

Natrium-23 und Lithium-7 NMR-Untersuchungen an Silicat- und Boratgläsern

F. Krämer *, W. Müller-Warmuth ** und J. Scheerer ***

Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz, und EURATOM CCR, Ispra/Italien

und H. Dutz

Jenaer Glaswerk Schott & Gen., Mainz

(Z. Naturforsch. **28a**, 1338–1350 [1973]; eingegangen am 26. April 1973)

²³Na and ⁷Li NMR Studies of Silicate and Borate Glasses

The ²³Na and the ⁷Li NMR spectra from several binary and ternary alkali silicate and alkali borate glasses have been examined as a function of composition and temperature. At temperatures well below room temperature both the magnetic dipolar interactions between various nuclei and the electric quadrupolar interactions with the surroundings remain more or less the same in all the glasses. Upon increasing the temperature the width of the central transition of the ⁷Li absorption decreases, the ²³Na dispersion changes from a quadrupolar to a more dipolar like shape, and important spin lattice relaxation is produced. Substitution of other alkali ions for lithium and sodium, respectively, affect the dynamic rather than the static behaviour of the glasses. The results are discussed with the assumption that the main contribution to the NMR signal is from nuclei belonging to alkali-rich regions which look similar in silicate and borate glasses, and for different alkali ions. The phenomena of motional narrowing, temperature dependent relaxation and drastic change of dispersion spectra are attributed to the diffusion of the alkali cations. From the relaxation data activation energies between 14 and 22 kcal/Mol have been obtained. Particular attention has been paid to the mixed alkali effect.

Magnetische Kernresonanz(NMR)methoden wurden wiederholt eingesetzt, um die statische und dynamische Struktur von Gläsern zu studieren^{1, 2}. Aus Kernresonanzuntersuchungen lassen sich insbesondere Aussagen über die Nahumgebung bestimmter Atome oder Ionen ableiten, die man auf andere Art nicht erhält. Dabei dienen die magnetischen Dipolmomente und die elektrischen Quadrupolmomente der Atomkerne als empfindliche Sonden für die magnetischen und elektrischen Felder, die durch die nächste Umgebung an den Kernorten erzeugt werden. Beispiele solcher Untersuchungen sind Arbeiten über die Borkoordination in Alkaliboratgläsern^{3, 4}, in Alkali-Borosilicatgläsern⁵ und in KF – B₂O₃-Gläsern⁶. Des weiteren wurden die Struktur von Gläsern, die Aluminium enthalten^{7, 8}, und das Bewegungsverhalten von Gläsern im Transformationsbereich⁹ studiert.

Natrium-23- und Lithium-7-Kerne eignen sich wegen ihrer relativ starken magnetischen Dipolmomente und der gleichzeitig vorhandenen elektrischen Quadrupolmomente besonders gut für kernmagnetische Untersuchungen an Gläsern. Das gilt insbesondere für Alkalisilikatgläser Me₂O – SiO₂

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. W. Müller-Warmuth, Institut für Physikalische Chemie, D-4400 Münster, Schloßplatz 4.

* jetzt Jenaer Glaswerk Schott & Gen.

und Alkaliboratgläser Me₂O-B₂O₃, die schon von jeher in der Glasstrukturforschung ein besonderes Interesse gefunden haben. Mit Hilfe einer Untersuchung der magnetischen Dipolwechselwirkungen zwischen den verschiedenen Atomkernen und der Wechselwirkungen zwischen dem Kernquadrupolmoment und den durch umgebende Ladungen erzeugten elektrischen Feldgradienten lassen sich Aussagen über die Nahumgebung der Alkalionen ableiten. Besondere Aufmerksamkeit gilt dabei der Frage, auf welche Weise die Alkalionen sich in die Silicat- oder Boratstruktur einlagern. Man erwartete Informationen über mögliche Änderungen der Struktur mit dem Alkaligehalt und über Unterschiede der Kationenanordnung in einem Silicat- und einem Boratnetzwerk. Ein weiteres Ziel der Arbeit war es, zu prüfen, inwieweit sich die NMR-Spektren ändern, wenn ein bestimmtes Alkalioxyd teilweise durch ein anderes ersetzt wird. Man weiß seit längerer Zeit, daß sich in diesem Fall verschiedene physikalische Eigenschaften der Gläser nichtlinear mit der Zusammensetzung ändern („Mischalkalieffekt“).

Aussagen über Diffusionsvorgänge, an denen die Alkalionen beteiligt sind, erhält man aus einer

** neue Adresse: Institut für Physikalische Chemie, D-4400 Münster, Schloßplatz 4.

*** jetzt PREMA, Präzisionelektronik, D-6500 Mainz 21, Lambertstraße 25.



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

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

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

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

Prüfung der Temperaturabhängigkeit der Spektren und der Kernrelaxation. Thermisch aktivierte Bewegungsprozesse ändern Form und Breite der NMR-Linien, sobald die charakteristische Reorientierungs- und Sprungfrequenz ebenso groß wird wie die Linienbreite der Resonanz des starren Glases in Frequenzeinheiten (die man bei genügend tiefen Temperaturen mißt). Wenn die Sprungfrequenz mit steigender Temperatur die Größenordnung der Larmor-Frequenz der untersuchten Kerne im Magnetfeld erreicht, wird die Kopplung zwischen Kernspinsystem und Bewegungsspektrum des Gitters maximal, und man beobachtet ein Maximum in der Relaxationsrate. Weitere Informationen über die Relaxation des Zeeman- und des dipolaren Subsystems liefern die bei starken Hochfrequenzfeldern gemessene Temperaturabhängigkeit der Dispersion.

Nach Angabe einiger experimenteller Einzelheiten im 1. Abschnitt wird unter 2. kurz auf die Linienformen eingegangen, die man in Gläsern bei Absorption und Dispersion und bei Vorliegen von dipolaren und quadrupolaren Wechselwirkungen erhält. Dabei wird vorausgesetzt, daß der Leser im großen und ganzen mit den Grundlagen der magnetischen Kernresonanz vertraut ist. In Abschnitt 3. werden die Ergebnisse der Absorptionsspektren, der Dispersionspektren und von Messungen der Relaxationszeiten zusammengestellt und interpretiert. Folgerungen in bezug auf die statische und dynamische Struktur der Gläser werden im 4. Teil der Arbeit diskutiert.

1. Experimentelle Einzelheiten

Zur Untersuchung gelangten Alkalisilicat- und Alkaliboratgläser mit einem Alkalioxydanteil zwischen 8 und 33 Mol-%, deren Zusammensetzung in Tab. 1 im einzelnen angegeben ist. In einem Einzelfall wurde ein System mit höherem Alkal Gehalt untersucht (lfd. Nr. 6), das aber kaum noch als Glas bezeichnet werden kann. Bei einer Reihe von Studien wurden Natrium- und Lithiumoxyd teilweise gegeneinander ausgetauscht, oder auch zum Teil durch ein noch anderes Alkalioxyd ersetzt.

