, wurde die zweite Möglichkeit gewählt.

Der Aufbau des Probenkopfes ist in Abbildung 6.6 schematisch dargestellt. Einzelne Aspekte der Konstruktion werden im folgenden besprochen.

6.3.1 Der Unterbau

Im Unterbau befinden sich die Zuleitungen für beide Frequenzen sowie Durchführungen für ein Thermoelement und einen Heizdewar. Um eine Feinabstimmung zu erreichen, werden vier Drehkondensatoren (Voltronics) in den Unterbau eingesetzt, die somit für alle Aufsätze verwendet werden können. Der Unterbau ist zusammengesetzt aus mehreren waagrecht angeordneten kreisförmigen Platten (61 mm Durchmesser), die durch durchgängige senkrecht stehende Messingstreben verbunden sind. Die Platten sind aus Messing, bis auf die zweitoberste, bei der es sich um eine beidseitig beschichtete Leiterplatte handelt. Diese dient dazu, die Trimmerkondensatoren wahlweise isoliert oder mit Kontakt zur Masse zu befestigen. Die Trimmerkondensatoren können von unten mit Hilfe von Wellen aus Epoxydglashartgewebe eingestellt werden.

Der Probenkopf hat ein zweigeteiltes Hüllrohr (64x2 mm), der untere Teil sitzt fest verschraubt am Unterbau, der obere Teil bedeckt die Aufsätze. Ursprünglich sollte das Hüllrohr aus laut Spezifikation unmagnetischem Stahl 1.4841 bestehen. Es stellte sich

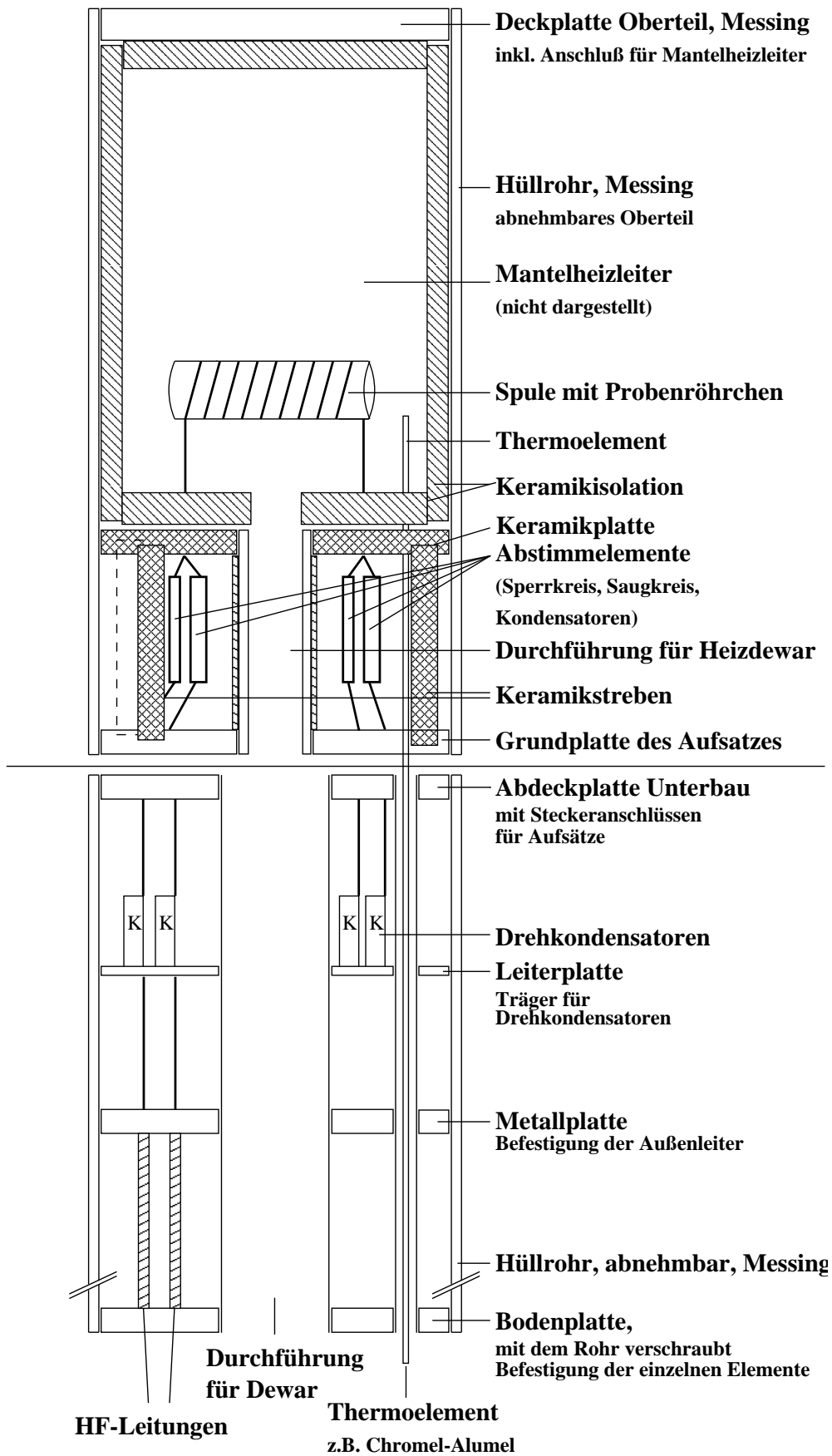


Abbildung 6.6: Schemazeichnung des Hochtemperatur-Doppelresonanz-Probenkopfes

aber heraus, daß das Material Restmagnetismus aufweist. Deshalb wurde das Rohr aus Messing hergestellt. Da Messing weniger temperaturstabil ist als Stahl, muß der obere abnehmbare Teil des Hüllrohrs mit Keramikpapier wärmeisoliert werden. Die für die Untersuchung von wasserhaltigen Gläsern maximal sinnvolle Temperaturen von 300°C bis allenfalls 400°C lassen sich damit problemlos realisieren. Bei ausreichender Kühlung von außen sollten trotz des Messinghüllrohres auch deutlich höhere Temperaturen zu erreichen sein.

6.3.2 Die Aufsätze

Die Aufsätze enthalten die für eine bestimmte Kombination von Frequenzen spezifischen Bauteile. Sie bestehen aus einer Grundplatte aus Messing, in die Verbindungsstecker eingebaut und Keramikstreben als Halterung für eine Keramikplatte eingebracht sind. Unterhalb dieser Platte ist Platz für elektrische Bauteile, oberhalb wird die Spule plaziert. Anfangs war ein Spulenträger vorgesehen, es ist aber wahrscheinlich, daß alle zur Verfügung stehenden Materialien wie z.B. Korund oder Quarzglas ein Protonenhintergrundsignal verursachen, was weit größer sein kann als die kleinen Signale der wasserhaltigen Gläser, die in geringen Mengen eingesetzt werden. Deshalb wird eine freitragende Spule aus Kupferdraht verwendet. Eine solche wird in einem Hochtemperaturprobenkopf im Institut für Anorganische Chemie erfolgreich eingesetzt. Für die zu untersuchenden Proben, die ihrerseits nur bis ca. 575 K stabil sind, sollte der mit einer freitragenden Kupferspule zu erreichende Temperaturbereich ausreichen.

6.3.3 Temperierung

Bei Standardprobenköpfen wird die Temperatur dadurch geregelt, daß temperiertes Gas (Stickstoff oder Druckluft) durch den Probenkopf geleitet wird. Diese Methode hat den Vorteil, daß nur sehr geringe Störungen des Magnetfeldes durch die Temperierung eintreten. Mit einem solchen System lassen sich Temperaturen bis etwa 525 K realisieren. Höhere Temperaturen lassen sich mit Hilfe von Heizleitern erreichen, die um den Probenraum gewickelt werden. Durch den Stromfluß im Heizleiter ergeben sich allerdings auch bei bifilarer Wicklung Störungen im Magnetfeld, so daß Heizleiter nicht für hochaufgelöste Messungen verwendet werden können.

Für den Hochtemperaturdoppelresonanzprobenkopf wurden beide Möglichkeiten vorgesehen. Dazu wurde eine Durchführung im Unterbau eingebaut, in die ein Quarzdewar eingeführt werden kann. In diesen wiederum paßt der von der Firma Bruker gelieferte Regler. Es sind zwei Oberteile für das Hüllrohr vorgesehen. Eines, dessen obere Abdeckung mit

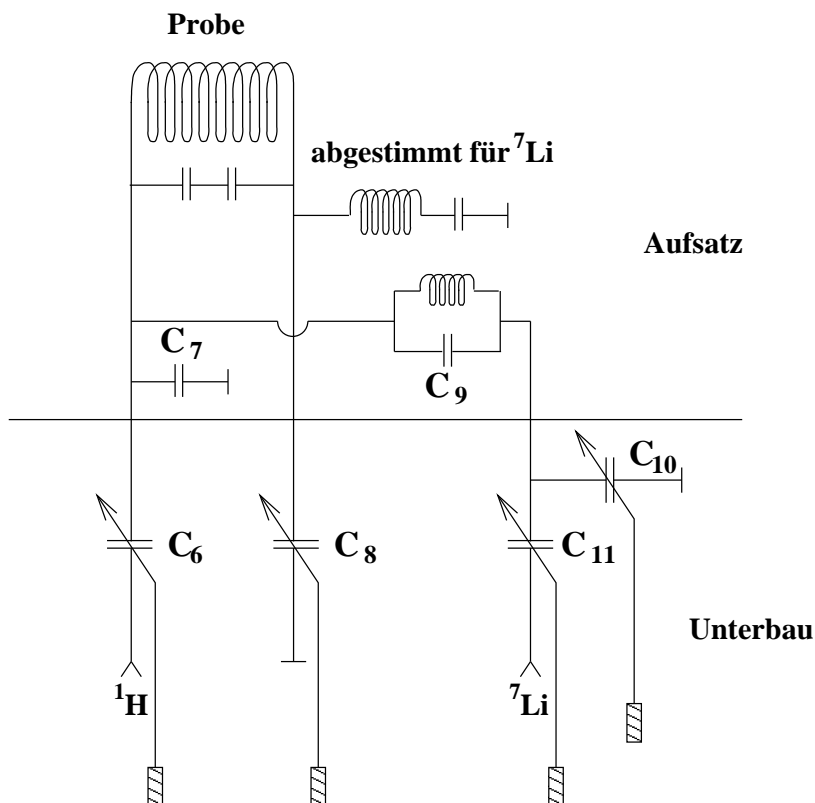


Abbildung 6.7: Der gesamte Schwingkreis im Probenkopf. Die Teile unterhalb der Trennlinie befinden sich im Unterbau und werden für alle Proben verwendet. Die Teile oberhalb der Trennlinie sind im Aufsatz angeordnet und werden auf die gewünschte Frequenz angepaßt.

Löchern versehen ist, damit das durchgeleitete Gas entweichen kann, und eines, das mit dem Heizleiter ausgestattet ist.

Die Temperatur im Probenraum wird mit einem Thermoelement gemessen, das an einem Ende des Probenröhrchens positioniert ist.

6.3.4 Der Schwingkreis

Der gesamte Schwingkreis ist in Abbildung 6.7 dargestellt. Er beruht auf dem Schwingkreis, der in Bruker-Probenköpfen für Trippleresonanz eingesetzt wird. Er ist nach den Gesichtspunkten in [155–157] angepaßt worden.

Die Probenspule bildet mit den Kapazitäten C_6 , C_7 und C_8 einen Teilschwingkreis, der auf die Protonenfrequenz abgestimmt ist. Dabei sind C_6 und C_7 als Π -Glied zu sehen. Zusammen mit dem Saugkreis, der mit “abgestimmt für ${}^7\text{Li}$ ” gekennzeichnet ist, und den Kondensatoren C_{10} und C_{11} bildet die Probenspule einen zweiten Teilschwingkreis, der auf die Heterofrequenz, im vorliegenden Fall eben ${}^7\text{Li}$, abgestimmt ist. Um ein Hineinlaufen der Protonenfrequenz in die Heterofrequenz zu verhindern, ist ein Parallelschwingkreis

als Stopfilter in den Teilschwingkreis für die Heterofrequenz eingebaut (Parallelkreis mit C_9). Die Anschlüsse der Kondensatoren C_{10} und C_{11} sind im Unterbau bereits zusammengeführt worden, so daß hierfür keine weitere Anpassung im Aufsatz möglich ist. Sollte sich zeigen, daß diese notwendig ist, so muß der Unterbau entsprechend modifiziert werden und ein vierter Anschluß eingebaut werden. Soll ein Aufsatz für eine andere Kombination von Kernen abgestimmt werden, so ist immer der Kern mit der niedrigeren Resonanzfrequenz dem Teilschwingkreis mit dem Saugkreis zuzuordnen.

Zur Abstimmung wird anfangs lediglich die Probenspule eingesetzt. Dann wird C_7 hinzugefügt und der Kreis mit Hilfe von weiteren Parallelspeulen oder -kapazitäten auf die gewünschte Protonenfrequenz abgestimmt. Danach wird der Saugkreis eingefügt und so abgestimmt, daß die Resonanzfrequenz dieses Teilschwingkreises der gewünschten Heterofrequenz entspricht. Zuletzt wird der Stopfilter (Parallelschwingkreis mit C_9) eingebaut. Gegebenenfalls müssen die Schwingkreise durch Einfügen von Widerständen breitbandiger gemacht werden. Durch den Einbau von Ohmschen Widerständen sinkt zwar die Güte des Kreises, es wird also ein kleineres Feld induziert und mehr Energie in Wärme umgesetzt, aber die Resonanz wird weniger scharf, weshalb ein größerer Bereich und damit breitere Linien gemessen werden können. Ob Widerstände benötigt werden, kann auch davon abhängen, ob zuvor Kapazitäten oder Induktivitäten zur Abstimmung verwendet wurden. Kapazitäten senken bereits die Güte des Schwingkreises, so daß weitere Widerstände selten nötig sein werden, Induktivitäten erhöhen mit steigender Frequenz die Güte, so daß ein Schwingkreis, der mit Induktivitäten abgestimmt wird, mit zunehmender Resonanzfrequenz eine immer höhere Güte erhält.

6.4 Ergebnisse: NMR-Spektren

6.4.1 ^1H -NMR-Spektren

Das statische ^1H -NMR-Signal besteht aus zwei Anteilen, einer zentralen gaußförmigen Linie, die durch die OH-Gruppen verursacht wird, und einem breiteren Signal, das dem molekularen Wasser zuzuordnen ist und das im Fall der lithiumhaltigen Gläser bei 130 — 170 K zum Pake-Dublett ausgefroren ist. Bei höheren Temperaturen setzt Rotation der Wassermoleküle ein, so daß in den Raumtemperaturspektren das Pake-Dublett nicht auftritt. Dies ist in den Spektren des $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ -Glases mit 4 Gew.% Wasser in Abbildung 6.8 gut zu erkennen. Bei Li-haltigen Gläsern mit 4 Gew.% Wasser ist das Pake-Dublett so gut ausgebildet, daß aus den Tieftemperatur-NMR-Spektren das OH/ H_2O -Verhältnis bestimmt werden kann [132]. Bei den Proben mit 1 Gew.% Wasser ist eine quantitative Auswertung nicht möglich. Weil bei diesen geringen Wassergehalten Wasser kaum in molekularer Form eingebaut wird, ist das Pake-Dublett nur sehr schwach ausgeprägt. Das Pake-Dublett ist aufgrund einer Anisotropie der chemischen Verschiebung leicht asym-

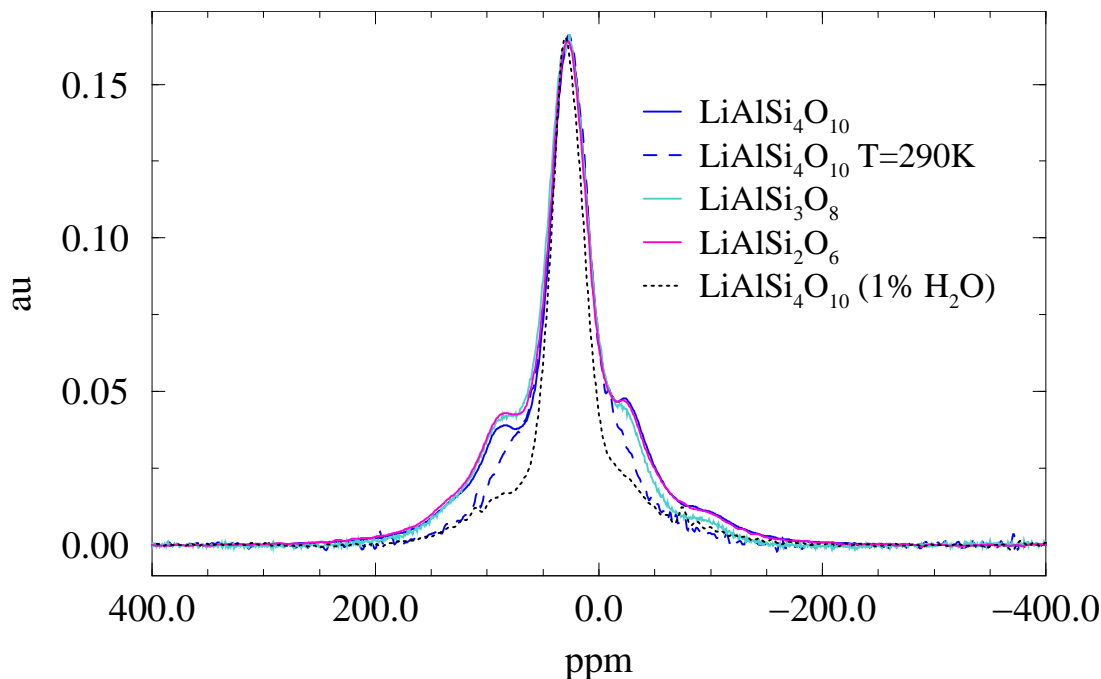


Abbildung 6.8: ^1H -NMR-Spektren von $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ mit 4 Gew.% und 1 Gew.% Wasser sowie von $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ und $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ mit jeweils 4 Gew.% Wasser bei 140 K, zum Vergleich das Spektrum von $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ mit 4 Gew.% Wasser bei 290 K. Die Spektren sind auf eine Höhe normiert.

metrisch. Die Spektren wurden mit einer Wartezeit von mindestens 5 s zwischen zwei FID's aufgenommen, weil die Hydroxylbande eine so hohe Relaxationszeit aufweist, daß erst nach dieser Zeit das Verhältnis der Höhe des Pake-Dubletts und der Höhe der Hydroxylbande wieder dem Gleichgewichtszustand entsprach.

Bei den Spektren, die aus Relaxationsmessungen erhalten wurden (siehe Abbildung 6.9) ist das Pake-Dublett nicht erkennbar. Das gezeigte Spektrum wurde bei 170 K aufgenommen, so daß zu erwarten ist, daß das Pake-Dublett nicht vollständig ausgefroren ist. Es sollte allerdings zumindest angedeutet sein. An das Spektrum wurde eine Lorentzkurve angepaßt. Es zeigt sich, daß sich der Fuß des Signals durch eine solche Kurve nicht gut beschreiben läßt. An das Spektrum können diverse Kombinationen aus zwei Lorentzlinien angepaßt werden, die mehr oder minder stark gegeneinander verschoben sind. Die Spektren in Abbildung 6.8 zeigen aber, daß die Signale von molekularem Wasser und Hydroxylgruppen eine sehr ähnliche chemische Verschiebung haben. Das Spektrum aus den Relaxationsmessungen ist offensichtlich von Störsignalen überlagert. Abbildung 6.10 zeigt die Spektren von $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ -Glas mit 4 Gew.% Wasser bei verschiedenen Temperaturen (Meßfrequenz war 100 MHz), die jeweils durch eine Kombination von zwei Lorentzlinien angepaßt wurden. Bei steigender Temperatur bildet sich eine schmale Linie in der Mitte des Signals heraus. Diese ist anscheinend auf eine sehr bewegliche Spezies

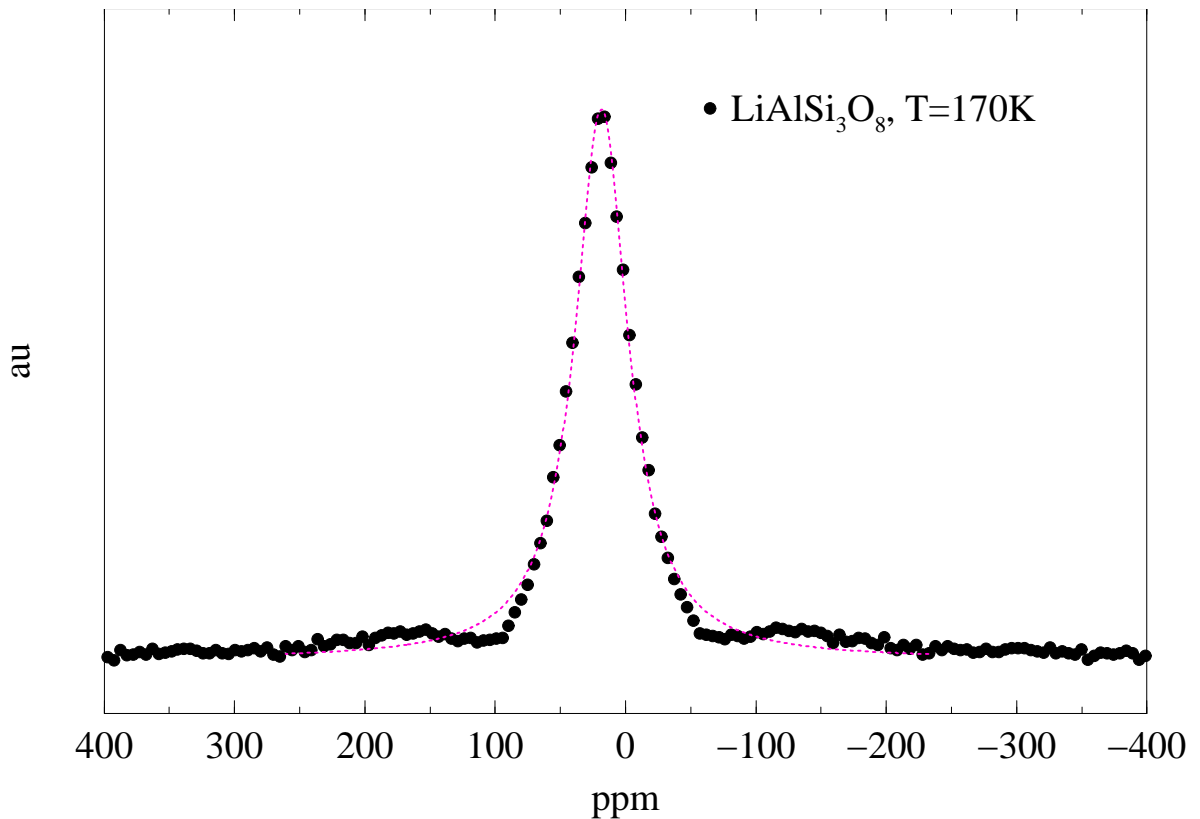


Abbildung 6.9: ^1H -NMR-Spektrum aus einer Spin-Gitter-Relaxationsmessung. Die gestrichelte Linie ist eine an das Spektrum angepaßte Lorentzlinie.

zurückzuführen. Die Spektren von $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -Glas mit 4 Gew.% Wasser sehen ähnlich aus. In den Spektren, die mit dem protonenarmen Probenkopf bei 360 MHz aufgenommen wurden, ist eine solche Linie nicht zu erkennen. Demnach ist zu vermuten, daß auch diese schmale Linie ein Artefakt ist. Im Probenkopf ist Teflon verarbeitet, was zwar protonenarm, aber nicht protonenfrei ist, wie in 6.3 schon erwähnt wurde. Die beobachteten Störsignale lassen sich auf Hintergrundsignale des Probenkopfes zurückführen. Die Signale des Probenkopfes und der Probe lassen sich nicht trennen. Lithiumfeldspatglas mit 4 Gew.% Wasser enthält ungefähr 4,9 mol/l Wasser. Davon liegt jeweils etwa die Hälfte als molekulares Wasser und als Hydroxylgruppen vor. Dies entspricht einer Konzentration von etwa $6 \cdot 10^{20}$ Hydroxylprotonen und $1,2 \cdot 10^{21}$ Protonen in molekularem Wasser. Die Probensignale sollten also zu detektieren sein, wenn nicht das Probenkopfhintergrundsignal zu stark ist. Dies wurde durch die in Warwick aufgenommenen Spektren ja auch deutlich.

Im Fall der reinen Alumosilikatgläser $\text{Al}_{0,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_{1,95}$ und $\text{Al}_{0,05}\text{Si}_{0,95}\text{O}_{1,975}$ mit jeweils 4 Gew.% Wasser ist die Rotation der Wassermoleküle auch bei 140 K noch nicht vollständig eingefroren und das Pake-Dublett wird nur andeutungsweise ausgebildet, wie in Abb. 6.11 am Beispiel des $\text{Al}_{0,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_{1,95}$ gezeigt wird. Von wasserhaltigen

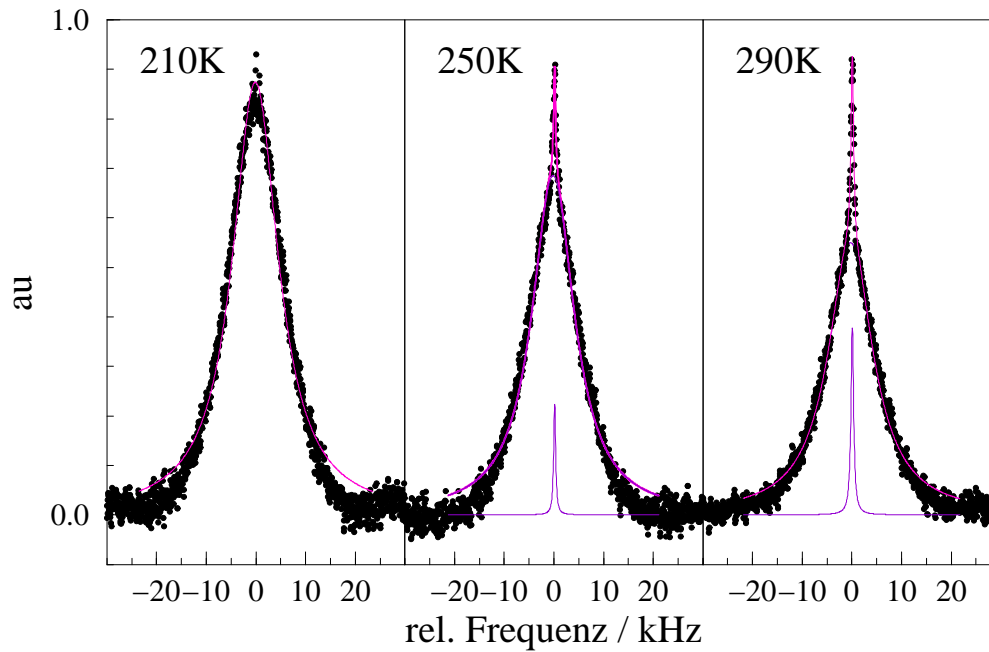


Abbildung 6.10: ^1H -NMR-Spektren von Fsp-4 erhalten aus Relaxationsmessungen. An das Signal des Spektrums bei 210 K wurde eine einfache Lorentzlinie angepaßt, an die Spektren bei höheren Temperaturen eine Kombination aus zwei Lorentzlinien. Es ist zu sehen, daß sich eine schmale Komponente herausbildet.

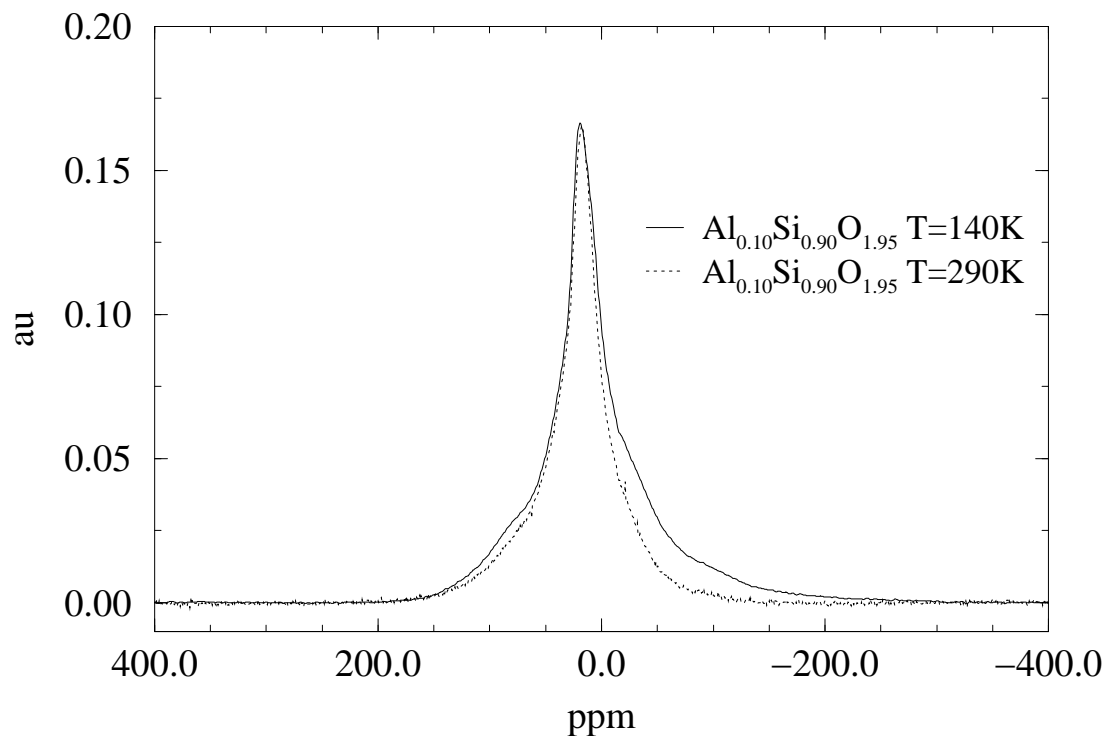


Abbildung 6.11: ^1H -Spektren von $\text{Al}_{0,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_{1,95}$ bei 140 K und Raumtemperatur (RT).

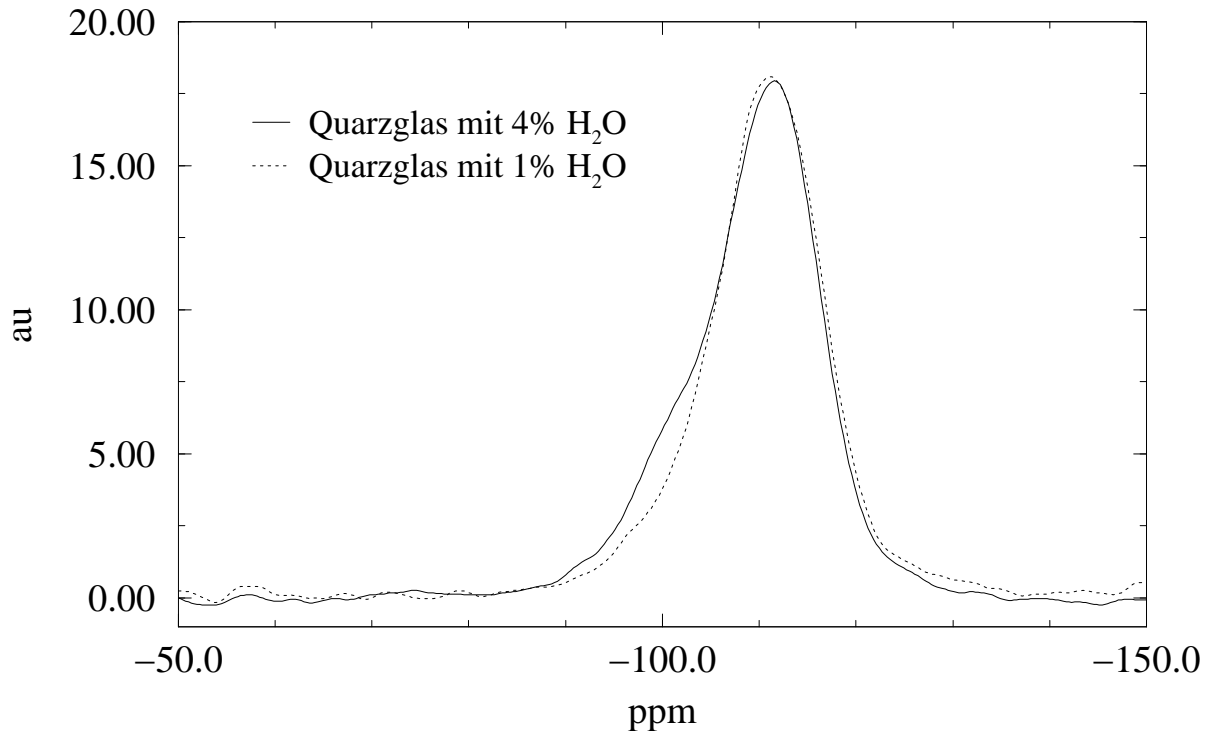


Abbildung 6.12: ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren wasserhaltiger Quarzgläser (Raumtemperatur).

Quarzgläsern ist bekannt, daß das Pake-Dublett bei den mit der verwendeten Kühlung zu erreichenden Temperaturen nicht ausgefroren werden kann [33]. In den Spektren der Alumosilikatgläser ist eine deutliche Verbreiterung der Banden im Bereich des Pake-Dubletts zu sehen, die auf teilweise ausgefrorene Rotation der Wassermoleküle hindeutet. Der Einbau von Aluminium behindert also die Rotation der Wassermoleküle. Werden Aluminium- und Alkaliionen eingebaut, so wird die Rotation wesentlich stärker behindert und das Pake-Dublett bildet sich bei höheren Temperaturen bereits aus. Die Form der den OH-Gruppen zuzuordnenden Bande ist bei tiefen Temperaturen gaußförmig [132] und ändert sich nur wenig mit der Temperatur, wie man anhand von Abbildung 6.11 sieht. Daraus kann geschlossen werden, daß die Hydroxylgruppen bei Temperaturen bis Raumtemperatur wenig Bewegungsprozesse eingehen.

6.4.2 ^{29}Si -NMR-Spektren

Die Spektren von SiO_2 mit 1 und 4 Gew.% H_2O entsprechen den in vorherigen Arbeiten gemessenen [24, 158]. Sie bestehen aus mehreren überlagerten Signalen (siehe Abbildung 6.12). SiO_2 mit 1 Gew.% Wasser besteht zum großen Teil aus Q^4 -Spezies, denen die Bande bei -111 ppm zuzuordnen ist. Q^4 -Spezies haben typischerweise eine chemische Verschiebung von -105 — -120 ppm [158]. Eine geringe Menge an Q^3 -Spezies ist

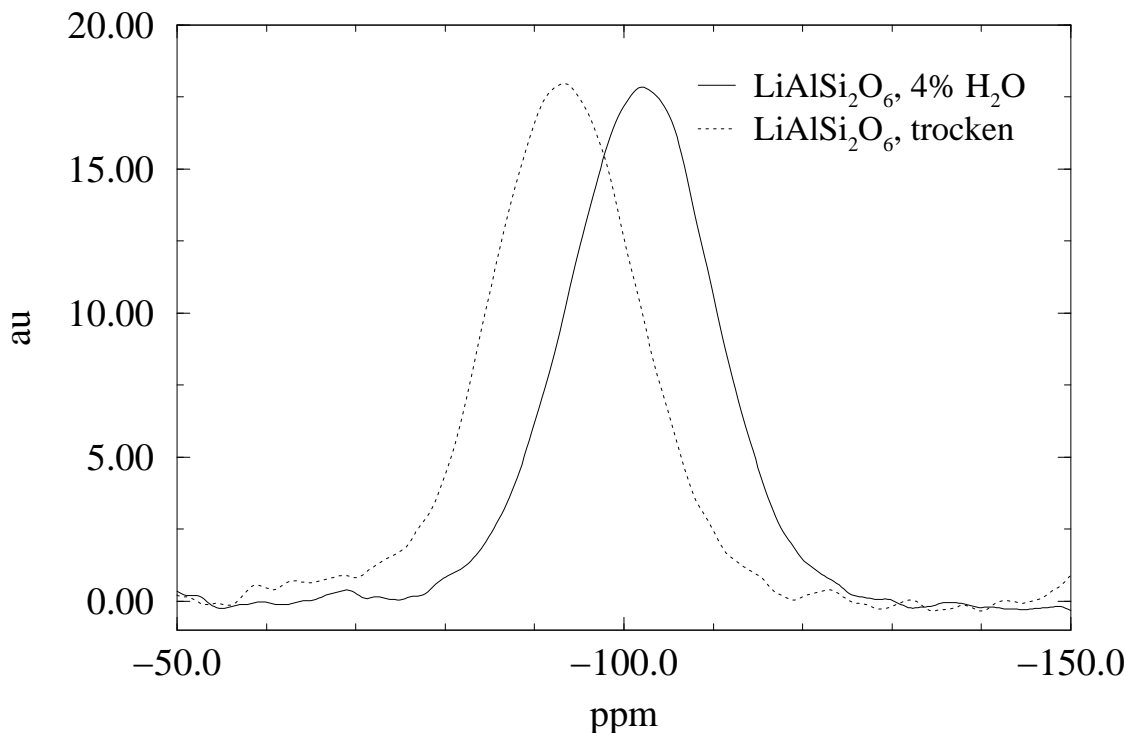


Abbildung 6.13: ^{29}Si -MAS-NMR-Spektren der Spodumengläser (Raumtemperatur).

zu erwarten, eine leichte Verbreiterung am Fuß der Linie kann als Hinweis auf diese Spezies gedeutet werden. Im Spektrum des SiO_2 mit 4 Gew.% Wasser ist deutlich eine Q^3 -Spezies zuzuordnende Schulter zu erkennen. Die chemischen Verschiebungen von Q^3 -Spezies liegen bei -90 — -103 ppm. Das Glas mit dem höheren Wassergehalt ist stärker depolymerisiert und enthält folglich auch mehr Q^3 -Spezies.

Auch die Spektren der Lithiumalumosilikatgläser bestehen jeweils aus einer Bande. Bei $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ liegt das Maximum sowohl für das trockene als auch für das wasserhaltige Glas bei etwa -101 ppm, für $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ mit 4 Gew.% Wasser liegt es bei -100 ... -106 ppm. Die Spektren der beiden Spodumengläser sind in Abbildung 6.13 zu sehen. Die Spektren der Petalitgläser weisen die gleiche Bandenform auf. Im Fall des trockenen Spodumens liegt das Maximum bei -92 ... -94 ppm, im Spektrum des wasserhaltigen Spodumens ist das Maximum zu -102 ... -104 ppm verschoben. Bei früheren Messungen an derartigen Gläsern, z.B. Albit [11] wurde keine Verschiebung des Bandensystems durch Steigerung des Wassergehaltes beobachtet, sondern die Silicium-NMR-Spektren von trockenen und wasserhaltigen Alkalialumosilikatgläsern gleicher Trockenzusammensetzung haben sich bisher bei allen untersuchten Glasarten als identisch erwiesen. Das Kohn-Modell zum Einbau von Wasser in diese Gläser ist unter anderem damit begründet worden. Der Trend der Verschiebung ist ungewöhnlich. Wenn eine Verschiebung des Maximums auftritt, dann sollte dieses beim wasserhaltigen Glas eher bei weniger negativen chemischen Verschiebungen liegen als beim trockenen Glas [158]. Die erhaltenen Spektren konnten im Institut für

Anorganische Chemie der Universität Hannover reproduziert werden. Dafür wurden die gepulverten Proben bei ca. 150°C sorgfältig getrocknet, um Verfälschungen durch Oberflächenwasser zu vermeiden. Eine Erklärung für das ungewöhnliche Verhalten liegt bisher nicht vor. Der Einfluß des hygroskopischen Verhaltens sollte durch das Trocknen der Proben minimiert worden sein. Eine Möglichkeit wären durch Reaktion mit Wasserspezies verursachte irreversible strukturelle Änderungen in der Umgebung der Siliciumionen, die durch das Tempern nicht rückgängig gemacht werden. Die ^{27}Al -Spektren und die ^1H -Spektren der Gläser weisen jedoch keine Besonderheiten auf. Deutliche Strukturänderungen in der Siliciumumgebung sollten aber mit Änderungen auch in der Umgebung anderer Kerne einhergehen.

6.4.3 ^7Li -Spektren

Abbildung 6.14 zeigt die aus Relaxationsmessungen erhaltenen ^7Li -Spektren von $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ mit 4 Gew.% Wasser (Pe4b) bei 170 und 410 K zusammen mit an die Spektren angepaßten Lorentzfunktionen. Erwartungsgemäß läßt sich das Spektrum, das bei 410 K gemessen wurde, besser an eine solche Funktion anpassen, während bei dem bei 170 K gemessenen Spektrum im Fuß des Signals Abweichungen zu erkennen sind. Die Linienbreiten der statischen Spektren werden durch die Entkopplung wie erwartet deutlich verringert, wie in Abbildung 6.15 zu sehen ist. Bei den MAS-Spektren wird die Linienbreite durch die Entkopplung nicht beeinflußt. Die Linienbreiten wurden aus den angepaßten Lorentzfunktionen bestimmt. Die Linienform im Bereich der Untergrundleitung, also bei tiefen Temperaturen, ist eher gaußförmig. Beide Linienformen lassen sich aber nicht optimal an das Tieftemperaturspektrum von Fsp-4 (170 K) anpassen, wie Abbildung 6.16 zeigt. Die Linienbreiten wurden deshalb für alle Temperaturen aus einer angepaßten Lorentzlinie bestimmt, damit die Werte vergleichbar sind. Abbildung 6.15 zeigt, daß die Bewegungsverschmälerung bei 300 — 325 K einsetzt. Sie ist bei den erreichten Temperaturen noch nicht abgeschlossen.

6.4.4 ^{27}Al -NMR-Spektren

Die Spektren der lithiumhaltigen Gläser (Abb. 6.17 — 6.19) weisen eine breite asymmetrische Linie auf. Die Lagen der Maxima sind Tabelle 6.1 zusammengestellt. Die Signale der wasserhaltigen Gläser liegen bei leicht höheren Verschiebungen als die der trockenen. Beim kleineren Feld treten die Linien bei kleineren chemischen Verschiebungen auf. Außerdem ist die Asymmetrie beim kleineren Feld ausgeprägter und die Linien sind breiter. Die Linienbreiten sind bei den wasserhaltigen Gläsern kleiner als bei den analogen trockenen. Die chemische Verschiebung zeigt, daß das Aluminium in den lithiumhaltigen Gläsern tetraedrisch koordiniert ist. Für $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ wurden ähnliche Verhältnisse gefunden [11].

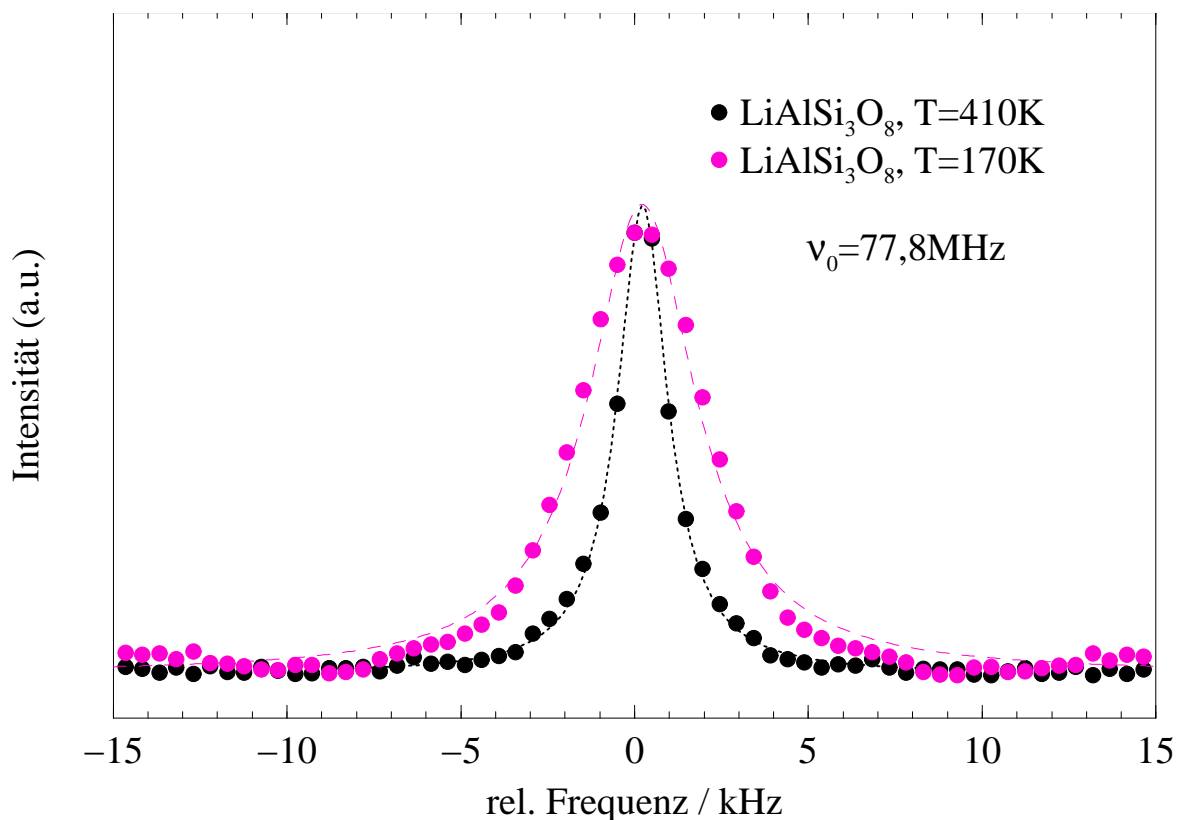


Abbildung 6.14: ${}^7\text{Li}$ -Spektren von $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -Glas mit 4 Gew.% Wasser (Spo-4) aus Relaxationsmessungen. Die Verschmälerung bei 410 K ist durch Diffusion induziert.

Tabelle 6.1: Chemische Verschiebungen der ${}^{27}\text{Al}$ -Linien. Der Index gibt die Feldstärke in Tesla an.

Probe	$\delta_{14,1}$ (ppm)	$\delta_{5,6}$ (ppm)
Spo-4	53	44
Spo-dry	54	44
Fsp-4	54	46
Fsp-dry	52	38
Pe-4-II	53	44
Pe-1-II	52	40
Pe-dry	52	40

Die Spektren der reinen Alumosilikatgläser bestehen aus drei Linien, wie in Abbildung 6.20 (Spektren bei 14,1 T) und 6.21 (Spektren bei 5,6 T) zu sehen ist. Die Lage der Maxima ist in Tabelle 6.2 zusammengestellt.