Alle Messungen wurden mittels zweier Eigenbau-Breitbandspektrometer bei 10,2 bzw. 9,9 MHz durchgeführt. Das eine (volltransistorisierte) Spektrometer arbeitet mit einer Brückenanordnung, die Absorptions- und Dispersionsmessungen gestattet, und bei der sich die Hochfrequenzfeldstärke H_1 am Probenort in sehr weiten Grenzen variieren läßt. Der Hochfrequenzteil des zweiten Spektrometers bestand

aus einem pulsabaren Q-Meter, das im Normalbetrieb konventionell als Spindetektor arbeitet, aber zur Resonanzsättigung periodisch so geschaltet werden kann, daß starke Hochfrequenzströme durch die Nachweisspule fließen. Auf diese Art wurde durch Anwendung geeigneter Programmierimpulse das Anwachsen der Kernmagnetisierung (Messung der

Tab. 1. Zusammensetzung der untersuchten Gläser.

Lfd. Nr.	Zusammensetzung in Mol-%		
1	33	Na ₂ O	— 67 SiO ₂
2	33	Na ₂ O	— 67 B ₂ O ₃
3	16,5	Na ₂ O	— 83,5 SiO ₂
4	8,25	Na ₂ O	— 91,75 SiO ₂
5	8,25	Na ₂ O	— 91,75 B ₂ O ₃
6	70	Li ₂ O	— 30 B ₂ O ₃
7	33	Li ₂ O	— 67 SiO ₂
8	33	Li ₂ O	— 67 B ₂ O ₃
9	30	Li ₂ O	— 70 B ₂ O ₃
9 a	30	Li ₂ O	— 70 B ₂ O ₃ , kristallin
10	22	K ₂ O	— 78 B ₂ O ₃
11	32,8	Na ₂ O	— 0,5 Li ₂ O — 66,7 SiO ₂
12	32,7	Na ₂ O	— 1 Li ₂ O — 66,3 SiO ₂
13	32	Na ₂ O	— 4 Li ₂ O — 64 SiO ₂
14	30	Na ₂ O	— 8 Li ₂ O — 62 SiO ₂
15	23	Na ₂ O	— 10 Li ₂ O — 67 B ₂ O ₃
16	16,5	Na ₂ O	— 16,5 Li ₂ O — 67 SiO ₂
17	16,5	Na ₂ O	— 16,5 Li ₂ O — 67 B ₂ O ₃
18	8	Na ₂ O	— 25 Li ₂ O — 67 B ₂ O ₃
19	16,5	Li ₂ O	— 16,5 Cs ₂ O — 67 SiO ₂
20	16,5	Li ₂ O	— 16,5 Cs ₂ O — 67 B ₂ O ₃
21	16,5	Li ₂ O	— 16,5 K ₂ O — 67 SiO ₂

Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1) nach vollständiger Sättigung beobachtet. Der Meßvorgang — sowohl die Aufnahme der „Breitlinienspektren“ als auch das zeitliche Anwachsen von Magnetisierungen — ließ sich beliebig oft wiederholen und mit Hilfe eines kommerziellen Mittelwertbildners (Computer of Averaging Transients, CAT) speichern und auswerten. Es sind so Langzeitmessungen möglich, bei denen die Empfindlichkeitssteigerung etwa der Wurzel aus der Zahl der einzelnen Meßvorgänge proportional ist.

Die Probenköpfe sind so konstruiert, daß die Proben temperatur stufenlos zwischen -100°C und $+700^\circ\text{C}$ bei einer Konstanz von besser als 1°C verändert werden kann. Zur Messung und proportionalen Regelung der Temperatur dient ein Platinfühler als Zweig einer Gleichspannungs-Widerstandsmeßbrücke, wobei das Brückengleichgewicht Regelströme zur Erwärmung einer Heizwicklung bzw. zur Verdampfung von flüssigem Stickstoff erzeugt.

2. Kernresonanz-Linienformen in Gläsern

2.1. Quadrupoleffekte

^{27}Li und ^{23}Na besitzen einen Kernspin $I = 3/2$ und damit ein elektrisches Quadrupolmoment. Das Aussehen der Spektren und die Breite der Linien wird dadurch ähnlich wie in Kristallen wesentlich durch die Kernquadrupolwechselwirkungen bestimmt. In einem Glas ist die Orientierung der Hauptachsen des elektrischen Feldgradiententensors bezüglich des äußeren Magnetfeldes statistisch. Die beobachtbare Kurvenform entspricht daher den „Pulverspektren“ von Kristallen, wobei vielfach noch eine gewisse Verschmierung der Feldgradientenwerte an den einzelnen Kernorten hinzukommt.

Unter der vereinfachenden Voraussetzung axial-symmetrischer elektrischer Feldgradienten liefert eine Störungsrechnung in erster Ordnung für halbzahlige Spins eine unverschobene Zentralresonanzlinie und symmetrisch dazu $2I-1$ Satellitenlinien. Der Abstand zwischen den ersten beiden Satelliten beträgt¹⁰

$$B_1 = 3 K_Q / (2I(2I-1)). \quad (1)$$

K_Q ist die Kernquadrupolkopplungskonstante, die dem Produkt von q , der Komponente des Feldgradiententensors im Hauptachsensystem mit dem größten Wert, und Q der entsprechenden Komponente des Quadrupolmomententensors („Kernquadrupolmoment“) proportional ist. Eine Verschmierung der Feldgradientenwerte verbreitert die Satelliten (nicht aber die Zentrallinie) und führt häufig zu deren Unbeobachtbarkeit.

In zweiter Ordnung verbreitert sich die Zentrallinie zu einer unsymmetrischen, in der Mitte eingesattelten Absorptionskurve mit zwei Maxima, deren Abstand

$$B_2 = \frac{25}{9} \frac{I(I+1) - 3/4}{16 \nu_0} \left[\frac{3 K_Q}{2I(2I-1)} \right]^2 \quad (2)$$

beträgt, ν_0 ist die Larmor-Frequenz. Charakteristische Spektren zweiter Ordnung wurden in Gläsern bei Bor in Dreierkoordination beobachtet⁶, während in anderen Fällen infolge der statistischen Verteilung der Feldgradienten durch Verschmierung der Maxima asymmetrische Linien mit einem Maximum resultieren⁷.

2.2. Dipolare Linienverbreiterungen

Die für die dipolaren Verbreiterungen der NMR-Linien verantwortlichen lokalen Magnetfelder an den

Kernorten setzen sich fast ausschließlich aus Beiträgen zusammen, welche durch benachbarte Kerndipolmomente gleicher oder verschiedener Art erzeugt werden. Die durch magnetische Wechselwirkungen zwischen gleichen (I) und verschiedenen (S) Kernen bedingte mittlere quadratische Linienbreite, das „zweite Moment“ der Resonanzkerne i, die im Mittel alle die gleiche Umgebung sehen, beträgt¹¹

$$\overline{(\Delta\nu)^2_D} = \overline{(\Delta\nu_{II})^2} + \overline{(\Delta\nu_{IS})^2} \quad (3)$$

mit

$$\overline{(\Delta\nu_{II})^2} = \frac{3}{5} I(I+1) \gamma_I^4 \hbar^2 \sum_j r_{ij}^{-6} \quad (4)$$

und

$$\overline{(\Delta\nu_{IS})^2} = \frac{4}{15} S(S+1) \gamma_I^2 \gamma_S^2 \hbar^2 \sum_k r_{ik}^{-6}. \quad (5)$$

r_{ij} und r_{ik} sind die Abstände von den Untersuchungskernen zu den benachbarten Kernen der gleichen Art j (gyromagnetisches Verhältnis γ_I) bzw. zum k -ten Kern anderer Art (γ_S). In den Gln. (4) und (5) ist wiederum vorausgesetzt, daß im Glas die Orientierung aller Kernverbindungsvektoren bezüglich des Magnetfeldes statistisch verteilt ist. Bei einer Gaußschen Kurvenform gilt der Zusammenhang

$$\sqrt{\overline{(\Delta\nu)^2_D}} = \delta\nu = (\Delta\nu / \sqrt{2 \ln 2}), \quad (6)$$

wenn $\Delta\nu$ die Halbwertsbreite (halbe Breite in halber Höhe) und $\delta\nu$ den halben Frequenzabstand zwischen den Extremwerten der Ableitung bedeuten. Änderungen der Kurvenform beim Auftreten von Bewegungsausmittelung der lokalen Dipolfelder sind in der Literatur für bestimmte Voraussetzungen behandelt worden¹².

2.3. Linienformen bei Anwendung starker Hochfrequenzfelder

Wenn die Kernresonanzlinien breit und die Spin-Gitterrelaxationszeiten lang sind, erwartet man durch Anwendung starker Hochfrequenzfelder H_1 und Messung der mit diesen in Phase befindlichen Signalkomponenten („Dispersion“) bessere Empfindlichkeit. Diese Möglichkeit wurde im Zusammenhang mit der Natrium-23-Resonanz an Gläsern eingehend studiert. Dabei ist von der Annahme ausgegangen worden, daß die gemessene Kurvenform $G(\omega)$ durch die Faltung

$$G(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} g_Q(\omega - \Omega) \cdot g_D(\omega) d\Omega \quad (7)$$

bestimmt ist, wobei $g_Q(\omega)$ die Form der quadrupolverbreiterten Absorption und $g_D(\omega)$ die dipolare Linienformfunktion der Dispersion bei starkem H_1 bedeuten. Solange die durch lokale Magnetfelder erzeugte Dipolverbreiterung wesentlich kleiner ist als die Quadrupolverbreiterung, sollte man – unabhängig von der speziellen Funktion $g_D(\omega)$ – für $G(\omega)$ die wahre Form der Absorptionslinie $g_Q(\omega)$ erhalten, und zwar unter Ausnutzung etwaiger Vorteile der Dispersionsmethode. Andererseits weiß man aber, daß $g_D(\omega)$ bei starkem H_1 und bei großen T_{1Z}/T_{1D} -Verhältnissen (T_{1Z} und T_{1D} Spin-Gitter-Relaxationszeiten des Zeeman- bzw. des dipolaren Subsystems) außerordentlich breit werden kann¹³. Weitere Informationen über T_{1D} und den Einfluß von Bewegungsprozessen auf die Relaxation findet man in Ref.¹⁴.

Die spezielle Form von $g_D(\omega)$ folgt aus dem bekannten Konzept von Redfield¹⁵, daß im Falle eines

starken Hochfrequenzfeldes $H_1^2 \gg 1/\gamma^2 T_1 T_2$ eine „effektive Spintemperatur“ im rotierenden Koordinatensystem existiert, die im Gleichgewichtszustand neben der Gittertemperatur von der Spin-Gitter-Wechselwirkung, von der Resonanzfeldstärke H_0 , von der Resonanzabweichung $\Delta = H - H_0$, von H_1 und vom lokalen Dipolfeld H_L abhängt. Für H_L gilt eine ähnliche Abhängigkeit wie für das zweite Moment, Gl. (3) bis Gl. (5), siehe¹⁶.

Bei den vorliegenden Experimenten wurde ein ähnliches wie das von Solomon und Ezratty¹⁷ eingeführte Verfahren der adiabatischen schnellen Magnetfeldmodulation verwendet, bei dem man alle Vorteile der phasenempfindlichen Gleichtwicklung ausnutzen kann. Wenn man diese Methode auf beliebige Modulationsfeldstärken verallgemeinert, erhält man unter Berücksichtigung der in den Ref.^{15–17} entwickelten Konzepte

$$g_D(\Delta) = \frac{M_0 H_1 \Delta \sqrt{\Delta^2 + H_1^2 + H_L^2}}{\Delta^2 + (T_{1Z}/T_{1x}) H_1^2 + (T_{1Z}/T_{1D}) H_L^2} \cdot \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \frac{\sin x \, dx}{V(\Delta + H_m \sin x)^2 + H_1^2 + H_L^2}. \quad (8)$$

In Gl. (8) bedeuten M_0 die Gleichgewichtskernmagnetisierung und T_{1x} die Relaxationszeit der Zeeman-Energie im H_1 -Feld im rotierenden Koordinatensystem. Es handelt sich in Gl. (8) um das Kernresonanzsignal bei der Modulationsfrequenz und in Phase mit dem Hochfrequenzfeld. Im übrigen gelten die gleichen Voraussetzungen wie für Gl. (3) von Ref.¹⁷, die man übrigens auch aus Gl. (8) für den Grenzfall $H_m^2 \ll H_L^2 + H_1^2 + \Delta^2$ erhält. Abbildung 1 zeigt Beispiele von theoretischen Kurvenformen, die mit Hilfe eines Elektronenrechners aus Gl. (8) ermit-

telt wurden. Die (dipolaren) Spektren verlieren mit wachsendem $V T_{1Z}/T_{1D} H_L$ beträchtlich an Intensität und werden unter Umständen sehr breit. Auffälligster Unterschied gegenüber der Dispersionsmethode bei schwachem H_1 ist der starke Einfluß von T_{1Z}/T_{1D} auf Liniendicke und Empfindlichkeit. Dieses Verhältnis kann bei langen Korrelationszeiten mehrere Größenordnungen betragen¹⁴. Der Abstand der Extrema dieser Kurven liefert bei nicht zu großen H_m Informationen über $H_L \sqrt[4]{T_{1Z}/T_{1D}}$.

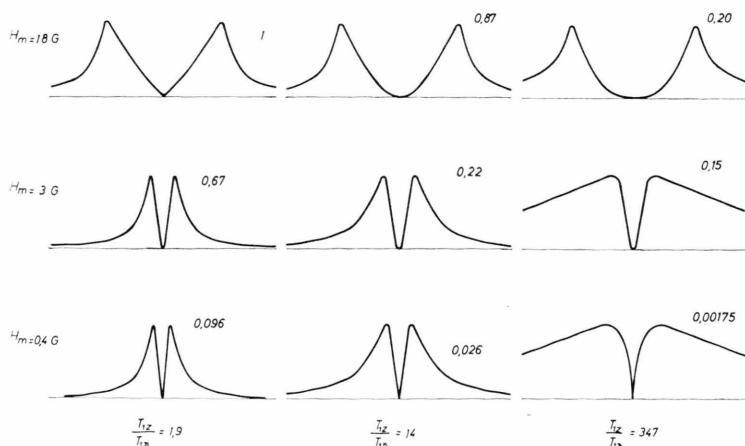


Abb. 1. Theoretische Kurvenformen $g_D(\Delta)$ nach Gl. (8) für $H_L=1$ G, $H_1=0,3$ G sowie je drei verschiedene Werte für H_m und T_{1Z}/T_{1D} . Die rechts neben den Spektren angegebenen Faktoren kennzeichnen die Intensitätsverminderung (der normiert gezeichneten Kurven) gegenüber dem intensitätsstärksten Spektrum oben links.