In MQ-MAS-Spektren der Gläser sind die drei verschiedenen Spezies deutlich zu trennen. Abbildung 6.22 zeigt das Spektrum von $\text{Al}_{0,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_{1,95}$ bei 14,1 T. Auf der Ordina-

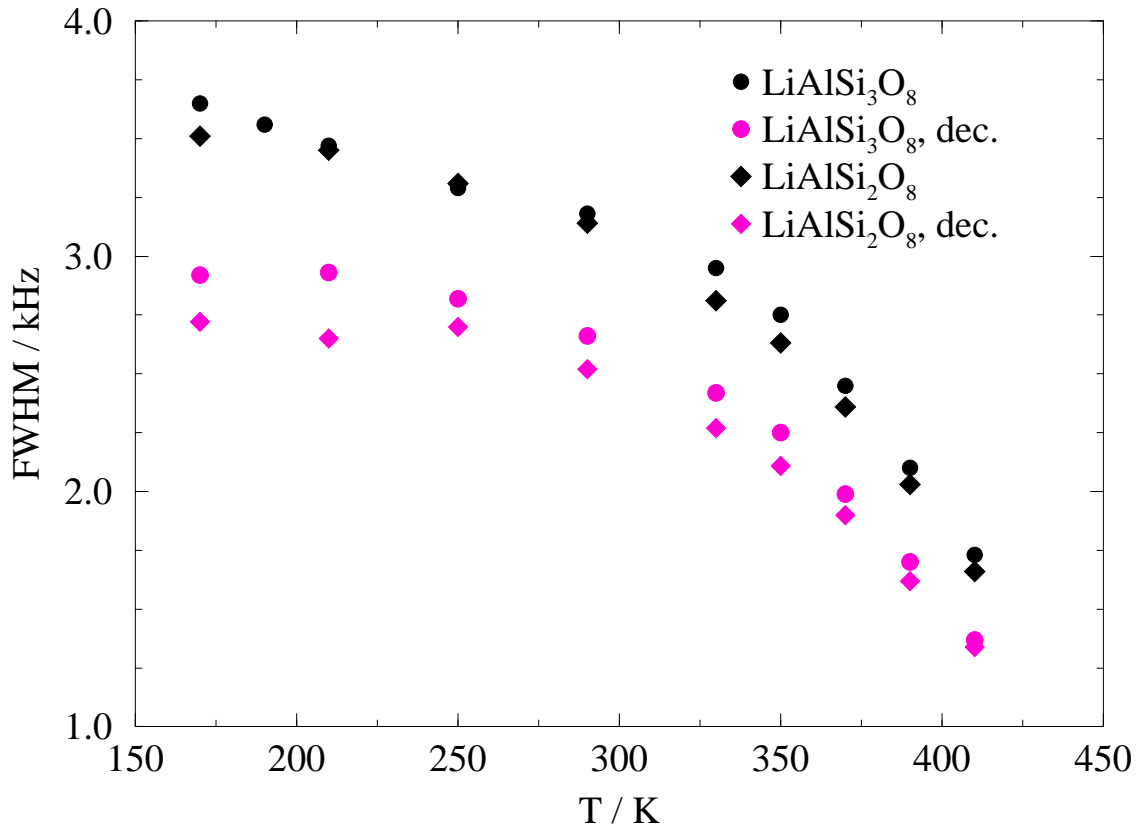


Abbildung 6.15: Einfluß der Protonenentkopplung (dec.) auf die Linienbreiten der statischen ^7Li -Spektren von $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ - und $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ -Glas mit 4 Gew.% Wasser (Spo-4 und Fsp-4).

Tabelle 6.2: Lage der Maxima in den ^{27}Al -NMR-Spektren von $\text{Al}_{0,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_{1,95}$ - und $\text{Al}_{0,05}\text{Si}_{0,95}\text{O}_{1,975}$ -Glas mit nominell 4 Gew.% Wasser. Die Indices geben die jeweilige Feldstärke in Tesla an. Die chemischen Verschiebungen am Maximum der Signale sind durch ; getrennt.

Probe	$\delta_{14,1}$ (ppm)	$\delta_{5,6}$ (ppm)
$\text{Al}_{0,05}\text{Si}_{0,95}\text{O}_{1,975}$	49 ; 28 ; -1	47 ; 26 ; -4
$\text{Al}_{0,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_{1,95}$	49 ; 28 ; 1	45 ; 26 ; -1

te ist die MAS-Dimension aufgetragen. Das normale MAS-Spektrum erhält man, indem man für jede chemische Verschiebung die höchste auftretende Absorption einsetzt und die so erhaltenen Werte zu einem Spektrum zusammenfügt. Das so gebildete MAS-Spektrum, das oben in Abb. 6.22 aufgetragen ist, entspricht dem MAS-Spektrum aus Abb. 6.20. Die isotrope Dimension ist auf der Abszisse aufgetragen. Eine analoge Projektion der Maxima ergibt das Spektrum, das links in der Abbildung zu sehen ist und in dem drei deutlich

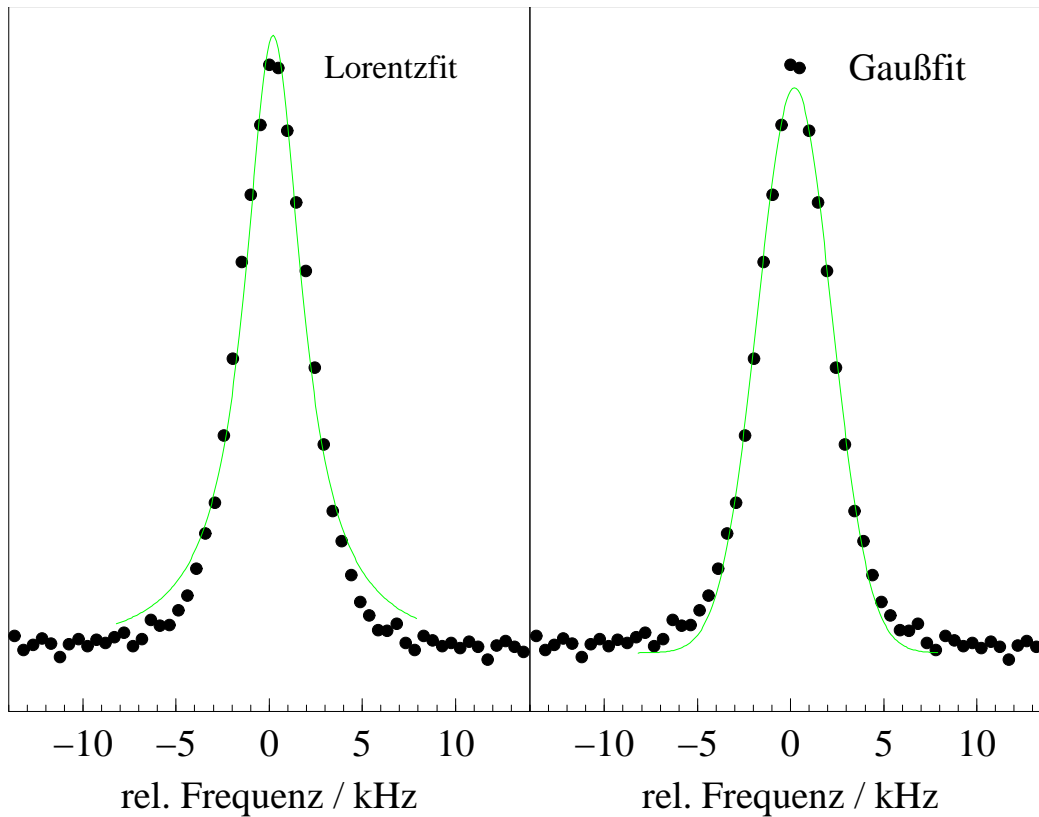
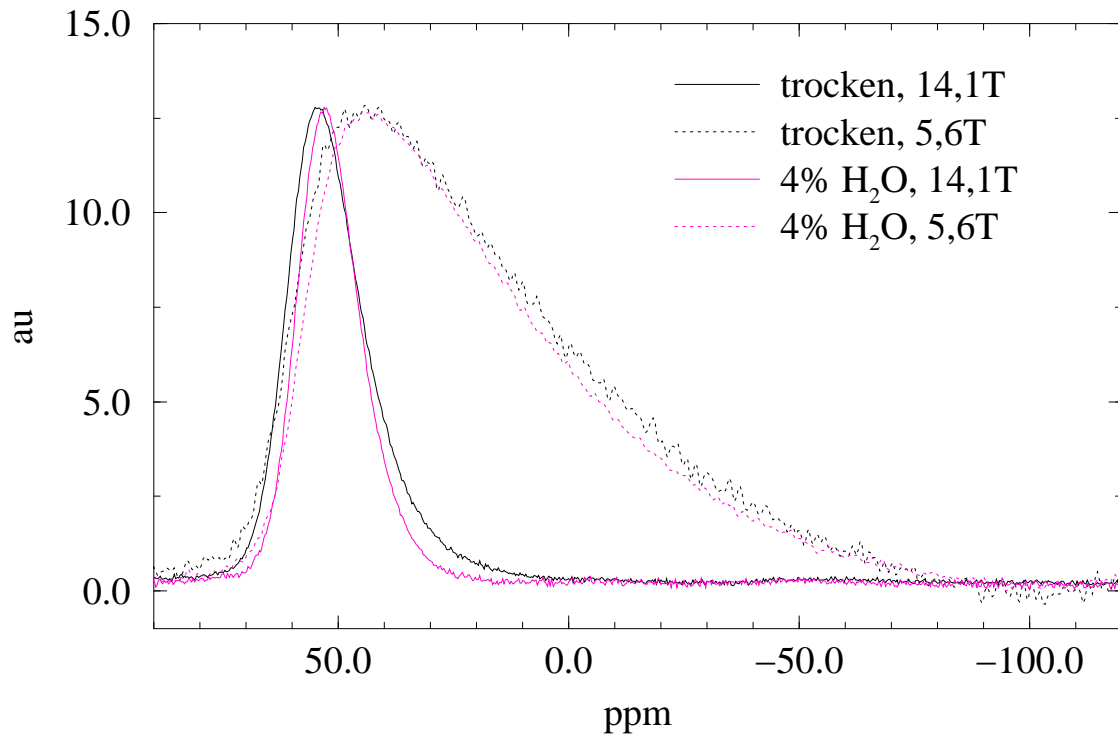
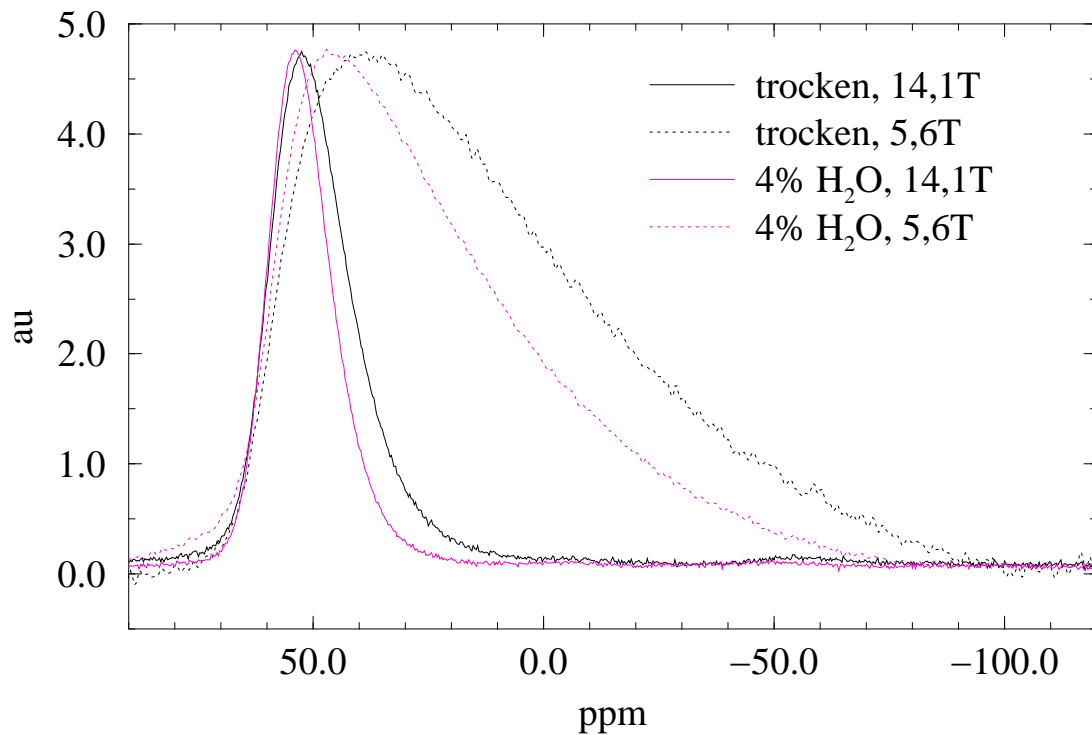


Abbildung 6.16: Anpassung des ${}^7\text{Li}$ -NMR-Tieftemperaturspektrums (150 K) von $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ -Glas mit nominell 4 Gew.% Wasser. Weder eine Lorentzfunktion (links) noch eine Gaußfunktion (rechts) spiegeln die Linienform des Signals optimal wider.

getrennte Signale zu erkennen sind, deren isotrope chemische Verschiebungen bei 0 ppm, 28–30 ppm und 57–59 ppm liegen. Letztere Linie ist, wie ein Vergleich mit den Daten in Tabelle 6.2 ergibt, am stärksten durch quadrupolare Wechselwirkungen beeinflusst. Bei 5,6 T konnten bei realisierbaren Meßzeiten keine auswertbaren MQ-MAS-Spektren der Alumosilikatgläser erhalten werden.

Bei den Spektren beim kleineren Feld scheinen die Intensitäten der einzelnen Linien sich relativ zueinander verändert zu haben. Da die Lage der Linien sich aber kaum ändert, läßt sich das verschiedene Aussehen der Spektren eher durch eine unterschiedlich starke quadrupolare Verbreiterung der Linien erklären. Die Linie bei etwa 50 ppm ist tetraedrisch koordiniertem Aluminium zuzuordnen. Diejenige bei etwa 0 ppm ist oktaedrisch koordiniertem Aluminium zuzuordnen. Die Zuordnung der mittleren Linie bzw. Schulter bei etwa 28 ppm ist nicht eindeutig. Es wird diskutiert, ob diese Linie fünffach koordiniertem Aluminium oder vielmehr verzerrten Tetraedern, von denen jeweils drei einen Cluster bilden (*“distorted triclustered Al-O-tetrahedra”*) zuzuordnen ist [22]. Diese Tricluster ähneln denen, die zur Erklärung der Bildung endständiger Sauerstoffatome in voll polymerisierten Gläsern herangezogen werden. In Abb. 2.6 werden derartige Tricluster ge-

Abbildung 6.17: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren der $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -Gläser (Raumtemperatur).Abbildung 6.18: Raumtemperatur- ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren der $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ -Gläser.

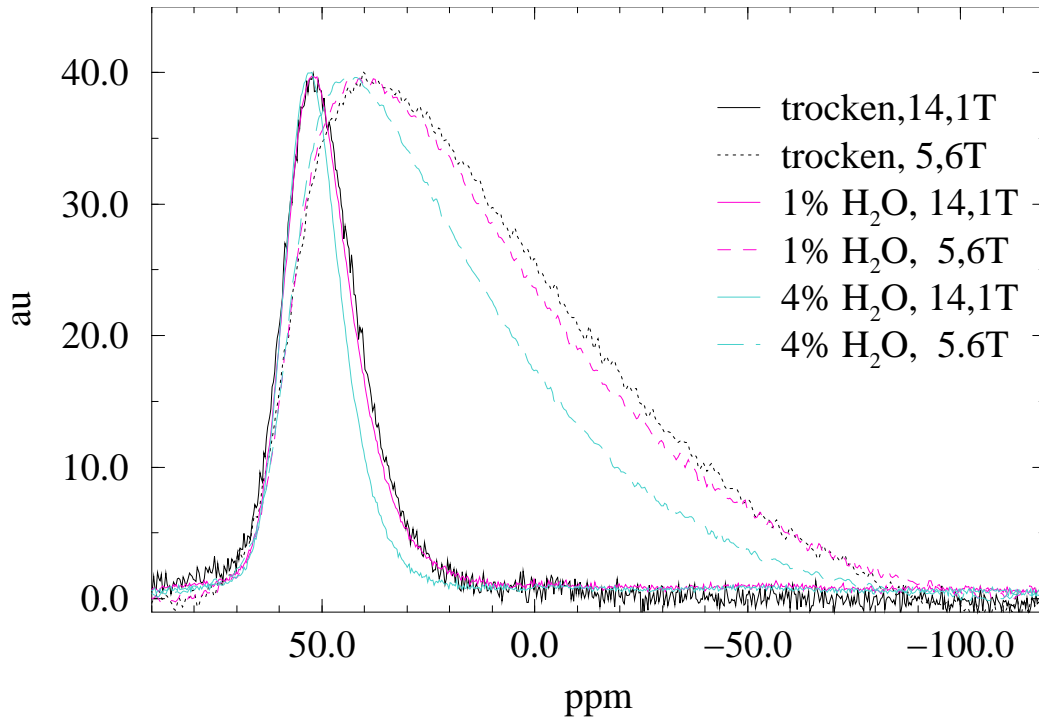


Abbildung 6.19: ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren der $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ -Gläser (Raumtemperatur).

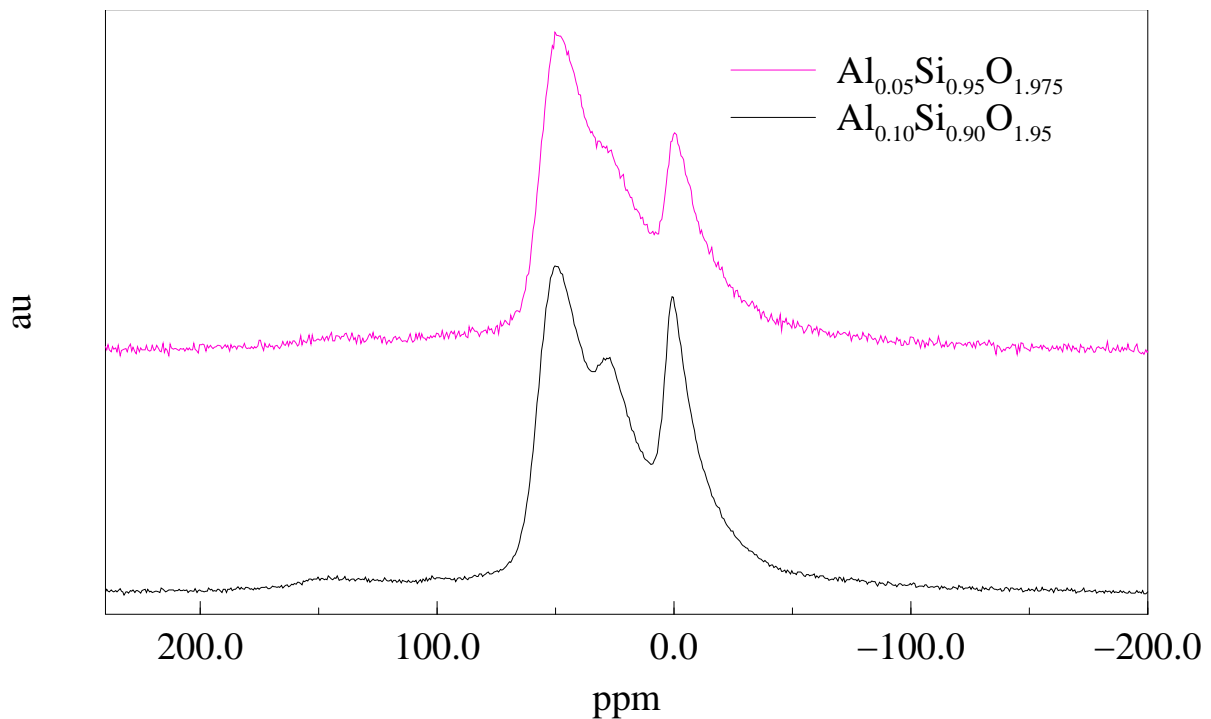


Abbildung 6.20: Die ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren der reinen Alumosilikatgläser bei 14,1 T, gemessen bei Raumtemperatur.

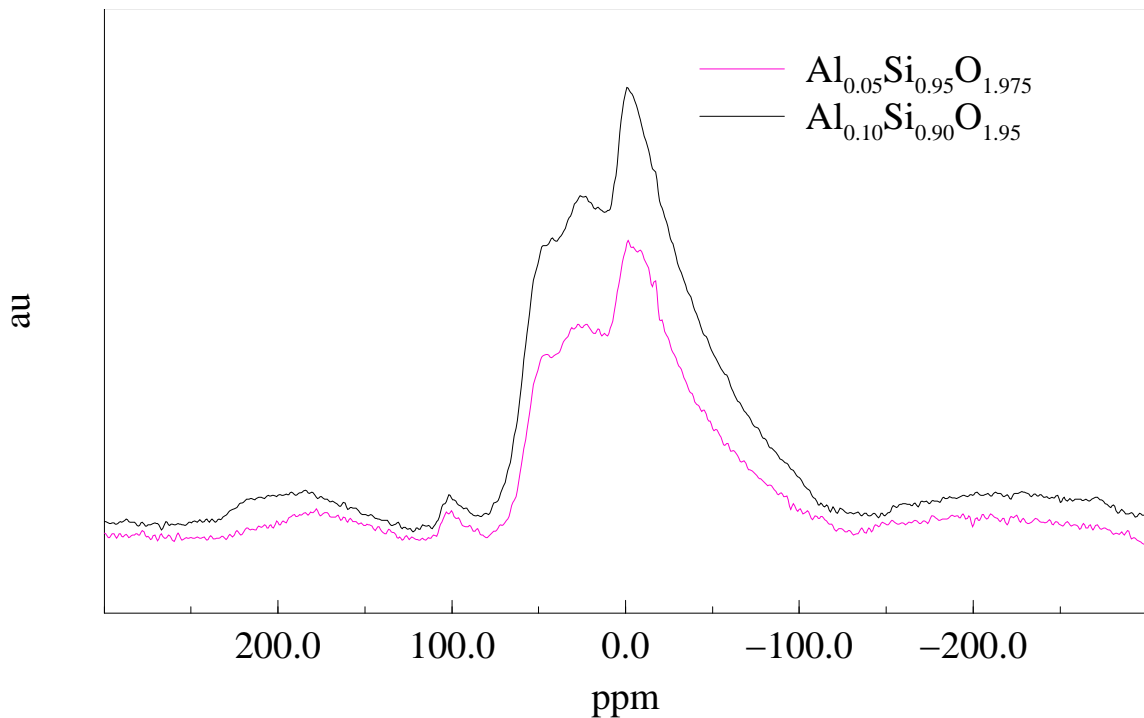


Abbildung 6.21: Die ^{27}Al -MAS-NMR-Spektren der reinen Alumosilikatgläser bei 5,6 T und Raumtemperatur.

zeigt. Ersetzt man das Siliciumatom durch ein Aluminiumatom, so erhält man die Spezies, die Anlaß zu der NMR-Linie bei 26...28 ppm geben soll.

6.5 Ergebnisse: NMR-Spin-Gitter-Relaxation

Relaxationszeiten wurden an $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -, $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ -, SiO_2 - und $\text{Al}_{0,05}\text{Si}_{0,95}\text{O}_{1,975}$ -Glas mit jeweils nominell 4 Gew.% Wasser gemessen.

Sämtliche Relaxationsdaten wurden mit den in [154] beschriebenen Fudgitskripten und mit Hilfe des Programms xmgr [159] ausgewertet. Die Relaxationszeiten wurden durch Integration der FID's und Anpassung der Integrale an die theoretische Form für einen einfachen Abklingvorgang

$$M(t) = M_{\infty}(1 - \exp(-(t/T_1))) + M_0 \quad (6.64)$$

bestimmt. M_{∞} ist die Gleichgewichtsmagnetisierung, M_0 stellt eine Restmagnetisierung dar, die z.B. aus einer nicht ganz genauen Einstellung des Detektionspulses resultieren kann. Die Daten wurden auch an eine gestreckt exponentielle Funktion angepaßt:

$$M(t) = M_{\infty}(1 - \exp(-(t/T_1)^{\alpha})) + M_0. \quad (6.65)$$

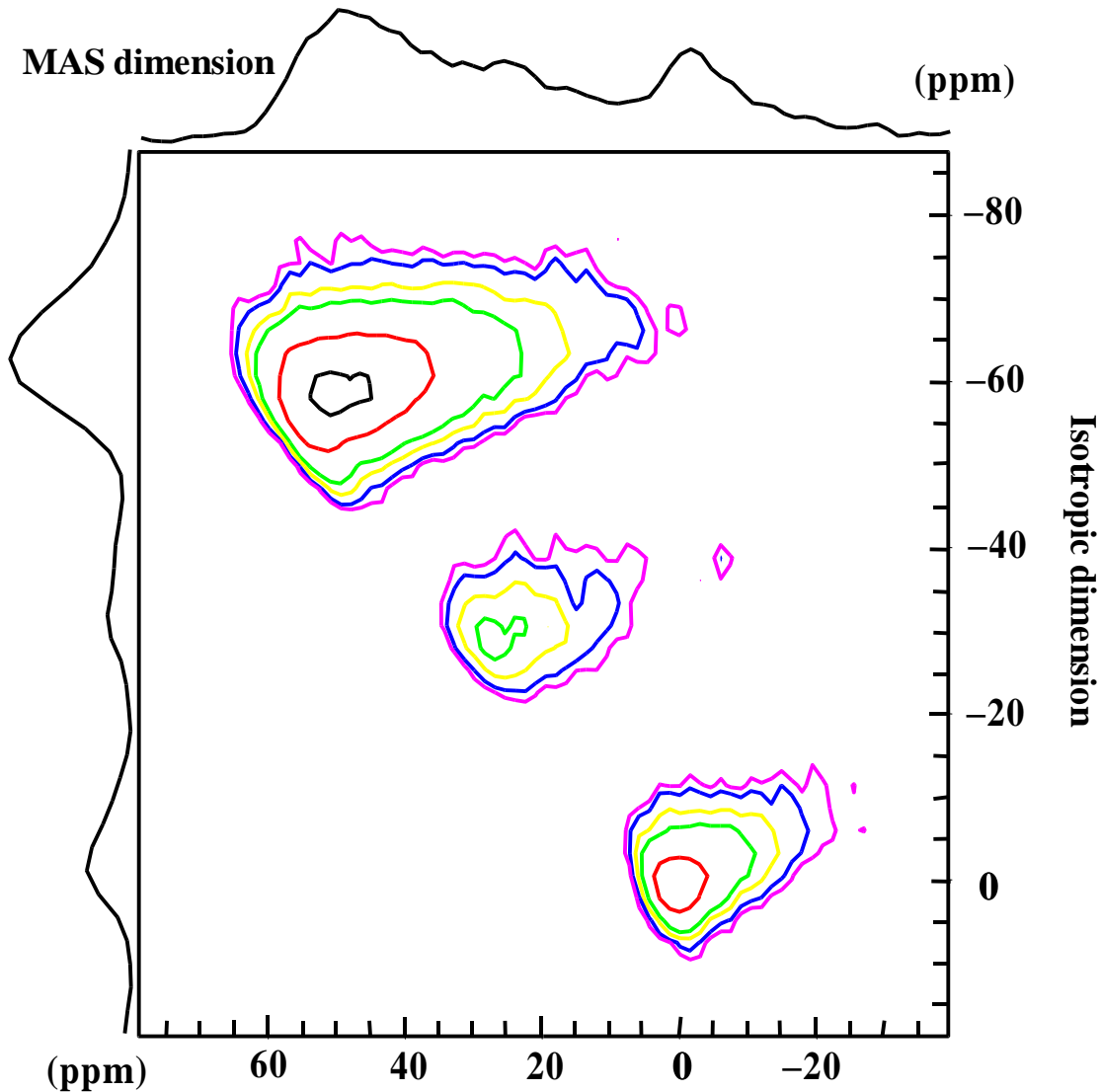


Abbildung 6.22: ^{27}Al -MQ-MAS-Spektrum von $\text{Al}_{0,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_{1,95}$ mit 4 Gew.% H_2O

6.5.1 ^7Li -Relaxation

Aus den Messungen der ^7Li -Relaxationszeiten konnten die Aktivierungsenergien für kurzreichweitige Prozesse erhalten werden. Die aus den Relaxationsmessungen an ^7Li erhaltenen Arrheniusdarstellungen für die wasserhaltigen Gläser sind in den Abbildungen 6.23 und 6.24 zu sehen. Die bei der Anpassung an Gleichung 6.65 erhaltenen Streckungsexponenten α sind alle etwa gleich oder größer als 0,8, die aus dieser Anpassung erhaltenen Relaxationszeiten T_1 weichen um einen Bruchteil der rechnerischen Fehlergrenzen von den mit Gleichung 6.64 erhaltenen Werten ab. Als Beispiel sind in Abbildung 6.25 die Daten und Anpassungen für Fsp-4 bei 170 K und 77,8 MHz zu sehen. Es ist zu erkennen, daß die Daten sich etwas besser an den gestreckten Verlauf anpassen lassen, daß

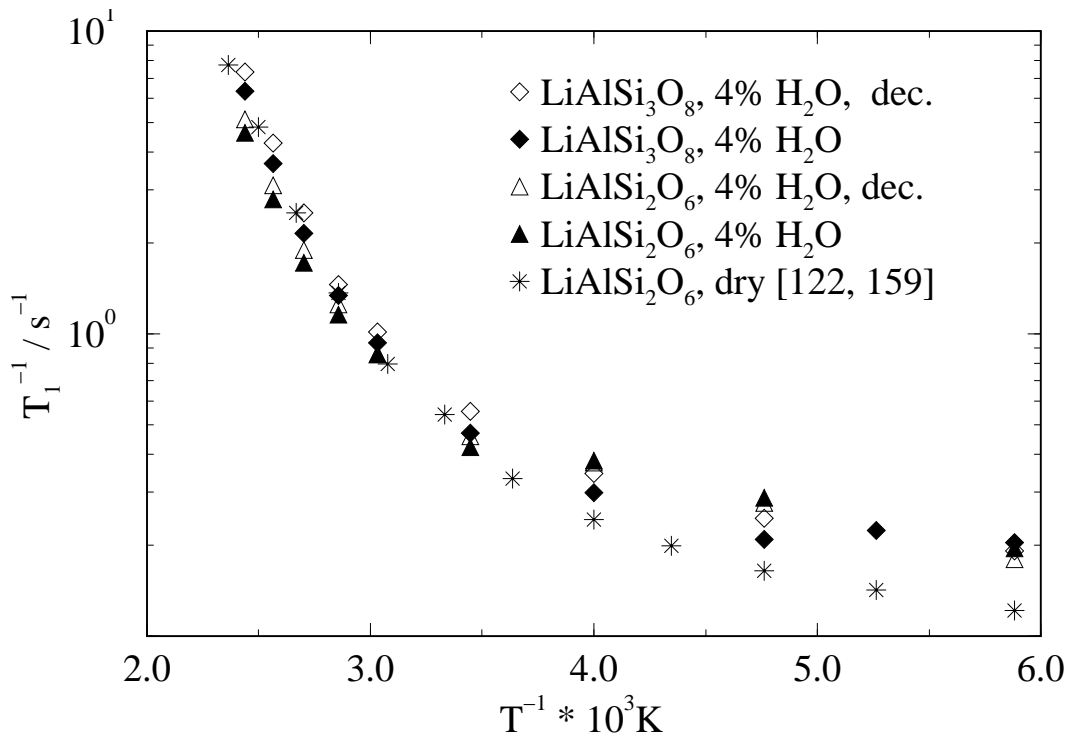


Abbildung 6.23: Arrheniusplot aus den ${}^7\text{Li}$ -Relaxationsmessungen bei 77,7 MHz. ${}^1\text{H}$ -dec. bezeichnet die Messungen, die mit Protonenentkopplung durchgeführt wurden. (Daten für trockenes $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -Glas nach [122, 160]).

die Unterschiede aber gering sind und sich vor allem nicht signifikant auf die Relaxationszeiten auswirken. Die komplette Arrheniusdarstellung wurde aus den Relaxationszeiten erstellt, die aus der Anpassung an einen einfach-exponentiellen Verlauf entnommen wurden. Zum Vergleich der beiden Auswertungen werden in Abbildung 6.26 die Arrheniusdaten aus der einfach exponentiellen und der gestreckt exponentiellen Anpassung für Fsp-4 bei 77,8 MHz gezeigt.

Die von Franke [122, 160] für trockenes $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -Glas bestimmten Werte sind zum Vergleich in die Abbildungen 6.23 und 6.24 eingetragen. Die Kurven verlaufen alle ähnlich. Bei den wasserhaltigen Gläsern ist die Untergrundrate im Bereich bis ca. 250 K etwas höher. Im vermessenen Temperaturbereich ist nur die Tieftemperaturflanke des bewegungsinduzierten Peaks zugänglich. Bei den trockenen Gläsern liegt das Ratenmaximum bei den gemessenen Frequenzen bei Temperaturen deutlich oberhalb 500 K [122]. Möglicherweise tritt das Ratenmaximum bei den wasserhaltigen Gläsern bei tieferen Temperaturen auf. Allerdings verlieren die Proben oberhalb von 525 K Wasser, so daß das Ratenmaximum bei diesen Substanzen, wenn überhaupt, nur bei sehr niedrigen Frequenzen zugänglich sein dürfte. Möglicherweise sind hier sogenannte $T_{1\rho}$ -Messungen sinnvoll [154]. Allerdings treten bei diesen häufig hohe Untergrundraten auf, so daß nur bei Systemen mit vergleichsweise hohen Relaxationsraten die diffusionsinduzierte Rate aus

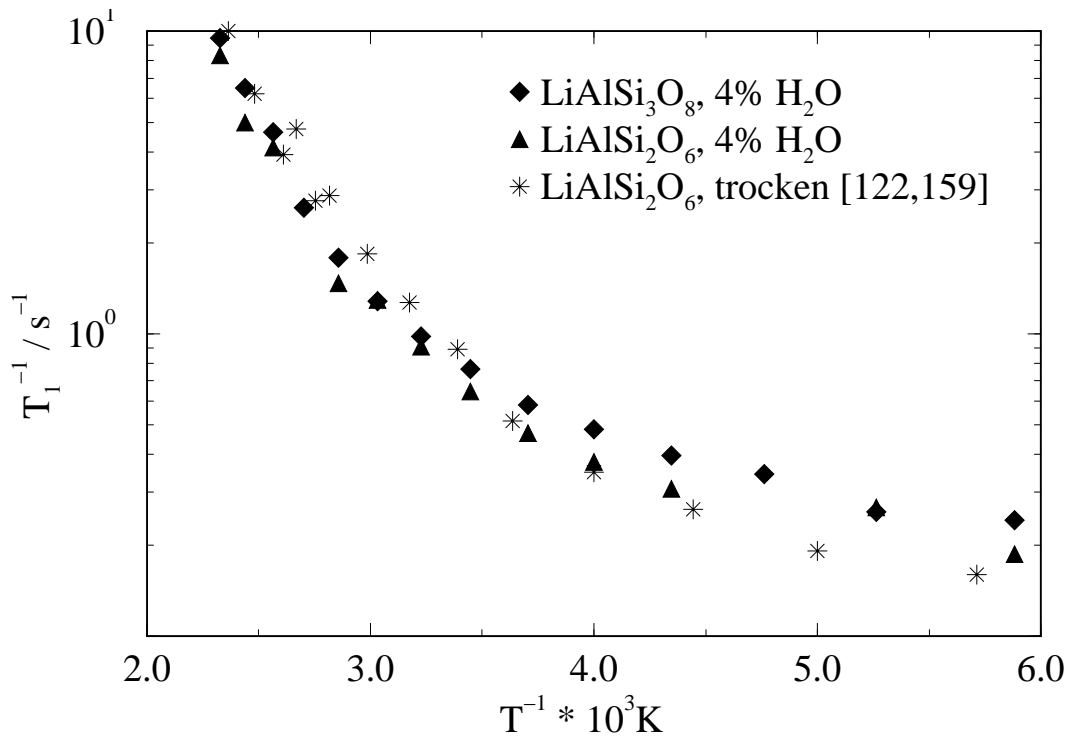


Abbildung 6.24: Arrheniusplot aus den ${}^7\text{Li}$ -Relaxationsmessungen bei 38,8 MHz. Die Werte für trockenes Spodumenglas stammen aus [122, 160].

dem Untergrund heraustritt [141]. Zur Bestimmung der Aktivierungsenergien aus den Arrheniusdarstellungen konnten jeweils nur die bei den vier höchsten Temperaturen gemessenen Werte herangezogen werden, da unterhalb von etwa 350 K die Untergrundrate größer ist als die diffusionsinduzierte Rate. Die erhaltenen Aktivierungsenergien E_a^{unkorr} sind in Tabelle 6.3 angegeben.

6.5.1.1 Trennung von diffusionsinduzierter und Untergrundrelaxationsrate

Bei Temperaturen oberhalb Raumtemperatur trägt die diffusionsinduzierte Relaxation am stärksten zur Relaxation bei. Bei tieferen Temperaturen wird die sogenannte Untergrundrate relativ immer wichtiger. Um den Einfluß der Diffusion auf die Relaxation besser quantifizieren zu können, sollen die diffusionsinduzierte und die Untergrundrelaxationsrate getrennt werden. Die Vorgehensweise ist in Abbildung 6.27 exemplarisch dargestellt. Es wird angenommen, daß im Bereich tiefer Temperaturen die Temperaturabhängigkeit der Relaxationsrate einem Potenzgesetz der Form $T^{-1} \propto T^\gamma$ folgt [120]. Die Exponenten γ wurden aus Auftragungen $\lg(1/T_1)$ vs. $\lg(T)$ bestimmt. Die Proportionalitätskonstanten A_0 in $T^{-1} = A_0 \cdot T^\gamma$ wurden durch Fitten mit der Methode der kleinsten Quadrate ermittelt. Es wurden jeweils die drei bis fünf tiefsten gemessenen Temperaturen betrachtet. Der Versuch, sowohl den Exponenten als auch den Vorfaktor in einem Fit zu bestimmen, lieferte unsinnige Ergebnisse. Die Untergrundrelaxationsraten bei tiefen Tempera-

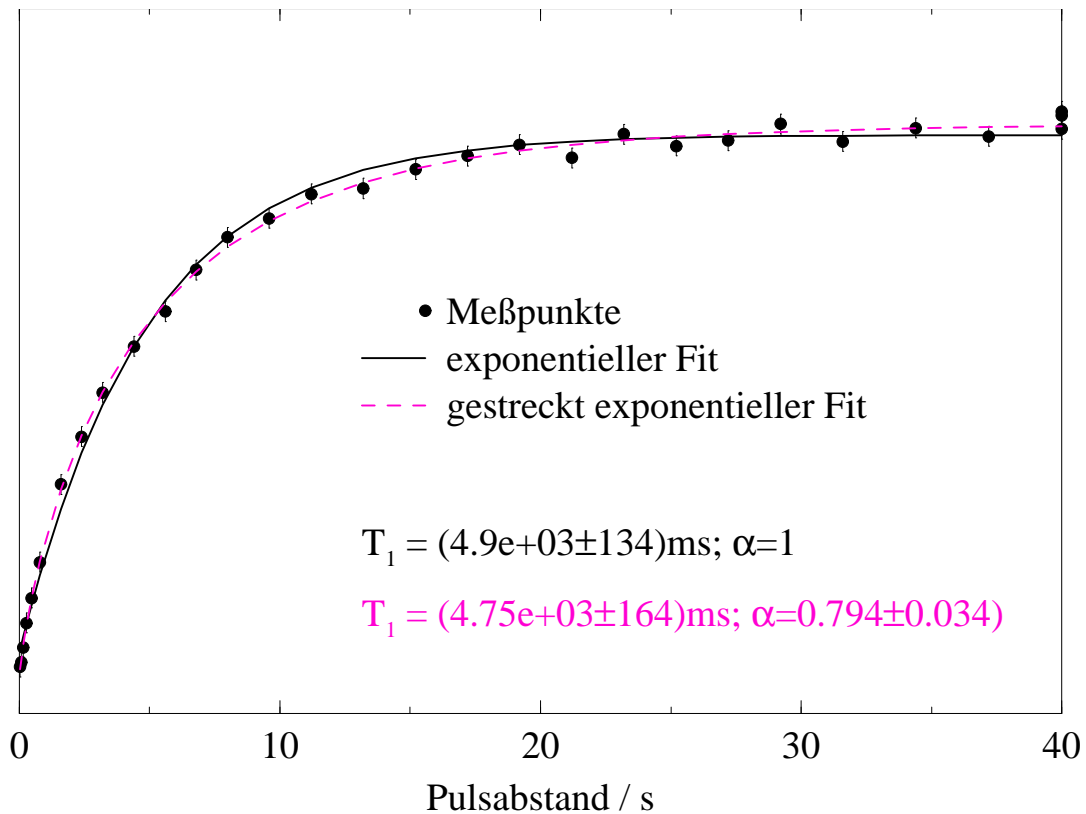


Abbildung 6.25: Integrale der FID's aus der T_1 -Zeitmessung an Fsp-4 bei 170 K und 77,8 MHz. Die Daten wurden mit einer einfach und einer gestreckt exponentiellen Funktion angepaßt.

turen $T_{1,ug}^{-1}$ wurden auf höhere Temperaturen extrapoliert (gestrichelte Linie in Abbildung 6.27). Durch Differenzbildung wird die diffusionsinduzierte Relaxationsrate $T_{1,diff}^{-1}$ erhalten: $T_{1,diff}^{-1} = T_1^{-1} - T_{1,ug}^{-1}$. Die Eintragung der erhaltenen Werte für $T_{1,diff}^{-1}$ in die Arrheniusdarstellung ergibt näherungsweise eine Gerade. Eine gemeinsame Arrheniusdarstellung der untergrundkorrigierten diffusionsinduzierten Daten mit Vergleichsdaten aus [122] ist in Abbildung 6.28 zu sehen. Wird die Aktivierungsenergie aus den bei den fünf höchsten Temperaturen gemessenen Raten bestimmt, so ergeben sich Aktivierungsenergien $E_{a,5}$, die etwas höher liegen als die unkorrigierten Aktivierungsenergien $E_{a,unkorr}$ (Tabelle 6.3). Dies entspricht dem Verhalten des trockenen Glases [122] und auch dem anderer Substanzen wie z.B. Li_xTiS_2 [120, 154]. Werden allerdings alle Punkte, die auf der erhaltenen Geraden liegen, zur Auswertung herangezogen, so ergeben sich für das wasserhaltige Feldspatglas Aktivierungsenergien $E_{a,gesamt}$, die eher kleiner sind als die aus den unkorrigierten Daten bestimmten. Wie die in Tabelle 6.3 zusammengestellten Werte zeigen, hat eine leichte Variation der Werte für γ und den Vorfaktor A_0 keinen signifikanten Einfluß auf die Abweichungen. Das beobachtete Verhalten deutet darauf hin, daß die Tieftemperaturrelaxationsraten nicht einem reinen Potenzgesetz folgen, sondern

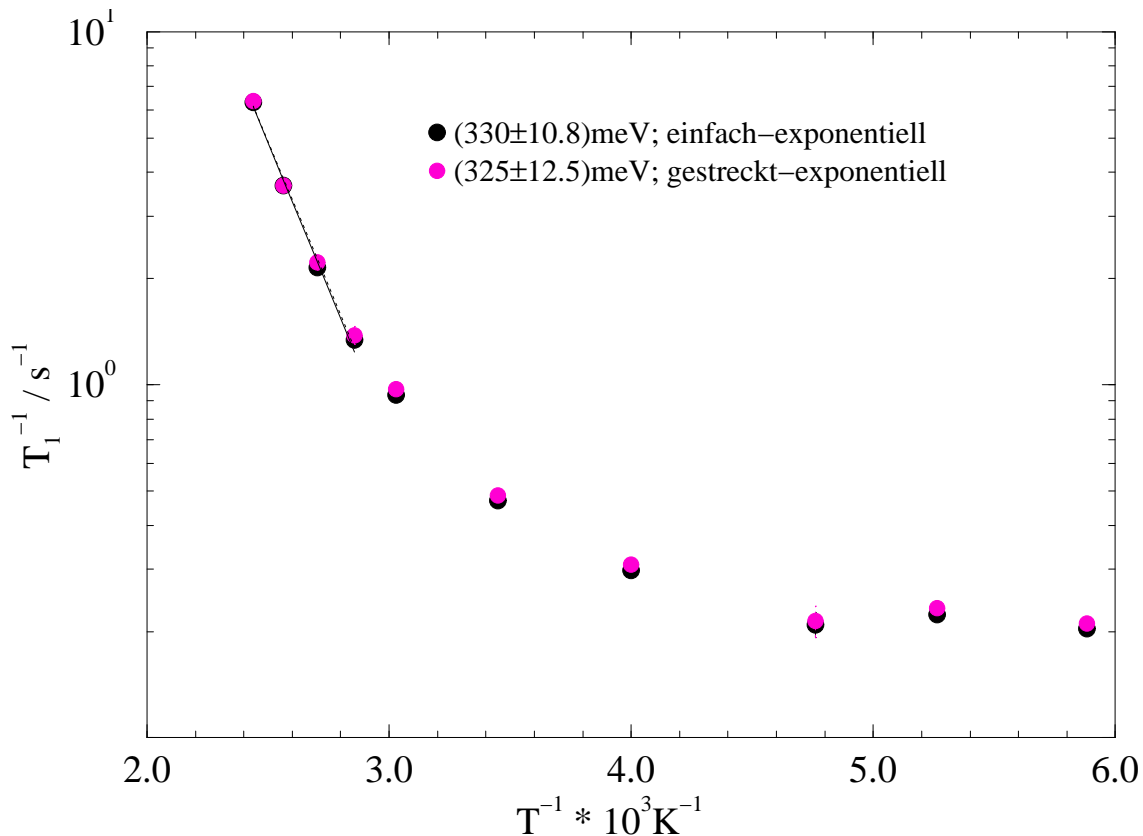


Abbildung 6.26: Arrheniusdarstellung für Fsp-4 aus den Werten für einfach exponentielles und gestreckt exponentielles Verhalten.

weitere Komponenten enthalten. Die thermisch aktivierte Rotation der Wassermoleküle setzt zumindest teilweise bereits bei Temperaturen um 180 K ein, wie das Verschwinden des Pake-Dubletts bei steigender Temperatur zeigt. Dadurch könnte ein kleiner thermisch aktivierter Beitrag zur Relaxationsrate des Lithiums entstehen, der den Untergrund beeinflusst.