3. Experimentelle Ergebnisse und deren Interpretation

3.1. Kernresonanz-Absorptionsspektren von Natrium-23

Messungen im Zusammensetzungsbereich 8–33 Mol-% Na₂O (vgl. Tab. 1) erbrachten so gut wie keine Abhängigkeit der Spektren von der Temperatur und der Glaszusammensetzung. Einige Beispiele der aufgenommenen Resonanzkurven zeigt Abbildung 2. Die Linien sind sehr breit, unsymmetrisch und besitzen keine Struktur. Die Halbwertsbreite

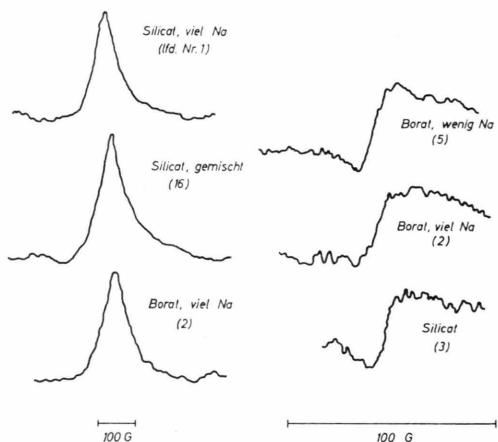


Abb. 2. Beispiele von Natrium-23 NMR-Spektren der in Tab. 1 aufgeführten Gläser; links integrierte, rechts Ableitungskurven.

(halbe Breite in halber Höhe) von (42 ± 8) Gauß übertrifft den halben Abstand der Extremwerte der Ableitungskurven von $(8 \pm 1,5)$ G um ein Vielfaches. Die Kurvenform lässt sich am besten durch zwei Exponentialfunktionen darstellen.

Die Spektren besitzen große Ähnlichkeit mit der Aluminium-27-Resonanz in Gläsern⁷ und zeigen dieselbe unsymmetrische Verbreiterung zu höheren

Feldstärken hin. Sie werden als Zentrallinie der durch Quadrupolwechselwirkungen zweiter Ordnung verbreiterten Resonanz interpretiert. Das Fehlen einer Struktur weist darauf hin, daß im Glas keine einheitliche Einbauart der Natriumionen vorliegt. Vielmehr besteht eine gewisse statistische Verteilung von elektrischen Feldgradienten an den einzelnen Natriumkernorten. Dadurch ist die resultierende Kurve eine Überlagerung sehr vieler Resonanzen mit verschieden starker Aufspaltung zweiter Ordnung, die nicht mehr scharf, sondern strukturlos ist. Ähnlich geformte Kurven findet man bei einer statistischen Fehlstellenverteilung im kubischen Kristall mit hoher Fehlstellenkonzentration¹⁰. Ebenfalls ähnliche Kurven erhält man, wenn man bei einer numerischen Berechnung von einer Gaußverteilung des elektrischen Feldgradienten q um einen Mittelwert \bar{q} mit einer gewissen Breite B ausgeht für den Fall $B h/e^2 \bar{q} Q > 0,1$. Mit beiden Modellen läßt sich auch die beobachtete Verschiebung des Nulldurchgangs der Ableitungskurve um (4 ± 1) G gegenüber kristallinem NaBr als Standard zu höheren Feldstärken hin erklären.

Aus der Breite der beobachteten NMR-Kurven kann man die mittlere Kernquadrupolkopplungskonstante \bar{K}_Q abschätzen, Tabelle 2. Wegen der fehlenden Struktur wurde dazu die vorher erwähnte Kurvenberechnung bei Vorliegen einer breiten Gaußverteilung der Feldgradienten um einen Mittelwert \bar{q} herangezogen. Wenn man stattdessen einfach die (volle) Linienbreite in halber Höhe gleich B_2 in Gl. (2) setzt, erhält man einen etwa 10% höheren Wert für \bar{K}_Q . Zum Vergleich wurden auf die gleiche Weise die K_Q -Daten für Alkali-Alumosilikatgläser und binäre Silicatgläser mit Aluminium ermittelt und in Tab. 2 angegeben. Weiter enthält Tab. 2 einen K_Q -Wert für Li⁺ in Silicat- und Boratgläsern (siehe nächster Abschnitt) und einen für Bor in Dreierkoordination aus der Literatur. Die letz-

Tab. 2. Aus Kernresonanzuntersuchungen abgeleitete Daten für \bar{K}_Q und \bar{q} .

Gläser	Kern	\bar{K}_Q in MHz	Q in 10^{-24} cm^2	$1 + \gamma_\infty$	\bar{q} in 10^{24} cm^{-3}	Referenz
Lfd. Nr. 1–5 und 11–18	²³ Na	2,5	0,1	5,3	0,14	diese Arbeit
Lfd. Nr. 7 und 8	⁷ Li	0,144	0,042	0,74	0,13	diese Arbeit
Al ₂ O ₃ –SiO ₂ -Gläser	²⁷ Al	4,6	0,149	3,6	0,25	7
K ₂ O–Al ₂ O ₃ –SiO ₂ -Gläser	²⁷ Al	2,8	0,149	3,6	0,15	7
alle B ₂ O ₃ -Gläser mit KZ(B) = 3	¹¹ B	2,7	0,036	0,85	2,5	1, 4–6

genannte Zahl wurde allerdings aus strukturierten Quadrupolaufspaltungen abgeleitet, was darauf hinweist, daß alle Borionen im Gegensatz zu den Alkali- und Aluminiumionen äquivalente Plätze mit gleicher Nahumgebung besetzen.

Für die Glasnahstruktur und die Symmetrie der Umgebung bestimmter Ionen ist nicht K_Q , sondern q charakteristisch (vgl. Abschnitt 2.1). Unter Berücksichtigung des „Sternheimer-Antiabschirmfaktors“¹⁰ γ_∞ gilt die Beziehung

$$K_Q = e^2 q Q (1 + \gamma_\infty) / h. \quad (9)$$

Literaturwerte für Q und γ_∞ ¹⁰ sowie die aus K_Q nach Gl. (9) berechneten maximalen Komponenten des elektrischen Feldgradiententensors, \bar{q} , sind in Tab. 2 für die verschiedenen Gläser zusammengestellt.

3.2. Absorptionsspektren von Lithium-7

Im Gegensatz zu den NMR-Linien von Natrium-23 wurden in Lithiumsilicat- und -boratgläsern im wesentlichen nur die durch Quadrupolwechselwirkungen 2. Ordnung kaum beeinflußten Zentralübergänge beobachtet, Abbildung 3. Die Satelliten sind über einen relativ weiten Bereich verschmiert und können nur bei tiefen Temperaturen andeutungsweise erkannt werden (Abbildung 4). Aus der Analyse der Kurven und aus parallel durchgeföhrten Impulsuntersuchungen mit Hilfe des „Quadrupolechos“¹⁸ läßt sich auf eine Verteilung von etwa $\pm 30\%$ um

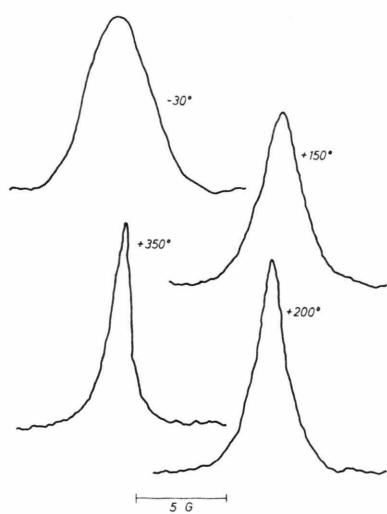


Abb. 3. Lithium-7 NMR-Spektrum (nur Zentrale Linie) von Glas Nr. 8 bei verschiedener Temperatur.

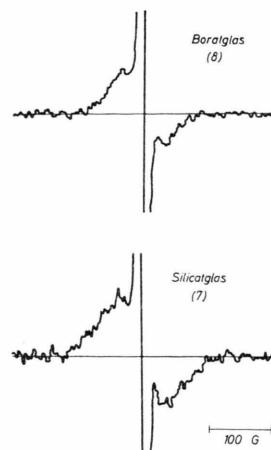


Abb. 4. Beobachtung der Satelliten der Lithium-7-Resonanz bei -50°C .

den Mittelwert der Kernquadrupolkopplungskonstanten schließen.

Ähnlich wie die Na^+ -Ionen besitzen demnach nicht alle Lithiumionen in Gläsern die gleiche Nahumgebung. Die durch benachbarte elektrische Ladungen erzeugten Feldgradienten müssen wieder durch eine Verteilung um einen Mittelwert beschrieben werden. Der Mittelwert läßt sich aus Abb. 4 mittels Gl. (1) abschätzen, Tabelle 2. Er führt im Rahmen der Meßgenauigkeit und unter Berücksichtigung aller Fragwürdigkeit der Abschätzungen für \bar{q} zum gleichen Ergebnis wie bei Natrium. Das weist auf eine ähnliche Einbauart der Alkalionen in die Gläser hin. Wenn man ein Alkali teilweise durch ein anderes ersetzt (vgl. die „gemischten Gläser“ in Tab. 1), ändert sich \bar{q} nicht. Die Verschiedenheit der für Lithium und Natrium beobachteten Spektren bezüglich der Quadrupolwechselwirkungen erklärt sich bei gleichem q durch die für die Glasstruktur nicht interessierenden Unterschiede in Q und γ_∞ .

Nur bei tiefen Temperaturen sind die Kernresonanzlinien temperaturunabhängig und besitzen Gauß-Form. Die Breite der Kurven ist in Silicat- und Boratgläsern praktisch gleich (lfd. Nr. 7 und 8 in Tab. 1) und nimmt mit geringerer Lithiumkonzentration leicht ab (lfd. Nr. 16 – 20). Sie ist bei der angewandten Frequenz praktisch allein durch Dipol-Dipolwechselwirkungen – vor allem der Lithiumkerne untereinander – bestimmt (vgl. 2.2). In den Gläsern 7 und 8 beträgt das zweite Moment $(\Delta v)_D^2 = 8 \text{ kHz}^2$.

Mit wachsender Temperatur verengen sich die Lithium-7-NMR-Linien, und die Kurvenform geht

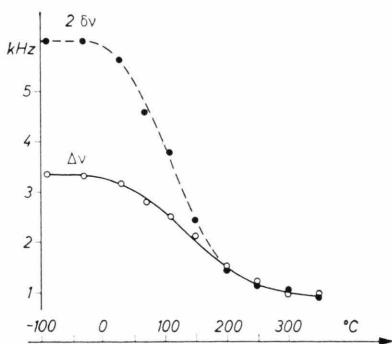


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit von ${}^7\text{Li}$ -Halbwertsbreite und Abstand zwischen den Ableitungsextrema für Glas Nr. 8.

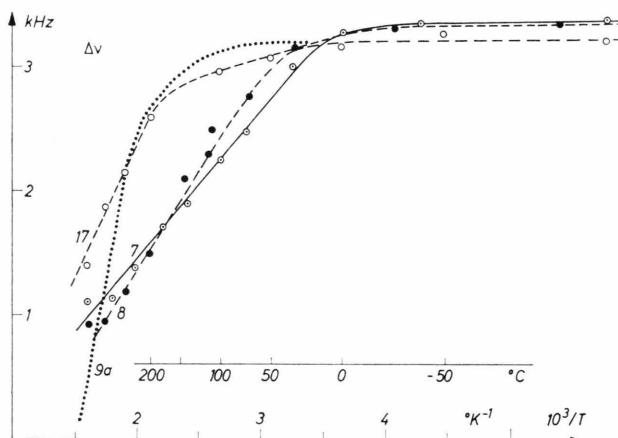


Abb. 6. Halbwertsbreite der Gläser Nr. 7, 8 und 17 sowie des kristallisierten Systems 9 a als Funktion der reziproken Temperatur (Celsiusskala zum Vergleich).

in einen mehr Lorentz-artigen Typ über. Man erkennt das aus dem Vergleich der Temperaturabhängigkeit von Halbwertsbreite $\Delta\nu$ und Frequenzabstand 2δ der Extremwerte der Ableitungsresonanzkurve, Abbildung 5. Ursache für die Linienverengung mit steigender Temperatur und auch für das „Verschwinden“ der Satelliten sind Diffusionsprozesse der Lithiumionen, deren Bewegungsspektrum Frequenzen enthält, die höher als die Linienbreite von etwa 3 kHz sind. Darauf wird noch einzugehen sein. Abbildung 6 zeigt, daß der Verlauf der Temperaturabhängigkeit im einzelnen von der Glaszusammensetzung abhängt.

3.3. Dispersionsspektren von Natrium-23

Anders als bei den Absorptionsspektren führt die in Abschn. 2.3. diskutierte Untersuchungsmethode zu Kurvenformen und Linienintensitäten, die stark

von der Glaszusammensetzung und von der Temperatur abhängen. Abbildung 7 zeigt das Ergebnis für Alkalisilikatgläser mit mehr oder weniger konstantem Natriumgehalt bei Zugabe von 0 bis 4 Mol-% Li_2O . Bei der lithiumfreien Probe Nr. 1 herrscht eine M-förmige Kurvenform nach Art der Abb. 1 vor. Die „dipolare Breite“ ist in diesem Fall etwa gleich groß wie die Quadrupolaufspaltung. Mit wachsendem Li_2O -Gehalt verschwindet die Einsattelung in der Kurvenmitte und die Signalintensität steigt. Bei

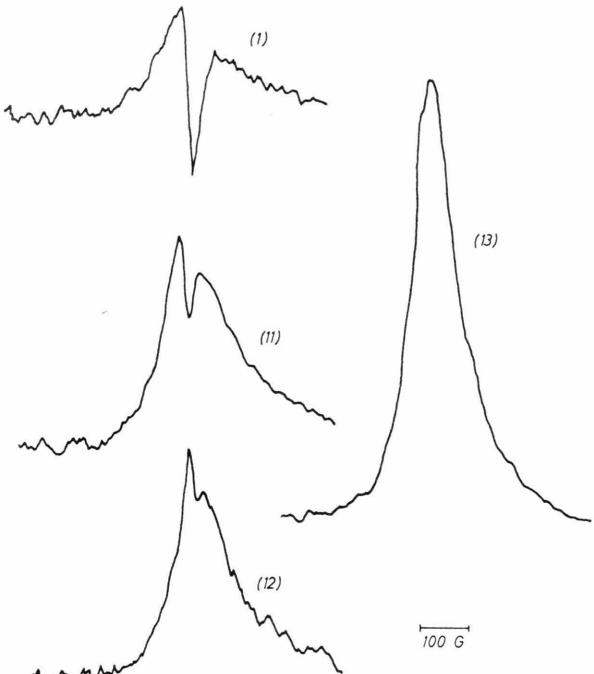


Abb. 7. ${}^{23}\text{Na}$ -Dispersionskurven bei starkem H_1 und Zimmertemperatur für die Zusammensetzungsreihe 1–11–12–13 (Natriumsilikatgläser mit steigendem Li_2O -Gehalt).