Im Vergleich mit dem trockenen Spodumenglas weist das wasserhaltige $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -Glas mit nominell 4 Gew.% Wasser (Spo-4) eine etwas niedrigere Aktivierungsenergie auf, wenn man die unkorrigierten Werte $E_{a,unkorr}$ zugrundelegt. Bei den untergrundkorrigierten Aktivierungsenergien ist der statistische Fehler zu groß, um eine solche Schlußfolgerung ziehen zu können. Die Aktivierungsenergie der kurzreichweitigen Lithiumbewegung ist im Feldspatglas $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ (Fsp-4) etwas größer als im Spodumenglas.

6.5.1.2 Frequenzabhängigkeit der Relaxationsraten von ^7Li

Es wird angenommen, daß die Frequenzabhängigkeit der diffusionsinduzierten Relaxationsraten sich durch ein Potenzgesetz beschreiben läßt [68]:

$$T_{1,diff}^{-1} \propto \nu_0^{-\alpha} \quad (6.66)$$

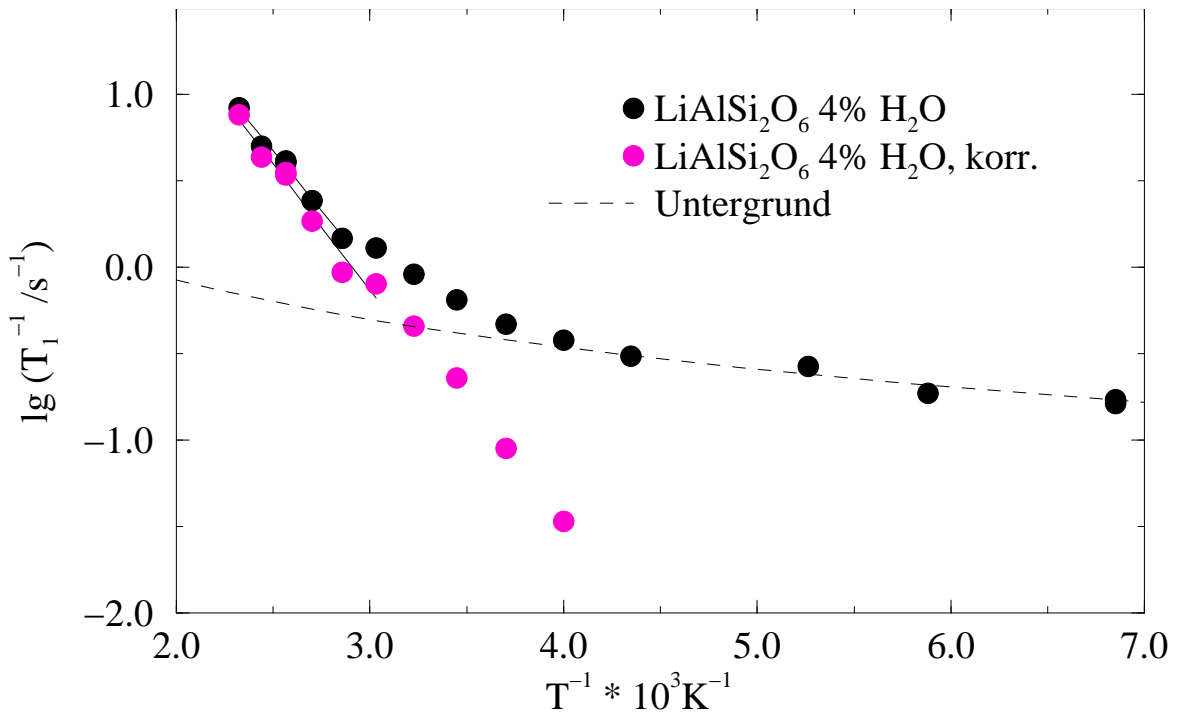


Abbildung 6.27: Untergrundkorrektur der Relaxationsrate am Beispiel des $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -Glases mit 4 Gew.% Wasser.

Die Relaxationsraten des ^7Li sind bei zwei Frequenzen gemessen worden. Dadurch ist die Bestimmung von α mit einem großen Fehler behaftet. Die erhaltenen Werte für α sind in den Tabellen 6.4 bis 6.6 zusammengefaßt. In der Arrheniusdarstellung der untergrundkorrigierten Spin-Gitter-Relaxationsraten (Abbildung 6.28) läßt sich die Frequenzabhängigkeit der Raten ebenfalls erkennen. Die Exponenten der Frequenzabhängigkeit der untergrundkorrigierten ohne Entkopplung gemessenen SGR-Raten für wasserhaltiges Lithiumfeldspatglas (Fsp-4, Tabelle 6.4 rechts) sind alle kleiner als eins. Dies läßt sich mit keinem der in 6.1.2 beschriebenen Modelle erklären. Werte kleiner eins wurden aber für Gläser schon mehrfach beobachtet (siehe z.B. [154]). In Anbetracht der großen Fehler bei der Bestimmung von α fügen sich diese Daten problemlos in die Reihe der vorher bekannten Daten ein. Allerdings fällt auf, daß α mit zunehmender Temperatur abnimmt. Dies kann durchaus durch die großen Fehler für α vorgetäuscht sein. Allerdings ist der Trend wesentlich deutlicher, wenn die Relaxationsraten eingesetzt werden, die bei 77,7 MHz unter Protonenentkopplung gemessen wurden. Hier ist allerdings zu beachten, daß bei der kleineren Frequenz (38,8 MHz) nicht entkoppelt werden konnte und damit die Meßbedingungen bei den beiden Feldern unterschiedlich waren. Im Fall des wasserhaltigen Spodumenglases (Spo-4) tritt bei beiden Meßreihen ein temperaturabhängiger Exponent α auf, der Unterschied zwischen den Werten mit und ohne Protonenentkopplung ist nicht signifikant. Bei Temperaturen ab ca. 350 K ist die Relaxationszeit von ^7Li im wasserhaltigen $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -Glas kaum frequenzabhängig. Für trockenes Spodumenglas

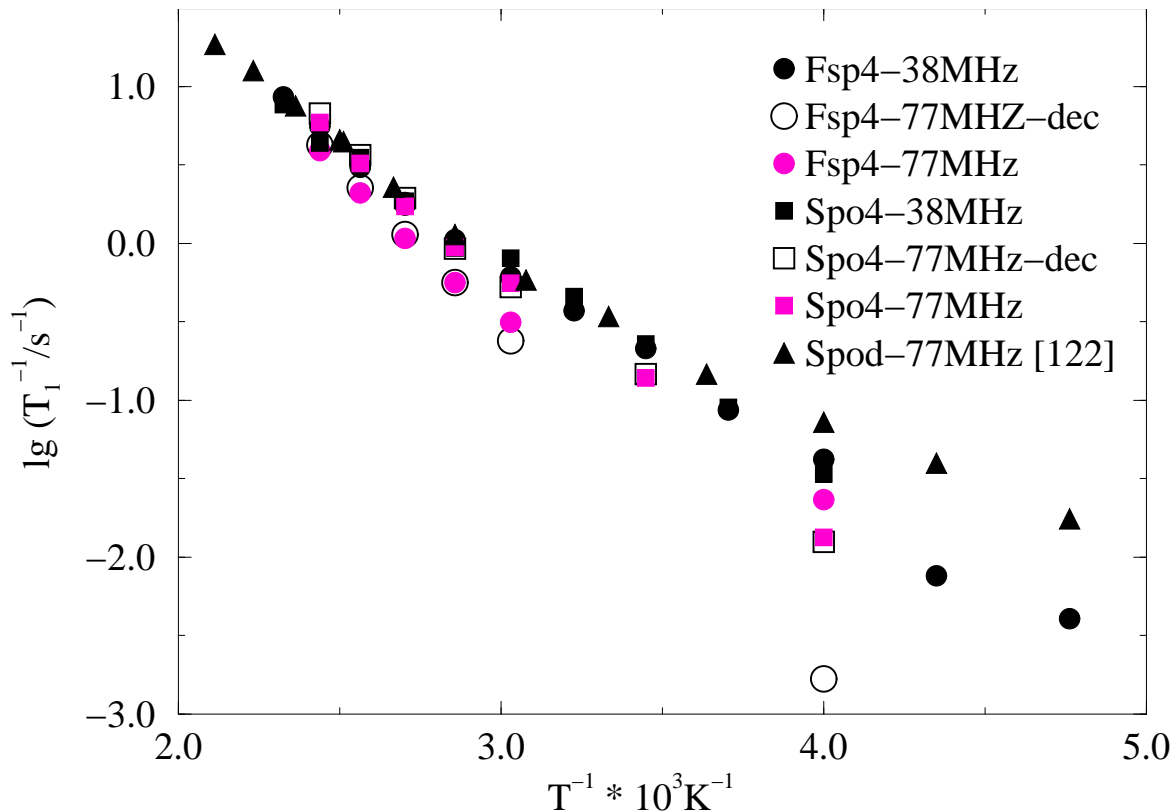


Abbildung 6.28: Arrheniusdarstellung der untergrundkorrigierten diffusionsinduzierten Spin-Gitter-Relaxationsraten bei zwei verschiedenen Frequenzen. Die Raten, die unter Protonenentkopplung ermittelt wurden, sind mit dem Zusatz dec gekennzeichnet. Die Vergleichsdaten für trockenes $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -Glas sind [122] entnommen.

wurde α zu 0,82 bestimmt [160]. Die beobachtete Temperaturabhängigkeit ist nach den Schwierigkeiten bei der Untergrundkorrektur ein weiterer Hinweis, daß in Anwesenheit von Wasserspezies neben der Diffusion weitere Prozesse auftreten, die die Relaxation beeinflussen.

6.5.2 ^1H -Relaxation

Vier Gläser mit nominell 4 Gew.% Wasser wurden vermessen. Es stellte sich allerdings heraus, daß Messungen der ^1H -Relaxationszeiten mit einem großen Fehler behaftet sind. Die verwendeten Standardprobenköpfe ergeben ein zu großes Hintergrundsignal, als daß aus den Messungen verlässliche Daten zu ermitteln wären. Dennoch wurde eine Teilauswertung vorgenommen. In der Arrheniusdarstellung (Abbildung 6.29) ist zu erkennen, daß die Relaxationsraten der Protonen, gemessen bei 100 MHz, ebenso wie die Spektren (Abb. 6.9) nicht das erwartete Verhalten zeigen. Die mit SiO_2 - und $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ -Glas mit 4 Gew.% Wasser gemessenen Relaxationsraten zeigen nämlich ein Maximum bei ca. 250 K. Eine Interpretation der Daten ist schwierig, weil die Signale der Proben nicht von

Tabelle 6.3: Bestimmung der untergrundkorrigierten Aktivierungsenergien (in kJ/mol). Die angegebenen Durchschnittswerte für trockenes Spodumenglas (letzte Zeile) sind [122] entnommen worden.

Probe	Meßfrequenz	entk.	$E_{a,unkorr}^a$	γ	A_0	$E_{a,gesamt}^b$	$E_{a,5}^c$
LiAlSi ₂ O ₆ 4 Gew.%	38,8 MHz	nein	26	1,3 ± 0,2	2,08278	26,0	27,9
LiAlSi ₂ O ₆ 4 Gew.%	77,7 MHz	nein	27	1,5 ± 0,2	2.8561	-	35,6
LiAlSi ₂ O ₆ 4 Gew.%	77,7 MHz	nein	"	1,5 ± 0,2	2.98238	32,6	36,6
LiAlSi ₂ O ₆ 4 Gew.%	77,7 MHz	ja	28	1,8 ± 0,2	4.40137	30,3	39,4
LiAlSi ₂ O ₆ 4 Gew.%	77,7 MHz	ja	"	1,8 ± 0,2	4.53834	32,3	36,3
LiAlSi ₃ O ₈ 4 Gew.%	38,8 MHz	nein	29	1,50 ± 0,1	3,528885	26,2	33,4
LiAlSi ₃ O ₈ 4 Gew.%	38,8 MHz	nein	"	1,55 ± 0,1	3,77866	26,4	33,5
LiAlSi ₃ O ₈ 4 Gew.%	38,8 MHz	nein	"	1,55 ± 0,1	3,65055	24,7	33,2
LiAlSi ₃ O ₈ 4 Gew.%	38,8 MHz	nein	"	1,60 ± 0,1	4,09465	27,4	33,7
LiAlSi ₃ O ₈ 4 Gew.%	77,7 MHz	nein	32	1,0 ± 0,1	1.14079	31,4	33,2
LiAlSi ₃ O ₈ 4 Gew.%	77,7 MHz	ja	33	1,5 ± 0,1	2.3145	32,3	36,3
LiAlSi ₂ O ₆ dry	-	nein	31,2	-	-	33,0	-

^aAktivierungsenergie bestimmt vor der Untergrundkorrektur

^bAktivierungsenergie aus der gesamten Geraden nach der Untergrundkorrektur

^cAktivierungsenergie bestimmt nach der Untergrundkorrektur aus den Werten bei den fünf höchsten gemessenen Temperaturen

den Hintergrundsignalen der Probenköpfe getrennt werden können. Das beobachtete Maximum kann einerseits durch Rotationsprozesse von molekularem Wasser verursacht werden, es kann sich aber auch um ein Artefakt durch Wasser aus dem Probenkopf handeln. Beides sollte bei allen betrachteten Proben auftreten, denn es ist in allen Proben molekulares Wasser vorhanden und es wurde für alle Messungen derselbe Probenkopf verwendet. Eine Entscheidung ist anhand der vorliegenden Daten nicht möglich. Bei Temperaturen oberhalb von 360 K weisen alle Arrheniusdarstellungen in Abb. 6.29 einen Peak auf, der bewegungsinduziert ist. Die Spektren (siehe Abb. 6.10) zeigen, daß die scharfe Linie bereits bei 250 K auftritt, also bei geringeren Temperaturen als die Bewegungsverschmälung des Lithiums. Es handelt sich also um eine schnell diffundierende oder rotierende Spezies. Eine eindeutige Zuordnung des Peaks zu einem dynamischen Prozess ist wegen der genannten Schwierigkeiten nicht möglich. Die Relaxationsraten, die bei 200 MHz gemessen wurden, zeigen den diffusionsinduzierten Peak bei den erreichbaren Temperaturen nicht. Die zugrundeliegende Bewegung ist also zu langsam, um bei diesen hohen Frequenzen merklich zur Relaxation beizutragen. Auf eine Untergrundkorrektur der Arrheniusdaten für die ¹H-Relaxation wurde verzichtet. Erstens ist nicht zu entscheiden, welchen Bewegungsprozessen die erhaltenen Peaks zuzuordnen sind und ob es sich über-

Tabelle 6.4: Frequenzabhängigkeit der untergrundkorrigierten Relaxationsraten.

LiAlSi ₂ O ₆ (Spo-4)		LiAlSi ₃ O ₈ (Fsp-4)	
Temperatur (K)	α	Temperatur (K)	α
250	1,34	250	0,85
290	0,72	330	0,97
330	0,52	350	0,90
350	-0,01	370	0,73
370	0,11	390	0,58
390	0,11	410	0,53
410	-0,44		

Tabelle 6.5: Frequenzabhängigkeit der untergrundkorrigierten Relaxationsraten. Die Relaxationsraten bei 77,7MHz gemessen mit Entkopplung wurden eingesetzt.

LiAlSi ₂ O ₆ (Spo-4)		LiAlSi ₃ O ₈ (Fsp-4)	
Temperatur (K)	α	Temperatur (K)	α
250	1,4	250	4,6
290	0,64	330	1,36
330	0,61	350	0,92
350	0,03	370	0,65
370	0,03	390	0,46
390	0,11	410	0,41
410	-0,44		

Tabelle 6.6: Frequenzabhängigkeit der nicht untergrundkorrigierten Relaxationsraten. Es wurden nur die Relaxationsraten bei 77,7MHz betrachtet, die ohne Entkopplung gemessen wurden.

LiAlSi ₂ O ₆ (Spo-4)		LiAlSi ₃ O ₈ (Fsp-4)	
Temperatur (K)	α	Temperatur (K)	α
170	0,06	170	0,25
250	0,01	210	0,71
290	0,60	250	0,69
330	0,60	290	0,70
350	0,34	310	0,46
370	0,50	350	0,41
390	0,55	370	0,26
410	0,11	390	0,10
		410	0,03

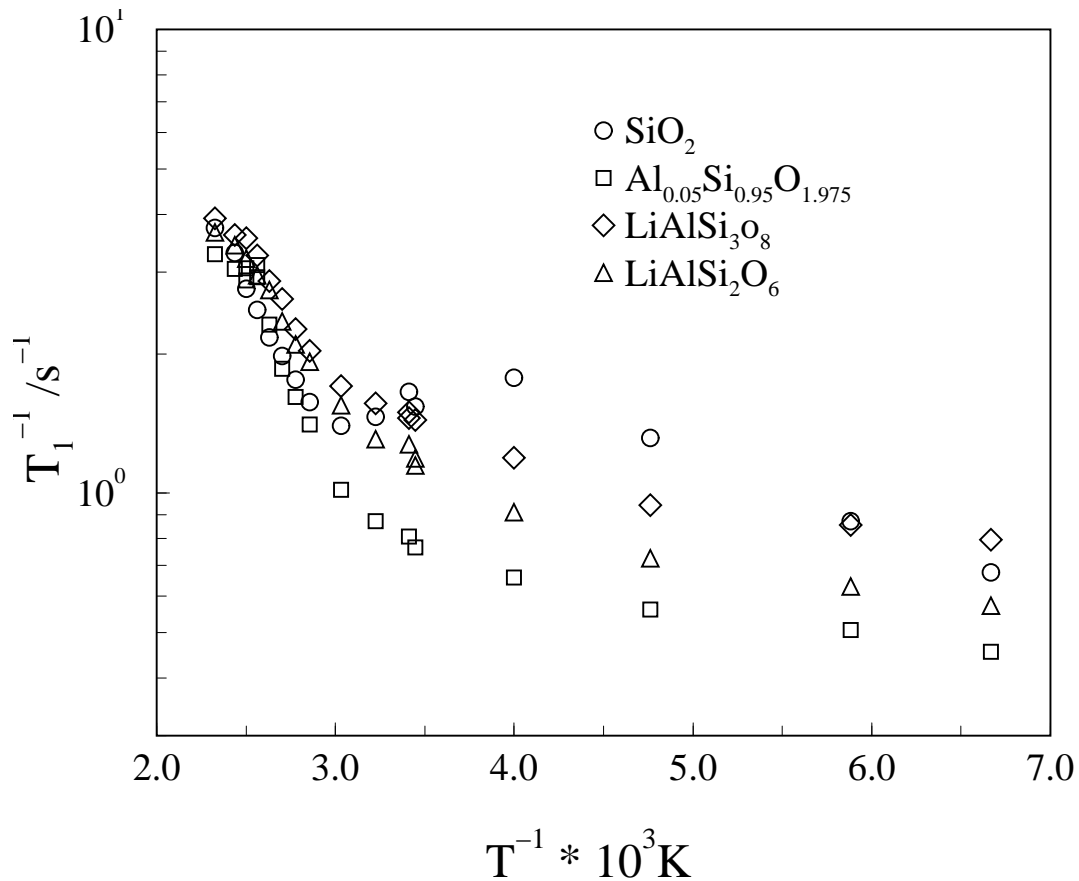


Abbildung 6.29: ^1H -Relaxationsraten gemessen an Gläsern mit 4 Gew.% Wasser (Qz-4, AlSi20-4, Fsp-4, Spo-4).

haupt um Bewegungsprozesse in den Proben und nicht im Probenkopf handelt. Zweitens zeigen die statischen Spektren, die bei 360 MHz gemessen wurden, daß bereits bei den tiefsten erreichten Temperaturen bei einigen Proben die Rotation von Wassermolekülen einsetzt. Diese wiederum läßt erwarten, daß bereits die Relaxationsraten bei tiefen Temperaturen einen deutlich bemerkbaren bewegungsinduzierten Anteil aufweisen, so daß die Trennung von Untergrundrate und diffusionsinduzierter Rate nicht analog wie für Lithium vorgenommen werden kann. Aus den statischen Tieftemperaturspektren, die bei 360 MHz gemessen wurden, läßt sich erkennen, daß die T_1 -Relaxationszeit der Protonen in OH-Gruppen signifikant größer sind als die der Protonen in Wassermolekülen. Dies ist zu erwarten, da die Hydroxylgruppen fest gebunden sind, während die Wassermoleküle sich bewegen können, wenn auch die Rotation bei den betrachteten Temperaturen weitgehend eingefroren ist. In Abbildung 6.8 ist zu sehen, daß bei höheren Temperaturen das Pake-Dublett durch Bewegungsverschmälerung zunehmend in einen einzigen Peak übergeht, während die Linienform des Hydroxylpeaks sich kaum ändert. Daraus kann man schließen, daß auch bei diesen höheren Temperaturen die Relaxationszeit der Hydroxylgruppenprotonen wesentlich länger ist als die der Protonen in Wassermolekülen. Die ver-

schiedenen Spezies unterliegen folglich unterschiedlichen dynamischen Prozessen. Die Prozesse, die das molekulare Wasser ausführt, setzen bei wesentlich tieferen Temperaturen ein als die, die die Hydroxylgruppen ausführen.

Kapitel 7

Impedanzspektroskopie

Während die NMR-Spektroskopie auf der Wechselwirkung von Materie mit magnetischen Feldern beruht, dient die Impedanzspektroskopie dazu, Wechselwirkungen der Materie mit elektrischen Wechselfeldern zu untersuchen. Dabei treten einerseits dielektrische Verluste, andererseits Leitfähigkeitsphänomene auf. Demnach ist die Impedanzspektroskopie eine geeignete Methode, Bewegungsprozesse geladener oder polarer Teilchen zu untersuchen. Die Ausführungen in den nächsten Abschnitten beruhen auf [161–164]

7.1 Materie im elektrischen Feld

Bringt man Materie in ein elektrisches Feld, so wirken Kräfte auf geladene oder polarisierte Teilchen in der Materie. In der Folge versucht das System, den wirkenden Kräften auszuweichen. Sind die geladenen Teilchen mobil, so diffundieren sie im Feldgradienten und das Material ist leitfähig. In jedem Fall treten Ladungsverschiebungen auf und das Material wird elektrisch polarisiert. Dies sei am Beispiel eines Plattenkondensators näher erläutert [162, 165]. Bringt man in einen Kondensator mit dem Plattendurchmesser A und dem Plattenabstand d , einen Isolator, so steigt die Kapazität C des Kondensators:

$$C = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{A}{d} = \epsilon_r C_0 \quad (7.1)$$

Dabei bezeichnet ϵ_r die Dielektrizitätszahl des Dielektrikums, ϵ_0 steht für die elektrische Feldkonstante. C_0 ist die Kapazität eines Kondensators im Vakuum. Im Isolator richten sich Dipolmomente am Feld aus (Abbildung 7.1) und erzeugen so ein dem äußeren Feld \vec{E}_0 entgegengesetztes Feld \vec{E}_i . Das im Kondensator wirksame Feld \vec{E} ist demnach vermindert:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 - \vec{E}_i = \vec{E}_0 / \epsilon_r \quad (7.2)$$

Die Polarisation \vec{P} , definiert als die Dichte der Dipole \vec{p} , ist im einfachsten Fall das Produkt aus der Suszeptibilität χ und der Feldstärke:

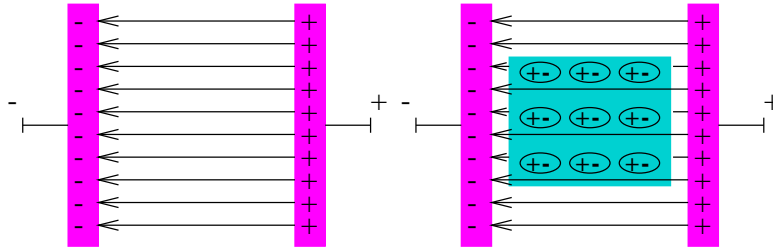


Abbildung 7.1: Polarisation in einem Dielektrikum am Beispiel des Plattenkondensators.

$$\vec{P} = \frac{d\vec{p}}{dV} = \epsilon_0(\epsilon_r - 1)\vec{E} = \epsilon_0\chi\vec{E} \quad (7.3)$$

und liefert einen Beitrag zur Verschiebungsdichte \vec{D} :

$$\vec{D} = \epsilon_0\vec{E} + \vec{P} = \epsilon_0\vec{E} + \chi\epsilon_0\vec{E} = \epsilon_0(1 + \chi)\vec{E} = \epsilon_0\epsilon_r\vec{E} \quad (7.4)$$

Die Polarisation kann durch mehrere Mechanismen entstehen. Sind im Dielektrikum bereits Dipole vorhanden, also z.B. polare Moleküle wie H_2O , so richten diese sich aus. Dies beinhaltet eine räumliche Umorientierung des gesamten Moleküls, weshalb dieser Mechanismus Orientierungspolarisation genannt wird. Die Bewegung der Moleküle wird durch ihre Umgebung behindert. Deshalb hinkt die Orientierungspolarisation Wechselfeldern mit hoher Frequenz hinterher.

In jedem Molekül bewirkt ein elektrisches Feld eine Verschiebung der negativ geladenen Elektronen gegenüber den positiv geladenen, schwereren Atomkernen. Dadurch werden Dipolmomente induziert. Die so entstandene Verschiebungspolarisation kann auch hochfrequenten Feldern folgen, da die Elektronenhüllen sich schnell auslenken lassen. Je nach dem Mechanismus der Polarisation treten also beim Anlegen eines Wechselfeldes charakteristische Phasenverschiebungen zwischen dem Feld und der Polarisation auf. Nach dem Anlegen eines elektrischen Feldes relaxiert die Probe durch Änderung der Polarisation. Sind bewegliche Teilchen im Material vorhanden, trägt auch Leitfähigkeit zur Relaxation nach dem Anlegen eines Feldes bei.

Das Zeitverhalten der Polarisation nach der Störung durch ein elektrisches Feld ist:

$$P(t) = \epsilon_0 \int_0^\infty f(\tau)E(t - \tau)d\tau \quad (7.5)$$

Die Funktion $f(\tau)$ ist charakteristisch für das Relaxationsverhalten des Systems und die Fouriertransformierte der frequenzabhängigen komplexen Suszeptibilität:

$$\hat{\chi} = \int_0^\infty f(\tau) \cdot \exp i\omega\tau d\tau = \chi_0 \cdot \frac{1}{1 + i\omega\tau} \quad (7.6)$$

Der statische Wert der Suszeptibilität bei $\omega = 0$ wird mit χ_0 bezeichnet. Ein Vergleich mit dem Kapitel zur NMR-Spin-Gitter-Relaxation 6.1.2 zeigt, daß die Suszeptibilität, eine

Funktion der Frequenz, das Analogon zur spektralen Dichte J ist, während $f(\tau)$ eine Korrelationsfunktion darstellt.

Die komplexe Suszeptibilität kann in einen Realteil und einen Imaginärteil aufgeteilt werden:

$$\chi'(\omega) = \chi(0) \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (7.7)$$

$$\chi''(\omega) = \chi(0) \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (7.8)$$

Häufig wird nicht die Suszeptibilität selbst dargestellt, sondern die dielektrische Permittivität ϵ :

$$\epsilon_0 [1 + \chi'(\omega) - i\chi''(\omega)] = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega) \quad (7.9)$$

Ähnlich wie bei der NMR-SGR kann auch hier durch Grenzwertbetrachtungen das Verhalten der Suszeptibilität für Debye'sche Festkörper abgeschätzt werden [163–165]. Für $\omega\tau \ll 1$ ist der Imaginärteil $\chi''(\omega)$ proportional zur Frequenz, während $\chi'(\omega)$ näherungsweise konstant ist. Ist $\omega\tau \gg 1$, fällt $\chi'(\omega)$ mit ω^{-2} stark ab, $\chi''(\omega)$ dagegen variiert mit ω^{-1} . Man erhält also für den Realteil in einer doppelt-logarithmischen Auftragung der Anteile von χ gegen ω eine Kurve, die zunächst parallel zur Abszisse verläuft, um bei etwa $\omega = 1/\tau_\sigma$ in ω^{-2} überzugehen. τ_σ steht für die Relaxationszeit der Suszeptibilität. Der Imaginärteil der Suszeptibilität weist ein symmetrisches Maximum bei $\tau_\sigma \approx \omega_{max}^{-1}$ auf. Eine Auftragung von $\chi''(\omega)$ gegen $\chi'(\omega)$ (Cole-Cole-Plot) ergibt einen Halbkreis. Ungeordnete Festkörper zeigen typische Abweichungen vom Debye-Verhalten. Das Maximum des Imaginärteils der Suszeptibilität ist verbreitert und asymmetrisch mit einer schwächeren Frequenzabhängigkeit auf der Hochfrequenzseite. Enthält das betrachtete Material bewegliche Ladungsträger, gilt folgende empirisch bestimmte Proportionalität:

$$\chi''(\omega) \propto \omega^{n_1-1} + \omega^{n_2-1} \quad (7.10)$$

mit $0 \leq n_1 \ll n_2 \leq 1$. Häufig ist $n_1 - 1$ so nahe Null, daß die Frequenzabhängigkeit im Niederfrequenzbereich vernachlässigt werden kann. In den Cole-Cole-Plots werden keine idealen, sondern z.B. abgeflachte Halbkreise beobachtet. Diese können durch eine variierte komplexe Suszeptibilität beschrieben werden:

$$\hat{\chi} = \chi_0 \cdot \frac{1}{1 + (i\omega\tau)^{1-\alpha}} \quad (7.11)$$

und werden häufig durch eine symmetrische Verteilung von Relaxationszeiten gedeutet. Eine unsymmetrische Verteilung führt wie Cole und Davidson zeigen konnten zu:

$$\hat{\chi} = \chi_0 \cdot \frac{1}{1 + (i\omega\tau)^\beta} \quad (7.12)$$

Auch der KWW-Ansatz:

$$P(t) \propto \exp -(t/\tau)^\beta \quad \text{mit} \quad 0 < \beta \leq 1 \quad (7.13)$$

liefert in vielen Fällen eine gute Beschreibung der Daten.

7.2 Grundlagen der Impedanzspektroskopie

Der frequenzabhängige komplexe Widerstand eines Materials heißt Impedanz. Diese setzt sich zusammen aus dem Wirkwiderstand, auch Ohmscher Widerstand genannt, und dem Blindwiderstand, der üblicherweise durch eine Kapazität beschrieben wird. Die Impedanz läßt sich nach dem Ohm'schen Gesetz als Quotient aus der Spannung U und der Stromstärke I ausdrücken:

$$Z = \frac{U}{I} \exp i\phi = Z' + iZ'' = R + iX \quad (7.14)$$

Der Phasenwinkel ϕ beschreibt dabei, in welchem Maße die Stromstärke der Spannung hinterherhinkt oder vorseilt. Der Wirkwiderstand spiegelt den Stofftransport wider, der durch die Reibungskräfte im Material kinetische Energie in Wärme umsetzt, während durch den Blindwiderstand lediglich Energie gespeichert wird. Letzterer ist charakteristisch für die Polarisation der Materie.

Bei der Untersuchung von Materialien mit hoher Impedanz Z ist es praktischer, mit der komplexen Leitfähigkeit Y , auch Admittanz genannt, zu arbeiten:

$$Y = Z^{-1} = Y' + iY'' = G + iB. \quad (7.15)$$

Um aus den absoluten Größen die spezifischen zu erhalten, nämlich den spezifischen Widerstand ρ und die spezifische Leitfähigkeit σ , werden die Impedanz oder die Admittanz mit der Zellkonstante $K = A/d$ (A = Elektrodenfläche, d = Dicke der Probe) normiert:

$$\rho = K \cdot Z = \rho' + i\rho'' \quad (7.16)$$

und

$$\sigma = Y/K = \sigma' + i\sigma'' \quad (7.17)$$

Weitere wichtige Größen in der Impedanzspektroskopie sind die aus dem vorhergehenden Abschnitt bekannte Permittivität ϵ , deren Realteil auch als Dielektrizitätszahl ϵ_r bekannt ist:

$$\epsilon = \frac{Y}{i\omega C_0} = \epsilon' - i\epsilon'' \quad (7.18)$$

und der Modulus M :

$$M = i\omega C_0 Z = M' + iM'' \quad (7.19)$$

Mit den obenstehenden Ausführungen ergibt sich:

$$\epsilon' = B/(\omega C_0) \quad \text{und} \quad \epsilon'' = G/(\omega C_0) \quad \text{sowie} \quad (7.20)$$

$$M' = \omega C_0 X \quad \text{und} \quad M'' = \omega C_0 R \quad (7.21)$$

Der Realteil der Leitfähigkeit ist Ausdruck der Bewegung geladener Teilchen im betrachteten Material [101, 166]. Deshalb eignet sich die Admittanz besonders gut zur Darstellung, wenn diffusive Prozesse interessieren. Der Realteil der Leitfähigkeit wird in einer doppelt-logarithmischen Darstellung als Funktion der Frequenz aufgetragen.

Da $\sigma'(\omega) = \omega\chi''$ ist, ergibt sich aus Gleichung 7.10:

$$\sigma'(\omega) \propto \omega^{n_1} + \omega^{n_2}. \quad (7.22)$$

Ist der Niederfrequenzexponent n_1 nahe Null, so kann er vernachlässigt werden und man erhält:

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{DC} + \text{const.} \cdot \omega^{n_2}. \quad (7.23)$$

Dieses ‘‘Universal Power Law’’ von Jonscher beschreibt das Leitfähigkeitsplateau und den dispersiven Bereich von Leitfähigkeitsspektren korrekt. Wird nur der dispersive Bereich betrachtet, so ergibt sich Gleichung 3.1 mit $n_2 = n$. Die ‘‘Cross-Overfrequenz’’, bei der das Niederfrequenzplateau in den dispersiven Bereich übergeht, steigt mit steigender Temperatur.

Das inzwischen bei einigen Gläsern nachgewiesene Hochfrequenzplateau [109, 167] wird durch Gleichung 7.23 nicht beschrieben. Nach Gleichung 7.23 sollte sich an ein durch die Gleichstromleitfähigkeit bestimmtes Niederfrequenzplateau ein dispersiver Bereich mit einem konstanten Exponenten anschließen. Bei Gläsern wird aber häufig beobachtet, daß der Exponent mit der Frequenz ansteigt. Funke et al. stellten fest [109], daß die Impedanzspektren vieler Gläser sich durch:

$$\sigma(\omega) - \sigma(0) = \alpha \cdot (1 + \omega_1/\omega)^{-0,6} + \beta \cdot (1 + \omega_1/\omega)^{-1,3} \quad (7.24)$$

beschreiben lassen. ω_1 bezeichnet die Übergangsfrequenz zwischen dem Hochfrequenzplateau und dem dispersiven Bereich. Das Auftreten von mehr als einem Exponenten wird damit erklärt, daß die mobilen Teilchen mehrere Arten von Plätzen erreichen können, von denen aus die Wahrscheinlichkeit eines Rücksprungs unterschiedlich ist. Dies führte zum Unified Site Relaxation Model (siehe Kapitel 3.8)

7.2.1 Skalierungsverhalten

Zur Untersuchung der Leitfähigkeit wird auch der Modulus verwendet. Roling [101] konnte aber zeigen, daß der Modulus nicht nur von den diffusiven Prozessen, sondern immer auch durch die Dielektrizitätszahl ϵ_∞ bei hoher Frequenz, also die Verschiebungspolarisation, bestimmt wird. Dies macht sich unter anderem im Skalierungsverhalten der Spektren bemerkbar.

Die Leitfähigkeitsspektren von Gläsern lassen sich meist nicht durch einen konstanten Exponenten im dispersiven Bereich beschreiben. Aber es gelingt für sehr viele Gläser, die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Spektren durch Verschieben entlang der Geraden, die die Cross-Overfrequenzen verbindet, auf eine gemeinsame Masterkurve abzubilden. Dies wird durch eine Auftragung von σ'/σ_{DC} über $\nu/(\sigma_{DC}T)$ erreicht. Da auch die aus Simulationen für verschiedene Aktivierungsenergien E_a erhaltenen mittleren Verschiebungsquadrate auf eine Masterkurve abgebildet werden können, schließen Roling et al., daß den Spektren derselbe Diffusionsmechanismus zugrunde liegt. Die Variation der Cross-Overfrequenz mit der Temperatur wird damit begründet, daß die Sprungrate der diffundierenden Teilchen mit steigender Temperatur ebenfalls steigt.

MacDonald [168] zeigte, daß auch die Modulusspektren für verschiedene Temperaturen auf eine Masterkurve abgebildet werden können, wenn die Dielektrizitätszahl für hohe Frequenzen ϵ_∞ rechnerisch berücksichtigt wird. Da aber mit ϵ_∞ eine weitere Meßgröße eingeht, ist bei Masterkurven der Modulusspektren mit größeren Fehlern zu rechnen als bei denen der Leitfähigkeitsspektren.

Das von Roling vorgeschlagene einfache Skalierungsverfahren versagt bei einigen Systemen, bei denen die Konzentration der beweglichen Ionen variiert. Aus diesem Grund bezog Roling auch die Konzentration in eine erweiterte Skalierungsfunktion ein [101]:

$$\frac{\sigma}{\sigma_{DC}} = F\left(\frac{\nu}{\sigma_{DC} \cdot T} \cdot x\right) \quad (7.25)$$

Dabei bezeichnet x den Anteil des Salzes, das die beweglichen Ionen enthält, an der Gesamtmenge von Salzen im betrachteten Glas. x sollte demnach der Teilchendichte der beweglichen Ionen proportional sein.

Sidebottom [169] schlug ein anderes Skalierungsverfahren vor, in dem die Konzentration der Ladungsträger berücksichtigt wird:

$$\frac{\sigma}{\sigma_{DC}} = F\left(\frac{\nu\epsilon_0\Delta\epsilon}{\sigma_{DC}}\right) \quad (7.26)$$

wobei $\Delta\epsilon$ die Differenz des Realteils ϵ' der Dielektrizitätszahl bei niedrigen Frequenzen und sehr hohen Frequenzen ist. Diese ergibt sich nach dem Debye-Modell zu:

$$\Delta\epsilon = \frac{x_B N (zed)^2}{3\epsilon_0 k_B T}. \quad (7.27)$$

x_B stellt den Anteil der möglicherweise beweglichen Ionen dar, der tatsächlich mobil ist, ze ist die Ladung der betrachteten Teilchen, d die Länge eines Sprungs. Experimente zeigen, daß $\Delta\epsilon$ mit steigender Temperatur wächst. Dies läßt sich aus der Skalierungsfunktion von Sidebottom nur erklären, wenn $x_B d^2$ mit der Temperatur zunimmt. Ngai und Rendell [170] kritisieren deshalb die Skalierungsfunktion aus Gleichung 7.26, weil ihrer Meinung nach weder die Variation des Anteils tatsächlich beweglicher Ionen noch die der Sprunglänge die Temperaturabhängigkeit von $\Delta\epsilon$ im erforderlichen Maße beeinflussen kann.

7.3 Impedanzexperimente

Es wurden Impedanzspektren der Gläser $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$, $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$, $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$, $\text{Al}_{0,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_{1,95}$ und $\text{Al}_{0,05}\text{Si}_{0,95}\text{O}_{1,975}$ mit jeweils 4 Gew.% Wasser, von $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ mit 2 Gew.% Wasser, von $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ mit 1 Gew.% Wasser sowie von den trockenen Gläsern der Zusammensetzungen $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$, $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ und $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ gemessen. Die Spektren wurden im Frequenzbereich 5-13 MHz aufgenommen. Verwendet wurde eine Impedanzmeßbrücke des Typs HP4192A der Firma Hewlett Packard.

7.3.1 Die Meßapparatur

Die Apparatur besteht aus der obengenannten Meßbrücke, einem PC zur Steuerung der Brücke, einem Ofen, in den eine Eigenbaumeßzelle eingesetzt wird, und zwei Eurothermreglern zur Temperaturregelung und -messung. Der Steuer-PC ist mit einem Interface des Typs HP82335B ausgestattet. Die Daten werden über diese Meßkarte von der Meßbrücke direkt an den PC übertragen und in einer ASCII-Tabelle abgelegt. Zur Steuerung wird ein ursprünglich von S. Indris geschriebenes [171] und leicht angepaßtes Pascalprogramm verwendet. Bei der Messung mit diesem Programm wird der gesamte Frequenzbereich von 5-13 MHz logarithmisch durchfahren. Die erhaltenen Daten wurden später mit Hilfe der Skriptsprache "Fudgit" [172] oder dem Programm xmgr [159] ausgewertet.

7.3.2 Die Meßzelle

Die von K. Siegmund für Impedanzmessungen an trockenem Petalitglas verwendete Impedanzmeßzelle [121] verlangt relativ große Proben. Eine Kantenlänge muß mindestens 2 cm betragen. Von den hier untersuchten wasserhaltigen Gläsern lassen sich derart große Proben nur schwer herstellen. Deshalb wurde eine neue Impedanzmeßzelle gebaut (Abb. 7.2), die eine Weiterentwicklung der von S. Indris gebauten und in [163] beschriebenen Zelle ist.

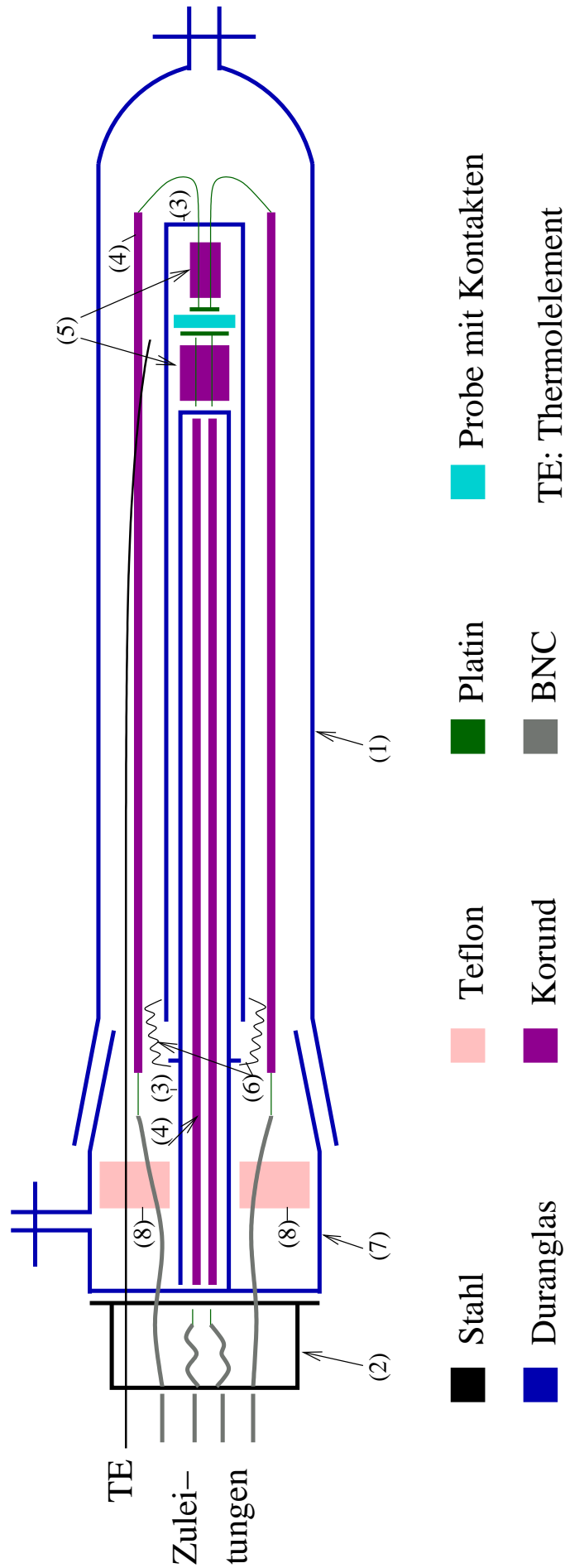


Abbildung 7.2: Die Impedanzmeßzelle, Erklärungen siehe Text.

Die Zelle besteht aus zwei Teilen, nämlich einem Hüllrohr (1) aus Duranglas, das normalerweise in dem zur Temperierung verwendeten Ofen verbleibt, und einem Innenteil, in das die Probe eingebaut wird und das in das Hüllrohr eingebracht wird. Beide Teile werden mit einem Glasschliff 45/50 verbunden. Das Innenteil setzt sich aus mehreren Teilen zusammen. In einen Stahlbecher (2) (Durchmesser 4,5 cm, Höhe 3,5 cm) sind die Anschlüsse für vier BNC-Stecker und eine Durchführung für ein Thermoelement eingebracht. Im Inneren des Stahlbeckers werden die Zuleitungen zunächst als BNC-Kabel weitergeführt, um eine Flexibilität der Zuleitungen zu erreichen. Auf den Stahlbecher wird ein System aus zwei ineinandergesteckten Duranglasrohren aufgesetzt (3). Im Inneren des inneren Rohres (ca. 9x2 mm, ca. 40 cm lang) sowie außerhalb des äußeren Rohres (11,5x2 mm, ca. 29 cm lang) sind je zwei Korundröhrchen mit einem Außendurchmesser von 2 mm und einem Innendurchmesser von 1 mm (4) angebracht, durch die Platindrähte mit 0,3 mm Durchmesser als Zuleitungen geführt werden. Die Platindrähte werden an die Innenleiter der BNC-Kabel angeschlossen. Die Keramikröhrchen sind mit Leitplatin überzogen, was als Außenleiter dient. Daran sind die Außenleiter der BNC-Kabel angelötet. Im Zwischenraum, der sich am Ende der ineinandergeschobenen Rohre bildet, sind als Abstandhalter 1 cm lange Korund-Vierlochkapillaren (5) angebracht, auf denen sich Platinkontakte (5 und 3 mm Durchmesser) befinden. Zwischen diesen wird die Probe eingeklemmt. Das äußere der beiden Glasrohre ist auf der Höhe der Platinkontakte aufgesägt, so daß die Montage der Probe durch die Öffnung erfolgen kann. Die beiden konzentrischen Rohre werden durch zwei Federn (6) zusammengehalten, wodurch die Probe festgeklemmt wird. Über diesen Probenhalter wird ein äußeres Rohr (7) gestülpt, das an den Metallbecher angeflanscht wird und das mit einem zum Hüllrohr passenden Schliff ausgestattet ist. Damit die inneren Rohre im Zentrum gehalten werden, wird zwischen das äußere Rohr (7) und das innere Rohr (3) ein Ring aus Teflon (8) eingebracht, der mit Bohrungen für das Thermoelement und die Zuleitungen versehen ist. Das innere Rohr (3) ist zwar mit drei sternförmig außen angeschmolzenen Glasstäbchen als Abstandhaltern ausgestattet, es zeigte sich aber, daß nur mit diesen allein der Probenhalter keinen ausreichenden Halt hatte. Am Ende des Hüllrohres (1) und am Rohr (7) befinden sich Hähne, durch die die Zelle mit Inertgas gespült werden kann. Soll die Zelle unter Vakuum betrieben werden, müssen die BNC-Stecker durch vakuumgeeignete ersetzt werden. Da die untersuchten Proben nicht luftempfindlich sind, wurde darauf verzichtet, die Zelle vakuumfest zu gestalten. Durch die Verwendung von Duranglas kann die Zelle nur bis zu einer Temperatur von 400°C betrieben werden. Für den Einsatz bei höheren Temperaturen müßte die Zelle aus Quarzglas hergestellt werden, aber die Beschaffung eines passenden Flansches zur Befestigung des Hüllrohres am Stahlbecher ist schwierig und für die Untersuchung der vorliegenden wasserhaltigen Gläser sind nur Temperaturen bis 300°C erforderlich.