Lithiumoxydanteilen von 4 und mehr Molprozent beobachtet man die nach Gl. (7) vorhergesagte gleiche Linienform wie bei der Absorption.

Ebenso starke Veränderungen der Spektren treten bei Temperaturvariation über einen bestimmten Bereich auf, Abb. 8 und 9. Nur bei tiefer Temperatur findet man ähnlich wie bei Glas Nr. 13 von Abb. 7 die Form der durch Quadrupolwechselwirkungen bestimmten Absorptionsspektren. Dabei liegt in Übereinstimmung mit Abb. 7 in binären Gläsern der Temperaturbereich mit „quadrupolaren Spektren“ tiefer (Abb. 9) als in gemischten Alkalisilikatgläsern (Abbildung 8). Mit steigender Temperatur verbreitert sich, da die Quadrupolaufspal-

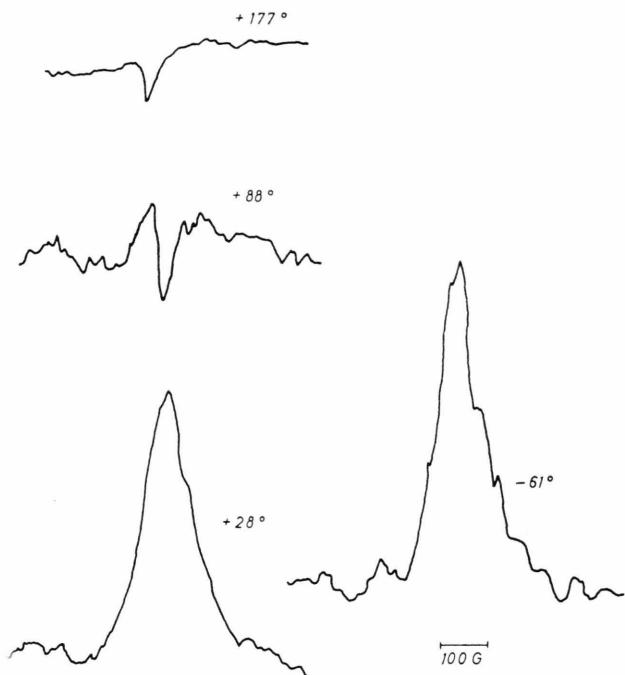


Abb. 8. ^{23}Na -Dispersionskurven bei starkem H_1 für Glas Nr. 14 bei verschiedener Temperatur.

tung nicht von Temperatur und Zusammensetzung abhängt, der dipolare Linienanteil g_D kräftig, so daß schließlich nur noch „dipolare Spektren“ nach Art der Abb. 1 beobachtet werden.

Zur Interpretation der Dispersionsspektren wurde das Bild der Resonanz, $G(\omega)$, numerisch mit Hilfe der Faltung (7) bestimmt. Dabei wurden für g_Q die Form der gemessenen Absorption (Abb. 2) und für g_D die berechnete dipolare Formfunktion der Dispersion (Abb. 1) eingesetzt und über die übrigen Parameter frei verfügt. Auf diese Weise lassen sich die experimentellen Kurven im Prinzip erklären und die Größenordnungen von H_L bzw. T_{1Z}/T_{1D} abschätzen, wenn einer dieser Parameter bekannt ist. Abweichungen der berechneten Kurven von den experimentellen treten für große Δ -Werte auf, bei denen offensichtlich die Gültigkeitsgrenzen der Theorie überschritten sind. In diesen Bereichen fallen die experimentellen Kurven weniger steil gegen Null ab als die theoretischen. Wenn man in Analogie zu 3.2. von einem lokalen Magnetfeld von $H_L = 1 \text{ G}$ ausgeht, liefert die Abschätzung von T_{1Z}/T_{1D} für Glas Nr. 1 in Abb. 7 einen Wert von $6 \cdot 10^5$, für Glas Nr. 14 bei hohen Temperaturen (Abb. 8) sogar über 10^6 . Bei tiefen Temperaturen liegt T_{1Z}/T_{1D} zwischen 1 und 10. Die Bedeutung dieser Ergebnisse soll im Zusammenhang mit den in den Gläsern auftretenden Bewegungsprozessen in Abschn. 4.2. diskutiert werden.

3.4. Spin-Gitter-Relaxation von Lithium-7¹⁹

Einige Ergebnisse von Messungen der Relaxationsraten $1/T_{1Z}$ in Abhängigkeit von der Temperatur sind in den Abb. 10 für Silicatgläser und in Abb. 11 für Boratgläser zusammengestellt worden. Bei tiefer Temperatur sind die Relaxationsraten aller Gläser konstant und vorwiegend durch Wechselwirkung der Lithiumkerne mit paramagnetischen Verunreinigungen sowie möglicherweise zusätzlich durch „quantenmechanische Bewegungsprozesse“ bestimmt, wie sie in organischen Gläsern beobachtet wurden²⁰. Mit steigender Temperatur setzt ein starker Anstieg von $1/T_{1Z}$ ein, der bei den einzelnen Gläsern bei verschiedenen Temperaturwerten beginnt. In einigen Boratgläsern treten zusätzlich scharfe Relaxationsspitzen auf.

Ähnliche scharfe Zusatzmaxima der Relaxation wurden in allen gemischten Alkaliboratgläsern und auch in teilweise entglasten Systemen beobachtet, lfd. Nr. 6 und 9 a in Abb. 12. Bei 9 a handelt es sich

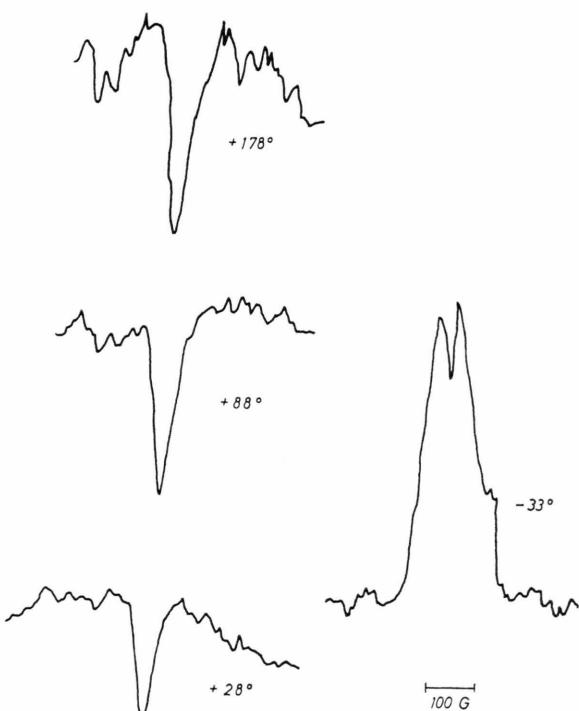


Abb. 9 wie Abb. 8, aber für das binäre Glas Nr. 1.