7.3.3 Temperaturregelung

Der Teil der Zelle, der im Hüllrohr (1) steckt, wurde mit einem Röhrenofen beheizt. Die Ofentemperatur wird mit einem Eurothermregler Typ 818P geregelt, das zugehörige Thermoelement ist direkt im Zentrum des Ofens nahe an der Heizwicklung befestigt. Die Probentemperatur wird mit einem zweiten Thermoelement, das sich nahe der Probe befindet, gemessen. Der Abstand zur Probe betrug maximal 3 mm. Durch die Verwendung zweier Thermoelemente konnte die Ofentemperatur schnell angefahren werden, ohne daß es wegen der Temperaturdifferenz zwischen dem Ort der Probe und der Heizwicklung zu Temperaturschwingungen kam. Die Zelle kann bis 400 °C betrieben werden. Dabei muß dafür gesorgt werden, daß der Teflon-Abstandhalter (8) nicht zu warm wird, was aber durch dessen Positionierung weit weg von der Probe kein Problem darstellt. Im Gegensatz zu der in [163] beschriebenen Zelle, war es bei der neu gebauten Zelle nicht möglich, das Thermoelement im Inneren des Innenrohres bis zum Keramikabstandhalter zu führen. Deshalb wurde das Thermoelement außen am Innenteil (3) entlanggeführt und so befestigt, daß sich sein Ende möglichst nahe an der Probe befindet. Probemessungen, bei denen die Meßzelle im Ofen in verschiedene Positionen gedreht wurde, ergaben, dass die radialen Temperaturdifferenzen auf der halben Länge des Ofens $<0,5$ °C sind. Die Zelle wurde für die Messungen immer gleich weit und mit derselben Seite nach oben in den Ofen eingeführt.

7.3.4 Die Schaltung

Die Meßbrücke HP4192A besitzt vier Anschlüsse für die Messung, sogenannte “unknown terminals”, die mit H_{cur} , H_{pot} , L_{cur} und L_{pot} bezeichnet werden. Die Brücke arbeitet nach der “Auto Balancing Bridge Method”, bei der der Strom hinter der Probe so abgeglichen wird, daß das am Anschluß “ L_{pot} ” detektierte Potential null wird.

Es stehen zwei Modi zur Verfügung. Als Ersatzschaltbild für die Probe wird entweder ein Reihen- oder ein Parallelschwingkreis angenommen. Die Brücke berechnet, welches Ersatzschaltbild der Probe eher angemessen ist. Für Proben mit niedriger Leitfähigkeit, wie sie im vorliegenden Fall vermessen wurden, ist der Modus des Parallelschwingkreises besser geeignet und wird von der Brücke automatisch ausgewählt. Diese Vorgehensweise wurde überprüft, indem versuchsweise Standardproben aus zusammengelöteten Widerständen und Kondensatoren mit beiden Modi gemessen wurden. Im Modus “Parallelschwingkreis” werden die Werte für die den Realteil (G) und den Imaginärteil (B) der Admittanz gemessen.

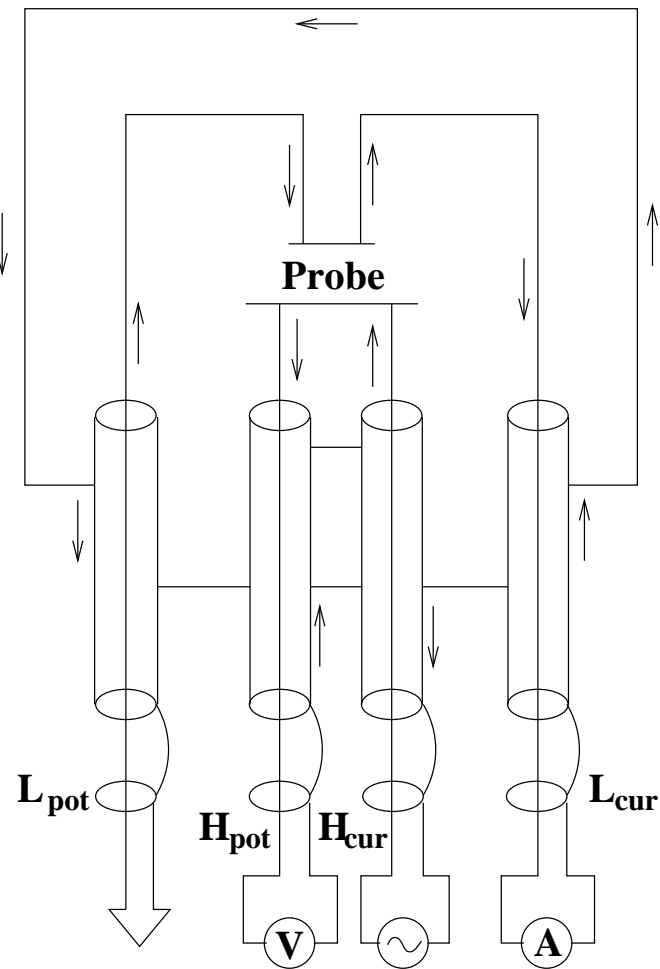


Abbildung 7.3: Prinzip der Vierpunkt-Paar-Messung. Die Skizze basiert auf dem “Impedance Measurement Handbook” [173] und wurde den geometrischen Gegebenheiten der tatsächlichen Anordnung angepaßt.

Für die Messung wurde eine Vierpunkt-Paar-Konfiguration gewählt, wie sie in Abb. 7.3 dargestellt ist. Bei dieser Schaltung werden die Messungen von Stromstärke und Spannung weitgehend entkoppelt. Außerdem kann der Strom durch die Außenleiter zurückfließen, wodurch die Induktion eines Magnetfeldes minimiert wird [173]. Damit dies funktioniert, müssen die Außenleiter der Zuleitungen möglichst kurz vor der Probe kurzgeschlossen werden. Aufgrund der Enge im Innenrohr, deretwegen die Außenleiter von H_{pot} und H_{cur} nicht nur am Ende kurzgeschlossen sind, und weil zwischen den Platindrähten, die in den äußeren Keramikröhrchen verlaufen, und denen im Innenrohr nahe der Probe kein Kontakt hergestellt werden kann, wird der Effekt der Vierpunkt-Paar-Konfiguration hier nicht optimal ausgenutzt. Die Konfiguration bekommt Ähnlichkeit mit einer 3 Terminal-Konfiguration. Dies ist ein Nachteil, der auch bei der in [163] beschriebenen Zelle auftritt. Sowohl die Vierpunkt-Paar-Konfiguration als auch die 3 Terminal-Konfiguration sind zur Messung hoher Impedanzen geeignet, wie sie die betrachteten schwach leitenden Proben

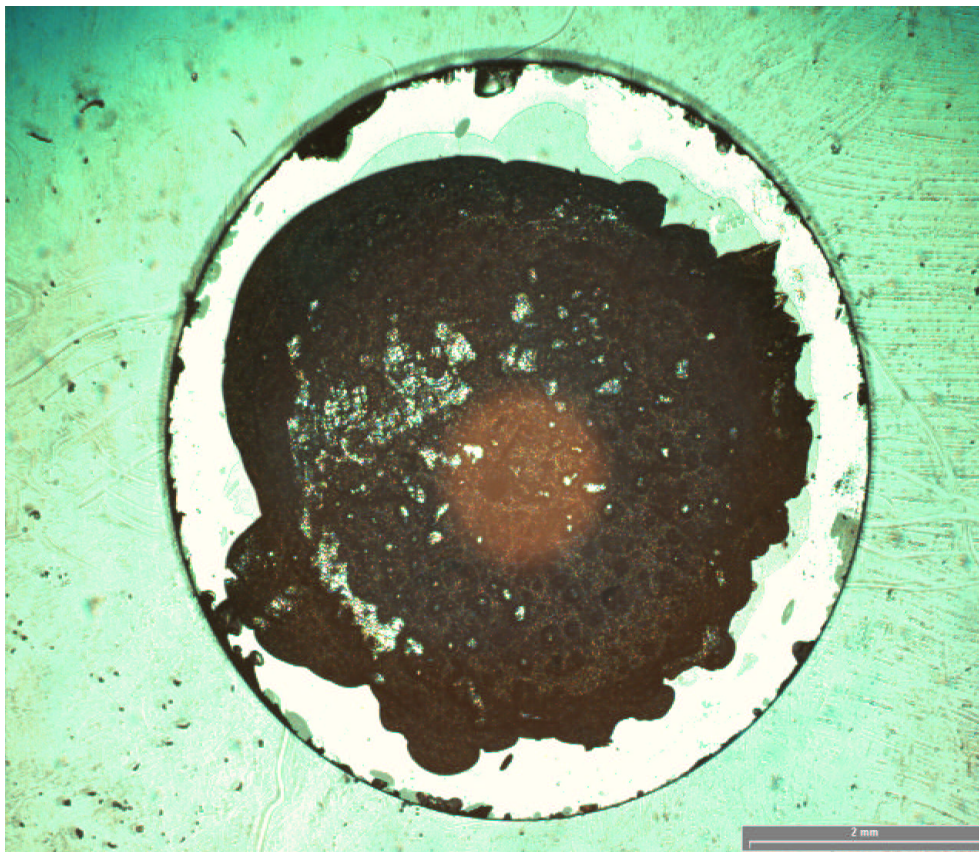


Abbildung 7.4: Typische Impedanzprobe mit Elektrode aus Leitgraphit.

aufweisen. Deshalb kann der Nachteil in Kauf genommen werden. Sollen kleinere Impedanzen gemessen werden, muß die Zelle entsprechend optimiert werden. Dazu müssen die Außenleiter der Zuleitungen durch weitere Fenster in den Rohren (3) kurz vor der Probe in mechanisch flexibler Weise kurzgeschlossen werden. Von da an müssen die Außenleiter gegeneinander isoliert werden.

7.3.5 Proben und experimentelle Bedingungen

Aus den nach der Synthese erhaltenen Glaszylindern bzw. deren Bruchstücken wurden Platten von 3-6 mm Durchmesser und 100 μm bis 200 μm Dicke herauspräpariert. Die Platten wurden beidseitig poliert, und auf beide Seiten wurde mit Hilfe eines Pinsels eine leitfähige Graphitsuspension (Leitgraphit der Firma Plano) als Elektrode aufgebracht.

Die Elektrodenflächen wurden bestimmt, indem von den Proben digitale Mikroskopaufnahmen gemacht wurden, die mit Hilfe geeigneter Software (AnalySiS) [174] ausgewertet wurden. Ein typisches Bild ist in 7.4 zu sehen. Die Flächen der Elektroden wurden einzeln bestimmt, außerdem wurde die Fläche bestimmt, wo beide Elektroden überlappten. Die Mikroskopaufnahmen wurden in Reflektion gemessen, weil bei Durchlicht die beiden Sei-

ten sehr schlecht zu unterscheiden waren. Zur Bestimmung der Zellkonstante $K = \frac{A}{h}$, wobei A die Elektrodenfläche ist und h die Dicke der Probe, wurde diejenige Fläche als Elektrodenfläche angenommen, die von beiden Seiten mit Leitgraphit bedeckt war. Als Fehler in der Flächenbestimmung wurde zu kleineren Flächen hin $0,5 \text{ mm}^2$ angenommen, nach oben jeweils die Differenz aus der Fläche, die auf mindestens einer Seite mit Leitgraphit bedeckt war, und der Fläche, die auf beiden Seiten Leitgraphit trug. So kommt nach oben ein recht großer Fehler zustande, der sich auf die Genauigkeit der absoluten Leitfähigkeiten auswirkt. Um diesen Fehler abzuschätzen, wurde die Probe $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ mit 4% Wasser nach dem ersten Durchlauf mit neuen Elektroden versehen und erneut vermessen (Pe-4-II-1 und Pe-4-II-2 in Tabelle 7.1). Im Arrheniusplot (Abbildung 7.13) ist zu sehen, daß die Geraden recht gut übereinstimmen. Der Fehler der Aktivierungsenergie E_a wird aus der Abweichung der beiden Geraden voneinander abgeschätzt. Die Dicke der Proben wurde mit Hilfe einer Mikrometerschraube der Firma Mituyo bestimmt. Dazu wurde die Dicke der Proben an fünf bis zehn verschiedenen Stellen der Probe gemessen. Der angegebene Fehler wurde aus der Streuung der gemessenen Werte abgeschätzt. Es wurde die Differenz des Mittelwertes und der größten bzw. kleinsten mehrfach vorkommenden Werte gewählt. Aus der Zellkonstante K kann die Kapazität C_0 der Zelle ohne die Probe bestimmt werden: Es gilt $C_0 = \epsilon_0 \cdot K = \epsilon_0 \cdot A/h$, wobei ϵ_r die Dielektrizitätszahl des Vakuums bezeichnet.

Eine Zusammenstellung der gemessenen Proben mit den zugehörigen Zellkonstanten ist in Tabelle 7.1 gegeben.

Die Spektren der lithiumhaltigen Gläser sowie der reinen Alumosilikatgläser wurden jeweils im Temperaturbereich von 350 K bis 575 K in Temperaturschritten von 25 K gemessen. Die genauen Temperaturen können den Abbildungen der Spektren bzw. für die BaSi_2O_5 -Gläser auch der Tabelle 7.3 entnommen werden. Oberhalb von etwa 575 K setzt Wasserverlust der hydratisierten Proben ein, die sich durch Rißbildung bemerkbar macht. Die genaue Zersetzungstemperatur hängt von der Zusammensetzung der Probe und der Dauer der Hitzeeinwirkung ab. Nach Erreichen der höchsten Temperatur wurden die Proben wieder auf niedrigere Temperaturen abkühlen gelassen. Zur Kontrolle wurden erneut Spektren gemessen, um sicherzustellen, daß sich die Probe durch das Erhitzen nicht irreversibel verändert hatte.

Die lithiumhaltigen Gläser sind möglicherweise hygroskopisch. Bei Gläsern wurden mehrfach beträchtliche Beiträge zur Leitfähigkeit durch Oberflächenleitung beobachtet [44, 175]. Um sicherzustellen, daß durch Oberflächenwasser keine Artefakte entstehen, wurden die entsprechenden Proben einige Stunden in der Meßzelle auf ca. 400 K gehalten, um Oberflächenwasser zu vertreiben, bevor mit den eigentlichen Messungen begonnen wurde. Dadurch wurde auch sichergestellt, daß die Elektroden und die Kontakte von adsorbiertem Wasser befreit wurden.

Die hydratisierten BaSi_2O_5 -Gläser zersetzten sich bereits ab ca. 525 K. Andererseits

Tabelle 7.1: Geometrische Daten der Impedanzproben

Probe	Dicke	Elektrodenfläche	Zellkonstante	C_0
	μm	mm^2	m	F
Qz-4	197±4	31,9+2,0-0,5	0,162±0,013	1,44e-12±0,12e-12
AlSi20-4	201±3	29,0+3,0-0,5	0,144±0,017	1,28e-12±0,15e-12
AlSi10-4	196±5	34,0+3,0-0,5	0,173±0,020	1,54e-12±0,18e-12
Pe-dry	201±2	17,2+2,0-0,5	0,086±0,011	0,76e-12±0,10e-13
Pe-1-II	205±2	27,7+1,5-0,5	0,135±0,009	1,20e-12±0,08e-12
Pe-4-II-1	200±4	23,9+2,5-0,5	0,120±0,015	1,06e-12±0,13e-12
Pe-4-II-2	200±4	23,4+2,0-0,5	0,117±0,012	1,04e-12±0,11e-12
Fspdry	186±2	20,5+2,0-0,5	0,110±0,011	0,979e-12±0,096e-12
Fsp-4	211±2	19,3+2,0-0,5	0,092±0,010	0,813e-12±0,092e-12
Spo-dry	196±1	15,8+1,5-0,5	0,0806±0,0081	0,716e-12±0,072e-12
Spo-1-III	197±3	14,72+1,5-0,5	0,0747±0,0088	0,664e-12±0,078e-12
Spo4aVK	202±4	27,0+2,0-0,5	0,134±0,012	1,19e-12±0,11e-12
Ba2S4-1	192±2	20,7+3,0-0,5	0,108±0,017	0,96e-12±0,15e-12
Ba2S4-2	195±4	21,1+3,0-0,5	0,109±0,018	0,97e-12±0,16e-13
Ba2S5-1	132±3	33,4+5,0-0,5	0,253±0,044	2,25e-12±0,39e-12

konnte erst ab 450 K eine meßbare Gleichstromleitfähigkeit erhalten werden. Deshalb wurden diese Gläser von 450 K bis 525 K in Schritten von 5 K vermessen. Um die temperaturinduzierten Veränderungen zu analysieren, wurden die Proben nach der Impedanzmessung erneut IR-spektroskopisch untersucht.

7.4 Ergebnisse: Impedanzspektroskopie

Es sollte ermittelt werden, welchen Einfluß der Einbau von Wasser auf die Kationenleitfähigkeit hat und ob in wasserhaltigen Gläsern Protonenleitfähigkeit vorhanden ist. Da die Teilleitfähigkeiten von Alkalien und Protonen experimentell nur schwer zu trennen sind, wurde die Protonenleitung in Alumosilikatgläsern und Bariumsilikatgläsern untersucht. Ba^{2+} ist zu groß und zu hoch geladen, um bei den experimentellen Bedingungen diffundieren zu können.

7.4.1 Kationenleitung

In den Lithiumalumosilikatgläsern sind mehrere möglicherweise bewegliche Spezies vorhanden, nämlich die Li^+ -Ionen, das molekulare Wasser und Protonen. Der Vergleich von

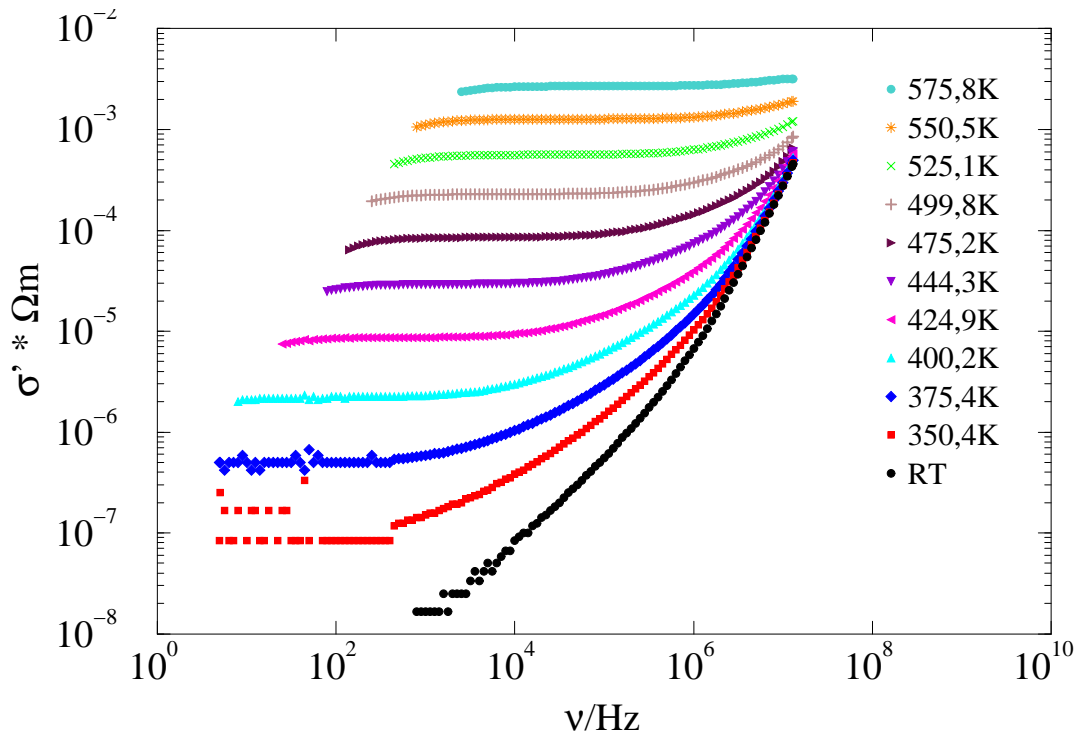


Abbildung 7.5: Leitfähigkeitsspektren von $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ mit 4 Gew% Wasser (Pe-4-II).

trockenen mit wasserhaltigen Gläsern soll Hinweise geben auf mögliche Wechselwirkungen zwischen diesen Spezies, aber auch auf mögliche strukturelle Änderungen in den Gläsern durch Einbau von H_2O . Die Abbildungen 7.5 — 7.12 zeigen die Leitfähigkeitsspektren der $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ -, $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ - und $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -Gläser ($\log \sigma$ vs $\log \nu$).

Die Spektren zeigen die nach der “Universal Response” zu erwartende Form. Auf das Gleichstromplateau folgt ein dispersiver Bereich. Bei kleinen Frequenzen sind die Spektren durch Elektrodenpolarisation bestimmt. Dies ist in vielen Spektren am Absinken der Leitfähigkeiten zu kleinen Frequenzen hin zu erkennen. Bei hohen Frequenzen machen sich die Induktivitäten der Zuleitungen bemerkbar. Der in diesem Bereich abgelesene Exponent größer zwei ist nicht für die Proben charakteristisch. Bei welchen Frequenzen der Einfluß der Zuleitung bzw. Elektrodenpolarisation dominierend wird, hängt von der Temperatur ab, und zwar verschiebt sich der auswertbare Bereich mit steigender Temperatur zu höheren Frequenzen.

Die Gleichstromleitfähigkeiten wurden durch lineare Regression im Bereich des Plateaus und Extrapolation auf $\nu = 1 \text{ Hz}$ bestimmt. Nach der Nernst-Einstein-Beziehung (Gleichung 3.6) kann man aus einer Arrheniusauftragung von $\sigma_{dc}T$ die Aktivierungsenergien $E_{a,dc}$ der zugrunde liegenden Diffusionsprozesse erhalten. In Abb. 7.13 ist der Arrheniusplot für die gemessenen $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ -Gläser dargestellt. Abbildung 7.14 zeigt die Arrheniusdarstellungen für die Spodumen- und die Feldspatzusammensetzungen. Die Arrheniusparameter, die für die lithiumhaltigen Gläser erhalten wurden, sind in Tabelle

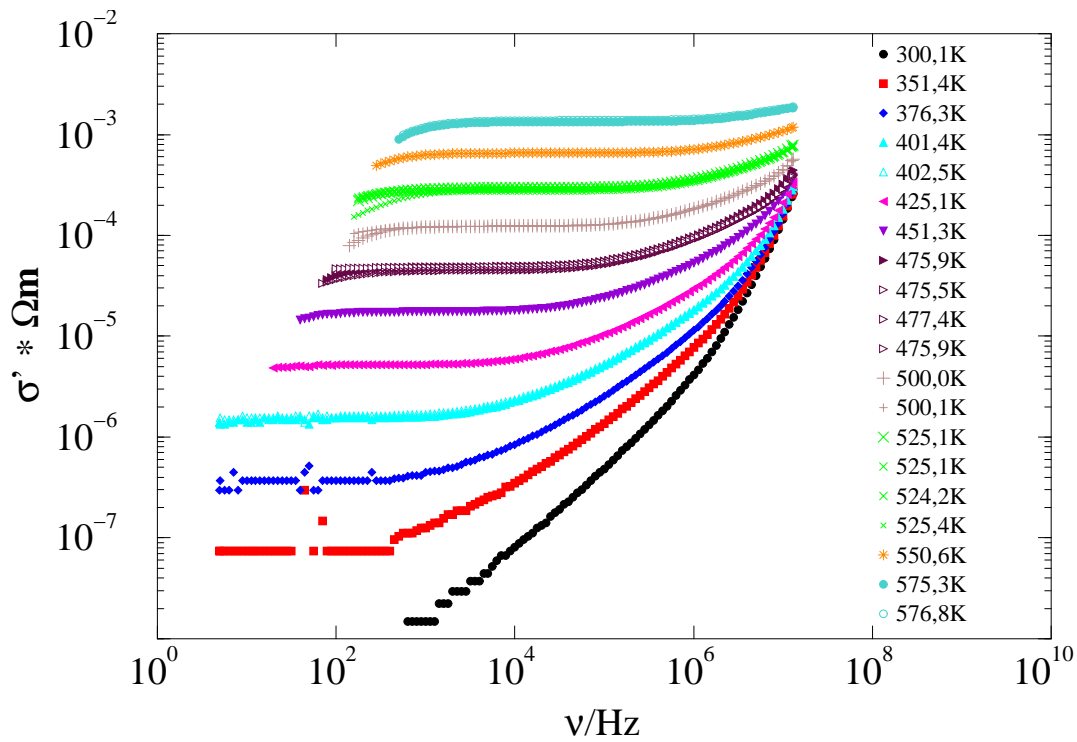


Abbildung 7.6: Leitfähigkeitsspektren von $LiAlSi_4O_{10}$ -Glas mit 1,2 Gew.% Wasser (Pe-1-II).

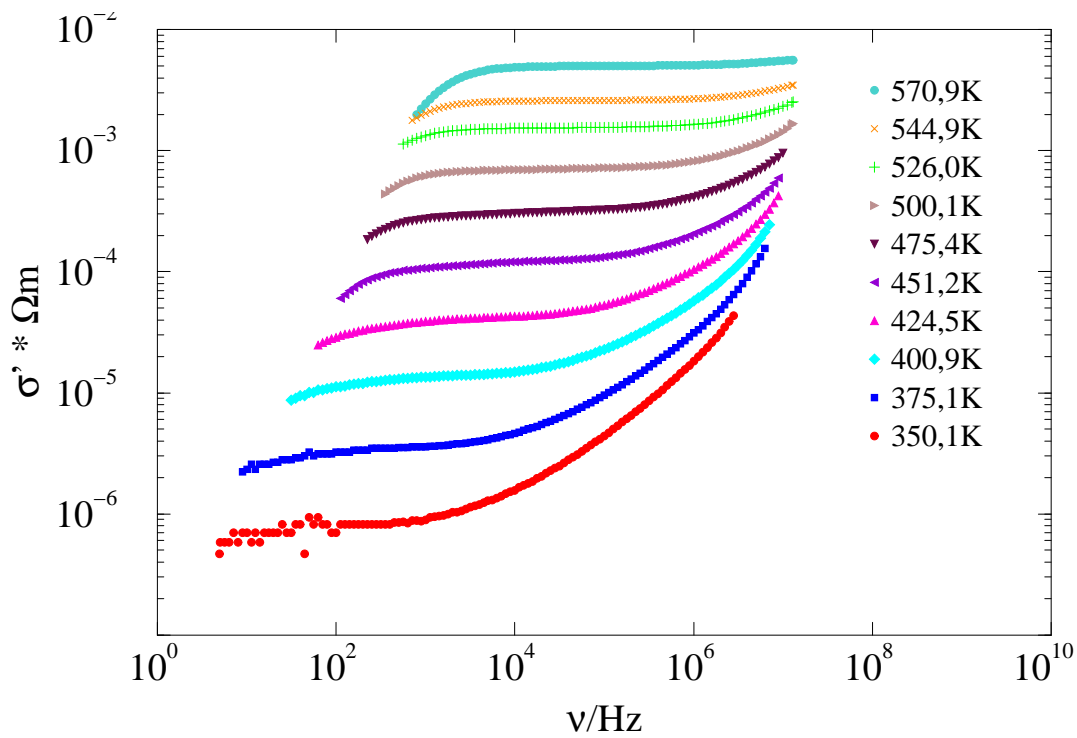
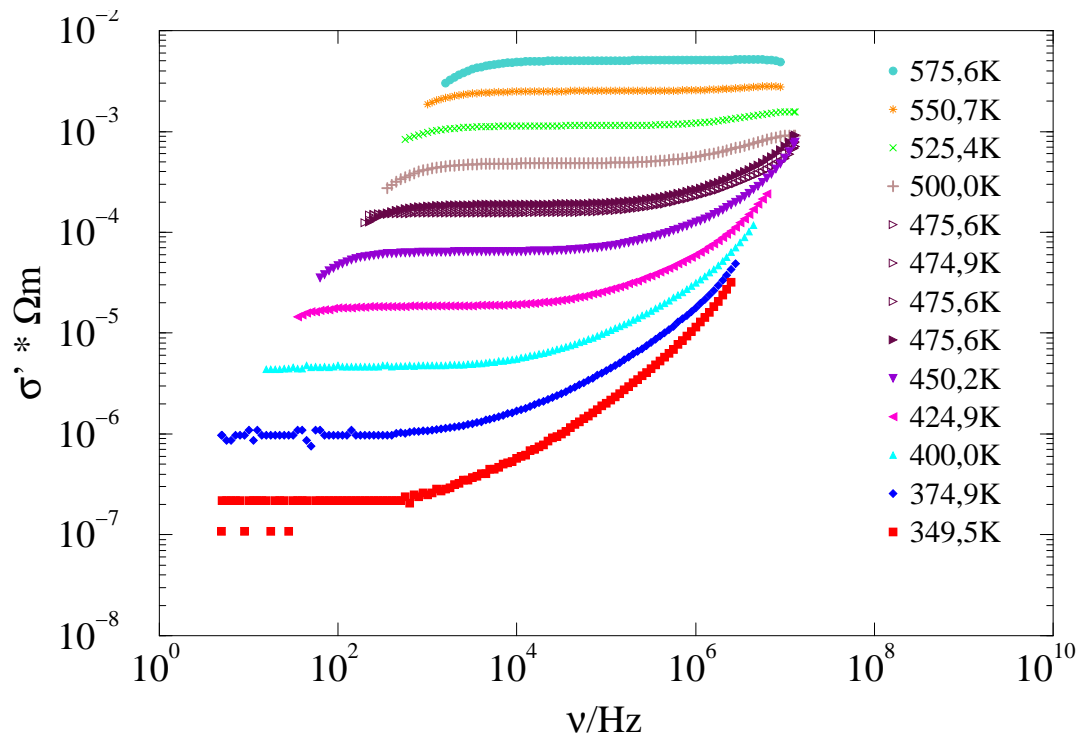
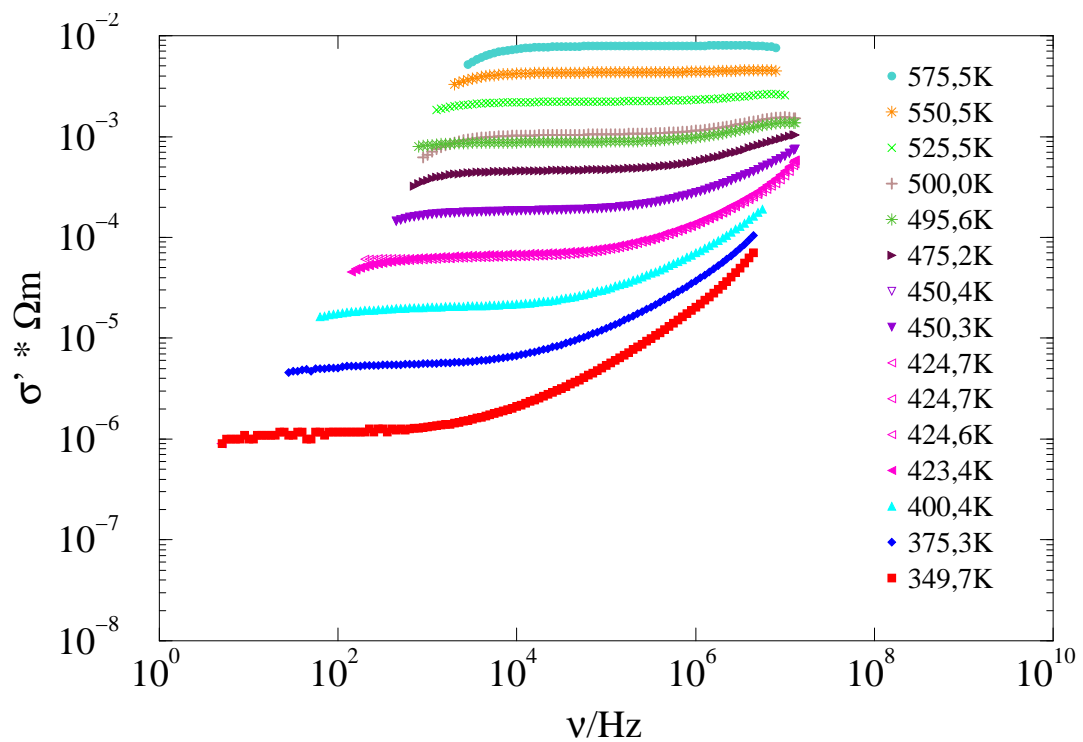


Abbildung 7.7: Leitfähigkeitsspektren von trockenem $LiAlSi_4O_{10}$ -Glas.

Abbildung 7.8: Leitfähigkeitsspektren von $LiAlSi_3O_8$ -Glas mit 4 Gew.% Wasser (Fsp-4).Abbildung 7.9: Leitfähigkeitsspektren von trockenem $LiAlSi_3O_8$ -Glas.

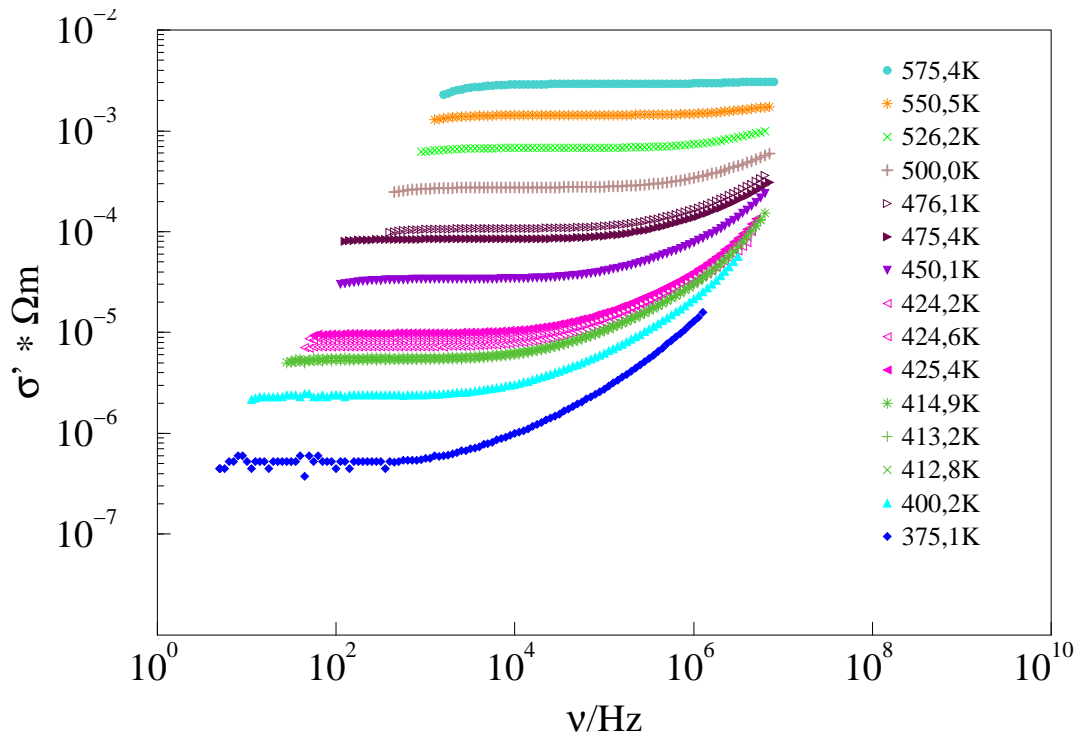


Abbildung 7.10: Leitfähigkeitsspektren von $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -Glas mit 4,2 Gew.% Wasser (Spo-4).

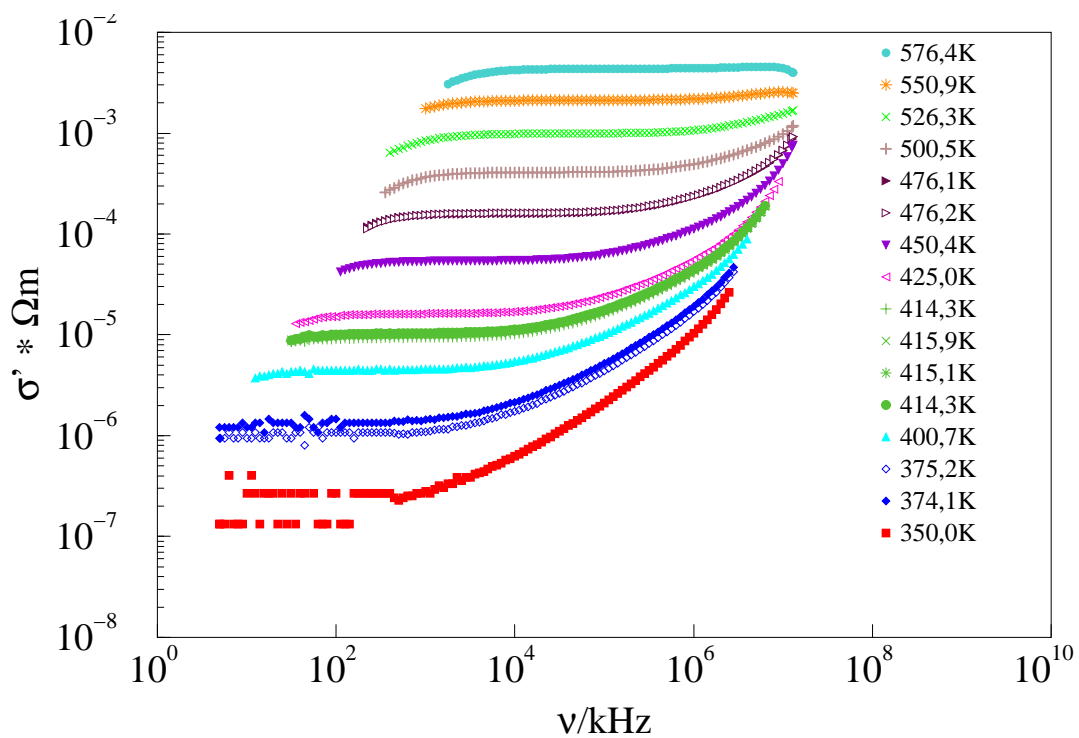
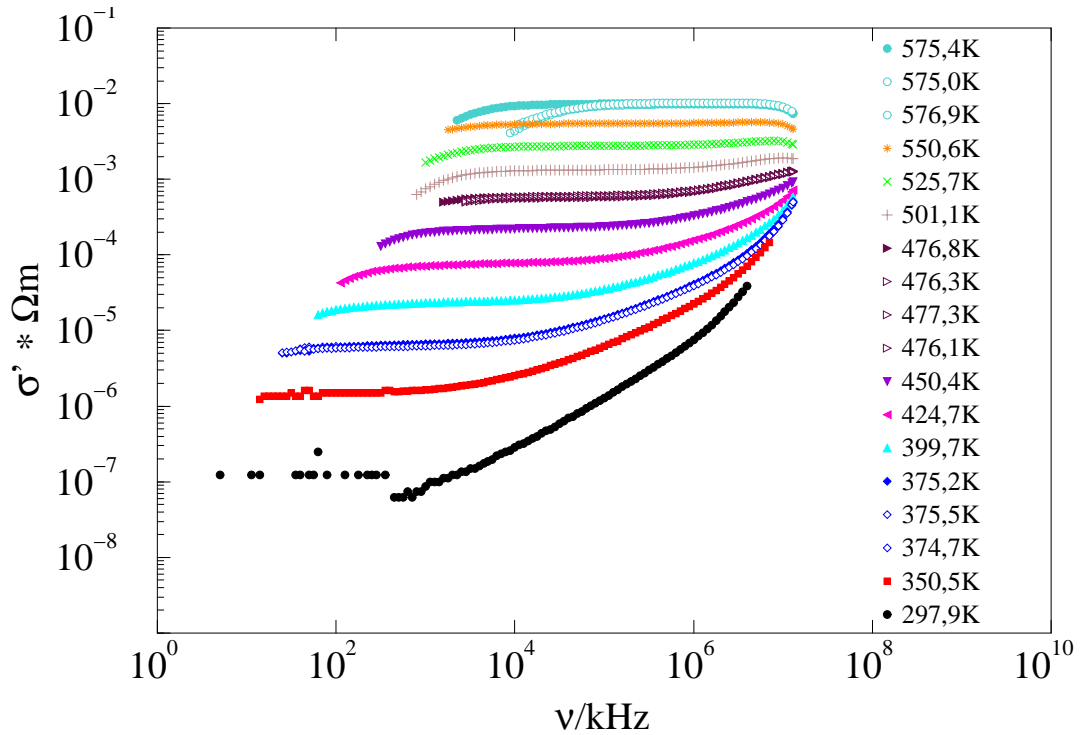
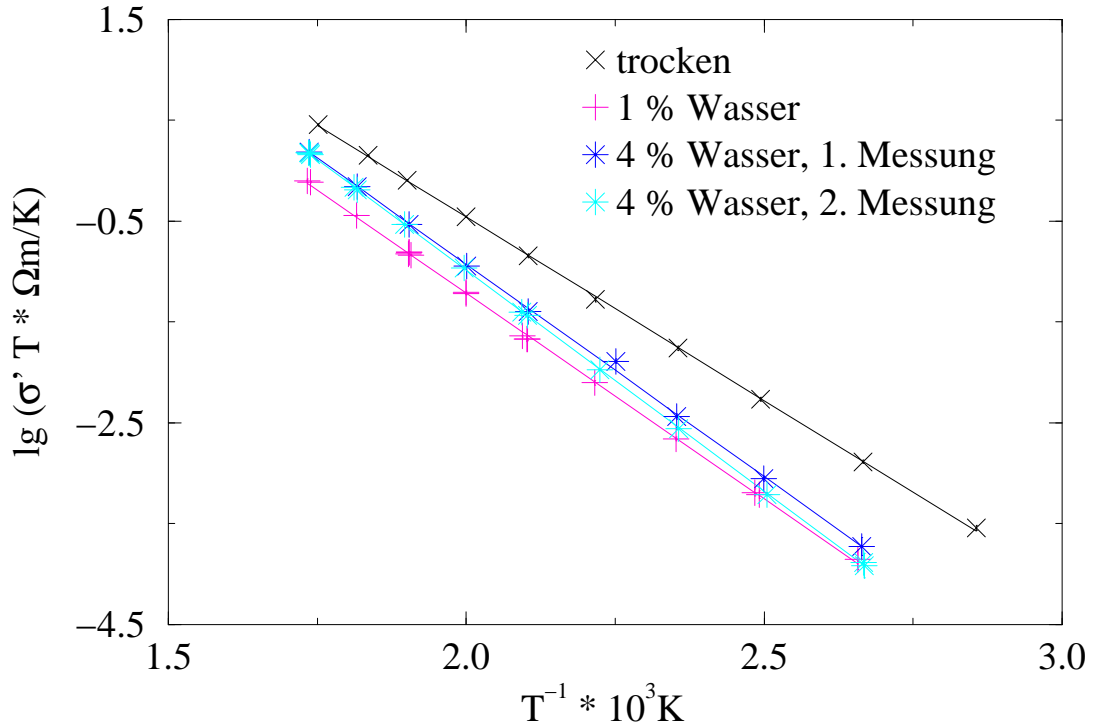


Abbildung 7.11: Leitfähigkeitsspektren von $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -Glas mit 1,7 Gew.% Wasser (Spo-1-III).

Abbildung 7.12: Leitfähigkeitspektren von trockenem $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -Glas.Abbildung 7.13: Arrheniusauftragung der Gleichstromleitfähigkeit für die $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ -Gläser

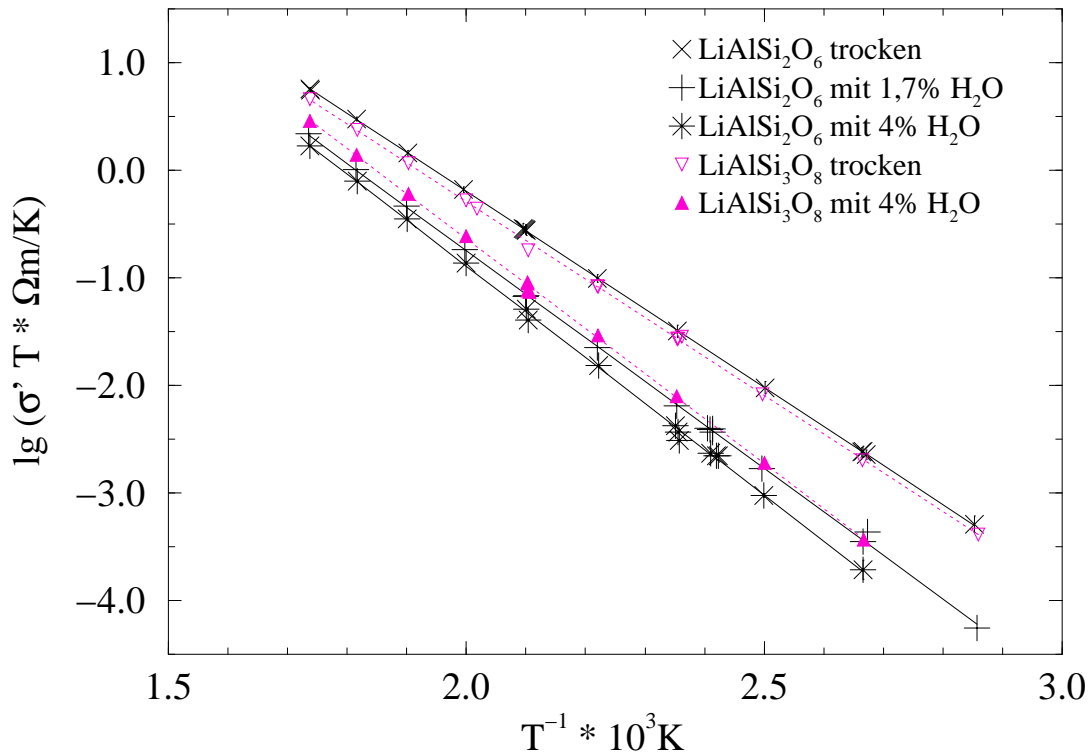


Abbildung 7.14: Arrheniusdarstellung der Leitfähigkeit für die $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ - und $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ -Gläser.