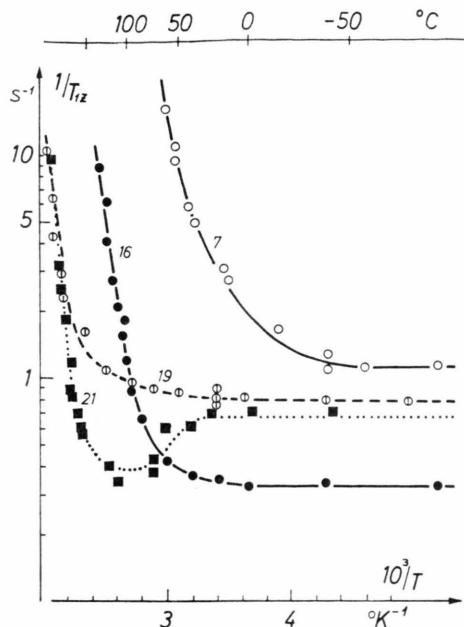


Abb. 10. (Zeeman-) Spin-Gitter-Relaxationsraten eines binären (Nr. 7) und von drei ternären (16, 19, 21) Alkalisilikatgläsern als Funktion der reziproken Temperatur.

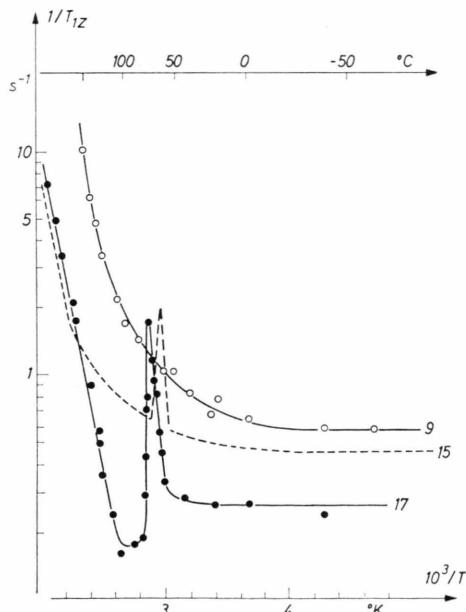


Abb. 11. (Zeeman-) Spin-Gitter-Relaxationsraten eines binären Lithiumboratglases (Nr. 9) und von zwei ternären Gläsern. Die Meßpunkte von Glas Nr. 15 wurden der Übersichtlichkeit der Abbildung wegen weggelassen.

um die durch entsprechende thermische Behandlung erzeugte Kristallphase von Glas 9. Wesentliche Unterschiede zwischen 9 (bzw. dem gleichartigen

Glas 8) und 9 a wurden bereits in der Temperaturabhängigkeit der Halbwertsbreite gefunden (Abbildung 6). Das Relaxationsverhalten von Bor-11 in Abb. 12 zeigt schließlich, daß für die Spin-Gitter-Relaxation von Bor offensichtlich der gleiche Mechanismus verantwortlich ist wie für Lithium. In allen Fällen steigen die Relaxationsraten bereits bei Temperaturen an, die weit unterhalb der Transformationstemperatur der Gläser (390° bis 500°C) liegen.

Die bei kleinen $10^3/T$ -Werten ansteigende Relaxationsrate kann als „Tieftemperaturast“ einer in der

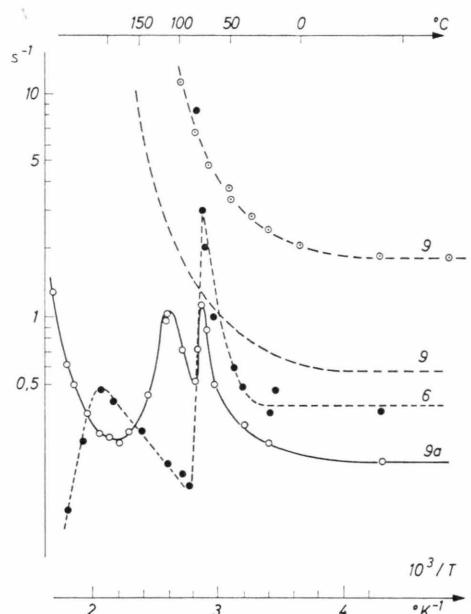


Abb. 12. Spin-Gitter-Relaxationsraten von ${}^7\text{Li}$ und ${}^{11}\text{B}$ in Glas Nr. 9 sowie von ${}^7\text{Li}$ in den kristallinen oder teilkristallinen Systemen 9 a und 6.

$\lg(1/T_1) \cdot 10^3/T$ -Darstellung symmetrischen Kurve mit Maximum verstanden werden, wie man sie für Relaxation durch thermisch aktivierte Bewegungsprozesse kennt. Wenn die wechselwirkenden Kernspins an einem solchen statistischen Bewegungsvorgang teilhaben, schwanken die magnetischen Dipolwechselwirkungen bzw. die elektrischen Quadrupolwechselwirkungen unregelmäßig mit der Zeit, wodurch die Spins an das Gitter gekoppelt sind. Der Energieaustausch und damit die Relaxationsrate ist am größten, wenn die charakteristische Korrelationsfrequenz der Bewegung, $1/\tau_c$ die gleiche Größenordnung wie die Larmor-Frequenz ω_0 der Lithiumkerne im Magnetfeld besitzt. Da das Maximum selbst bei den vorliegenden Experimenten noch nicht zugäng-

lich war, gilt für den Temperaturbereich der Messungen von Abb. 10 bis 12 $1/\tau_c < \omega_0 = 6,2 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$.

Qualitativ folgte das Auftreten von Bewegungen, welche die Dipol-Dipolwechselwirkungen der Lithiumkerne untereinander modulieren, bereits aus den Abb. 5 und 6. Bei einer Temperatur, bei der $1/\tau_c$ größer als die bei tiefen Temperaturen beobachtete (starre) Linienbreite ist, verengen sich die NMR-Linien beträchtlich. Daraus läßt sich ebenfalls die Größenordnung der Korrelationsfrequenzen abschätzen. Wenn man beides berücksichtigt, gilt für den Temperaturbereich zwischen etwa 60 und 230°C , $10^{-8} \text{ s} < \tau_c < 5 \cdot 10^{-5} \text{ s}$. Bewegungsmechanismus ist die Kationendiffusion durch das Glas, an der die Lithiumkerne beteiligt sind. Die an anderer Stelle⁹ diskutierten Vorgänge im Transformationsbereich spielen in dem hier untersuchten Temperaturgebiet noch keine Rolle.