7.2 zusammengestellt. Der angegebene Fehler von 1,6 kJ/mol für die Aktivierungsenergien wurde aus den beiden Messungen für $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ mit 4 Gew.% Wasser abgeschätzt. Der statistische Fehler, der sich aus der Regression ergibt, liegt bei unter einem Prozent und ist damit höchstens halb so groß wie die Abweichung bei der Wiederholungsmessung. Die Fehler für A und D_0 basieren ausschließlich auf der Regressionsanalyse. Die Aktivierungsenergien für Gläser mit ähnlichem Wassergehalt sind im Rahmen der Fehlergrenzen gleich. Im Falle der wasserhaltigen Gläser sind die Aktivierungsenergien der Diffusion höher als bei den trockenen Gläsern. Dabei steigen die Aktivierungsenergien bei der Zugabe von 1—2 Gew.% Wasser stark an, während die Aktivierungsenergien für die Gläser mit nominell 4 Gew.% Wasser nur wenig höher sind als die der Gläser mit nominell 1 Gew.% Wasser. Die Differenz liegt allerdings über der Fehlergrenze von 1,6 kJ/mol und ist somit signifikant.

Anhand der Arrheniusauftragung und der Leitfähigkeitsspektren ist zu sehen, daß die absoluten Leitfähigkeiten der wasserhaltigen Gläser im gemessenen Temperaturbereich kleiner sind als die der trockenen. Dabei zeigen die Spektren der $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ - und $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ -Gläser, daß die Absenkung der Leitfähigkeit im wesentlichen schon bei Zugabe der ersten 1 bis 2 Gew.% Wasser erfolgt. In Einklang mit diesem Trend sind die Aktivierungsenergien für die trockenen Gläser kleiner als für die wasserhaltigen: auch

Tabelle 7.2: Arrheniusparameter der Gleichstromleitfähigkeit für die lithiumhaltigen Gläser. Die Ergebnisse für Petalitglas stimmen gut mit früheren Ergebnissen überein [49].

Glas	c_{H_2O}	A	D_0	$E_{a,dc}$
	Gew. %	K/(Ω m)	m ² /s	kJ/mol
LiAlSi ₂ O ₆	–	(12,11±0,25) 10 ⁶	–	69,7
LiAlSi ₂ O ₆	1,7	(22,5±3,1) 10 ⁶	–	77,5
LiAlSi ₂ O ₆	4,2	(44,2±8,8) 10 ⁶	(3,2±0,65) 10 ⁻⁶	81,8
LiAlSi ₃ O ₈	–	(8,12±0,97) 10 ⁶	–	68,9
LiAlSi ₃ O ₈	4,0	(53,8±8,1) 10 ⁶	(5,21±0,79) 10 ⁻⁶	80,1
LiAlSi ₄ O ₁₀	–	(6,46±0,52) 10 ⁶	–	69,6
LiAlSi ₄ O ₁₀	1,2	(9,2±1,0) 10 ⁶	(1,11±0,12) 10 ⁻⁶	78,3
LiAlSi ₄ O ₁₀	4,0	(31,6±6,3) 10 ⁶	(4,02±0,80) 10 ⁻⁶	82,3
LiAlSi ₄ O ₁₀	4,0	(60,13±2,2) 10 ⁶	(7,65±0,28) 10 ⁻⁶	“

Fehler für E_a : 1,6 kJ/mol

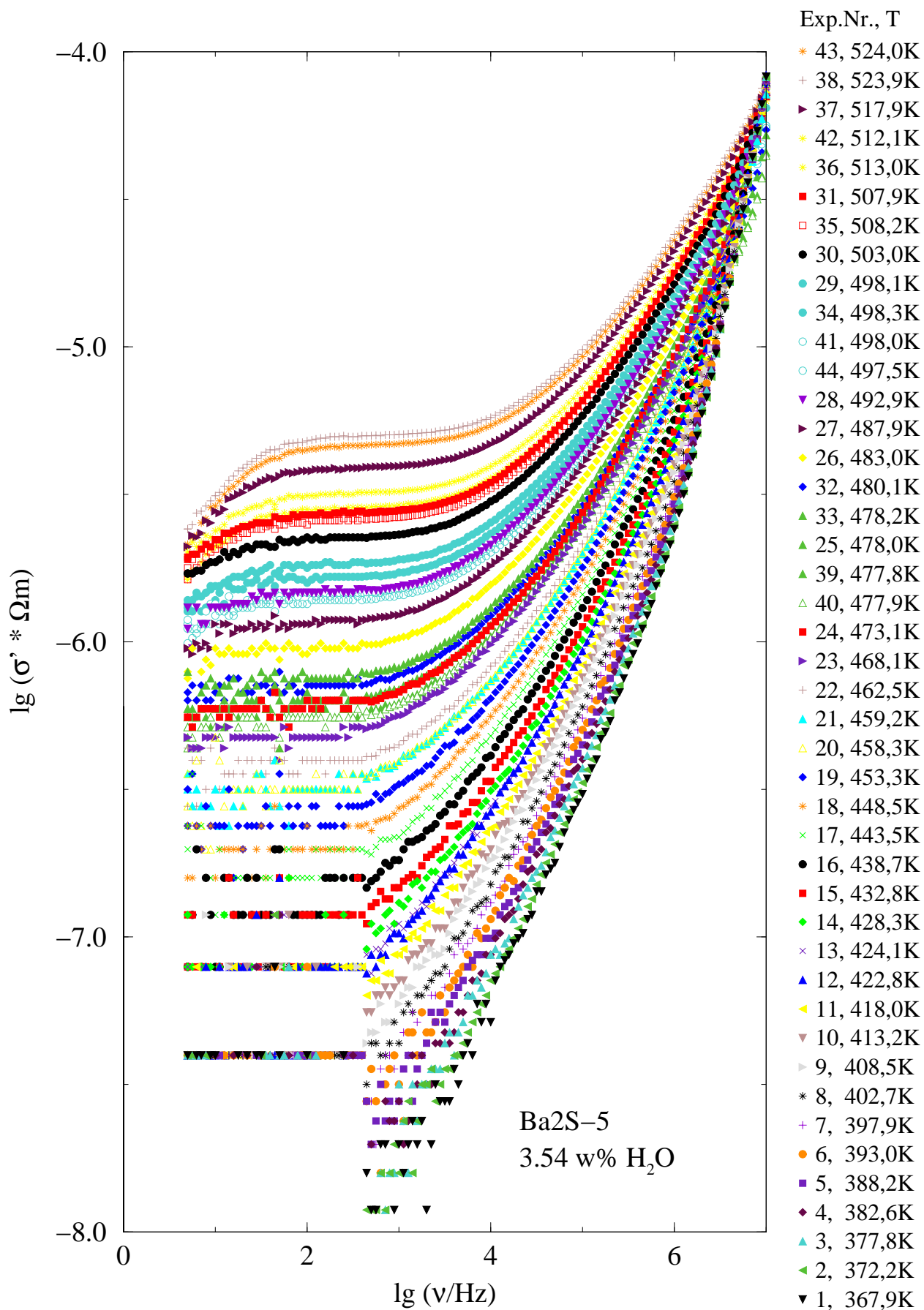
hier liegen die Werte für Gläser mit nominell 1 Gew.% Wasser (Spo-1-III und Pet-1-II) näher an den Werten für Gläser mit 4 Gew.% Wasser als an den Werten für die trockenen Gläser.

7.4.2 Protonenleitung

Bei den Gläsern der Trockenzusammensetzung BaSi₂O₅ ist kein Beitrag durch Erdalkalitionenleitung zu erwarten. Die gemessenen Diffusionskoeffizienten zeigen, daß Ba²⁺ unter den experimentellen Bedingungen in nur sehr geringem Maße diffundieren kann [176–178]. Somit sind Wasserspezies die einzigen zu erwartenden Ladungsträger.

Messungen mit trockenem BaSi₂O₅-Glas ergaben bei identischen Bedingungen keine meßbare Gleichstromleitfähigkeit bei Temperaturen bis zu 600 K. Bei den Abmessungen der eingesetzten Probe liegt die spezifische Leitfähigkeit damit unter 10⁻⁷ S/m. Die wasserhaltigen Gläser Ba2S-4 und Ba2S-5 (Abbildungen 7.15 und 7.16) dagegen zeigen die typischen Gleichstromplateaus.

Die Leitfähigkeit der BaSi₂O₅-Gläser nimmt ab, wenn sie erhöhten Temperaturen ausgesetzt werden. Oberhalb von 525 K fällt die Leitfähigkeit so stark ab, daß Messungen in diesem Bereich nicht sinnvoll sind. Die Probe mit 2,75 Gew.% wurde in zwei Temperaturläufen vermessen. Zwischen diesen wurde die Probe in der Meßzelle ca. 8 h bei 495 K getempert. An der Arrheniusdarstellung (Abbildung 7.17) läßt sich deutlich erkennen, daß die Leitfähigkeit beim zweiten Durchlauf geringer ist als beim ersten. In Abbildung 7.17 sind auch die Daten aus dem ersten Experiment mit dem Ba2S-4-Glas enthalten, für

Abbildung 7.15: Leitfähigkeitsspektren von BaSi₂O₅ mit 3,54 Gew.% Wasser.

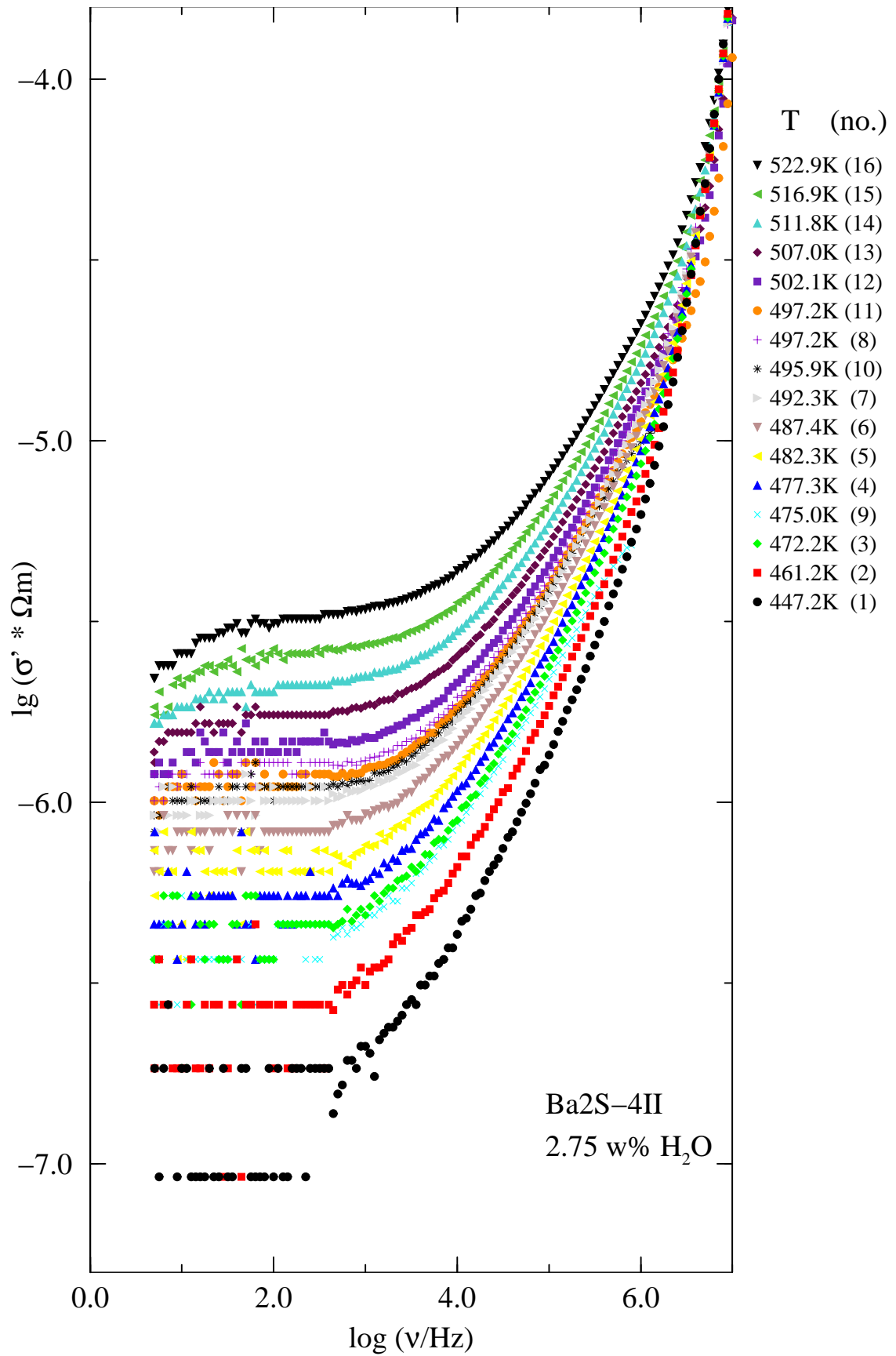
Abbildung 7.16: Leitfähigkeitsspektren von BaSi_2O_5 mit 2,75 Gew.% Wasser.

Tabelle 7.3: Experimente-Liste für die BaSi₂O₅-Gläser. Die Fehlerangaben der Leitfähigkeiten beruhen auf der Regressionsanalyse.

BaSi ₂ O ₅ mit 3,54 Gew.% H ₂ O			BaSi ₂ O ₅ mit 2,75 Gew.% H ₂ O, 2.Probe		
Nr.	T/K	lg σ { $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ }	Nr.	T/K	lg σ { $\Omega^{-1}\text{m}^{-1}$ }
15	432,8	-7,04±0,15	1	447,2	-6.89±0.16
16	438,7	-6,91±0,12	2	461,2	-6.62±0.14
17	443,5	-6,798±0,122	3	472,2	-6.38±0.11
18	448,5	-6,714±0,070	4	477,3	-6.284±0.066
19	453,3	-6,604±0,067	5	482,3	-6.199±0.082
20	458,3	-6,504±0,073	6	487,4	-6.089±0.031
21	459,2	-6,513±0,049	7	492,3	-5.998±0.027
22	462,5	-6,432±0,051	8	497,2	-5.910±0.022
23	468,1	-6,326±0,023	9	475,0	-6.417±0.078
24	473,1	-6,228±0,025	10	495,9	-5.971±0.031
25	478,0	-6,141±0,035	11	497,2	-5.944±0.028
26	483,0	-6,031±0,033	12	502,1	-5.845±0.026
27	487,9	-5,939±0,014	13	507,0	-5.765±0.018
28	492,9	-5,839±0,014	14	511,8	-5.690±0.016
29	498,1	-5.742±0.011	15	516,9	-5.593±0.012
30	503,0	-5,6498±0,0066	16	522,9	-5.4964±0.0095
31	507,9	-5,5648±0,0082	17	473,4	-6.55±0.14
32	480,1	-6,157±0,023	18	477,9	-6.475±0.088
33	478,2	-6,214±0,031	19	482,5	-6.38±0.14
34	498,3	-5,7848±0,0090	20	487,4	-6.273±0.072
35	508,2	-5,5884±0,0070	21	492,3	-6.170±0.046
36	513,0	-5,4979±0,0067	22	497,2	-6.082±0.051
37	517,9	-5,4116±0,0077	23	502,1	-5.991±0.038
38	523,9	-5,3035±0,0092	24	507,2	-5.885±0.034
39	477,8	-6,264±0,029	25	512,2	-5.802±0.027
40	477,9	-6.273±0.032	26	473,8	-6.59±0.14
41	498,0	-5,8413±0,0099	27	498,0	-6.099±0.058
42	512,1	-5,5478±0,0080	28	511,5	-5.840±0.029
43	524,0	-5,3358±0,0094	29	517,3	-5.742±0.023
44	497,5	-5,8642±0,0098	30	522,2	-5.662±0.019
BaSi ₂ O ₅ mit 2,75 Gew.% H ₂ O, 1.Probe			31	527,9	-5.593±0.014
Nr.	T/K	lg σ	32	532,0	-5.568±0.011
7	474,5	-6.451±0.076	33	536,9	-5.608±0.020
8	526,0	-5.510±0.010	34	496,4	-6.384±0.082
10	499,4	-5.997±0.039	35	497,0	-6.48±0.12
12	549,9	-5.239±0.015			

Tabelle 7.4: Arrheniusparameter für die BaSi₂O₅-Gläser

c_{H_2O}	Probe, Exp.nr.	$\ln(A)$	A	D_0	$E_a/kJmol^{-1}$
2,75±0,12	Ba2S-4-I	14,5	2,0e-6	3,7e-7	91
2,75±0,12	Ba2S-4-II, 1—16	13,64±0,35	0,84e-6±0,29e-6	1,19e-7±0,77e-7	87,2±1,4
2,75±0,12	Ba2S-4-II, 17—32	14,00±0,53	1,20e-6±0,64e-6	1,7e-7±1,4e-7	90,3±1,7
3,54±0,05	Ba2S-5, 15-38	13,86±0,28	1,05e-6±0,29e-6	1,32e-07±0,82e-7	86,6±1,1

die eine Darstellung der Leitfähigkeitsspektren im Anhang (Abbildung C.1) gegeben ist. Diese erste Probe wurde bei Temperaturen bis 575 K vermessen. Danach war die Probe durch Ribbildung weitgehend zerstört.

Auch an den Angaben der Temperaturen und Leitfähigkeiten in Tabelle 7.3 läßt sich die Abnahme der Leitfähigkeiten erkennen. Sie ist auf Wasserverlust und die vorgeschaltete Rekombination von OH-Gruppen zu molekularem Wasser zurückzuführen. Oberhalb von 252 K ist die Rekombination so weit fortgeschritten, daß nur wenig OH-Gruppen verbleiben, wohingegen die für molekulares Wasser charakteristische Bande intensiver wird (s.a. das IR-Spektrum Abb. 5.2). Außerdem behindern Risse in der Probe zusätzlich die Diffusion.

Die für die BaSi₂O₅-Gläser bestimmten Arrheniusparameter sind in Tabelle 7.4 aufgeführt. Für die Messung an der ersten Probe BaSi₂O₅-Glas mit 2,75 Gew.% Wasser (Ba2S-4-I) sind keine Fehler angegeben, weil nur drei Punkte ausgewertet werden konnten. Die Messungen an der 2. Probe mit 2,75 Gew.% Wasser (Ba2S-4-II) wurden nach den Temperaturläufen getrennt ausgewertet. Bei der Probe mit 3,54 Gew.% Wasser wurden nur die Spektren ausgewertet, die ein auswertbares Gleichstromplateau aufweisen. Als durchschnittliche Aktivierungsenergie erhält man mit 88±3 kJ/mol eine etwas höhere Aktivierungsenergie als für die Lithumionendiffusion in den untersuchten Li-Alumosilikatgläsern (80–82 kJ/mol).

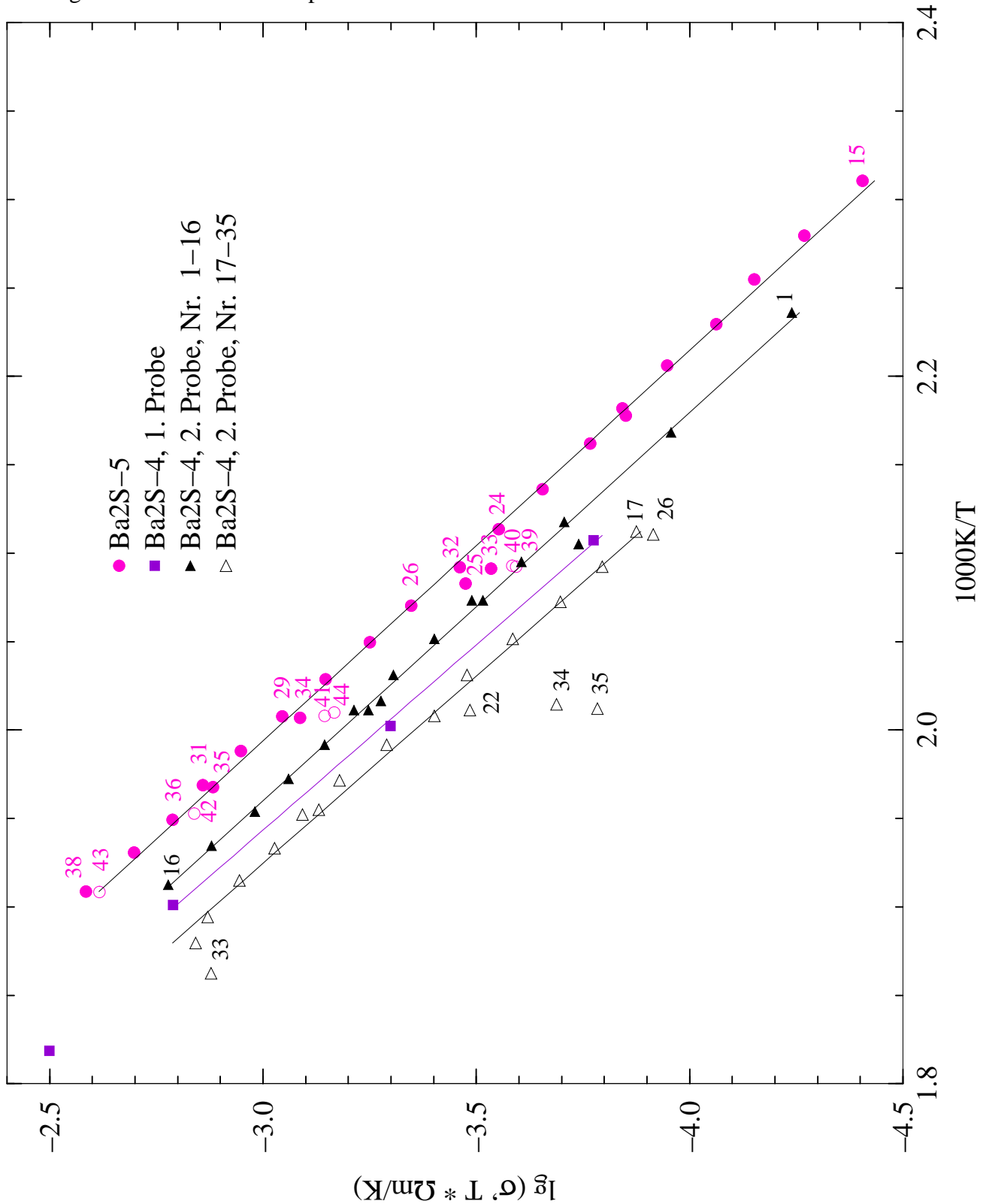
Es wurde auch Quarzglas mit 4 Gew.% Wasser vermessen. An diesem konnte mit den zur Verfügung stehenden Mitteln keine meßbare Leitfähigkeit festgestellt werden.

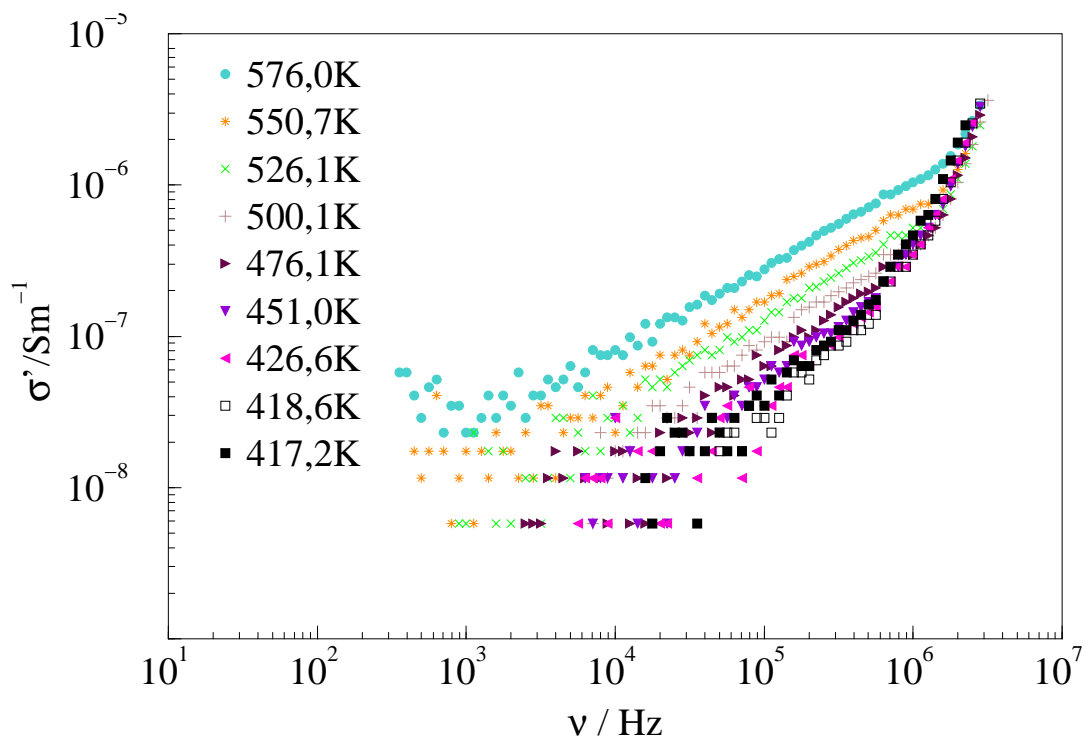
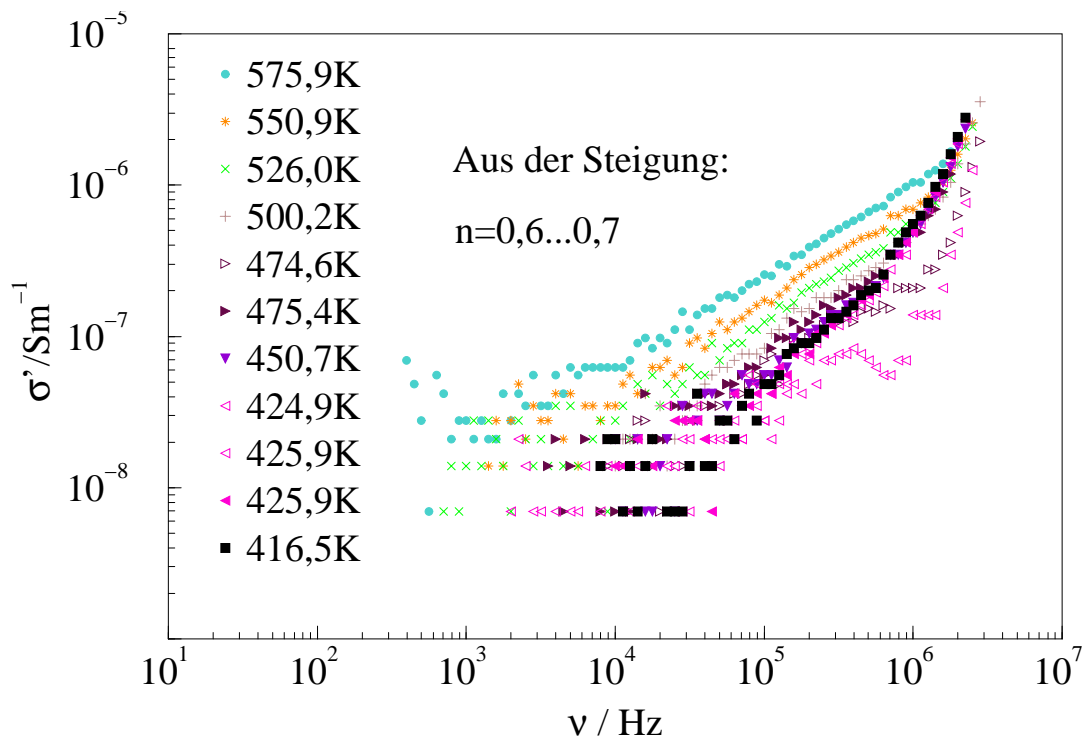
7.4.3 Leitfähigkeitsspektren der Alumosilikatgläser

Die wasserhaltigen reinen Alumosilikatgläser Al_{0,05}Si_{0,95}O_{1,975} und Al_{0,1}Si_{0,9}O_{1,95} weisen keine meßbare Gleichstromleitfähigkeit auf. Im dispersiven Bereich verlaufen die Spektren näherungsweise linear mit Steigungen von 0,5 — 0,7 (siehe Abbildungen 7.18 und 7.19).

Dies entspricht nach [109] dem Verhalten für eine Substanz mit relativ geordneter Struktur. Mit den angewandten Methoden konnten allerdings keine kristallinen Bestandteile in den Materialien festgestellt werden. TEM-Aufnahmen wären wünschenswert, um abklären zu können, ob tatsächlich im gesamten Glas Diffusion mit sehr geringem Anteil

Abbildung 7.17: Arrheniusdarstellung der Leitfähigkeiten der BaSi_2O_5 -Gläser. Das Glas mit 2,75 Gew.% ist mit Ba2S-4 gekennzeichnet, das Glas mit 3,54 Gew.% mit Ba2S-5. Um die Zuordnung der Punkte zur Reihenfolge der Messungen zu ermöglichen, wurden einige der Punkte mit der Experimentnummer versehen.



Abbildung 7.18: Leitfähigkeitsspektren von $\text{Al}_{0,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_{1,95}$ -Glas mit 4 Gew.% WasserAbbildung 7.19: Leitfähigkeitsspektren von $\text{Al}_{0,05}\text{Si}_{0,95}\text{O}_{1,975}$ -Glas mit 4 Gew.% Wasser

an langreichweitigen Prozessen stattfindet, oder ob die beobachtete Diffusion nur in einem geringen kristallinen Anteil der Probe stattfindet. Ist letzteres der Fall, so stammt die gesamte Leitfähigkeit aus den kristallinen Bereichen und das Glas weist nur eine geringe Gleichstromleitfähigkeit auf. Allerdings wird erwartet, daß die Leitfähigkeit in einem Glas höher ist als in einem Kristall gleicher chemischer Zusammensetzung, weil im Glas durch die größere Unordnung mehr Diffusionspfade zur Verfügung stehen. In den Spektren des ebenfalls vermessenen Quarzglases mit 4 Gew.% Wasser ist kein derartiger dispersiver Bereich zu beobachten. Der dispersive Bereich in den Leitfähigkeitsspektren der Alumosilikatgläser ist also durchaus auf dynamische Prozesse in Proben zurückzuführen, die erst bei Anwesenheit von Al-Ionen auftreten.

7.4.4 Skalierungsverhalten

Möglichkeiten, Impedanzspektren durch Verschiebung der Spektren entlang der Verbindungslinie der Cross-Overfrequenzen zu verschieben und damit auf einer gemeinsamen Masterkurve abzubilden, sind in den letzten Jahren viel diskutiert worden [166, 168, 169]. Die Spektren der wasserhaltigen Bariumdisilikatgläser und der wasserhaltigen Lithiumalumosilikatgläser lassen sich nach der von Roling vorgeschlagenen Funktion (siehe Abschnitt 7.2.1) in zufriedenstellender Weise auf eine Masterkurve abbilden.

Abbildung 7.20 zeigt eine Auswahl der Bariumdisilikatspektren zusammen mit Spektren von $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ -Gläsern; Abbildung 7.21 eine Zusammenstellung von Spektren der verschiedenen Li-Alumosilikatgläser. Im Anhang sind Masterkurven für die einzelnen Zusammensetzungen und Konzentrationen gezeigt (Abbildung C.2 — C.6). Die Lithiumalumosilikatgläser enthalten unterschiedliche Konzentrationen von beweglichen Kationen, die in den wasserhaltigen Gläsern von den verschiedenen Wasserspezies beeinflusst werden. Damit ist eine Variation in der Konzentration gegeben, die aber in den Masterkurven nicht berücksichtigt wurde. Roling [101] und Sidebottom [169] untersuchten Systeme mit einer sehr großen Variation des Kationengehaltes. Die chemischen Formeln der untersuchten Gläser können durch die Formeln der eingesetzten Oxide dargestellt werden: $(\text{Li}_2\text{O})_{1/6} * (\text{Al}_2\text{O}_3)_{1/6} * (\text{SiO}_2)_{4/6}$, woraus sich $x = 1/6$ für Spodumen ergibt. Für Lithiumfeldspat erhält man $1/8$ und für Petalit $1/10$. Nach Gleichung 7.25 sollten die Kurven deshalb auf der Abszisse um maximal $\log(1/6) - \log(1/10) = 0,22$ gegeneinander verschoben sein. Dies entspricht in etwa der Streuung der Werte auf der Masterkurve. Damit ist nicht zu entscheiden, ob die Konzentration einen Einfluß auf die Masterkurve hat. Auch im Bereich der Cross-Overfrequenzen lassen sich die einzelnen Spektren gut aufeinander abbilden. Hier wird nach Roling [101] der Einfluß der Konzentration besonders deutlich. Der Einbau von Wasser hat keinen Einfluß auf die Masterkurven.

Die Spektren von $\text{Al}_{0,05}\text{Si}_{0,95}\text{O}_{1,975}$ - und $\text{Al}_{0,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_{1,95}$ -Glas weisen im dispersiven Bereich eine einheitliche Steigung auf. Bei den Spektren der anderen Gläser variiert die

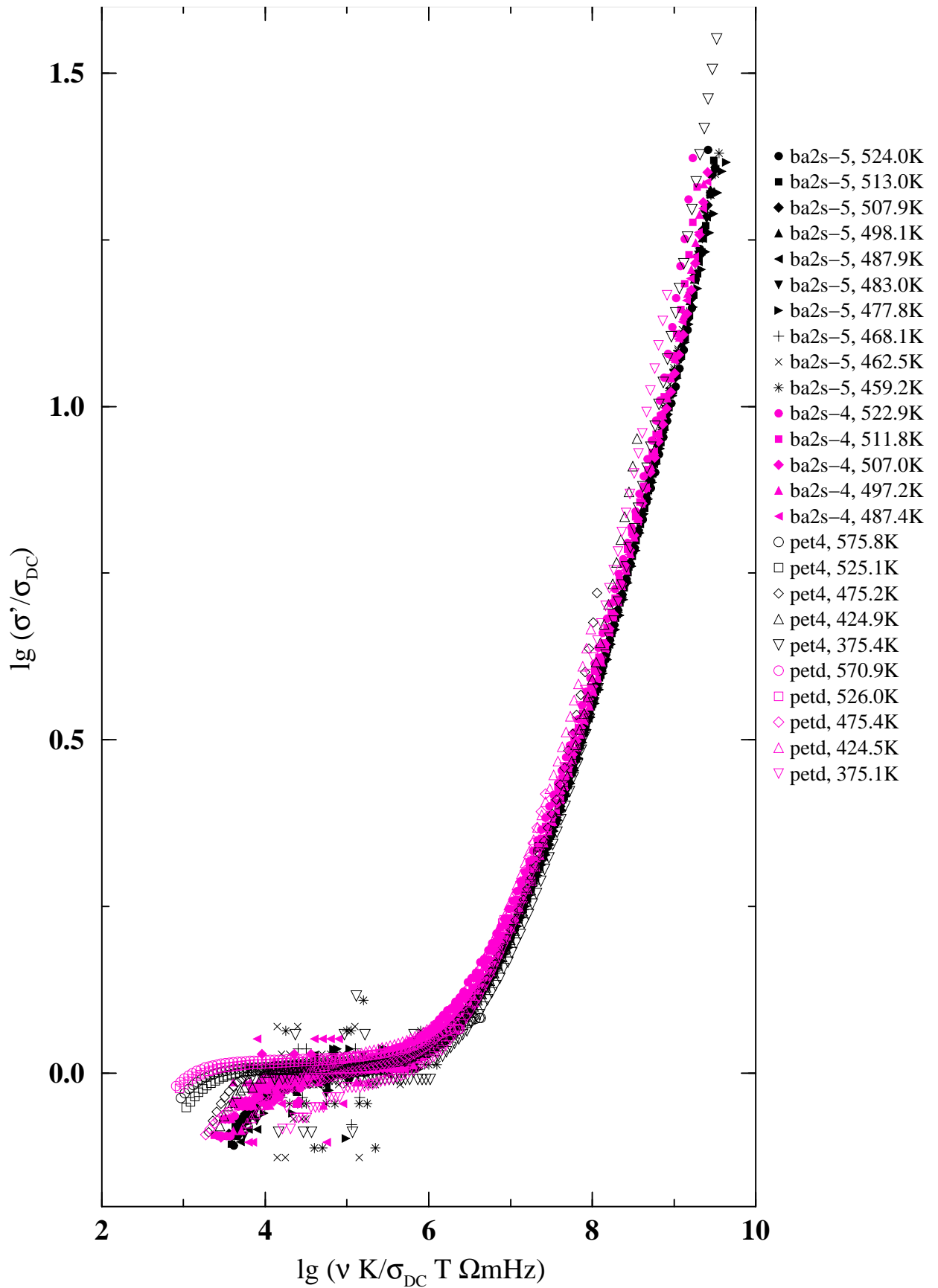


Abbildung 7.20: Gemeinsame Masterkurve der BaSi_2O_5 -Gläser und der $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ -Gläser

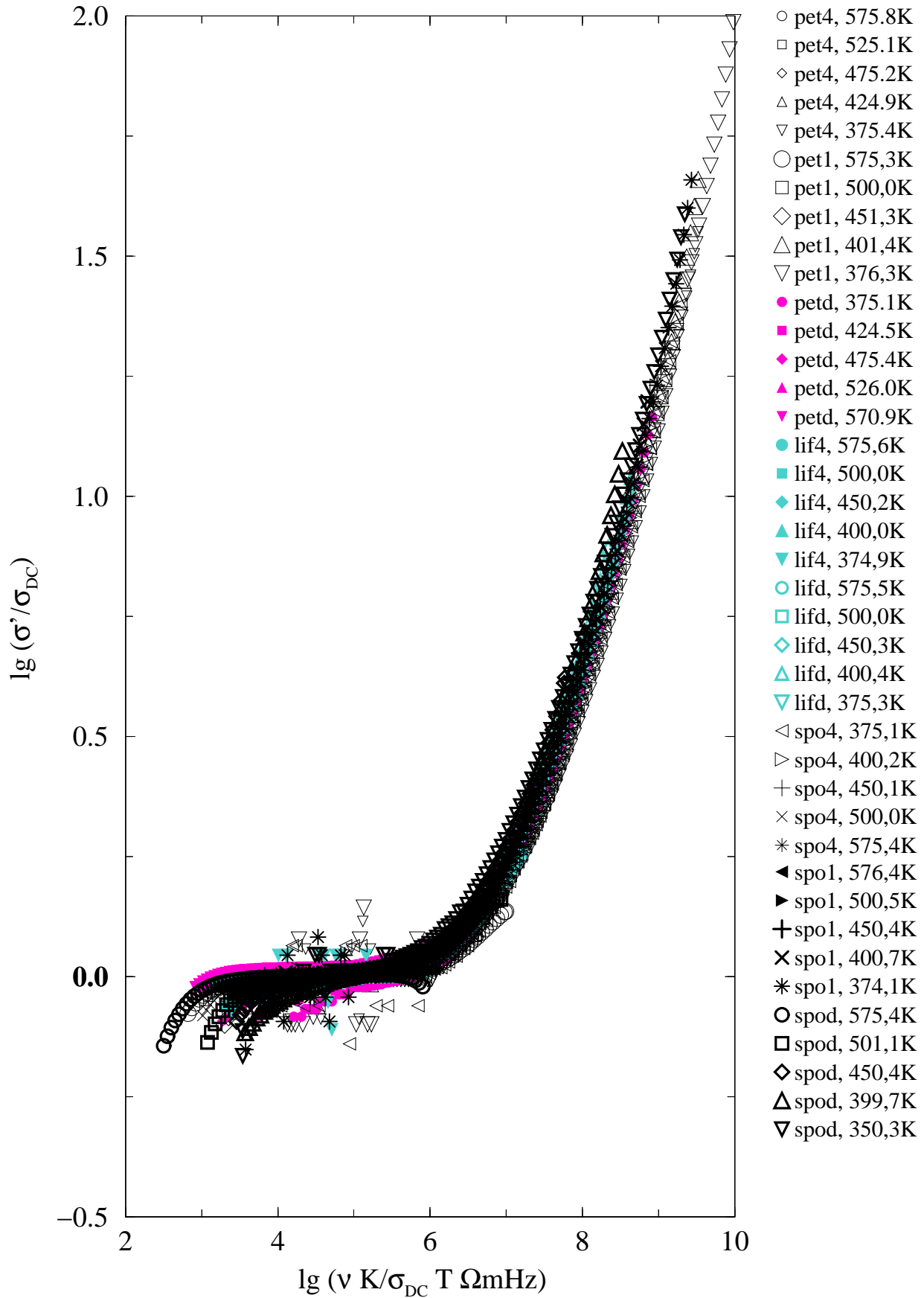


Abbildung 7.21: Gemeinsame Masterkurve der Lithiumalumosilikatgläser

Steigung im dispersiven Bereich. Es ist also offensichtlich nicht möglich, die Spektren der reinen Alumosilikatgläser auf die den anderen Spektren gemeinsame Masterkurve abzubilden. Zur Abbildung der Spektren der Masterkurve müssen die Cross-Overfrequenzen bekannt sein. Diese sind für die Alumosilikatgläser aus den vorhandenen Spektren nicht festzustellen, weshalb keine Masterkurve erstellt wurde. Da die Steigungen der Spektren im dispersiven Bereich aber nur sehr wenig variieren, ist zu vermuten, daß für die Alumosilikatgläser eine Masterkurve existiert. Die Spektren des vermessenen Quarzglases Qz-4 weisen weder ein Gleichstromleitfähigkeitsplateau noch einen dispersiven Bereich auf. Eine Abbildung auf eine Masterkurve ist folglich anhand der vorliegenden Daten nicht möglich. Eventuell könnte durch Verwendung einer wesentlich dünneren Probe mit größerer Fläche die Leitfähigkeit der Probe soweit gesteigert werden, daß ein auswertbares Spektrum erhalten wird. Die Herstellung einer noch dünneren Probe wirft allerdings technische Probleme auf, weil eine solche Probe mechanisch instabil ist.

7.4.5 Realteil der dielektrischen Permittivität

Der Realteil ϵ' der dielektrischen Permittivität, auch Dielektrizitätszahl genannt, spiegelt nicht direkt die Bewegungsprozesse wider, sondern ist vielmehr durch Polarisation des Materials geprägt. Nach den Ausführungen in Abschnitt 7.1 wird erwartet, daß bei geringen Frequenzen ein Plateau auftritt, was durch die Orientierungspolarisation geprägt ist. Im dispersiven Bereich fällt ϵ' ab, um bei hohen Frequenzen den durch die Verschiebungspolarisation bestimmten Wert ϵ_∞ zu erreichen. Hier gehen lediglich die Beiträge zur Polarisation ein, die durch die Auslenkung der Elektronen und durch die Schwingungen, die schnell genug sind, dem Feld zu folgen, verursacht werden. Das Plateau bei niedrigen Frequenzen wird meist durch Elektrodenpolarisation verdeckt, wie in den Abbildungen 7.22 bis 7.24 am Beispiel der untersuchten Petalitgläser zu sehen ist. Die Bestimmung der Dielektrizitätszahl für das Niederfrequenzplateau ist deshalb aus den Meßdaten nicht möglich. Allerdings entspricht der prinzipielle Verlauf der Kurven den Erwartungen. Bei hohen Frequenzen laufen die Kurven auf einen konstanten Wert zu, der eben als ϵ_∞ interpretiert werden kann. Bei kleinen Frequenzen ist bei höheren Temperaturen ein Plateau zu erkennen, bei niedrigeren Temperaturen steigen die Kurven mit fallender Frequenz monoton. Wie Abbildung 7.24 erkennen läßt, ist das Plateau bei niedrigen Frequenzen nicht nur durch die Eigenschaften der Probe bestimmt, sondern es wird durch die Elektrodenpolarisation beeinflusst. Dadurch ist das Plateau bei den verschiedenen Meßläufen unterschiedlich gelegen. Insgesamt lassen sich die Spektren der Dielektrizitätszahl wegen der Polarisationseffekte nicht so gut reproduzieren wie die Leitfähigkeitsspektren, bei denen sich das erneute Aufbringen von Elektroden und der Einbau in die Zelle wesentlich weniger auswirken.

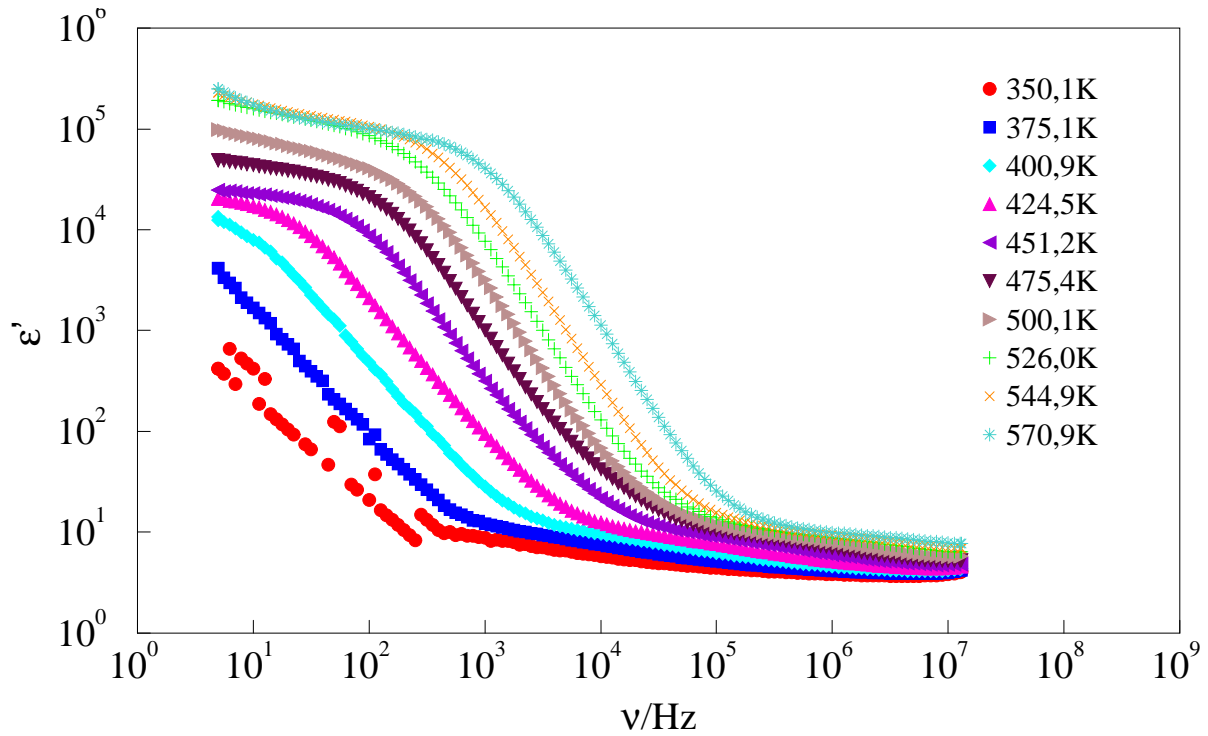


Abbildung 7.22: Die Dielektrizitätszahl von trockenem Petalitglas in Abhängigkeit von der Frequenz bei verschiedenen Temperaturen.

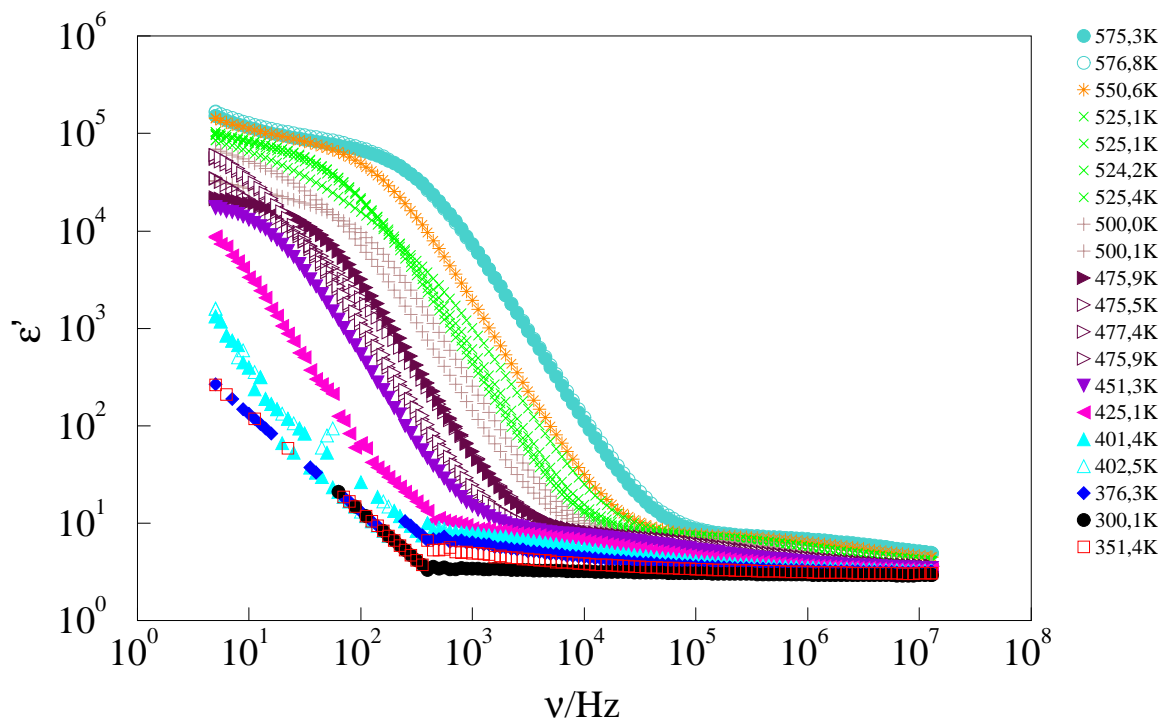


Abbildung 7.23: Dielektrizitätszahl von $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ -Glas mit 1 Gew.% Wasser in Abhängigkeit von der Frequenz bei verschiedenen Temperaturen.

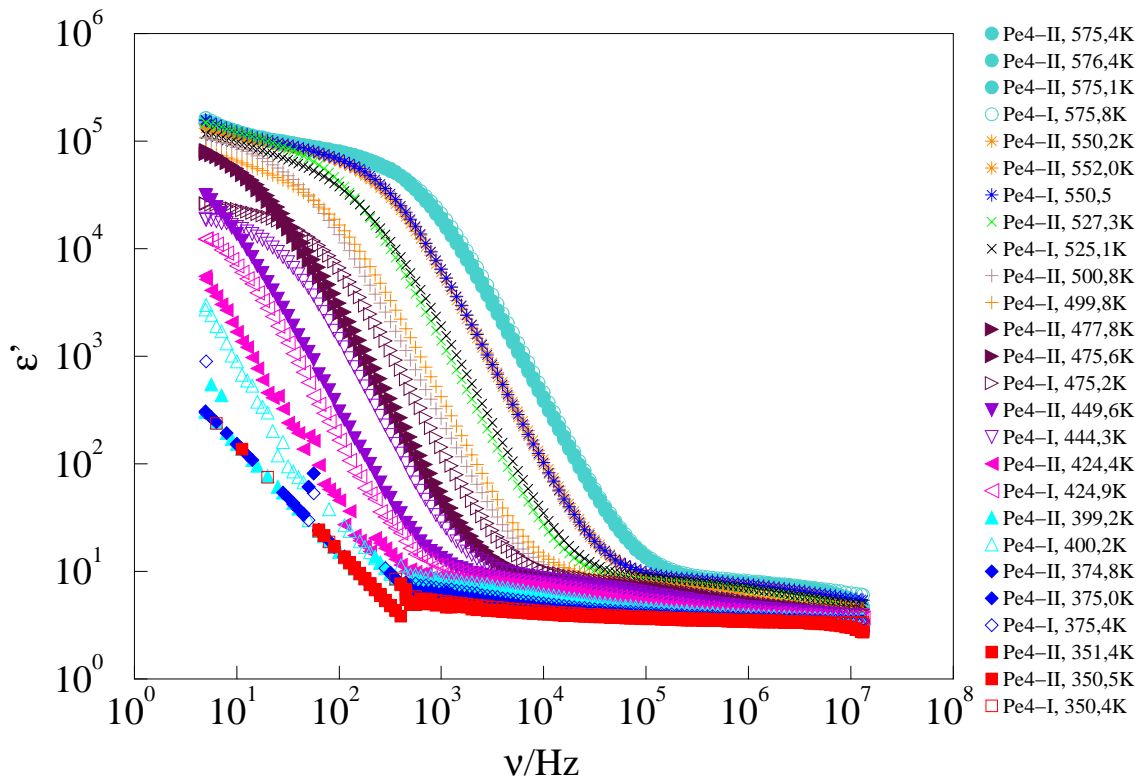


Abbildung 7.24: Die Dielektrizitätszahl von Pe4 in Abhängigkeit von der Frequenz bei verschiedenen Temperaturen. Im Diagramm sind die Kurven aus beiden Meßläufen dargestellt.

Aus den erhaltenen Abbildungen ist zu erkennen, daß $\Delta\epsilon$ (siehe Abschnitt 7.2.1) temperaturabhängig ist, auch wenn der genaue Zusammenhang nicht abgelesen werden kann. Ngai und Rendell verknüpfen $\Delta\epsilon$ mit dem KWW-Streckungsexponenten β . Dieser wiederum hängt nach Gleichung 6.57 – 6.59 mit dem Exponenten n im dispersiven Bereich der Leitfähigkeitsspektren zusammen. Die Skalierbarkeit der Leitfähigkeitsspektren beruht darauf, dass die Exponenten n nicht von der Temperatur abhängen, was sie aber müßten, wenn β wie $\Delta\epsilon$ eine temperaturabhängige Größe wäre. Für die hier untersuchten Systeme kann demnach die Interpretation, die Ngai und Rendell für β als Funktion von $\Delta\epsilon$ vorschlagen, nicht gelten.

Kapitel 8

Diskussion der Ergebnisse

8.1 NMR-Spektroskopie: strukturelle Untersuchungen

Die statischen Protonenspektren entsprechen den Erwartungen. Sie zeigen ein zentrales Signal, das den Hydroxylgruppen zuzuordnen ist, und ein Signal, das durch molekulares Wasser hervorgerufen wird und das bei tiefen Temperaturen zum Pake-Dublett ausgefrozen werden kann. Bei höheren Wassergehalten (4 Gew.%) ist es möglich, das OH/H₂O-Verhältnis aus den statischen ¹H-NMR-Spektren quantitativ zu bestimmen. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit Ergebnissen der IR-Spektroskopie [132]. Die ²⁹Si-Spektren des trockenen Spodumenglases und des Spodumenglases mit nominell 4 Gew.% Wasser weisen eine deutlich unterschiedliche chemische Verschiebung auf, was überprüft werden sollte, da derzeit keine Erklärung für dieses Verhalten vorliegt und auch in den anderen NMR-Spektren keine Hinweise auf grundsätzliche Unterschiede zwischen trockenem und wasserhaltigen Spodumenglas oder wasserhaltigem Spodumenglas und anderen Alkalialumosilikatgläsern zu finden sind. Die ²⁷Al-NMR-Spektren werfen einige interessante Fragen auf. Bei den Li-Alumosilikaten tritt nur tetraedrisch koordiniertes Al auf. Dessen Signal wird mit zunehmender Feldstärke schmaler, was auf eine ausgeprägte quadrupolare Komponente hinweist. Die Linie ist umso asymmetrischer, je kleiner das Feld ist, und verschiebt sich bei kleinerem Feld zu kleineren chemischen Verschiebungen. Dieses ist ebenfalls auf die Quadrupoleigenschaften des tetraedrisch koordinierten ²⁷Al zurückzuführen. Die Linienbreite verringert sich bei Einbau von Wasser. Dies kann erklärt werden mit einer Vereinheitlichung der Aluminiumumgebungen, die zu einer geringeren Verteilung der chemischen Verschiebung führt. Eine andere Möglichkeit ist, daß durch den Einbau von Wasser die Umgebungen der Al-Ionen symmetrischer werden, wodurch die quadrupolare Verbreiterung der Linien geringer wird.

Die ²⁷Al-Spektren der Li-freien Alumosilikatgläser zeigen drei Linien. Eine bei etwa 50 ppm, und einer isotropen Verschiebung von $\delta_{iso} = 58...60$ ppm, die tetraedrisch koordiniertem Al zuzuordnen ist, eine bei etwa 0 ppm und $\delta_{iso} = 0$ ppm, die oktaedrisch

koordiniertem Al zuzuordnen ist, und eine bei etwa 28 ppm mit $\delta_{iso} = 28...30$ ppm. Die Spektren sind drastisch von der Feldstärke abhängig. Bei den Spektren beim kleineren Feld scheinen die Intensitäten der einzelnen Linien sich relativ zueinander verändert zu haben. Da die Lage der Linien sich aber kaum ändert, läßt sich das verschiedene Aussehen der Spektren eher durch eine unterschiedlich starke quadrupolare Verbreiterung der Linien erklären. Die dem tetraedrisch koordiniertem Aluminium zuzuordnende Linie ist im Fall der lithiumhaltigen Gläser für kleinere Felder stark verbreitert. Damit ist wahrscheinlich, daß diese Linie auch im Fall der Alumosilikatgläser umso breiter ist, je kleiner das Feld ist. Da die Fläche der Anzahl der absorbierenden Kerne proportional ist, sinkt mit der Verbreiterung die Absorption am Maximum und die Linie wird scheinbar weniger intensiv. Die Linie, die dem oktaedrisch koordinierten Al zuzuordnen ist, ändert sich wesentlich weniger und scheint bei kleinem Feld die intensivste zu sein. Die Umgebung der oktaedrisch koordinierten Aluminiumionen weicht weniger von der Kugelsymmetrie ab, weshalb die quadrupolare Wechselwirkung kleiner ist. Damit ist das Signal der oktaedrisch koordinierten Al-Ionen weniger feldabhängig als das der tetraedrisch koordinierten Al-Ionen. Das Verhalten der mittleren Linie läßt sich schwer abschätzen, weil das Signal im Vergleich mit den anderen beiden klein ist und damit die Veränderung in den Änderungen der anderen Linien verschwindet. Aus dem MQMAS-Spektrum läßt sich entnehmen, daß die isotrope chemische Verschiebung der Spezies nur wenig über der gemessenen chemischen Verschiebung liegt. Damit sollten die betreffenden Al-Ionen einer mittleren quadrupolaren Wechselwirkung ausgesetzt sein. Die Linie ist fünffach koordiniertem Aluminium oder aber verzerrten Tetraedern, von denen jeweils drei einen Cluster bilden (*“distorted triclustered Al-O-tetrahedra”*), zuzuordnen [22].

Um die oktaedrisch koordinierten Aluminiumatome sind mehr Sauerstoffatome mit Partialladungen angeordnet als um die tetraedrisch koordinierten. Oktaedrisch koordiniertes Aluminium wirkt als Netzwerkwandler und es muß Ladungsausgleich stattfinden. Dieser kann durch Tricuster aus Al-O₄-Tetraedern erfolgen, bei denen die Clusterbildung durch Sauerstoffmangel verursacht wird. Allerdings ist in den untersuchten Proben nur wenig Aluminium vorhanden, so daß die Clusterbildung durch die geringe Konzentration erschwert wird. Fünffach koordinierte Al-Atome ergeben nach:



ebenfalls den notwendigen Ladungsausgleich. Die Möglichkeit einer solchen Reaktion ist ausführlich von Poe et al. [179] diskutiert worden. Ihre Aktivierungsenthalpie wurde auf 24-27 kJ/mol abgeschätzt. Molekulardynamische Simulationen ergaben, daß sowohl dreifach als auch fünffach koordiniertes Al energetisch möglich sind. Experimentelle Hinweise konnten jedoch nur für fünffach koordiniertes Aluminium gefunden werden [6, 180]. Einen Überblick geben Poe et al. [5]. Diese Autoren untersuchten auch Alumosilikatschmelzen und erwogen deshalb die Möglichkeit, daß die Linie bei 28 ppm

durch schnellen Austausch zwischen tetraedrisch und oktaedrisch koordiniertem Aluminium entstehen kann. In den hier untersuchten Gläsern sind so schnelle Prozesse allerdings unwahrscheinlich, da die strukturelle Relaxation im Netzwerk unterhalb der Glastransformationstemperatur eingefroren ist. Diese Möglichkeit entfällt also im vorliegenden Fall.

In $\text{Al}_{0,05}\text{Si}_{0,95}\text{O}_{1,975}$ tritt die Linie bei 28 ppm nur als Schulter auf, während sie in $\text{Al}_{0,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_{1,95}$ relativ intensiver ist. Dies könnte durch Tricluster aus Al-O₄-Tetraedern gut erklärt werden, denn die Wahrscheinlichkeit einer solchen Clusterbildung sollte mit der Konzentration von Aluminium steigen. Folglich ist eine höhere relative Intensität der Linie bei 28 ppm zu erwarten. Andererseits sind die Spezies über den Ladungsausgleich korreliert. Ein oktaedrisch koordiniertes Aluminiumion kompensiert drei tetraedrisch koordinierte. Dies sollte unabhängig von der Gesamtmenge des Aluminiums sein. Das Verhältnis der Aluminiumkonzentration zur Hydroxylkonzentration ist allerdings in den beiden Gläsern unterschiedlich, was ebenfalls eine Rolle spielen kann. Eine unterschiedliche Verteilung der Spezies läßt sich ohne weiteres auch mit der unterschiedlichen Vorgeschichte der Gläser zu erklären. Durch den unterschiedlichen Aluminiumgehalt sind die Viskositäten der Schmelzen verschieden. Damit sind die Diffusionsraten der einzelnen Spezies ebenfalls verschieden. Auch bei der gleichen Zusammensetzung kann durch unterschiedliche Abkühlung, die schon bei einer anderen Probenmenge auftreten kann, die Speziation variieren. Unterschiedliche Zusammensetzungen haben auch unterschiedliche Viskositäten zur Folge, so daß die Glastransformationstemperatur der Gläser unterschiedlich wird. Es wird also ein unterschiedlicher Strukturzustand eingefroren. Die Viskosität der Schmelze wird durch Zugabe von Aluminium erniedrigt, damit verringert sich auch die Glastransformationstemperatur. Da die Reaktion 8.1 endotherm ist, steht zu erwarten, daß der Anteil an fünffach koordiniertem Al umso höher ist, je höher die Glastransformationstemperatur ist. Damit sollte der Anteil an fünffach koordiniertem Al im Glas mit dem höheren Al-Gehalt niedriger sein. Beobachtet wird aber das Gegenteil. Der Gehalt der fraglichen Spezies hängt also stärker von der Al-Konzentration ab als von der Glastransformationstemperatur. Ob das Signal bei 28 ppm fünffach koordiniertem Al oder aber Triclustern zuzuordnen ist, kann anhand der vorliegenden Daten nicht eindeutig geklärt werden. Entsprechende Linien wurden von diversen Autoren fünffach koordiniertem Al zugeordnet [6, 180–182]. Lippmaa et al. [182] weisen darauf hin, daß die chemische Verschiebung der ²⁷Al-spezies in charakteristischer Weise mit der Anzahl der Sauerstoffatome korreliert, die das Aluminiumion umgeben. So liegt die chemische Verschiebung der als fünffach koordiniertes Al gedeuteten Spezies genau zwischen der des tetraedrisch und des oktaedrisch koordinierten Al. Die Interpretation von Schmücker et al. [22] ist allerdings jünger und stellt die ältere Interpretation in Frage. Die gefundene Konzentrationsabhängigkeit deutet eher auf die Bildung von Triclustern als von fünffach koordiniertem Al hin.

8.2 NMR: Untersuchung dynamischer Prozesse

Die Spin-Gitter-Relaxationsmessungen geben Hinweise auf Prozesse, die lokal begrenzt ablaufen, also z.B. auf korrelierte Hin- und Rücksprünge. Die Messungen an ^7Li ergeben, daß die Aktivierungsenergie für derartige Bewegungsprozesse der Lithiumionen wenig durch die Zugabe von Wasser beeinflusst wird. Ausgehend von den nicht untergrundkorrigierten Daten ergibt sich eine leichte Verringerung der Aktivierungsenergie. Die aus den untergrundkorrigierten Relaxationszeiten abgeleitete Aktivierungsenergie für wasserhaltiges Spodumenglas unterscheidet sich nicht signifikant von der für trockenes Spodumenglas. Demnach verändert sich die Umgebung der Li-Ionen nicht deutlich durch den Einbau von Wasser. Es wurde beobachtet, daß viele dynamische Prozesse in Gläsern und Schmelzen durch Zugabe von Wasser beschleunigt werden. So ist z.B. die Viskosität einer wasserhaltigen Silikatschmelze in der Regel niedriger als die einer analogen trockenen Schmelze [183, 184]. Von daher wurde erwartet, daß der Wassereinbau einen stärkeren Einfluß auf die Aktivierungsenergie von dynamischen Prozessen haben sollte. Offensichtlich unterliegen die lokalen Sprungprozesse aber nur einem sehr geringen Einfluß durch Wasserspezies.

Die aus der Spin-Gitter-Relaxationsrate bestimmte Aktivierungsenergie für das Feldspatglas ist etwas höher als die für das Spodumenglas. Dies kann durch den geringeren Aluminium- und Alkaligehalt des Feldspatglases erklärt werden. Je geringer der Aluminiumgehalt der Alumosilikatgläser ist, desto höher ist die Viskosität [183–185], was den Transport erschwert. Allerdings würde erwartet, daß dies sich eher auf die langreichweitigen Prozesse auswirkt als auf die lokalisierten Sprünge, zumal bei Temperaturen deutlich unterhalb der Glastransformationstemperatur T_g gemessen wurde. Der Befund deutet eher darauf hin, daß die Lithiumionen mit ihrer unmittelbaren Umgebung im Feldspatglas stärker wechselwirken als im Spodumenglas.

Die nicht untergrundkorrigierten ^7Li -Relaxationsraten des wasserhaltigen Spodumenglases sind systematisch kleiner als die des trockenen Glases, wie in Abbildung 8.1 zu sehen ist. Dort ist der Teil der Arrheniusdarstellungen der Spin-Gitter-Relaxationsraten des ^7Li dargestellt, der diffusionsinduziert ist. Um den Vergleich zu erleichtern, wurden die Regressionsgeraden eingetragen. Beim kleineren Feld (Meßfrequenz 38,8 MHz) ist der Unterschied nicht so ausgeprägt, aber vorhanden (Abbildung 8.2). Die diffusionsinduzierten Relaxationsraten dagegen sind im trockenen und wasserhaltigen Spodumenglas sehr ähnlich, wie der in Abbildung 8.3 gezeigte Ausschnitt aus Abbildung 6.28 erkennen läßt. Die Unterschiede der Relaxationsraten der betrachteten Spodumengläser werden also hauptsächlich durch die verschiedenen Untergrundraten verursacht. Zu tieferen Temperaturen hin treten sichtbare Differenzen zwischen den Relaxationsraten auf, wie in Abbildung 6.28 zu sehen ist. Allerdings werden mit fallender Temperatur die Unsicher-

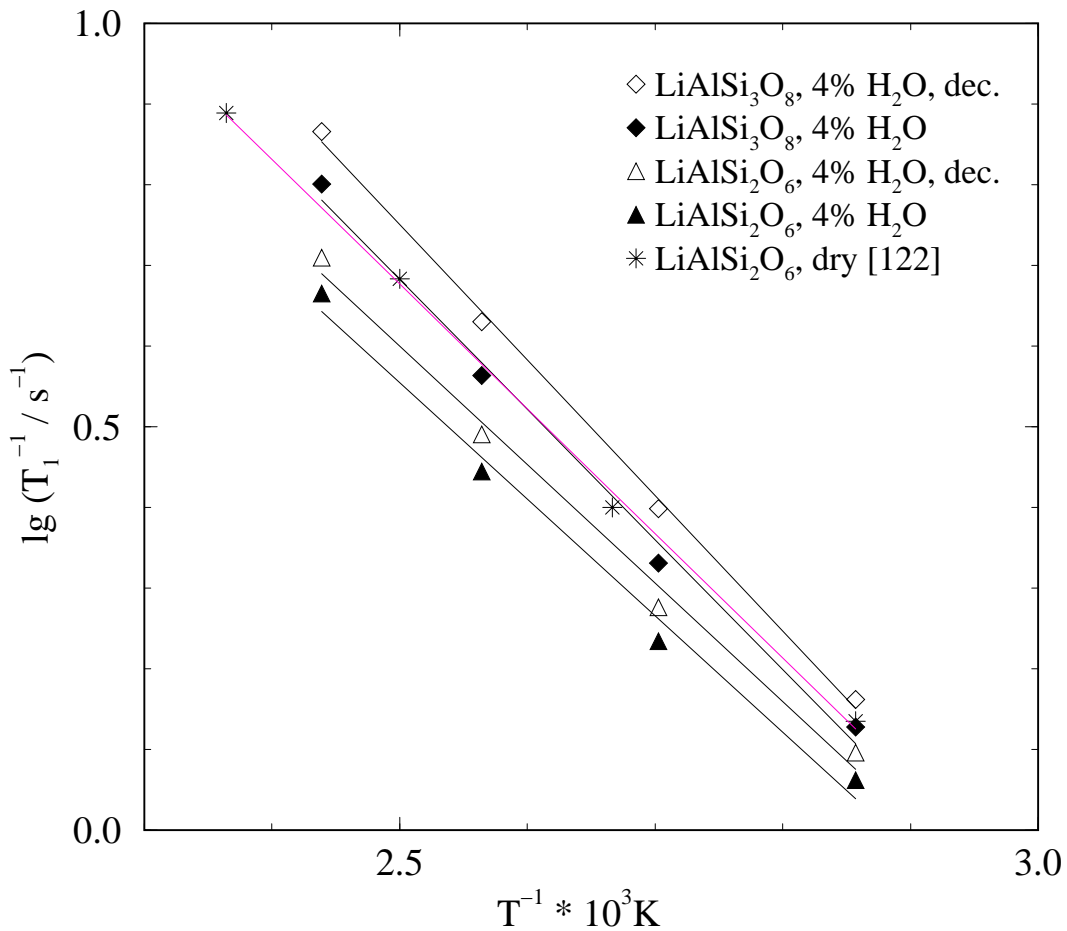


Abbildung 8.1: Ausschnitt aus der Arrheniusdarstellung der Spin-Gitter-Relaxationsraten ohne Untergrundkorrektur von ${}^7\text{Li}$ bei 77,8 MHz. Die Daten für trockenes $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -Glas stammen aus [122] (dec.: protonenentkoppelt).

heiten, die durch die Untergrundkorrektur auftreten, zunehmend größer, so daß eine eindeutige Aussage schwierig ist. Die Messungen an dem trockenen Glas wurden mit einem anderen Probenkopf unternommen als die an den wasserhaltigen Gläsern, was die Relaxationsraten geringfügig beeinflussen kann. Messungen, die an allen betrachteten Gläsern über den gesamten Temperaturbereich mit demselben Probenkopf durchgeführt werden, wie es mit dem neuentwickelten Probenkopf möglich ist, können die noch vorhandenen Unstimmigkeiten ausräumen.

Die untergrundkorrigierten ${}^7\text{Li}$ -Relaxationsraten im aluminiumreicheren Spodumenglas sind etwas höher als die im Feldspatglas, wie aus Abbildung 6.28 zu ersehen ist, während die Aktivierungsenergie des Diffusionsprozesses im Feldspatglas höher ist als im Spodumenglas. Aluminium induziert starke Dipol-Dipol-Wechselwirkungen, was die Relaxationszeiten anderer Kerne reduziert. So relaxiert Silicium in Alumosilikatgläsern um ein vielfaches schneller als im Quarzglas. Die höheren untergrundkorrigierten ${}^7\text{Li}$ -SGR-Relaxationsraten im Spodumenglas können durch die höhere Konzentration der Alumini-

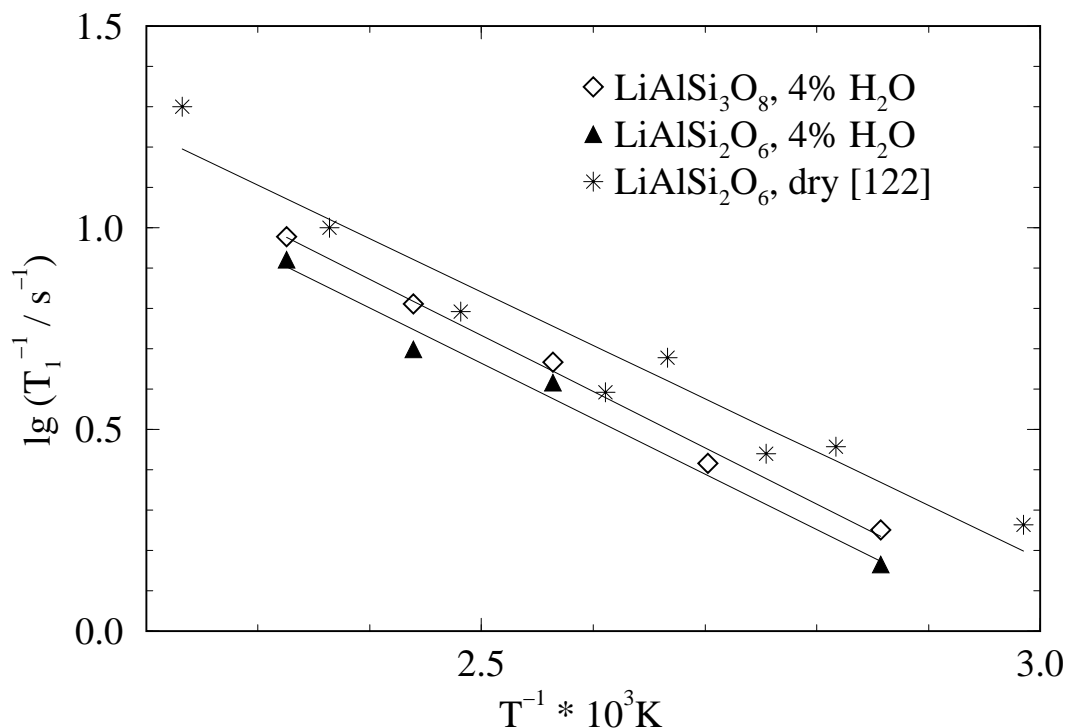


Abbildung 8.2: Ausschnitt aus der Arrheniusdarstellung der nicht untergrundkorrigierten Spin-Gitter-Relaxationsraten von ^7Li bei 38,8 MHz. Gezeigt wird der diffusionsinduzierte Anteil der Arrheniuskurven. Die Daten für trockenes $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -Glas stammen aus [122].

umionen erklärt werden und sind nicht unbedingt durch die Diffusion bedingt. Der Einfluß der Untergrundrate sollte weitergehend untersucht werden. Die höhere Aktivierungsenergie im Feldspatglas weist darauf hin, daß die Diffusion der Li-Ionen in diesem Glas gegenüber der Diffusion im Spodumenglas erschwert ist.

Die ^1H -NMR-Spektren zeigen, daß die Relaxation der Protonen in den Hydroxylgruppen wesentlich langsamer verläuft als die der Protonen in molekularem Wasser. Dies wird in der Linienform und in den notwendigen niedrigen Repetitionsraten deutlich.

Dieser Unterschied im Verhalten der Wasserspezies ist vereinbar mit der Vorstellung, daß die Sauerstoffatome in den Hydroxylgruppen kovalent an Siliciumatome gebunden sind. Sollten die Hydroxylgruppen allerdings, wie nach dem Kohn-Modell vorgeschlagen, an Alkalikationen assoziiert sein, würde man wegen der Nähe zu NMR-aktiven Kernen eine schnellere Relaxation der Protonen in den Hydroxylgruppen erwarten, auch wenn die Hydroxylgruppen selber keine Bewegungsprozesse ausführen. Auch ^7Li bewirkt starke magnetische Wechselwirkungen, weshalb bei den in der Nähe befindlichen Teilchen eine meßbare Relaxationsrate erwartet wird. Weiteren Aufschluß sollen Messungen mit dem neuentwickelten Probenkopf geben, mit denen sich die Protonensignale der Proben beobachten lassen. Eine Trennung der Beiträge könnte durch getrenntes Auswerten des vorderen und hinteren Teils der FID's erreicht werden. Eine weitere Möglichkeit besteht

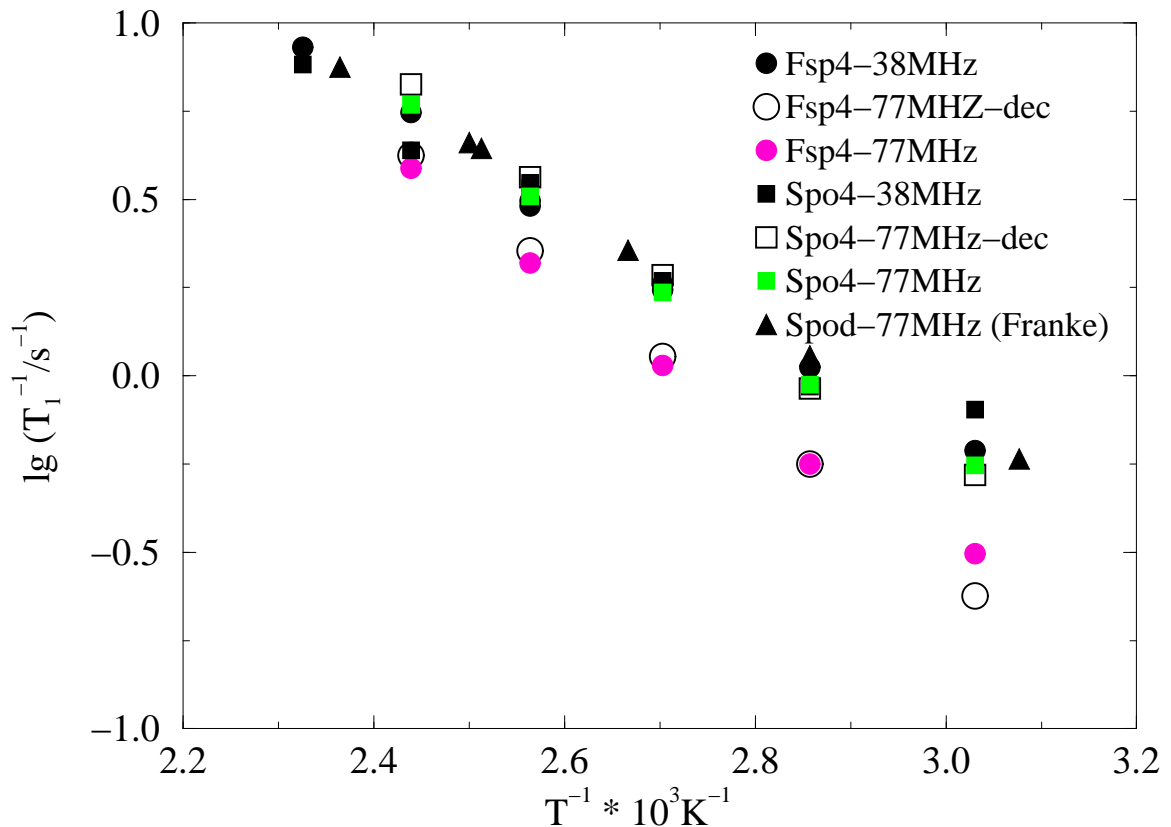


Abbildung 8.3: Ausschnitt aus der Arrheniusdarstellung der untergrundkorrigierten SGR-Raten.

darin, an das Signal der Hydroxylgruppen eine gaußförmige Linie anzupassen und so die Signale zu trennen.

8.3 Leitfähigkeitsspektren

8.3.1 Kationenleitung

Die Kationengleichstromleitung ist charakteristisch für den langreichweitigen Transport der Ionen. Wie in Kapitel 7.4.1 dargestellt, ist die Gleichstromleitfähigkeit der wasserhaltigen Gläser geringer als die der trockenen gleicher Trockenzusammensetzung. Das ist zunächst überraschend, denn der Wassereinbau beschleunigt, wie bereits im vorhergehenden Abschnitt erwähnt, viele dynamische Prozesse. Es wäre sinnvoll, die trockenen Gläser unter den Synthesebedingungen der wasserhaltigen, das heißt unter hohem Druck, erneut aufzuschmelzen, um sicherzustellen, daß die Leitfähigkeit des trockenen Glases nicht vom Druck bei der Darstellung des Glases abhängt.

Das an den vorhandenen Gläsern beobachtete Verhalten läßt sich dadurch deuten, daß durch den Einbau des Wassers die Netzwerkstruktur depolymerisiert wird und dadurch

die Koordinationspolyeder von Lithium optimiert werden. Unterstützt wird diese Interpretation durch NMR- und Neutronenbeugungssexperimente von Kohn et al. sowie Zotov et al. [11, 31, 186, 187], die zeigen, daß die Umgebung der Alkalien durch Wassereinbau geordneter wird.

Im Fall der $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ -Gläser ist ein Minimum der Leitfähigkeiten zu erkennen, die Leitfähigkeit des Glases mit 1 Gew.% Wasser ist kleiner als die des Glases mit 4 Gew.%. Die aus den Ungenauigkeiten bei der Bestimmung der absoluten spezifischen Leitfähigkeiten berechneten Fehlergrenzen beruhen zum großen Teil auf den Fehlern der Elektrodenflächen. Diese betragen unter zehn Prozent (Tabelle 7.1). Damit sind sie deutlich geringer als die Abweichung der Geraden voneinander (Abb. 7.13). Bei den Spodumengläsern ist kein Minimum zu erkennen, die Arrheniusgeraden für das Glas mit 1,7 Gew.% Wasser (Spo-1-III) liegt aber sehr nahe bei der für das Glas mit 4 Gew.% Wasser. Eine genauere Untersuchung der Abhängigkeit der Leitfähigkeit vom Wassergehalt mit Variation des Wassergehaltes bis zu 2 Gew.% kann Aufschluß geben über die exakten Zusammenhänge. Die experimentellen Befunde deuten darauf hin, daß die Wasserspezies Hydroxylgruppen und molekulares Wasser unterschiedliche Einflüsse auf die Diffusivität von Lithium haben. Bis etwa 2 Gew.% wird Wasser ja vorwiegend in Form von Hydroxylgruppen eingebaut, während darüberhinaus überwiegend molekulares Wasser eingelagert wird. Die Hydroxylgruppen scheinen also die Lithiumdiffusion zu hemmen. Durch den Einbau des Wassers wird die Netzwerkstruktur depolymerisiert. Dadurch werden die Koordinationspolyeder von Lithium optimiert und die Li^+ -Ionen werden fester gebunden, was die beobachtete Absenkung der Leitfähigkeit durch Wassereinbau erklären kann [31].

Denkbar ist auch eine Variante des Mixed Alkali Effektes (MAE, siehe Abschnitt 3.1). Möglicherweise können Wasserspezies Plätze blockieren und somit die Perkolationspfade des Lithiums unterbrechen.

Nach dem Kohn-Modell (Abb. 2.10) könnte man die Senkung der Leitfähigkeit dadurch erklären, daß die Hydroxylgruppen stark an Alkalikationen gebunden sind und damit deren Beweglichkeit eingeschränkt wird. Durch die großen Aggregate aus Kationen und Hydroxylgruppen wird auch die Perkolation für die Kationen behindert, die nicht an eine Hydroxylgruppe assoziiert sind. Die Protonen dagegen sollten nach dem Kohn-Modell relativ beweglich sein, denn es gibt viele Al-Tetraeder oder auch Brückensauerstoffatome, zwischen denen sie springen könnten. Danach würde also eher ein Beitrag zur Leitfähigkeit durch die Protonen erwartet als eine Senkung. Allerdings liegen hier zwei gegenläufige Effekte vor. Die Aggregation der Alkalikationen an Hydroxylgruppen hemmt die Bewegung der Ionen, während die Protonen einen zusätzlichen Beitrag zur Leitfähigkeit liefern sollten. Da ein direkter Austausch der potentiell beweglichen Ionen stattfindet (für jedes aggregierte Alkaliion entsteht ein Proton), bleibt die Anzahl der beweglichen Ladungsträger gleich. Die Beweglichkeit der Protonen ist nach den Messungen an wasserhaltigen BaSi_2O_5 -Gläsern kleiner als die der Lithiumionen in den Lithiumalumosili-

katgläsern. Allerdings werden diese Gläser durch Wassereinbau depolymerisiert und Protonen werden an endständige Sauerstoffatome assoziiert. Nach dem Kohn-Modell werden die Li-Alumosilikatgläser aber nicht depolymerisiert und die gebildeten Protonen halten sich irgendwo in der Nähe von Partialladungen auf Sauerstoffatomen auf. Damit sollten nach dem Modell von Kohn die Protonen wesentlich mehr mögliche Plätze zur Verfügung haben und schwächer gebunden sein, was ihre Beweglichkeit steigern sollte. Wie hoch die Beweglichkeit der Protonen in den Lithiumalumosilikaten ist, läßt sich ohne weitere Untersuchungen nicht entscheiden. Damit kann auch nicht festgestellt werden, welcher der beiden genannten Effekte überwiegen sollte, falls das Kohn-Modell die Wasserspeziation in Erdalkali- und Alkalialumosilikaten korrekt beschreibt. Um die Beweglichkeit von Protonen in den Lithiumalumosilikaten abzuschätzen, sollten Bariumalumosilikate vermessen werden.

Wird das Netzwerk depolymerisiert, so sind die Protonen hauptsächlich kovalent an Sauerstoffatome gebunden, so daß ihr Beitrag zur Leitfähigkeit gering sein sollte. Dies wird durch die Messungen an den Quarzgläsern unterstützt, bei denen die Leitfähigkeiten unter der Auflösungsgrenze der verwendeten Apparatur liegen. Eine Senkung der Beweglichkeit der Alkaliionen kann also nicht ausgeglichen werden durch Protonenleitung und es wird insgesamt eine Absenkung der Leitfähigkeit erwartet. Die Impedanzmessungen können als Hinweis auf Depolymerisation der Alkalialumosilikatgläser gewertet werden, es kann aber auch nicht völlig ausgeschlossen werden, daß sie mit dem Kohn-Modell vereinbar sind.

Der zusätzliche Einbau von molekularem Wasser hat einen gegenläufigen Effekt. Die Leitfähigkeit sinkt wesentlich langsamer als bei Einbau von Hydroxylgruppen bzw. sie steigt sogar wieder. Möglicherweise weitet der Einbau von molekularem Wasser die Struktur des Glases auf. Dies würde den Einfluß des molekularen Wassers auf die Leitfähigkeit zwanglos erklären. Fraglich dagegen ist, wieso die Aktivierungsenergie der Lithiumleitfähigkeit weiter leicht steigt. Möglicherweise liegt auch hier eine Blockierung der Perkolationspfade vor, die mit einer möglichen Aufweitung der Struktur konkurriert. Bei den untersuchten wasserhaltigen Gläsern wird die Diffusion, untersucht mit Hilfe der Leitfähigkeit, verlangsamt. Dies steht im Gegensatz zu der Beobachtung, daß kinetische Prozesse in Schmelzen durch Zugabe von Wasser generell beschleunigt werden [183, 184]. In den Schmelzen wird aber die strukturelle Relaxation im Vergleich zum Glas deutlich beschleunigt, was die Unterschiede im Verhalten der Gläser und Schmelzen erklärt.

Die Aktivierungsenergien für die Lithiumdiffusion hängen nicht signifikant von der Trockenzusammensetzung ab, wohl aber vom Wassergehalt. Wasser beeinflusst also den Diffusionsmechanismus. Ein Vergleich der Abbildungen 7.7, 7.9 und 7.12 zeigt, daß die absolute Leitfähigkeit mit zunehmendem Aluminiumgehalt in den trockenen Gläsern, also von Petalit zu Spodumen, leicht zunimmt. Bei den Gläsern mit nominell 4 Gew.%

Wasser ist die Leitfähigkeit beim Feldspatglas am größten, während sie beim Spodumen- und Petalitglas etwa gleich groß ist.

8.3.2 Protonenleitung

Da das trockene BaSi_2O_5 -Glas keine meßbare Leitfähigkeit aufweist, die wasserhaltigen aber eindeutig Leitfähigkeit zeigen, ist davon auszugehen, daß die Leitfähigkeit dieser wasserhaltigen Gläser auf Protonenhopping zurückzuführen ist. Prinzipiell ist vorstellbar, daß durch den Einbau von Wassermolekülen die Struktur des Glases soweit aufgeweitet wird, daß Bariumkationen mobilisiert werden können. Gegen eine solche Interpretation der Leitfähigkeitsdaten spricht aber, daß die Leitfähigkeit der Proben mit zunehmendem OH-Gehalt ansteigt, wie aus den IR-Spektren zu entnehmen ist. Außerdem konnten in der zersplitterten Probe kaum Hydroxylgruppen gefunden werden, während der Gehalt an molekularem Wasser stark zugenommen hatte. Gleichzeitig ist die Leitfähigkeit der Probe stark und irreversibel gesunken. Die Wassergehalte der BaSi_2O_5 -Gläser sind geringer als die der Lithiumalumosilikatgläser mit nominell 4 Gew.% Wasser. Bei diesen sind die Leitfähigkeiten kleiner als bei den entsprechenden trockenen Gläsern. Daher ist zu erwarten, daß auch bei den BaSi_2O_5 -Gläsern die Leitfähigkeiten, die auf Kationendiffusion zurückzuführen ist, durch Wassereinbau eher kleiner als größer werden sollte.

Das zum Vergleich vermessene wasserhaltige Quarzglas zeigt keine meßbare Gleichstromleitfähigkeit. Es kann also geschlossen werden, daß die Anwesenheit von nichtbrückenbildenden Sauerstoffatomen, wie sie im Bariumdisilikat, nicht aber im Quarzglas vorhanden sind, die Protonenleitfähigkeit fördert.

Das Auftreten eines dispersiven Bereichs in den Impedanzspektren von $\text{Al}_{0,05}\text{Si}_{0,95}\text{O}_{1,975}$ - und $\text{Al}_{0,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_{1,95}$ -Glas mit 4 Gew.% Wasser deutet darauf hin, daß auch der Einbau von Aluminium die Leitfähigkeit begünstigt. Die Gleichstromleitfähigkeit liegt dabei zwar unter der Nachweisgrenze der Apparatur, der dispersive Bereich spiegelt aber die lokalisierten Bewegungen wider und deutet darauf hin, daß in den Alumosilikatgläsern korrelierte Sprünge mindestens einer beweglichen Spezies stattfinden. Auf welchem Mechanismus die Leitfähigkeit beruht, kann bisher nicht geschlossen werden, da auch der genaue Mechanismus des Wassereinbaus nicht klar ist. Je nach Einbaumechanismus kommt neben dem Protonenhopping zwischen endständigen Sauerstoffatomen eine eher lokale Bewegung von Protonen z.B. in der Nähe von AlO_n -Polyedern ($n=4,5,6$) in Betracht. Aus der konstanten Steigung im dispersiven Bereich kann man schließen, daß am fraglichen Bewegungsprozeß energetisch sehr ähnliche Plätze beteiligt sind. Die Ergebnisse aus den MAS-NMR-Spektren lassen vermuten, daß die Verhältnisse komplex sind.

In den polymerisierten Lithiumalumosilikaten ist die Möglichkeit von Protonenleitung durch Sprünge zwischen nichtbrückenbildenden Sauerstoffatomen nicht gegeben. Zudem liegen die absoluten Leitfähigkeiten der Protonen in den Bariumdisilikatgläsern

um Größenordnungen unter den Leitfähigkeiten der Li-Ionen in den Lithiumalumosilikatgläsern. Dies läßt zwar keine quantitativen Vergleiche zu, es führt jedoch zu der Vermutung, daß auch die Protonenleitfähigkeiten in Alkalialumosilikatgläsern deutlich kleiner sind als die der Alkaliionen. Damit macht sich eine Protonenleitfähigkeit zusätzlich zur Alkalileitung nicht in einem signifikanten Anstieg der Gesamtleitfähigkeit bemerkbar. Wie im vorigen Abschnitt ausgeführt, sollte man allerdings nach dem Kohn-Modell durchaus Protonenbeweglichkeit in wasserhaltigen Lithiumalumosilikatgläsern erwarten. Die Diffusivität der Protonen in Bariumdisilikat ist bei den hier betrachteten Temperaturen ähnlich der Wasserdiffusivität in Quarzglas [128, 188]. Allerdings weist die Protonendiffusion in BaSi_2O_5 -Gläsern eine deutlich höhere Aktivierungsenergie auf als die Diffusion molekularen Wassers in Quarzglas. Extrapoliert man die erhaltenen Daten auf Temperaturen zwischen 700 und 1000 K, so zeigt sich, daß für BaSi_2O_5 -Gläser bei diesen Temperaturen Protonendiffusivitäten erwartet werden, die den Wasserdiffusivitäten in dem depolymerisierten NaSi_4O_9 -Glas mit geringem Wassergehalt entsprechen [128, 189]. Damit liegen die zu erwartenden Protonendiffusivitäten zwei Größenordnungen über den Wasserdiffusivitäten von Rhyolit mit 1 Gew.% Wasser [128, 190] und Albit mit 1 Gew.% Wasser [40, 128]. Beides sind polymerisierte Gläser. Protonen weisen demnach im Vergleich zu anderen Wasserspezies eine recht hohe Diffusivität auf. Dazu kommt, daß zur Bestimmung der Diffusivitäten angenommen wurde, daß alle in Form von OH-Gruppen gebundenen Protonen zur Leitfähigkeit beitragen. Die Impedanzspektren haben aber gezeigt, daß die Leitfähigkeit der BaSi_2O_5 -Gläser beim Tempern bei moderaten Temperaturen sinkt, ohne daß die IR-Spektren sich signifikant verändern. Dies ist ein Hinweis, daß nicht alle Protonen zur Leitfähigkeit beitragen. Die angegebenen molaren Leitfähigkeiten sind damit untere Grenzen. Zusätzlich zu den in Kapitel 2.2 vorgestellten Diffusionsmechanismen für molekulares Wasser in Gläsern schlagen Haider und Roberts [189] den gekoppelten Transport von Protonen und Hydroxylgruppen vor. Ausreichend hohe Protonendiffusivität ist nach den vorliegenden Ergebnissen nur in Gläsern mit endständigen Sauerstoffatomen zu erwarten. Ein Transportmechanismus, der auf der Diffusion von ionischen Spezies beruht, sollte damit in depolymerisierten Gläsern eher vorkommen als in polymerisierten. Um zu untersuchen, welchen Beitrag ein solcher Transport von Ionen zum Stofftransport leistet, wären Impedanzmessungen von wasserhaltigen Bariumdisilikatschmelzen unter hohem Druck erforderlich.

8.3.3 Masterkurven

Die Spektren der Lithiumalumosilikatgläser und der BaSi_2O_5 -Gläser lassen sich in zufriedenstellender Weise aufeinander abbilden. Die Steigung im dispersiven Bereich steigt mit zunehmender Frequenz an. Die Spektren von $\text{Al}_{0,05}\text{Si}_{0,95}\text{O}_{1,975}$ - und $\text{Al}_{0,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_{1,95}$ -

Glas dagegen weisen im dispersiven Bereich eine konstante Steigung auf. Somit können sie nicht auf dieselbe Masterkurve abgebildet werden.

Roling et al. [166] sind der Meinung, daß diese Skalierbarkeit einen Hinweis auf einheitlichen Diffusionsmechanismus liefert. Baranovskii et al. [105] sind dagegen der Meinung, daß Skalierungsverhalten eine Folge von Perkolation ist. Allerdings lassen sich die Spektren der reinen Alumosilikatgläser offensichtlich nicht auf die gezeigten Masterkurven abbilden. Die Art der Potentialbarrierenverteilung muß also auch nach der Interpretation von Baranovskii et al. eine Rolle spielen. Konstante Exponenten von ca. 0,7 sind wie bereits erläutert typisch für relativ geordnete Systeme. Ein fließender Übergang von diesem Exponenten zu Exponenten um etwa 1,3 wird dagegen häufig bei ungeordneten Systemen beobachtet, was von Funke et al. im Rahmen des Jump Relaxation Models interpretiert wird [109]. Die von Maass et al. betrachtete Perkolation im Coulombfeld [99] liefert keine Erklärung für die Variation der Exponenten mit der Frequenz und die Skalierbarkeit.

Die Skalierbarkeit der Spektren deutet also auf einen ähnlichen Grad von Unordnung oder auf einen ähnlichen Leitungsmechanismus hin. Die Leitungsprozesse in den Bariumdisilikatgläsern, die durch Einbau von Wasser in Form von Hydroxylgruppen wahrscheinlich zusätzlich depolymerisiert werden, und den Li-Alumosilikatgläsern, bei denen eine solche Depolymerisation kontrovers diskutiert wird, weisen damit große Ähnlichkeiten auf. In beiden Fällen liegt eine meßbare Gleichstromleitfähigkeit vor, die durch langreichweitige Diffusion von Ionen (Li^+ , H^+) hervorgerufen wird. Die strukturelle Unordnung in diesen Gläsern äußert sich in der kontinuierlichen Variation der Steigung im dispersiven Bereich [109]. Die Diffusionsprozesse in den sicher depolymerisierten reinen Alumosilikatgläsern müssen dagegen andere sein. Dies drückt sich in der konstanten Steigung der Spektren im dispersiven Bereich aus.

8.4 Vergleich der Ergebnisse: NMR- und Impedanzspektroskopie

Die Kombination aus NMR- und Impedanzspektroskopie liefert Daten, die es ermöglichen, die kurzreichweitigen Hin- und Rücksprungprozesse und den langreichweitigen Stofftransport zu vergleichen.

Die Aktivierungsenergien der Gleichstromleitfähigkeiten werden stark vom Wassergehalt beeinflusst, nicht aber von der Trockenzusammensetzung. Die Aktivierungsenergie der kurzreichweitigen Sprungprozesse dagegen wird durch den Wassereinbau deutlich weniger beeinflusst, aber stärker durch die Trockenzusammensetzung.

Die Aktivierungsenergien der Gleichstromleitfähigkeiten sind doppelt bis dreimal so groß wie die der lokalen Sprungprozesse. Die Aktivierungsenergie E_{NMR}^{IT} , die aus der Tieftemperaturflanke der Arrheniusdarstellung der Spin-Gitter-Relaxationsraten erhalten wird,

hängt mit der Aktivierungsenergie E_{NMR}^{hT} , die auf der Hochtemperaturflanke gefunden wird, über den Koeffizienten α zusammen [75]:

$$E_{NMR}^{lT} = (\alpha - 1)E_{NMR}^{hT} \quad (8.2)$$

Unter der Annahme, daß die Aktivierungsenergie auf der Hochtemperaturflanke für die langreichweitige Diffusion charakteristisch ist, kann man für E_{NMR}^{hT} die aus dem Impedanzmessungen erhaltenen Aktivierungsenergien einsetzen. Daraus ergibt sich für $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ mit nominell 4 Gew.% Wasser $\alpha = 1,39$ und für $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ mit 4 wt% Wasser $\alpha = 1,33$. Diese Werte für α liegen damit deutlich über denen, die aus der Frequenzabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsraten ermittelt wurden. Für trockenes Petalit wurde eine ähnliche Unstimmigkeit gefunden [49]. Die bisherigen Modelle liefern keine Erklärungen für dieses bei Gläsern bereits mehrfach beobachtete Verhalten.

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick

Wasserhaltige Gläser wurden mit dem Ziel untersucht, die dynamischen Prozesse, die in diesen Gläsern stattfinden, und die Wechselwirkungen verschiedener mobiler Spezies in diesen Gläsern zu verstehen. Ergänzend wurden strukturelle Untersuchungen an einigen der Gläser vorgenommen. Es wurden trockenes und wasserhaltiges Quarzglas, zwei wasserhaltige Alumosilikatgläser sowie mehrere Gläser im System $M_2^I O - M^{II} O - SiO_2 - Al_2O_3 - SiO_2 - H_2O$ ($M^I = Li, Na$; $M^{II} = Ba$) untersucht. IR-spektroskopische Untersuchungen wurden genutzt, um die Wasserspeziation in den Gläsern zu untersuchen. Bei Gesamtwassergehalten um 1 Gew.% Wasser wird dieses hauptsächlich in Form von Hydroxylgruppen eingebaut, bei Gesamtwassergehalten von um 4 Gew.% Wasser wird ein signifikanter Teil des Wassers in molekularer Form eingebaut. Wasserhaltiges Quarzglas und die reinen Alumosilikatgläser weisen eine bzw. zwei Schultern in der den OH-Gruppen zuzuordnenden Bande auf, die bei den lithiumhaltigen Gläsern nicht zu sehen ist. Dies weist auf unterschiedliche Bindungsverhältnisse hin. Die MIR-Spektren der untersuchten Bariumdisilikatgläser zeigen, daß in diesen Gläsern endständige Sauerstoffatome vorhanden sind, die eine starke Wasserstoffbrückenbindung verursachen.

Die NMR-Spektroskopie bietet die Möglichkeit, elementspezifisch die Struktur und Dynamik der Gläser zu untersuchen. In statischen 1H -Spektren lassen sich sowohl Hydroxylgruppen als auch molekulares Wasser nachweisen. In den alkalifreien Gläsern kann das für molekulares Wasser charakteristische Pake-Dublett auch bei Temperaturen um 150 K nicht ausgefroren werden. Die Rotation von Wassermolekülen setzt also schon bei sehr tiefen Temperaturen ein. In den lithiumhaltigen Gläsern ist das Pake-Dublett bei 150 K deutlich ausgebildet, bei Raumtemperatur ist es nicht mehr zu sehen. Die Hydroxylprotonen relaxieren wesentlich langsamer als die Protonen in molekularem Wasser. Dies deutet ebenso wie das Verschwinden des Pake-Dubletts schon bei tieferen Temperaturen darauf hin, daß molekulares Wasser in stärkerem Maße und bereits bei tieferen Temperaturen Bewegungsprozesse ausführt als Hydroxylgruppen. Der Anteil an molekularem Wasser steigt mit zunehmendem Gesamtwassergehalt. Bei einem Gesamtwas-

sergehalt von 4 Gew.% kann aus den NMR-Spektren das OH/H₂O-Verhältnis abgeleitet werden. Die Ergebnisse sind in sehr guter Übereinstimmung mit den Daten, die aus der IR-Spektroskopie erhalten werden.

²⁷Al-Spektren zeigen, daß die untersuchten lithiumhaltigen Gläser nur tetraedrisch koordiniertes Aluminium enthalten. Die Spektren bestehen aus einem Signal bei etwa 50 ppm. In den alkalifreien Alumosilikatgläsern dagegen wurden drei verschiedene Spezies nachgewiesen. Hauptsächlich liegt auch hier tetraedrisch koordiniertes Aluminium vor. Daneben gibt es einen kleineren Anteil oktaedrisch koordiniertes Aluminium, das ein Signal bei etwa 0 ppm ergibt. Die Natur der dritten Al-Spezies ist nicht eindeutig geklärt. Signale mit einer chemischen Verschiebung von 25—30 ppm wurden lange Zeit fünffach koordiniertem Aluminium zugeordnet. Möglicherweise handelt es sich aber um Cluster aus drei Tetraedern, die um ein dreifach koordiniertes Sauerstoffatom angeordnet sind. Aufgrund von Überlegungen zum Ladungsausgleich wird erwartet, daß die Speziesverteilung unabhängig vom Aluminiumgehalt der Probe ist. Dies ist aber bei den untersuchten Gläsern nicht der Fall. Es ist denkbar, daß der Einbau von Wasser die Al-Speziesverteilung verändert.

Die NMR-Spin-Gitter-Relaxationsraten in den untersuchten Gläsern werden maßgeblich durch Bewegungsprozesse von Teilchen bestimmt. Bei den zugänglichen Temperaturen konnten mit der NMR-Spektroskopie auf diese Weise kurzreichweitige Prozesse untersucht werden. Messungen der ⁷Li-Spin-Gitterrelaxationsraten zeigten, daß die kurzreichweitigen Prozesse deutlich von der Trockenzusammensetzung beeinflusst werden, aber nur wenig vom Wassergehalt. Möglicherweise wird die Spin-Gitter-Relaxation von Lithium schon bei Temperaturen ab 150 K durch die Rotation von Wassermolekülen leicht beeinflusst. Der Exponent der Frequenzabhängigkeit auf der Tieftemperaturflanke des diffusionsinduzierten Peaks der Relaxationsrate ist kleiner als eins. Dies läßt auf korrelierte Bewegungen in einem ungeordneten System schließen. Zuverlässige Messungen der ¹H-Spin-Gitter-Relaxationsraten waren bisher nicht möglich, weil kommerziell erhältliche Probenköpfe ein zu großes Hintergrundsignal erzeugen. Deshalb wurde ein neuer Hochtemperatur-Doppelresonanzprobenkopf entwickelt. Dieser soll es ermöglichen, über den gesamten möglichen Temperaturbereich die Relaxationszeiten verschiedener Kerne zu messen, wobei auf einer anderen Frequenz entkoppelt werden kann.

Impedanzmessungen bei niedrigen Frequenzen geben Auskunft über langreichweitige Transportprozesse. Die Aktivierungsenergie der Gleichstromleitfähigkeit in Li-haltigen Gläsern hängt nicht signifikant von der Trockenzusammensetzung ab, wohl aber vom Wassergehalt. Dabei sind die absoluten Leitfähigkeiten der untersuchten wasserhaltigen Gläser kleiner als die der analogen trockenen Gläser. Der Einfluß der verschiedenen Spezies ist dabei unterschiedlich. Der Einbau von molekularem Wasser senkt die Leitfähigkeit kaum ab oder steigert sie möglicherweise sogar. Der Einbau von Hydroxylgruppen senkt die Leitfähigkeit signifikant ab. Dieses zunächst überraschende Ergebnis kann dadurch er-

klärt werden, daß die Kationenumgebungen durch Wassereinbau geordneter werden und die Kationen dadurch fester gebunden werden [31].

Falls in den untersuchten Lithiumalumosilikatgläsern Protonenleitung vorhanden ist, so ist sie so gering, daß sie in der Impedanzspektroskopie nicht neben der Lithiumionenleitung nachgewiesen werden kann. Um die Möglichkeit von Protonenleitung zu untersuchen, wurden Gläser mit der Trockenzusammensetzung BaSi_2O_5 untersucht. Im Unterschied zum trockenen Bariumdisilikat weisen die wasserhaltigen Gläser eindeutig Gleichstromleitfähigkeit auf. Die wasserhaltigen Alumosilikatgläser sowie wasserhaltiges Quarzglas zeigen keine meßbare Gleichstromleitfähigkeit. Bariumdisilikat enthält endständige Sauerstoffatome, zwischen denen Protonen springen können. Quarzglas und die Alumosilikatgläser sind polymerisiert und haben keine endständigen Sauerstoffatome. Es kann gefolgert werden, daß endständige Sauerstoffatome die Protonenleitfähigkeit begünstigen. Die Beweglichkeit der Protonen ist geringer als die der Lithiumkationen. Die molare Konzentration beider Spezies ist sehr ähnlich, aber die durch Protonendiffusion verursachte Leitfähigkeit ist um mehrere Größenordnungen geringer als die Kationenleitfähigkeit.

Die Aktivierungsenergien, die aus den Impedanzmessungen erhalten wurden, sind um den Faktor zwei bis drei größer als die Aktivierungsenergien aus den Spin-Gitter-Relaxationsraten. Das Verhältnis der beiden Aktivierungsenergien sollte mit dem Exponenten der Frequenzabhängigkeit der NMR-Spin-Gitter-Relaxationsraten korreliert sein. Hier ergeben sich aber Abweichungen von den Vorhersagen gängiger Modelle. Dieses Verhalten wurde schon mehrfach an Gläsern beobachtet. Bisher gibt es keine theoretische Deutung dafür.

Die erhaltenen Ergebnisse werfen mehrere Fragen auf. So ist der Einfluß des Wassereinbaus auf die Al-Speziation in alkalifreien Gläsern mit den bisherigen Daten nur unvollständig bekannt. Weitere Messungen von Spin-Gitter-Relaxationsraten bei verschiedenen Frequenzen und Temperaturen können Auskunft geben über den Einfluß des Wassergehalts und der Trockenzusammensetzung auf die kurzreichweitigen Bewegungen. Dabei sollten die Relaxationszeiten bei kleineren Frequenzen untersucht werden, weil bei diesen der bewegungsinduzierte Bereich der Arrheniuskurven größer ist. Messungen bei Temperaturen unter 150 K können dazu dienen, den Einfluß der Rotation von Wassermolekülen auf die Lithiumrelaxation zu untersuchen. Die Messung der ^1H -Spin-Gitter-Relaxationsraten kann weitere Informationen über die Unterschiede zwischen dem Diffusionsverhalten von Hydroxylgruppen und molekularem Wasser liefern. Entkopplungsexperimente können Hinweise über die Wechselwirkungen der mobilen Spezies geben.

Um Hinweise auf mögliche Protonenbeweglichkeit in polymerisierten Gläsern zu erhalten, sollten wasserhaltige Bariumalumosilikatgläser impedanzspektroskopisch untersucht werden.

Anhang A

Abkürzungen

In Klammern ist das Kapitel angegeben, in dem die Größe erläutert wird.

A	Elektrodenfläche (7.3)
A_I	Absorptionsvermögen (5)
AlSi10	Glas mit der Trockenzusammensetzung $Al_{0,1}Si_{0,9}O_{1,95}$ (4)
AlSi20	Glas mit der Trockenzusammensetzung $Al_{0,05}Si_{0,95}O_{1,975}$ (4)
α	Exponent der Frequenzabhängigkeit der Spin-Gitter-Relaxationsraten (6.1)
B_0	Äußeres Magnetfeld im NMR-Experiment (6.1)
B_1	Wirksames hochfrequentes Wechselfeld (6.1)
B_{HF}	Eingestrahktes hochfrequentes Wechselfeld (6.1)
Ba2S	Glas mit der Trockenzusammensetzung $BaSi_2O_5$ (4)
BO	Brückenbildende Sauerstoffatome
β	Exponent des mittleren Verschiebungsquadrates für mittlere t und ν (3.2) und in Kohlrausch-Williams-Watts-Funktionen (3.3.5)
\vec{C}	Drehmoment, das in einem Magnetfeld auf einen Spin wirkt (6.1)
D_T	Tracerdiffusionskoeffizient (3.2)
D_σ	Aus Leitfähigkeitsmessungen ermittelter Diffusionskoeffizient (7.1)
$\hat{D}(\omega)$	frequenzabhängiger Diffusionskoeffizient (3.2)
D_T	Tracerdiffusionskoeffizient (3.2)
ΔE	Aktivierungsenergie
d	Dimensionalität einer Matrix (3.2)
δ	chemische Verschiebung (6.1)
E_a	Aktivierungsenergie
e	Elementarladung

ϵ_0	elektrische Feldkonstante (7.1)
ϵ_r	relative Dielektrizitätszahl (7.1)
η^{CS}	Asymmetrieparameter der chemischen Verschiebung (6.1)
η^Q	Asymmetrieparameter der Quadrupolwechselwirkung (6.1)
F	Faraday-Konstante
F _{sp}	Li-Feldspatzusammensetzung LiAlSi ₃ O ₈ (4)
FTIR	Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (5)
Γ	Übergangsrate, Sprungrate (3.2)
Γ^{CS}	Anisotrope chemische Verschiebung (6.1)
Γ_P	Plasmaparameter im Perkulationsmodell (3.4)
γ	Gyromagnetisches Verhältnis (6.1)
\hat{H}	Hamiltonoperator (6.1)
h	Dicke der Impedanzproben (7.3)
\hbar	Plancksches Wirkungsquantum/ 2π
I	Kernspinquantenzahl (6.1)
\vec{I}	Kernspin (6.1)
\hat{I}	Kernspinoperator (6.1)
$J^{(q)}$	Spektrale Dichten, q=1,2 (6.1)
$\vec{j}(t)$	Stromdichte (7.3)
K	Zellkonstante der Impedanzproben (7.3)
k_B	Boltzmannkonstante
M	Modulus (7.1)
M_0	Restmagnetisierung (6.5)
M_∞	Gleichgewichtsmagnetisierung (6.1)
MAE	Mixed Alkali Effekt (3.1)
MIR	Mittleres Infrarot (5)
MMI	Mixed Mobile Ion Effekt (3.1)
MQ-MAS	Multiple-Quantum-Magic-Angle-Spinning (6.1)
m_r	reduzierte Masse (5)
m_I	Magnetquantenzahl (6.1)
$\vec{\mu}$	magnetisches Dipolmoment (6.1)
NBO	Nichtbrückenbildende Sauerstoffatome
NIR	Nahes Infrarot (5)
NMR	Kernmagnetische Resonanz, <i>nuclear magnetic resonance</i> (6)
ν_0	“attempt frequency” = Versuchsfrequenz (3.2)

$\bar{\nu}$	Wellenzahl (5)
ω	Frequenz
ω_L	Larmorfrequenz (6.1)
ω_{MAS}	Frequenz des Magic-Angle-Spinnings (6.1)
P	Propagator (3.2)
Pe	Petalitzusammensetzung $LiAlSi_4O_{10}$ (4)
$\langle r^2(t) \rangle$	mittleres Verschiebungsquadrat (3.2)
ρ	Teilchendichte
σ	spezifische Leitfähigkeit (7.1)
$\hat{\sigma}$	komplexe Leitfähigkeit (7.1)
σ'	Realteil der Leitfähigkeit (7.1)
σ_{DC}	spezifische Gleichstromleitfähigkeit (7.1)
Sp_o	Spodumenzusammensetzung $LiAlSi_2O_6$ (4)
T	absolute Temperatur
T_1	longitudinale Relaxationszeit der NMR / Spin-Gitter-Relaxationszeit (6.1.2)
T_2	transversale Relaxationszeit der NMR (6.1.2)
T_T	Transmissionsvermögen (5)
T_g	Glastransformationstemperatur (2.1)
T_s	Schmelztemperatur des Kristalls (2.1)
V_c	Coulombpotential (3.4)
V_0	Energiebarriere (3.4)
$W(t)$	zeitabhängiger Korrelationsfaktor (3.5)
Y	Admittanz (7.1)
Z	Impedanz (7.1)
z	Ladungszahl der diffundierenden Ionen

Anhang B

Probencharakterisierung

Tabelle B.1: Das von Schott gelieferte Petalitglas hat die folgende Zusammensetzung [121]:

Element	idealer Gehalt Gew.%	Analysenergebnis Gew.%	Verunreinigungen mmol/mol Glas
Li	2,3	$2,29 \pm 0,03$	
Al	8,8	$8,6 \pm 0,2$	
Si	36,7	$36,75 \pm 0,24$	
Na		$0,01 \pm 0,001$	2,66
K		$< 0,4$	< 66

Tabelle B.2: Das von Schott gelieferte Spodumenglas die folgende Zusammensetzung [122]:

Element	idealer Gehalt Gew.%	Analysenergebnis Gew.%
Li	3,78	3,73
Al	14,5	14,68
Si	28,86	30,19
Na	-	0,14

Anhang C

Zusätzliche Abbildungen

Die Leitfähigkeit von trockenem BaSi_2O_5 -Glas im Bereich der Leitfähigkeitplateaus liegt unter der Meßgrenze der Apparatur. Die endlichen Werte der Leitfähigkeit bei höheren Frequenzen weisen eine Steigung von fast 3 auf. Sie sind auf die Induktivitäten der Zuleitungen zurückzuführen und sind nicht für die Proben charakteristisch. Die Leitfähigkeitsspektren für trockenes Quarzglas zeigen ebenfalls keine Leitfähigkeit, die auf die Probe zurückzuführen wäre.

Die Leitfähigkeitsspektren der ersten Probe BaSi_2O_5 -glas Ba2S-4 werden in Abbildung C.1 gezeigt. Bei 449,9 K ist die Leitfähigkeit zwar höher als bei 526,0 K, aber sie steigt

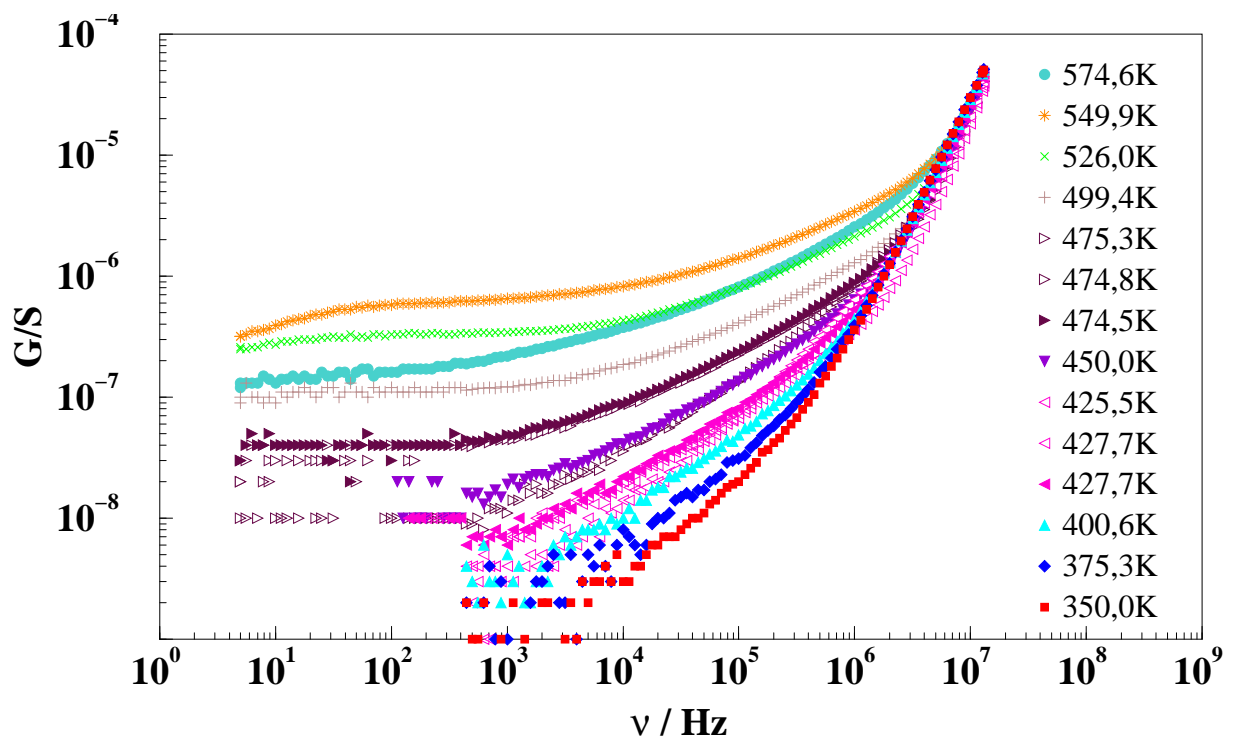


Abbildung C.1: Bei der ersten Messung an Ba2S-4 erhaltene Leitfähigkeitsspektren.

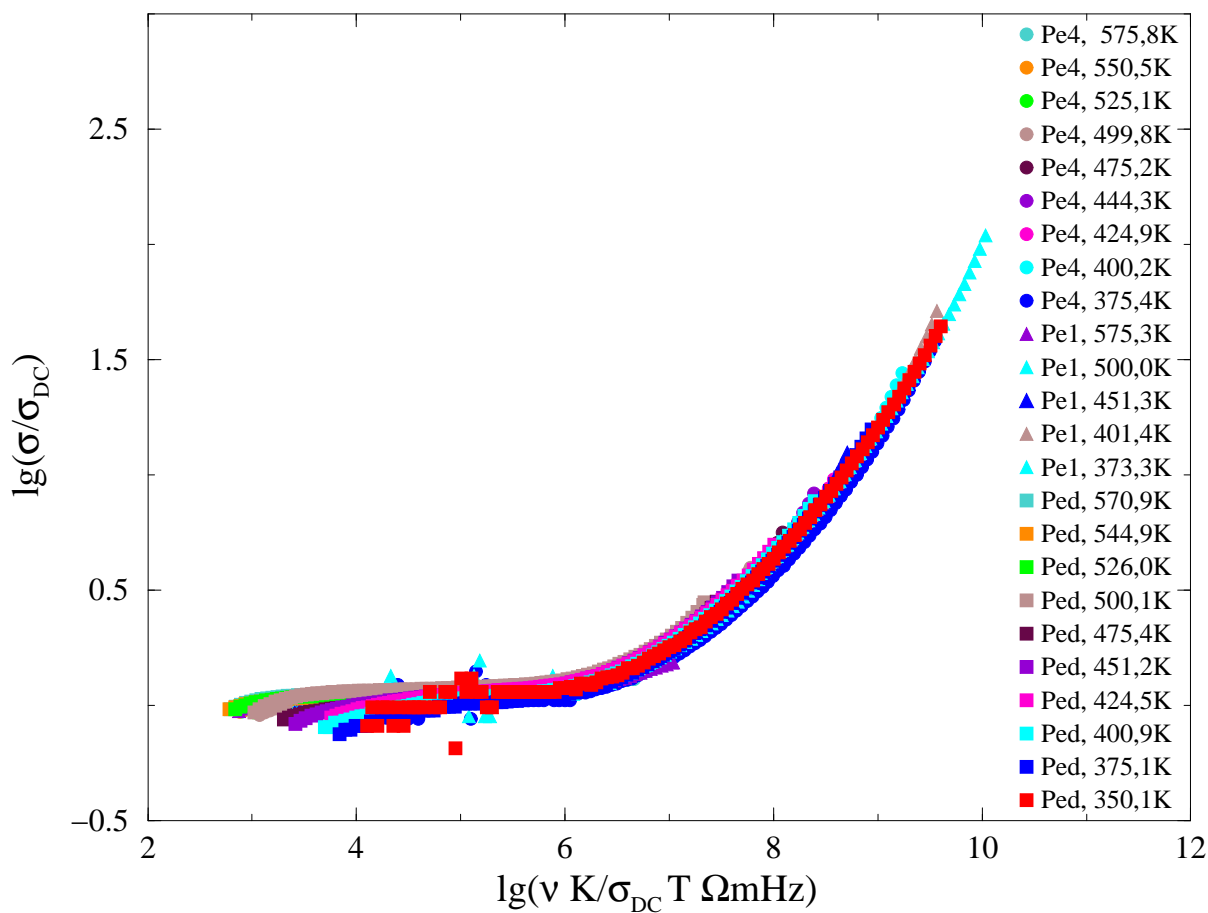


Abbildung C.2: Masterkurve für die verschiedenen Petalitgläser ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$). Die Spektren der verschiedenen Gläser lassen sich gut aufeinander abbilden.

nicht so stark wie nach einer Arrheniusabhängigkeit zu erwarten. Bei weiterer Steigerung auf 574,6 K fällt die Leitfähigkeit unter den bei 449,9 K erreichten Wert ab. Eine Auswertung dieser Leitfähigkeitsspektren ist nur sehr bedingt möglich, weshalb die Abbildung nur im Anhang geführt wird.

Zur genaueren Betrachtung des Skalierungsverhaltens nach Roling werden in Abb. C.2 — C.6 Masterkurven für die einzelnen Trockenzusammensetzungen und je ein Vergleich der trockenen Gläser und der Gläser mit nominell 4 Gew.% Wasser gezeigt.

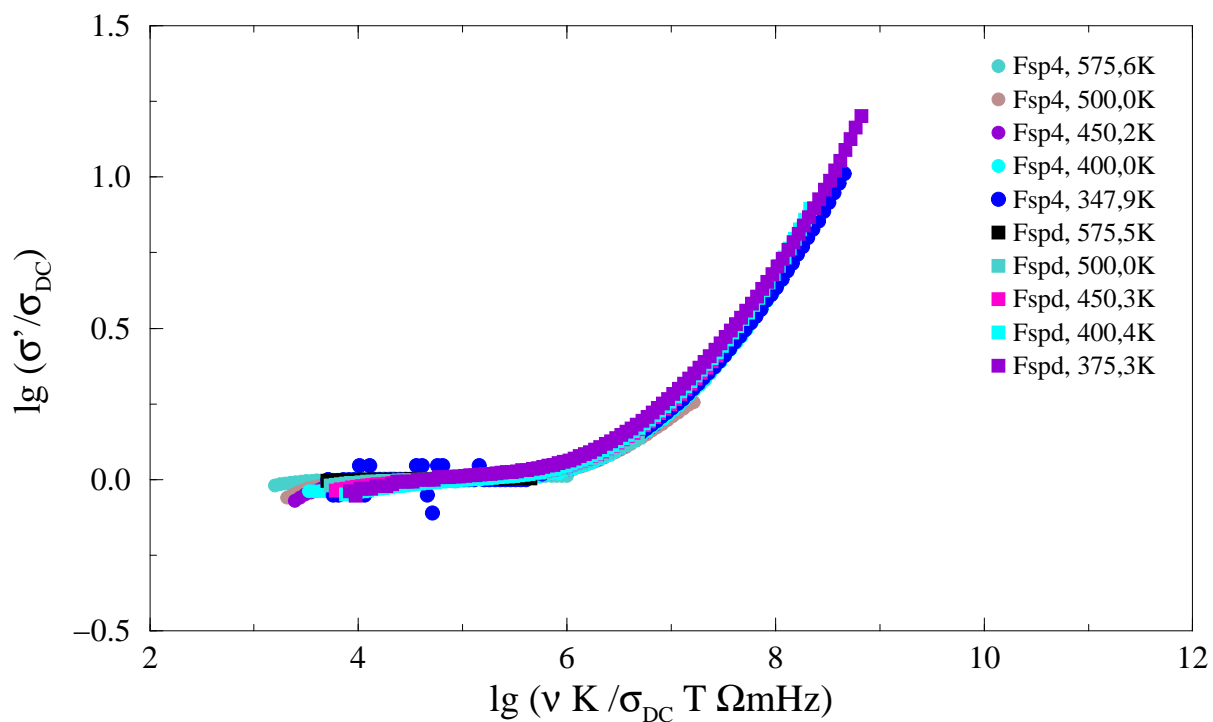


Abbildung C.3: Masterkurve für die verschiedenen Lithiumfeldspatgläser ($\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$).

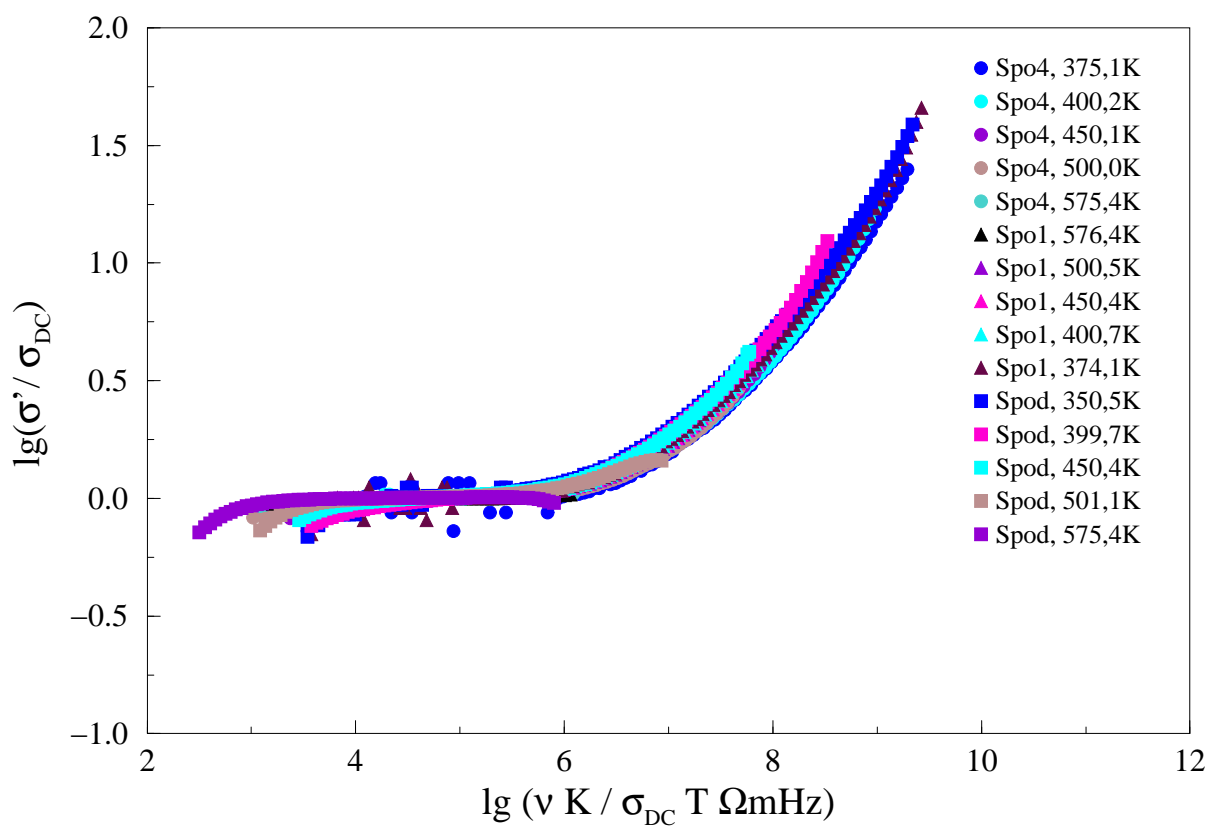


Abbildung C.4: Masterkurve für die verschiedenen Spodumengläser ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$).

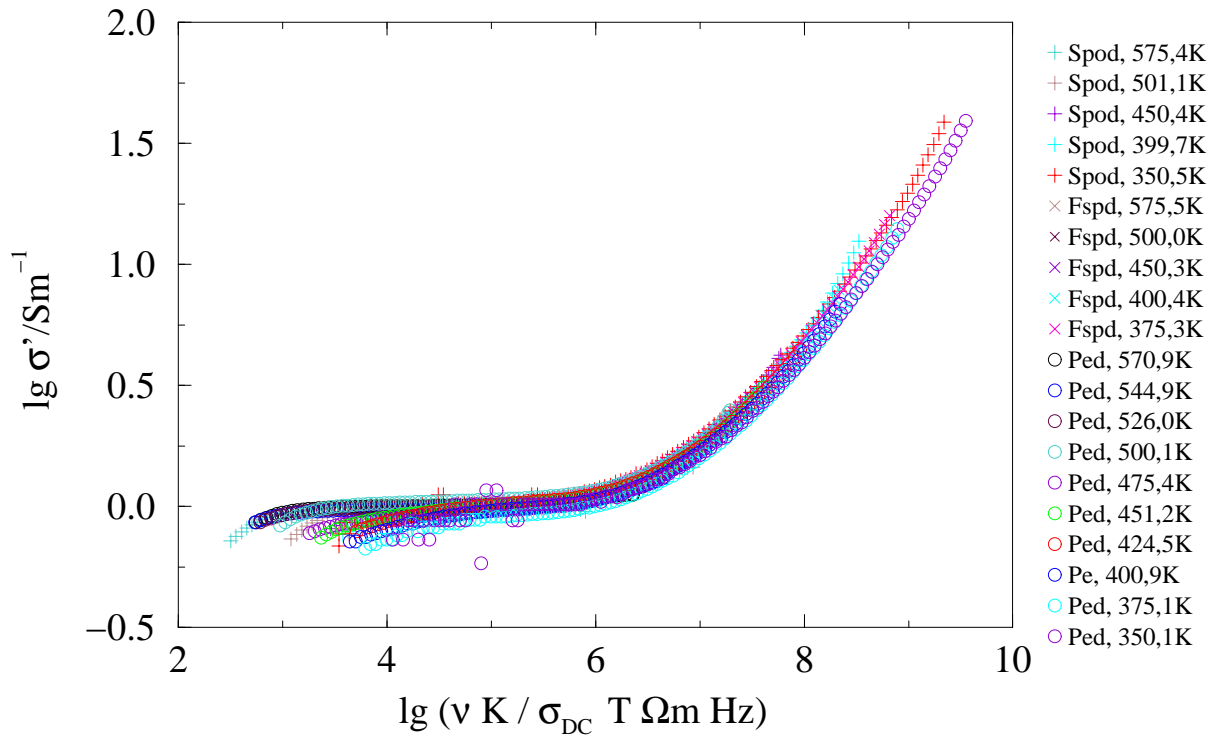


Abbildung C.5: Masterkurve für trockene Lithiumalumosilikatgläser.

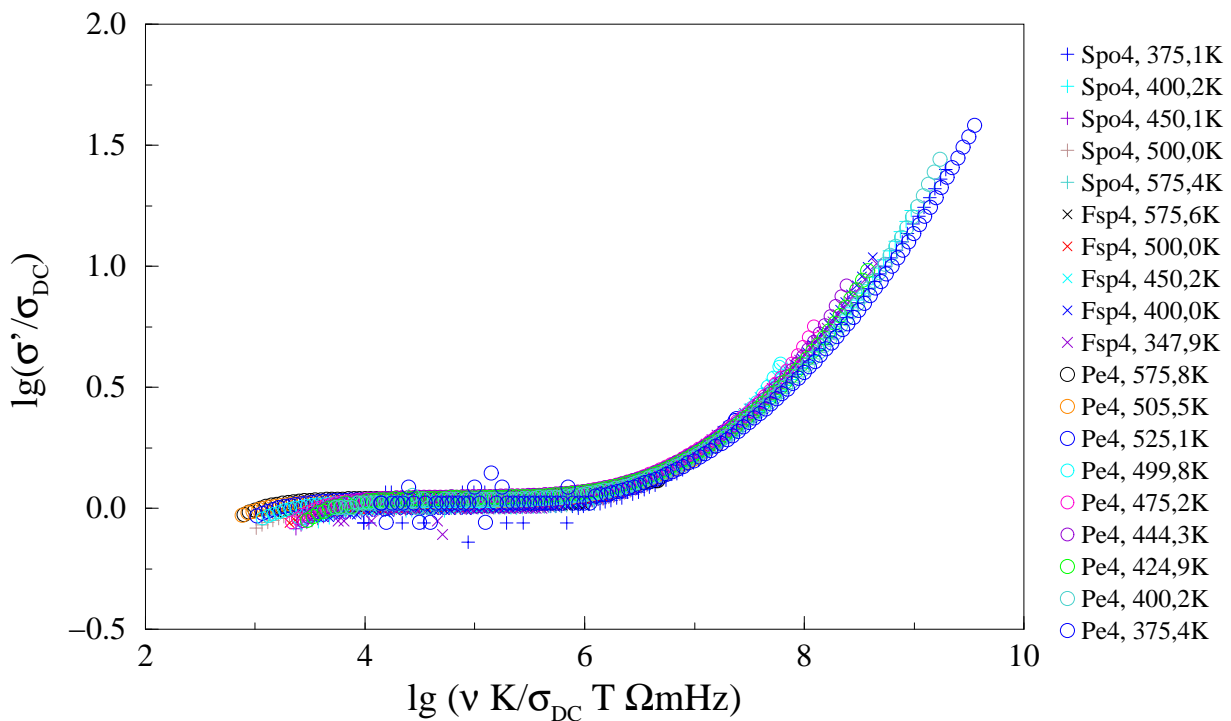


Abbildung C.6: Masterkurve für die Lithiumalumosilikatgläser mit nominell 4 Gew.% Wasser.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Links: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Volumens. Rechts: Einfluß der Kühlgeschwindigkeit auf die Glasbildung (Skizzen nach [44]).	10
2.2	Netzwerkstruktur von SiO ₂ -Glas nach der Netzwerktheorie von Zachariassen. Gezeigt wird das Netzwerk in einer Ebene, die vierte Bindung der Siliciumatome in den Raum hinein wurde der besseren Übersichtlichkeit wegen weggelassen (Skizze nach [42]).	13
2.3	Depolymerisierung des Netzwerkes beim Einbau von Netzwerkwandlern.	13
2.4	Netzwerkstruktur von Alkalisilikatgläsern (M=Li, Na, K, Rb) nach der Netzwerktheorie von Zachariassen. Gezeigt wird das Netzwerk in einer Ebene, die vierte Bindung der Siliciumatome in den Raum hinein wurde der besseren Übersichtlichkeit wegen weggelassen (Skizze nach [42]). . .	14
2.5	Einbau von Aluminium als Netzwerkbildner (Abbildung nach [44]). . . .	15
2.6	Möglicher Mechanismus der Bildung endständiger Sauerstoffatome bei theoretisch voll polymerisierten Gläsern (nach [19]).	15
2.7	Bezeichnung der Netzwerkbausteine in Silikatgläsern.	16
2.8	Defekte in Glasstrukturen. Oben: Ladungstrennung durch Donorbindung. Unten: Die Bildung von fixierten negativen Ladungen und beweglichen positiven Ladungen in Zwischengitterpaaren (Skizzen nach [46]).	17
2.9	Einbau von OH-Gruppen mit Depolymerisation des Netzwerkes.	18
2.10	Einbau von OH-Gruppen nach dem Modell von Kohn (nach [11]).	19
2.11	Diffusion von Wassermolekülen durch das Netzwerk.	20
2.12	Sprung-Reaktionsmechnismus der Wasserdiffusion.	20
2.13	Diffusion isolierter Hydroxylgruppen in Silikatschmelzen nach [38]. . . .	20
2.14	Mechanismus der Protonendiffusion	21
3.1	Das mittlere Verschiebungsquadrat, wie es aus Leitfähigkeitsspektren abgeleitet werden kann, in einer log-log-Darstellung.	26
3.2	Skizze zur Grundidee des Anderson-Stuart-Modells	28
3.3	Schematische Darstellung der Diffusion in Gläsern nach dem Cluster-Bypass-Modell nach [91]	31

3.4	Verschiedene Möglichkeiten der Unordnung: a; zufällig verteilte Barrieren (RB), b; zufällig verteilte Energiesenken (Random Traps, RT), c; Kombination aus RB und RT, d; statistisch verteilte blockierte Plätze.	33
3.5	Perkolation auf einer Modellmatrix. a; nur wenige Plätze sind zugänglich, b; eine mittlere Anzahl von Plätzen ist zugänglich und die Perkolationsschwelle ist erreicht, c; viele Plätze sind zugänglich, und es existiert ein "unendlicher Perkolationscluster". Die gefüllten Kreise stehen für erreichbare Plätze, die zu lokalen Clustern gehören, die offenen bezeichnen die erreichbaren Plätze, die den "unendlichen Perkolationscluster" bilden.	34
3.6	a; Überlagerung des Matrixpotentials (durchgezogene Linie) mit dem Coulombpotential (gestrichelte Linie). b; Entwicklung der Energieniveaus nach dem Ionensprung von A nach B.	36
3.7	Potential für Sprünge auf angepaßte (links) und nicht angepaßte (rechts) Plätze.	42
5.1	NIR-Absorptionsspektren verschiedener wasserhaltiger Gläser. Die Spektren sind der besseren Übersichtlichkeit halber auf der Ordinate gegeneinander verschoben.	55
5.2	NIR-Spektren der BaSi ₂ O ₅ -Gläser vor (vv) und nach dem Erhitzen (nv) bei den Impedanzmessungen (siehe Kap. 7.4.2). Die Spektren sind aus Gründen der Übersichtlichkeit auf der Ordinate gegeneinander verschoben.	57
5.3	MIR-Spektren der Li-Alumosilikatgläser. Die Spektren wurden an KBr-Preßlingen mit dem Massenverhältnis 1:100 aufgenommen. Der besseren Übersichtlichkeit halber wurden die Spektren nach Trockenzusammensetzung zusammengefaßt. Die Spektrenguppen wurden auf der Ordinate gegeneinander verschoben.	59
5.4	MIR-Spektren der alkalifreien Gläser. Die Spektren sind der besseren Übersichtlichkeit wegen auf der Ordinate gegeneinander verschoben. Sie wurden an KBr-Preßlingen (Massenverhältnis 1:100) aufgenommen.	61
5.5	Die MIR-Spektren von Glasplatten der Bariumdisilikatgläser, zum Vergleich die Spektren von KBr-Presslingen von wasserhaltigem LiAlSi ₄ O ₁₀ -und Al _{0,1} Si _{0,9} O _{1,95} -Glas (Pe-4-II und AlSi10-4). Da die Gerüstschwingungen bei dem Dickschliff des trockenen BaSi ₂ O ₅ -Glases zu intensiv sind, kann das Spektrum nur oberhalb von 2200 cm ⁻¹ gemessen werden. Die Spektren sind auf der Ordinate gegeneinander verschoben.	62
6.1	Kern-Zeeman-Effekt: Aufspaltung der Spinzustände eines Kerns mit $I = 3/2$ in Abhängigkeit der Magnetfeldstärke.	65

6.2	Die typische Linienform von Pulverspektren. Teil a zeigt das erwartete Spektrum bei Anisotropie der chemischen Verschiebung, die durchgezogene Linie entspricht der theoretisch zu erwartenden Verteilung, die gestrichelte Linie dem tatsächlich gemessenen Spektrum. Im Teil b wird ein Pake-Dublett gezeigt, was sich durch Überlagerung zweier Signale nach Teilbild a ergibt. Die Aufspaltung des Pulverspektrums in zwei Banden, die sich zum Pake-Dublett ergänzen, wird durch Dipol-Dipol-Wechselwirkung verursacht.	70
6.3	Pulsfolge für Dreiquanten-NMR (oben) und die dabei angeregten Kohärenzen (unten) nach [144]. Die Phasencyclen der Pulse Φ_{P1} und der Receiverphase Φ_R lauten:	75
6.4	Schematische Arrheniusdarstellung für rein exponentielle Relaxation . . .	81
6.5	Pulsfolge zur Messung der Spin-Gitter-Relaxationszeit. Zunächst wird mit einer Folge von Pulsen die Magnetisierung in z-Richtung zerstört. Dann wird ihr Wiederaufbau beobachtet.	84
6.6	Schemazeichnung des Hochtemperatur-Doppelresonanz-Probenkopfes . .	90
6.7	Der gesamte Schwingkreis im Probenkopf. Die Teile unterhalb der Trennlinie befinden sich im Unterbau und werden für alle Proben verwendet. Die Teile oberhalb der Trennlinie sind im Aufsatz angeordnet und werden auf die gewünschte Frequenz angepaßt.	92
6.8	^1H -NMR-Spektren von $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ mit 4 Gew.% und 1 Gew.% Wasser sowie von $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ und $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ mit jeweils 4 Gew.% Wasser bei 140 K, zum Vergleich das Spektrum von $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ mit 4 Gew.% Wasser bei 290 K. Die Spektren sind auf eine Höhe normiert.	94
6.9	^1H -NMR-Spektrum aus einer Spin-Gitter-Relaxationsmessung. Die gestrichelte Linie ist eine an das Spektrum angepaßte Lorentzlinie.	95
6.10	^1H -NMR-Spektren von Fsp-4 erhalten aus Relaxationsmessungen. An das Signal des Spektrums bei 210 K wurde eine einfache Lorentzlinie angepaßt, an die Spektren bei höheren Temperaturen eine Kombination aus zwei Lorentzlinien. Es ist zu sehen, daß sich eine schmale Komponente herausbildet.	96
6.11	^1H -Spektren von $\text{Al}_{0,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_{1,95}$ bei 140 K und Raumtemperatur (RT). . .	96
6.12	^{29}Si -MAS-NMR-Spektren wasserhaltiger Quarzgläser (Raumtemperatur).	97
6.13	^{29}Si -MAS-NMR-Spektren der Spodumengläser (Raumtemperatur).	98
6.14	^7Li -Spektren von $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -Glas mit 4 Gew.% Wasser (Spo-4) aus Relaxationsmessungen. Die Verschmälerung bei 410 K ist durch Diffusion induziert.	100

6.15	Einfluß der Protonenentkopplung (dec.) auf die Linienbreiten der statischen ${}^7\text{Li}$ -Spektren von $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ - und $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ -Glas mit 4 Gew.% Wasser (Spo-4 und Fsp-4).	101
6.16	Anpassung des ${}^7\text{Li}$ -NMR-Tieftemperaturspektrums (150 K) von $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ -Glas mit nominell 4 Gew.% Wasser. Weder eine Lorentzfunktion (links) noch eine Gaußfunktion (rechts) spiegeln die Linienform des Signals optimal wider.	102
6.17	${}^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren der $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -Gläser (Raumtemperatur). . .	103
6.18	Raumtemperatur- ${}^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren der $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ -Gläser. . . .	103
6.19	${}^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren der $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ -Gläser (Raumtemperatur). . .	104
6.20	Die ${}^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren der reinen Alumosilikatgläser bei 14,1 T, gemessen bei Raumtemperatur.	104
6.21	Die ${}^{27}\text{Al}$ -MAS-NMR-Spektren der reinen Alumosilikatgläser bei 5,6 T und Raumtemperatur.	105
6.22	${}^{27}\text{Al}$ -MQ-MAS-Spektrum von $\text{Al}_{0,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_{1,95}$ mit 4 Gew.% H_2O	106
6.23	Arrheniusplot aus den ${}^7\text{Li}$ -Relaxationsmessungen bei 77,7 MHz. ${}^1\text{H}$ -dec. bezeichnet die Messungen, die mit Protonenentkopplung durchgeführt wurden. (Daten für trockenes $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -Glas nach [122, 160]).	107
6.24	Arrheniusplot aus den ${}^7\text{Li}$ -Relaxationsmessungen bei 38,8 MHz. Die Werte für trockenes Spodumenglas stammen aus [122, 160].	108
6.25	Integrale der FID's aus der T_1 -Zeitmessung an Fsp-4 bei 170 K und 77,8 MHz. Die Daten wurden mit einer einfach und einer gestreckt exponentiellen Funktion angepaßt.	109
6.26	Arrheniusdarstellung für Fsp-4 aus den Werten für einfach exponentielles und gestreckt exponentielles Verhalten.	110
6.27	Untergrundkorrektur der Relaxationsrate am Beispiel des $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -Glases mit 4 Gew.% Wasser.	111
6.28	Arrheniusdarstellung der untergrundkorrigierten diffusionsinduzierten Spin-Gitter-Relaxationsraten bei zwei verschiedenen Frequenzen. Die Raten, die unter Protonenentkopplung ermittelt wurden, sind mit dem Zusatz dec gekennzeichnet. Die Vergleichsdaten für trockenes $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -Glas sind [122] entnommen.	112
6.29	${}^1\text{H}$ -Relaxationsraten gemessen an Gläsern mit 4 Gew.% Wasser (Qz-4, AlSi20-4, Fsp-4, Spo-4).	115
7.1	Polarisation in einem Dielektrikum am Beispiel des Plattenkondensators.	118
7.2	Die Impedanzmeßzelle, Erklärungen siehe Text.	124

7.3	Prinzip der Vierpunkt-Paar-Messung. Die Skizze basiert auf dem “Impedance Measurement Handbook” [173] und wurde den geometrischen Gegebenheiten der tatsächlichen Anordnung angepaßt.	127
7.4	Typische Impedanzprobe mit Elektrode aus Leitgraphit.	128
7.5	Leitfähigkeitsspektren von $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ mit 4 Gew% Wasser (Pe-4-II). . .	131
7.6	Leitfähigkeitsspektren von $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ -Glas mit 1,2 Gew.% Wasser (Pe-1-II).	132
7.7	Leitfähigkeitsspektren von trockenem $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ -Glas.	132
7.8	Leitfähigkeitsspektren von $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ -Glas mit 4 Gew.% Wasser (Fsp-4).	133
7.9	Leitfähigkeitsspektren von trockenem $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ -Glas.	133
7.10	Leitfähigkeitsspektren von $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -Glas mit 4,2 Gew.% Wasser (Spo-4).	134
7.11	Leitfähigkeitsspektren von $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -Glas mit 1,7 Gew.% Wasser (Spo-1-III).	134
7.12	Leitfähigkeitsspektren von trockenem $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -Glas.	135
7.13	Arrheniusauftragung der Gleichstromleitfähigkeit für die $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ -Gläser	135
7.14	Arrheniusdarstellung der Leitfähigkeit für die $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ - und $\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$ -Gläser.	136
7.15	Leitfähigkeitsspektren von BaSi_2O_5 mit 3,54 Gew.% Wasser.	138
7.16	Leitfähigkeitsspektren von BaSi_2O_5 mit 2,75 Gew.% Wasser.	139
7.17	Arrheniusdarstellung der Leitfähigkeiten der BaSi_2O_5 -Gläser. Das Glas mit 2,75 Gew.% ist mit Ba2S-4 gekennzeichnet, das Glas mit 3,54 Gew.% mit Ba2S-5. Um die Zuordnung der Punkte zur Reihenfolge der Messungen zu ermöglichen, wurden einige der Punkte mit der Experimentnummer versehen.	142
7.18	Leitfähigkeitsspektren von $\text{Al}_{0,1}\text{Si}_{0,9}\text{O}_{1,95}$ -Glas mit 4 Gew.% Wasser . . .	143
7.19	Leitfähigkeitsspektren von $\text{Al}_{0,05}\text{Si}_{0,95}\text{O}_{1,975}$ -Glas mit 4 Gew.% Wasser . .	143
7.20	Gemeinsame Masterkurve der BaSi_2O_5 -Gläser und der $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ -Gläser	145
7.21	Gemeinsame Masterkurve der Lithiumalumosilikatgläser	146
7.22	Die Dielektrizitätszahl von trockenem Petalitglas in Abhängigkeit von der Frequenz bei verschiedenen Temperaturen.	148
7.23	Dielektrizitätszahl von $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$ -Glas mit 1 Gew.% Wasser in Abhängigkeit von der Frequenz bei verschiedenen Temperaturen.	148
7.24	Die Dielektrizitätszahl von Pe4 in Abhängigkeit von der Frequenz bei verschiedenen Temperaturen. Im Diagramm sind die Kurven aus beiden Meßläufen dargestellt.	149

8.1	Ausschnitt aus der Arrheniusdarstellung der Spin-Gitter-Relaxationsraten ohne Untergrundkorrektur von ^7Li bei 77,8 MHz. Die Daten für trockenes $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -Glas stammen aus [122] (dec.: protonenkoppelt).	155
8.2	Ausschnitt aus der Arrheniusdarstellung der nicht untergrundkorrigierten Spin-Gitter-Relaxationsraten von ^7Li bei 38,8 MHz. Gezeigt wird der diffusionsinduzierte Anteil der Arrheniuskurven. Die Daten für trockenes $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -Glas stammen aus [122].	156
8.3	Ausschnitt aus der Arrheniusdarstellung der untergrundkorrigierten SGR-Raten.	157
C.1	Bei der ersten Messung an Ba2S-4 erhaltene Leitfähigkeitsspektren. . . .	175
C.2	Masterkurve für die verschiedenen Petalitgläser ($\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$). Die Spektren der verschiedenen Gläser lassen sich gut aufeinander abbilden. . . .	176
C.3	Masterkurve für die verschiedenen Lithiumfeldspatgläser ($\text{LiAlSi}_3\text{O}_8$). . .	177
C.4	Masterkurve für die verschiedenen Spodumengläser ($\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$). . . .	177
C.5	Masterkurve für trockene Lithiumalumosilikatgläser.	178
C.6	Masterkurve für die Lithiumalumosilikatgläser mit nominell 4 Gew.% Wasser.	178

Tabellenverzeichnis

4.1	Synthesebedingungen und Probandaten der wasserhaltigen Gläser	47
4.2	Al ₂ O ₃ - und SiO ₂ -Gehalte der Proben	49
5.1	NIR-spektroskopische Untersuchung der Proben	56
5.2	Lineare und integrale molare Extinktionskoeffizienten für die Kombinationsbanden bei 4500 und 5200 cm ⁻¹	58
6.1	Chemische Verschiebungen der ²⁷ Al- Linien. Der Index gibt die Feldstärke in Tesla an.	100
6.2	Lage der Maxima in den ²⁷ Al-NMR-Spektren von Al _{0,1} Si _{0,9} O _{1,95} - und Al _{0,05} Si _{0,95} O _{1,975} -Glas mit nominell 4 Gew.% Wasser. Die Indices geben die jeweilige Feldstärke in Tesla an. Die chemischen Verschiebungen am Maximum der Signale sind durch ; getrennt.	101
6.3	Bestimmung der untergrundkorrigierten Aktivierungsenergien (in kJ/mol). Die angegebenen Durchschnittswerte für trockenes Spodumenglas (letzte Zeile) sind [122] entnommen worden.	113
6.4	Frequenzabhängigkeit der untergrundkorrigierten Relaxationsraten.	114
6.5	Frequenzabhängigkeit der untergrundkorrigierten Relaxationsraten. Die Relaxationsraten bei 77,7MHz gemessen mit Entkopplung wurden eingesetzt.	114
6.6	Frequenzabhängigkeit der nicht untergrundkorrigierten Relaxationsraten. Es wurden nur die Relaxationsraten bei 77,7MHz betrachtet, die ohne Entkopplung gemessen wurden.	114
7.1	Geometrische Daten der Impedanzproben	130
7.2	Arrheniusparameter der Gleichstromleitfähigkeit für die lithiumhaltigen Gläser. Die Ergebnisse für Petalitglas stimmen gut mit früheren Ergebnissen überein [49].	137
7.3	Experimente-Liste für die BaSi ₂ O ₅ -Gläser. Die Fehlerangaben der Leitfähigkeiten beruhen auf der Regressionsanalyse.	140
7.4	Arrheniusparameter für die BaSi ₂ O ₅ -Gläser	141

- B.1 Das von Schott gelieferte Petalitglas hat die folgende Zusammensetzung
[121]: 173
- B.2 Das von Schott gelieferte Spodumenglas die folgende Zusammensetzung
[122]: 173

Literaturverzeichnis

- [1] M. Tomozawa, D.L. Kim, A. Agarwal, and K.M. Davis. *J. Non-Cryst. Sol.*, 288:73–80, 2001.
- [2] C. Cramer. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 100(9):1497–1502, 1996.
- [3] P. McMillan and G.H. Wolf. Vibrational Spectroscopy of Silicate Liquids. In J.F. Stebbins, P.F. McMillan, and D.B. Dingwell, editors, *Structure, Dynamics and Properties of Silicate Melts*, volume 32 of *Reviews in Mineralogy*, chapter 8, pages 247–316. Mineralogical Society of America, 1995.
- [4] D. Sykes, R. Sato, R.W. Luth, P. McMillan, and B. Poe. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57:3575–3584, 1993.
- [5] B.T. Poe, P.F. McMillan, C.A. Angell, and R.K. Sato. *Chem. Geol.*, 96:333–349, 1992.
- [6] R.K. Sato, P.F. McMillan, P. Dennison, and R. Dupree. *J. Chem. Phys.*, 95:4483–4489, 1991.
- [7] P. McMillan. *Am. Miner.*, 69:622, 1984.
- [8] E.I. Kamitsos and G.D. Chryssikos. *Solid State Ionics*, 105:75–85, 1998.
- [9] Z. Xu, H. Maekawa, J.V. Oglesby, and J.F. Stebbins. *J. Am. Chem. Soc.*, 120(38):9894–9901, 1998.
- [10] H. Maekawar and T. Saito, T. Yokokawa. *J. Phys. Chem.*, 102(39):7523–7529, 1998.
- [11] S. Kohn, R. Dupree, and M.E. Smith. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53:2925–2935, 1989.
- [12] P.J. Dirken, S.C. Kohn, M.E. Smith, and E.R.H. van Eck. *Chem. Phys. Lett.*, 266:568–574, 1997.
- [13] W. Storek, R. Müller, and G. Kunath-Fandrei. *Solid State NMR*, 9:227–239, 1997.

- [14] P.F. McMillan, G.H. Wolf, and B.T. Poe. *Chem. Geol.*, 96:351–366, 1992.
- [15] B. Coté, D. Massiot, F. Taulelle, and J.P. Coutures. *Chem. Geol.*, 96:367–370, 1992.
- [16] G. Libourel, C.A. Geiger, L. Merwin, and A. Sebald. *Chem. Geol.*, 96:387–397, 1992.
- [17] X. Xue and J.F. Stebbins. *Phys. Chem. Min.*, 20:297–307, 1993.
- [18] R. Oestrike, W.-H. Yang, R.J. Kirkpatrick, R.L. Hervig, A. Navrotsky, and B. Montez. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51:2199–2209, 1987.
- [19] J.F. Stebbins and Z. Xu. *Nature*, 390(6):60–62, 1997.
- [20] A. Agarwal and M. Tomozawa. *J. Non-Cryst. Sol.*, 209:166–174, 1997.
- [21] P. Zhang, C. Dunlap, P. Florian, P.J. Grandinetti, I. Farnan, and J. Stebbins. *J. Non-Cryst. Sol.*, 204:294–300, 1996.
- [22] M. Schmücker, K.J.D. MacKenzie, H. Schneider, and R. Meinhold. *J. Non-Cryst. Sol.*, 217:99–105, 1997.
- [23] P. McMillan. *Rev. Mineral.*, 30:131–156, 1994.
- [24] I. Farnan, S. C. Kohn, and R. Dupree. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51:2869–2873, 1987.
- [25] E. Stolper. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 81:667–709, 1982.
- [26] H. Eckert, J.P. Yesinowski, E.M. Stolper, T.R. Stanton, and J. Holloway. *J. Non-Cryst. Solids*, 93:93–114, 1987.
- [27] H. Eckert, J.P. Yesinowski, L.A. Silver, and E.M. Stolper. *J. Phys. Chem.*, 92(7):2055–2064, 1989.
- [28] V.O. Zavel'skiy and N.I. Bezmen. *Geokhimiya*, 8:1120–1126, 1990.
- [29] M. Nowak and H. Behrens. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59:3445–3450, 1995.
- [30] H. Behrens and M.O. Schmidt. *N. Jb. Miner. Abh.*, 172(2/3):203–226, 1998.
- [31] B.C. Kohn, M.E. Smith, P.J. Dirken, E. R. H. van Eck, A.P.M. Kentgens, and R. Dupree. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62:79–87, 1998.
- [32] S.C. Kohn, R. Dupree, and M.E. Smith. *Nature*, 337:539–541, 1989.

- [33] B.C. Schmidt, T. Riemer, S.C. Kohn, H. Behrens, and R. Dupree. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64,3:513–526, 2000.
- [34] S.C. Kohn. *Miner. Mag.*, 64(3):389–408, 2000.
- [35] S. Ohlhorst, H. Behrens, and F. Holtz. *Chem. Geol.*, 174:5–20, 2001.
- [36] Y.X. Zhang, J. Jenkins, and Z.J. Xu. *Geochim. Cosmochim Acta*, 61(11):2167–2173, 1997.
- [37] Y.X. Zhang, Z.J. Xu, and H. Behrens. *Geochim. Cosmochim Acta*, 64(19):3347–3355, 2000.
- [38] H. Behrens and M. Nowak. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 126:377–385, 1997.
- [39] M. Nowak and H. Behrens. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 126:365–376, 1997.
- [40] H. Behrens and F. Schulze. In D. Rammlmair, J. Mederer, Th. Oberthür, R.B. Heimann, and H. Pentinghaus, editors, *Applied Mineralogy in Research*, volume 1, pages 95–98, 2000.
- [41] F. Holtz, J.M. Beny, M. Mysen, and M. Pichavant. *Chem. Geol.*, 128 (1-4):25–39, 1996.
- [42] W. Vogel. *Glaschemie*. Springer, Berlin, 3. edition, 1992.
- [43] G. Tammann. *Der Glaszustand*. Voss, Leipzig, 1933.
- [44] H. Scholze. *Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften*. Springer, Berlin, 2. edition, 1977.
- [45] *DIN 1259, Blatt 1. Glas. Begriffe für Glasarten.*, Juli 1971.
- [46] A. Feltz. *Amorphous Inorganic Materials and Glasses*. VCH, Weinheim, 1993.
- [47] R.F. Bartholomew and J.W.H. Schreurs. *J. Non-Cryst. Sol.*, 38 & 39:679–684, 1980.
- [48] E. Stolper. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 81:1–17, 1982.
- [49] R. Winter, K. Siegmund, and P. Heitjans. *J. Non-Cryst. Sol.*, 212:215–224, 1997.
- [50] Y. Zhang, E.M. Stolper, and G.J. Wasserburg. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55:441–456, 1991.
- [51] Y. Zhang, E.M. Stolper, and G.J. Wasserburg. *Earth Planet Sci. Lett.*, 103:228–240, 1991.

- [52] R.H. Doremus. *J. Mater. Res.*, 10:2379–2389, 1995.
- [53] M.D. Ingram. *Physica A*, 266:390–399, 1999.
- [54] H. Cordes and S.D. Baranowskii. *Phy. Stat. Sol. b*, 218:133–138, 2000.
- [55] P. Maass and P. Pendzig. *Solid State Ionics*, 105:217–224, 1998.
- [56] A.K. Jonscher. *Nature*, 267:673, 1977.
- [57] A. Bunde, K. Funke, and M.D. Ingram. *Solid State Ionics*, 105:1–13, 1998.
- [58] M.D. Ingram. *Phys. Chem. Glasses*, 28:215–234, 1987.
- [59] J.M. Hyde, M. Tomozawa, and Yoshiyagawa. *Phys. Chem. Glasses*, 28(5):174–176, 1987.
- [60] M. Tatsumisago, C.A. Angell, and S.W. Martin. *J. Chem. Phys.*, 97(9):6968–6974, 1992.
- [61] Munro B., Schrader M., and Heitjans P. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 96(11):1718–1723, 1992.
- [62] W. Franke, P. Heitjans, B. Munro, and M. Schrader. In O. Kanert and J.-M. Spaeth, editors, *Proceedings of the XII International Conference on Defects in Insulating Materials*, page 1009. World Scientific, Singapore, 1993.
- [63] O. Kanert, R. K uchler, K.L. Ngai, and H. Jain. *Phys. Rev. B*, 49(1):76–82, 1994.
- [64] K.L. Ngai. *J. Chem. Phys.*, 98(8):6424–6430, 1993.
- [65] K.L. Ngai. *Solid State Ionics*, 61:345–353, 1993.
- [66] K.L. Ngai. *Solid State Ionics*, 105:225–230, 1998.
- [67] K.L. Ngai. *Phys. Rev. B*, 48(18):13481–13485, 1993.
- [68] J.L. Bjorkstam and M. Villa. *Magn. Res. Rev.*, 6(1):1, 1980.
- [69] K. Funke. *Z. Phys. Chem. NF*, 154:251–295, 1987.
- [70] N. Bloembergen, E.M. Purcell, and R.V. Pound. *Phys. Rev.*, 73(7):679–712, 1948.
- [71] K.W. Kehr, K. Mussawisade, and T. Wichmann. In J. K arger, P. Heitjans, and R. Haberlandt, editors, *Diffusion in Condensed Matter*, chapter 12, pages 265–305. Vieweg, Wiesbaden / Springer, Berlin, 1998.
- [72] K. Funke. *Prog. Solid St. Chem.*, 22:111–195, 1993.

- [73] A. Bunde, P. Maass, and M. Meyer. In J. Kärger, P. Heitjans, and R. Haberlandt, editors, *Diffusion in Condensed Matter*, chapter 14, pages 319–339. Vieweg, Wiesbaden / Springer, Berlin, 1998.
- [74] J.O. Isard. *J. Non-Cryst. Sol.*, 246:16–26, 1999.
- [75] P. Heitjans and A. Schirmer. In J. Kärger, P. Heitjans, and R. Haberlandt, editors, *Diffusion in Condensed Matter*, chapter 5, pages 116–143. Vieweg, Wiesbaden / Springer, Berlin, 1998.
- [76] A. Abragam. *The Principles of Nuclear Magnetism*. Clarendon Press, Oxford, 1961.
- [77] O.L. Anderson and D.A. Stuart. *J. Am. Ceram. Soc.*, 37:573, 1954.
- [78] J.O. Isard and K.K. Mallick. *Solid State Ionics*, 21(1):7–18, 1986.
- [79] C.J. Simmons and J.H. Simmons. *J. Am. Ceram. Soc.*, 61(9-10):479–484, 1979.
- [80] M.J. Ryan and S.I. Smedley. *J. Non-Cryst. Sol.*, 65:29, 1984.
- [81] D. Ravaine and Souquet J.L. *Phys. Chem. Glasses*, 18(2):27–31, 1977.
- [82] D. Ravaine and Souquet J.L. *Phys. Chem. Glasses*, 19(5):115–120, 1978.
- [83] M. Tomozawa, J.F. Cordaro, and M. Singh. *J. Non-Cryst. Sol.*, 40:189–196, 1980.
- [84] M. Tomozawa and D.-W. Shin. *J. Non-Cryst. Sol.*, 241:140–148, 1998.
- [85] M. Tomozawa. *Solid State Ionics*, 105:249–255, 1998.
- [86] S.H. Glarum. *J. Chem. Phys.*, 33(3):639–643, 1960.
- [87] S.P. Das and S. Srivastava. *Phys. Lett. A*, 266:58–66, 2000.
- [88] Y. Haven and B. Verkerk. *Phys. Chem. Glass.*, 6(2):38, 1965.
- [89] C.T. Moynihan and A.V. Lesikar. *J. Am. Ceram. Soc.*, 64:40, 1981.
- [90] J.L. Souquet, M. Duclot, and M. Levy. *Solid State Ionics*, 105:237–242, 1998.
- [91] M.D. Ingram. *Mat. Chem. Phys.*, 23:51–61, 1989.
- [92] R. Kohlrausch. *Ann. Phys.*, 12:393, 1847.
- [93] D.C. Williams and D.C. Watts. *Trans. Faraday Soc.*, 66:80, 1970.
- [94] C.J. Montrose and T.A. Litovitz. *J. Acoust. Soc. Am.*, 47(5):1250, 1970.

- [95] C.T. Moynihan and P.K. Gupta. *J. Non-Cryst. Sol.*, 29(2):143–158, 1978.
- [96] W. Schirmacher. *Solid State Ionics*, 28:129–133, 1988.
- [97] J.R. Macdonald. *Solid State Ionics*, 133(1-2):79–97, 2000.
- [98] A. Bunde and J.W. Kantelhardt. In J. Kärger, P. Heitjans, and R. Haberlandt, editors, *Diffusion in Condensed Matter*, chapter 15, pages 340–352. Vieweg, Wiesbaden / Springer, Berlin, 1998.
- [99] P. Maass, J. Petersen, A. Bunde, W. Dieterich, and H.E. Roman. *Phys. Rev. Lett.*, 66(1):52–55, 1991.
- [100] M. Meyer, P. Maass, and A. Bunde. *Phys. Rev. Lett.*, 71(4):573–576, 1993.
- [101] B. Roling. *Solid State Ionics*, 105:185–193, 1998.
- [102] P. Pendzig, W. Dieterich, D. Knödler, A. Nitzan, and R. Olender. *Mat. Sci. Forum*, 223-224:61–70, 1996.
- [103] P. Pendzig and W. Dieterich. *Solid State Ionics*, 105:209–216, 1998.
- [104] I. Svare. *Solid State Ionics*, 125:47–53, 1999.
- [105] S.D. Baranovskii and H. Cordes. *J. Chem. Phys.*, 111(16):7546–7557, 1999.
- [106] K. Funke. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 95(9):955–964, 1991.
- [107] K. Funke, C. Cramer, B. Roling, T. Saatkamp, D. Wilmer, and M.D. Ingram. *Solid State Ionics*, 85:293–303, 1996.
- [108] K. Funke, B. Roling, and M. Lange. *Solid State Ionics*, 105:195–208, 1998.
- [109] K. Funke, C. Cramer, and B. Roling. *Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol.*, 73:244–254, 2000.
- [110] K.L. Ngai. *Comm. Sol. State Phys.*, 9(4):127–140, 1979.
- [111] K.L. Ngai. *Comm. Sol. State Phys.*, 9(5):141–155, 1980.
- [112] E.P. Wigner. *Gatlinberg Conf. in Neutron Physics*. Oak Ridge National Lab. Report No. ORNL-2309, 1959.
- [113] K.L. Ngai and O. Kanert. *Solid State Ionics*, 53-56:936–946, 1992.
- [114] A. Bunde, P. Maass, and M.D. Ingram. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 95(9):977–983, 1991.

- [115] P. Maass, A. Bunde, and M.D. Ingram. *Phys. Rev. Lett.*, 68(20):3064–3067, 1992.
- [116] A. Bunde, K. Funke, and D. Ingram. *Solid State Ionics*, 86-88:1311–1317, 1996.
- [117] R. Kirchheim. *J. Non-Cryst. Sol.*, 272:85–102, 2000.
- [118] M. Ribes, G. Taillades, and A. Pradel. *J. Non-Cryst. Sol.*, 105:159–165, 1998.
- [119] S. Sen, A.M. George, and J.F. Stebbins. *JNCS*, 197:53–64, 1996.
- [120] R. Winter and P. Heitjans. *J. Phys. Chem. B*, 105(26):6108–6115, 2001.
- [121] K. Siegmund. *Impedanzspektroskopische Untersuchungen an Petalitglas $\text{LiAlSi}_4\text{O}_{10}$* . Diplomarbeit, Universität Hannover, 1993.
- [122] W. Franke. *Kernspinrelaxationsuntersuchungen und Impedanzspektroskopie zur atomaren Bewegung von Li im $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -Glas und im $\beta\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ -Kristall*. Doktorarbeit, Universität Hannover, 1993.
- [123] P. Richet, A. Whittington, F. Holtz, H. Behrens, S. Ohlhorst, and M. Wilke. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 138:337–347, 2000.
- [124] H. Behrens, C. Romano, M. Nowak, F. Holtz, and D.B. Dingwell. *Chem. Geol.*, 128:41–63, 1996.
- [125] S.T. Ridgway and J.W. Brault. *Ann. Rev. Astron. Astrophys.*, 22:291–317, 1984.
- [126] P.F. McMillan and A.M. Hofmeister. Infrared and Raman Spectroscopy. In F.C. Hawthorne, editor, *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology*, volume 18 of *Reviews in Mineralogy*, chapter 4, pages 99–160. Mineralogical Society of America, 1988.
- [127] A.C. Withers and H. Behrens. *Phys. Chem. Mineral.*, 27(2):119–132, 1999.
- [128] H. Behrens, R. Kappes, and P. Heitjans. *J. Non-Cryst. Solids*, in press, 2002.
- [129] Y. Zhang, J. Jenkins, and Z. Xu. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61:3089–3100, 1997.
- [130] D.B. Dingwell and S.L. Webb. *Eur. J. Miner.*, 2:427–449, 1990.
- [131] H. Behrens and M. Nowak. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 126:365–376, 1997.
- [132] C.B. Schmidt, B. Harald, T. Riemer, R. Kappes, and R. Dupree. *Chem. Geol.*, 174:195–208, 2001.
- [133] H. Behrens, M.O. Schmidt, F. Holtz, and J.M. Beny. *Terra Abstracts, Abstract supplement No.1 to TERRA nova*, 8:6, 1996.

- [134] V.C. Farmer. The layer silicates. In V.C. Farmer, editor, *The Infrared Spectra of Minerals*, chapter 15, pages 331–364. Batholomew Press, Dorking, 1974.
- [135] H. Scholze. *Glastechn. Ber.*, 32:81 und 142, 1959.
- [136] D.P. Zaburin. *Phys. Chem. Glasses*, 40:182, 1999.
- [137] R.R. Ernst, G. Bodenhausen, and A. Wokaun. *Principles of Nuclear Magnetic Resonance in one and two Dimensions*. Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [138] C.P. Slichter. *Principles of Magnetic Resonance*. Springer, Berlin, Berlin 1989.
- [139] D. Michel. *Grundlagen und Methoden der kernmagnetischen Resonanz*. Akademie-Verlag, Berlin, 1981.
- [140] E. Fukushima and S.B.W. Roeder. *Experimental Pulse NMR - A Nuts and Bolts Approach*. Addison-Wesley, Massachusetts, 1981.
- [141] D. Bork. *NMR-Untersuchungen zur Ionendynamik und Struktur in nano- und polykristallinem LiNbO₃*. Doktorarbeit, Universität Hannover, 1997.
- [142] D. Freude and J. Haase. Quadrupole effects in solid state nuclear magnetic resonance. In P. Diehl, E. Flunck, H. Günther, R. Kosfeld, and J. Seelig, editors, *NMR Basic Principles and Progress*, volume 29, chapter 1, pages 1–90. Springer, New York, 1993.
- [143] L. Frydman and J.S. Harwood. *J. Am. Chem. Soc.*, 117(19):5367–5368, 1995.
- [144] A. Medek, J.S. Harwood, and L. Frydman. *J. Am. Chem. Soc.*, 117(51):12779–12787, 1995.
- [145] J.P. Amoureux. *Solid State NMR*, 2:83–85, 1993.
- [146] C. Fernandez and J.B. Amoureux. *Solid State NMR*, 5:315–321, 1995.
- [147] C. Fernandez and J.B. Amoureux. *Chem. Phys. Lett.*, 242:449–454, 1996.
- [148] D. Wolf. *Spin-Temperatur und Nuclear-Spin Relaxation in Matter: Basic Principles and Applications*. Clarendon Press, Oxford, 1979.
- [149] F. Noack. Nuclear magnetic relaxation spectroscopy. In *NMR - Basic Principles and Progress*, volume 3, pages 84–144. Springer, Berlin 1971.
- [150] G. Schatz and A. Weidinger. *Nukleare Festkörperphysik*. Teubner, Stuttgart, 3. edition, 1997.
- [151] L.I. Schiff. *Quantum mechanics*. McGraw-Hill, Auckland, 3. edition, 1968.

- [152] C.A. Sholl. *J. Phys.*, C 14:447, 1981.
- [153] W. Küchler. *Kernspinresonanz-Untersuchungen zur Diffusion von Li in der schichtstrukturierten und der kubischen Interkalationsverbindung Li_xTiS_2* . Doktorarbeit, Universität Hannover, 1992.
- [154] R. Winter. *Li^+ -Diffusion und lokaler Ordnungsgrad: NMR-Spektroskopie an nanokristallinem und amorphem Li_xTiS_2* . Doktorarbeit, Universität Hannover, 1998.
- [155] H. Meinke. *Einführung in die Elektrotechnik höherer Frequenzen*, volume 1. Springer, Berlin, 2. edition, 1965.
- [156] H. Meinke and F.W. Gundlach. *Taschenbuch der Hochfrequenztechnik*. Springer, Berlin, 1956.
- [157] E. Meyer and R. Pottel. *Physikalische Grundlagen der Hochfrequenztechnik*. Vieweg, Braunschweig, 1969.
- [158] G. Engelhardt and D. Michel. *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites*. John Wiley & Sons, Chichester, 1987.
- [159] E. Stambulchik and P.J. Turner. *ACE/gr*. Weizmann Institute of Science, Faculty of Physics. Erhältlich unter <http://plasma-gate.weizmann.ac.il/Xmgr>.
- [160] W. Franke and P. Heitjans. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 96:1674–1677, 1992.
- [161] J.R. Macdonald. *Impedance Spectroscopy*. Wiley, New York, 1987.
- [162] G. Wedler. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. VCH, Weinheim, New York, 3. edition, 1987.
- [163] E. Tobschall. *NMR-, Impedanz- und Infrarot-Spektroskopie an nanokristallinem und glasigem Lithiummetaborat LiBO_2* . Doktorarbeit, Universität Hannover, 1999.
- [164] W. Puin. *Ionendynamik in nanokristallinem CaF_2 - untersucht mit NMR- und Impedanzspektroskopie*. Doktorarbeit, Universität Hannover, 1993.
- [165] A.K. Jonscher. *Dielectric Relaxation in Solids*. Chelsea Dielectrics Press, London, 1983.
- [166] B. Roling. *J. Non-Cryst. Sol.*, 244:34–43, 1999.
- [167] C. Cramer, K. Funke, T. Saatkamp, D. Wilmer, and M.D. Ingram. *Z. Naturforschung*, 50a:613–623, 1995.
- [168] J.R. Macdonald. *J. Appl. Phys.*, 90(1):153–161, 2001.

- [169] D.L. Sidebottom. *Phys. Rev. Lett.*, 82(18):3653–3656, 1999.
- [170] K.L. Ngai and R.W. Rendell. *Phys. Rev. B*, 61(14):9393–9397, 2000.
- [171] S. Indris. *Perkolation von Grenzflächen in nanokristallinen keramischen Kompositen: Li-Ionenleitfähigkeit und ^7Li -NMR-Relaxation*. Doktorarbeit, Universität Hannover, 2001.
- [172] M.D. Lacasse. *Fudgit. A Multi-Purpose Data-Processing and Fitting Program*. McGill University, Montréal, 1993. Erhältlich unter <ftp.physics.mcgill.ca/pub/Fudgit>, Handbuch unter <http://www.bl.physik.tu-muenchen.de/rechner/gnu/fudgit/fudgit.html>.
- [173] Hewlett Packard. *The Impedance Measurement Handbook*, 1994.
- [174] Soft Imaging System GmbH. *AnalySIS*. Hammer Str. 89, 48153 Münster. info@soft-imaging.de.
- [175] T. Fritzsche. *Impedanzmessungen an Gläsern des Systems Albit-Nephelin im Glastransformationsbereich*. Doktorarbeit, Universität Göttingen, 1990.
- [176] A. Jambon. *J. Geophys. Res.*, 87(B13):10 797–10 810, 1987.
- [177] A.W. Hofmann and M. Mataritz. *J. Geophys. Res.*, 82(33):5432–5440, 1977.
- [178] G.H. Frischat. In Y. Adda, A.D. Le Claire, L.M. Slifkin, and F.H. Wöhlbier, editors, *Ionic Diffusion in Oxide Glasses*, volume 3/4 of *Diffusion and Defect Monograph Series*. Trans Tech Publications, 1975.
- [179] B.T. Poe, P.F. McMillan, Coté, D. Massiot, and J.-P. Coutures. *J. Phys. Chem.*, 96:8220–8224, 1992.
- [180] S.H. Risbud, R.J. Kirkpatrick, A.P. Tagliavere, and B. Montez. *J. Am. Ceram. Soc.*, 70(1):C10–C12, 1987.
- [181] L.B. Alemany and G.W. Kirker. *J. Am. Chem. Soc.*, 108(20):6158–6162, 1986.
- [182] E. Lippmaa, A. Samoson, and M. Mägi. *J. Am. Chem. Soc.*, 108(8):1730–1735, 1986.
- [183] F. Schulze, H. Behrens, F. Holtz, J. Roux, and W. Johannes. *Am. Mineral.*, 81(9-10):1155–1165, 1996.
- [184] R.A. Lange. The effect of H_2O , CO_2 and F on the density and viscosity of silicate melts. In M.R. Carroll and J.R. Holloway, editors, *Volatiles in Magmas*, volume 30 of *Reviews in Mineralogy*, chapter 9, pages 331–370. Mineralogical Society of America, 1994.

- [185] A. Whittington, P. Richet, and F. Holtz. *Geochim. Cosmochim Acta*, 64(21):3725–3736, 2000.
- [186] S.C. Kohn, R. Dupree, and M.E. Smith. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 58(4):1377–1380, 1994.
- [187] N. Zotov, H. Kepperl, A.C. Hannon, and A.K. Soper. *J. Non-Cryst. Sol.*, 202:153–163, 1996.
- [188] M. Helmich and F. Rauch. *Glastechn. Ber.*, 66(8):195–200, 1993.
- [189] Z. Haider and G.J. Roberts. *Glass Techn.*, 11(6):158, 1970.
- [190] Y. Zhang and H. Behrens. *Chem. Geol.*, 169:243–262, 2000.

Danksagung

Diese Arbeit entstand im Rahmen einer Kooperation der Institute für Physikalische Chemie und Elektrochemie und für Mineralogie der Universität Hannover. Die Zusammenarbeit der Angehörigen beider Institute trug entscheidend zum Gelingen der Arbeit bei. Anregungen aus beiden Gebieten verbanden sich zu interessanten Fragen und erwiesen sich als fruchtbare Grundlage wissenschaftlicher Arbeit.

Insbesondere danke ich Herrn **Prof. Dr. P. Heitjans** und Herrn **PD Dr. H. Behrens**, die diese Kooperation initiiert haben, für die Betreuung dieser Arbeit, für ihre stete Diskussionsbereitschaft und für viele Anregungen. Ohne ihre Initiative hätte diese Doktorarbeit nicht stattfinden können.

Herr **Dr. Gert Balzer** von Institut für Anorganische Chemie stand mir bei den Spin-Gitter-Relaxationsmessungen unter Protonenentkopplung zur Seite und stellte mir zur Auswertung von MAS-Spektren seinen Rechner mit dem Programm "WinNMR" zur Verfügung. Bei allen technischen Problemen bei der NMR-Spektroskopie konnte ich auf seine Unterstützung und auf Teile seines Spektrometers bauen.

Einen Großteil der strukturellen NMR-Untersuchungen konnte ich an der University of Warwick durchführen. Ich danke Herrn **Prof. Dr. R. Dupree** und allen seinen Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen für die freundliche Aufnahme an ihrem Institut und ihre Kooperationsbereitschaft, die es mir ermöglichten, bei meinem Aufenthalt in Warwick nicht nur ein Maximum an Messungen durchzuführen, sondern auch ein wenig Land und Leute kennenzulernen. Vor allem Herrn **Dr. T. Riemer** danke ich für die gute Betreuung in Warwick, die Hilfe bei der Auswertung der MQ-MAS-Spektren und viele hilfreiche Diskussionen.

Von Herrn **PD Dr. C. Rüscher** habe ich viel über Impedanzspektroskopie gelernt und Diskussionen mit ihm trugen zu meinem Verständnis der Methode bei.

Herrn **Dr. S. Indris** danke ich für die Überlassung der Ursprungsversion des Impedanzmeßprogramms.

Die Anfertigung der im Rahmen dieser Arbeit entwickelten Meßzelle und des Probenkopfes erforderte den Einsatz sämtlicher in den beiden Instituten vorhandenen Werkstätten. Ich danke den Herren **J. Schmunkamp**, **W. Ribbe** und **W. Rogge** aus der Elektronikwerkstatt und den Herren **H.D. Buchwald**, **W. Becker**, **H. Bieder**, **W. Egly** und **K. Feldmann** aus der Mechanikwerkstatt sowie Herrn **C. Düngefeld** aus der ehemaligen Glasbläse-

rei des Institutes für Physikalische Chemie ebenso wie Herrn **W. Hurkuck** und Frau **B. Aichinger** aus der Mechanikwerkstatt des Institutes für Mineralogie und dem Präparator Herrn **O. Diedrich**, die nicht nur alle Aufträge prompt erledigten, sondern auch Verbesserungsvorschläge einbrachten und mich an ihrem Fachwissen teilhaben ließen, was mir vor allem das komplexe Projekt “NMR-Hochtemperatur-Doppelresonanz-Probenkopf” sehr erleichtert hat.

Matthias Hahn danke ich für die Einführung in die Bedienung der Mikrosonde, **Roderich Röttger** und **Dr. D. Ziegenbein** unterstützten mich bei Röntgendiffraktionsmessungen, **Dr. J. Koepke** gab mir viele Tips beim Umgang mit AnalySIS.

Frau **Werner**, Frau **Eggers**, Frau **Ernsting**, Frau **Gabbey**, Frau **Hoffmann**, Frau **Gatzen** und Frau **Majoni** sowie die Herren **Fischer**, **Feldmann** und **Theil** sorgten immer für einen reibungslosen Ablauf verwaltungstechnischer Vorgänge, für Nachschub an Büromaterial und dafür, dass “der Laden lief”. Damit haben sie die wissenschaftliche Arbeit wesentlich erleichtert.

Frau **Marita Schlüter** danke ich für die reibungslose Zusammenarbeit bei meiner Tätigkeit als Betreuerin von Praktika und dafür, daß sie mich immer wieder aufrichtete, wenn ich mir die Haare raufte, weil mal wieder jemand Fehler mit acht signifikanten Stellen angegeben hatte.

Edgar Schmidtke und **Jürgen Ilse** haben mir bei manchem Problem mit Computern geholfen. Vor allem von Jürgen habe ich viel gelernt über das Betriebssystem Linux und wie man es effizient einsetzen kann.

Den aktuellen und früheren Mitarbeitern und Mitarbeiterinnen beider Institute, insbesondere **Thomas Bredow**, **Detlef Bork**, **Pierro Del Gaudio**, **Jörg Dohrmann**, **Monika Hinz**, **Bjoern Luerßen**, **Muayad Masoud**, **Jasmin Miltz**, **Melanie Sierralta**, **Astrid Tegge-Schüring**, **Esther Tobschall**, **Martin Wilkening**, **Antje Wittenberg** und **Rudolf Winter** möchte ich für viele gemeinsam verlebte Stunden mit Diskussionen über Gott, die Welt und Diffusion danken. Mit **Olaf Bode**, **Doris Telega** und **Kai Spickenbom** habe ich so manchen Tag zusammen im “Geocenter” gemessen und nebenbei einiges über Kräuter, und IR erfahren.

Frau **Elsa Schwiese**, die sich die gesamte Arbeit an einem Wochenende zu Gemüte führte, danke ich für’s Korrekturlesen.

Meinem Freund **Martin Kügler** danke ich nicht nur für die Hilfe beim Anpassen des Impedanzmeßprogramms und viele Ratschläge und Diskussionen, sondern vor allem für die emotionale Unterstützung während der letzten Jahre.

Meinen Eltern danke ich, daß sie mir das Studium ermöglicht haben und daß sie immer hinter mir standen.

Lebenslauf

Name: Verena Regina Kappes
Geburtsdatum: 02.09.1967
Geburtsort: Überlingen am Bodensee
Staatsangehörigkeit: deutsch
Familienstand: ledig

Schulbildung:

1973 bis 1974 Grundschule Meßkirch
1974 bis 1976 Eichrodt-Grundschule Lahr
1976 bis 1977 Grundschule Seelbach
1977 bis 1986 Max-Planck-Gymnasium Lahr
10.06.1986 Hochschulreife

Studium:

01.10.1986 Immatrikulation an der Technischen Universität Braunschweig
1986 bis 1988 Grundstudium Chemie
28.9.1988 Vordiplom im Fach Chemie
1988 bis 1989 Studium der Chemie in Bordeaux
im Rahmen des Programms
“Integriertes Auslandsstudium” des DAAD
1989 bis 1994 Hauptstudium der Chemie in Braunschweig
Diplomarbeit an der
Ecole Normale Supérieure de Cachan (Frankreich)
Thema: “Photochemisches Zweifarbenlochbrennen an
Porphyrin-Akzeptor-Systemen mit verschiedenen Matrizes
zum Studium möglicher Elektronentransferreaktionen”
01.11.1994 Diplom in Chemie

Berufstätigkeit:

Juni 1994 - Juli 1997 Assistentin an der Universität Zürich
seit August 1997 wissenschaftliche Mitarbeiterin an der Universität Hannover

Ich habe diese Dissertation selbstständig und unter Zuhilfenahme nur der angegebenen Hilfsmittel angefertigt.