Man hat wiederholt versucht, aus der Abhängigkeit der Linienbreitenänderung mit der Temperatur Aussagen über die Aktivierungsenergie des verantwortlichen Prozesses abzuleiten. Da sich jedoch gleichzeitig mit der Temperatur auch die Kurvenform ändert (vgl. 3.2.), gelangt man auf diese Weise unter Umständen zu völlig falschen Ergebnissen. Dagegen kann man unter bestimmten Voraussetzungen, wie kürzlich von Andrew und Lipofsky gezeigt wurde, die Aktivierungsenergie aus der Abnahme des zweiten Moments mit der Temperatur erhalten, wenn man das Spektrum wegen der Undefiniertheit bei großen Δ -Werten nur bis zu einem bestimmten Frequenzabstand von der Resonanzmitte auswertet²¹. Der Formalismus gilt nur für eine exponentielle Korrelationsfunktion und vorausgesetzt, daß sich die statistische räumliche Verteilung der Kerne bei der Bewegung nicht ändert. Angewandt auf das vorliegende Problem findet man für Glas Nr. 8 (Abb. 5) mit Hilfe von Tab. 1 von Ref. ²¹ eine scheinbare Aktivierungsenergie von etwa 6 kcal/Mol. Hingegen leiteten Bishop und Bray²² sowie Svanson und Johansson²³ aus der Linienbreitenänderung ähnlicher Gläser nur 2 bis 5 kcal/Mol ab. Zuverlässiger dürften Bestimmungen der Aktivierungsenergie aus dem Anstieg der Relaxationsraten sein. Die Abb. 10 und 11 ergeben Werte zwischen 14 und 22 kcal/Mol, wenn man bei der Auswertung die konstante Relaxationsrate abzieht.

Die Relaxationsdaten zeigen einen kräftigen „Mischalkaloeffekt“²⁴. Wenn man einen Teil des Lithiums durch andere Alkaliatome ersetzt (Abb. 10

und 11) ändert sich einmal die temperaturunabhängige Rate, vor allem aber verschieben sich die durch Diffusion erzeugten mit der Temperatur ansteigenden Relaxationsraten zu höheren Temperaturen hin. In den gemischten Boratgläsern tritt zusätzlich das zweite sehr scharfe Maximum auf, das man sonst nur (Abb. 12) in teilkristallinen Systemen beobachtet. Dieses Maximum findet man immer zwischen 65° und 80°C . Die Intensität ändert sich etwas mit der Zusammensetzung, und der Anstieg von $1/T_{1Z}$ entspricht einer Aktivierungsenergie von 40 bis 50 kcal/Mol.

Die Interpretation dieses Relaxationsmaximums ist nicht ganz eindeutig. Aus der Tatsache, daß es bei tieferer Temperatur auftritt als das der Kationendiffusion, welche die Dipolwechselwirkungen moduliert, folgt eine bei gleicher Temperatur kürzere Korrelationszeit. Es muß sich also um einen thermisch aktivierten Mechanismus mit relativ hoher Bewegungsfrequenz und sehr hoher Aktivierungsenergie handeln. Dabei denkt man in erster Linie in Analogie zum Kristall an eine Diffusion von Fehlstellen, die thermisch erzeugt werden. Bei diesen Fehlstellen könnte es sich um Leerstellen handeln, die in nächster Nachbarschaft der Alkaliionen entstehen, und die von einem äquivalenten Platz zum anderen diffundieren. Bei einem solchen Mechanismus würde die Quadrupolwechselwirkung eine unregelmäßige Schwankungsfunktion der Zeit, und die sonst unbeobachtbare Satellitenintensität würde bei Temperaturen mit $\omega_0 \tau_c \approx 1$ zum Signal beitragen.

Anders als die $^{7}\text{Li-NMR}$ verhält sich die Borresonanz. Während Relaxation offensichtlich ebenfalls durch die Li^+ -Diffusion erzeugt wird (Abb. 12), verengt die Kernresonanzlinie sich erst im Transformationsbereich um 470°C herum. Daraus folgt, daß das Boratgerüst bei Temperaturen unterhalb des Transformationspunktes starr ist, während die Alkaliionen durch das Glas diffundieren.

4. Diskussion der Ergebnisse

4.1. Folgerungen für die statische Nahstruktur

Aussagen über die statische Glasnahstruktur lassen sich aus den bei ausreichend tiefer Temperatur gewonnenen Spektren ableiten. Unterhalb der Temperatur, bei der Linienverengung oder Relaxation durch Bewegung der Kerne einsetzt, sind die Kernresonanzspektren allein durch statische Dipol- und Quadrupolwechselwirkungen bestimmt. Man findet

(Tab. 2) am Orte der Na^+ - und der Li^+ -Ionen mehr oder weniger die gleichen elektrischen Feldgradienten, und zwar sowohl in Silicat- als auch in Boratgläsern. Auch die Dipol-Dipol-Wechselwirkungen sind von etwa gleicher Stärke, vgl. 3.2. und 3.3.

Man kommt somit zu dem überraschenden Ergebnis, daß die Struktur der durch diese Messungen erfaßten Glasbereiche überhaupt nicht von der Art des Alkali (Na oder Li), nicht vom Glasbildner (SiO_2 oder B_2O_3) und nach Abschn. 3.1. und 3.2. auch nicht von der Alkalikonzentration abhängt. Wenn man weiter das Fehlen jeglicher abrupter Änderungen der Kernresonanzspektren bei einem Alkalioxydgehalt von 15 – 17 Mol-% in Rechnung stellt – Änderungen der Glaseigenschaften bei dieser Konzentration wurden in der Literatur häufig zitiert²⁵ – dann kommt man zu dem Schluß, daß in allen untersuchten Gläsern neben weitgehend ungestörten Silicat- bzw. Boratnetzwerksbezirken mit relativ niedriger Alkalikonzentration Bereiche mit hoher Kationenkonzentration vorliegen müssen. Die magnetische Resonanz der Alkalikerne erfaßt dabei vorwiegend die alkalireichen Regionen, weil sich hier die meisten Untersuchungskerne befinden. Die Existenz verschiedener Zonen im Alkalisilicatglas wurde kürzlich auch durch ^{29}Si -NMR-Untersuchungen bestätigt²⁶. Diese Messungen erlaubten Folgerungen über Wechselwirkungen von Alkalikernen in den alkaliarmen Regionen zu ziehen.

Wir haben demnach von Bezirken mit relativ starker Kationenanreicherung auszugehen, die eine sehr stabile und eine in Silicaten und Boraten recht analoge Struktur besitzen. Allerdings ist die Alkalipackung nicht ganz so dicht wie in einem reinen Li_2O -Gitter, wie man leicht durch Vergleich mit dem nach Gl. (4) für die Dipolwechselwirkungen der Zentrallinie berechneten zweiten Moment feststellen kann. Der Mischalkalieffekt hat keinen Einfluß auf die statische Struktur. Die Analyse der beobachteten Quadrupolwechselwirkungen lehrt, daß die Anionenumgebung von Na^+ und Li^+ im Mittel wesentlich symmetrischer als beispielsweise von Bor in Dreierkoordination aussieht (\bar{q} in Tab. 2). Im Rahmen dieser offensichtlich durch die größere Zahl umgebender Sauerstoffionen erzeugten Symmetrie existiert jedoch eine Variationsbreite von Kationenplätzen, die sich in der breiten Verteilung der Feldgradientenwerte um einen Mittelwert manifestiert. Das dürfte auf die verschiedenen Koordinationsmöglichkeiten von Lithium und Natrium zwischen 4, 6

und 8 zurückzuführen sein, die im Glas neben- und durcheinander bestehen. Demgegenüber sind im Boratglas alle Borplätze mit bestimmter Koordination völlig äquivalent. Eine Statistik von Einbaarten bei im Mittel vorhandener guter Symmetrie war auch für Al^{3+} -Ionen in Alkalialumosilicatgläsern gefunden worden.

4.2. Bewegungsvorgänge

Auf die enge Verwandtschaft der alkalireichen Strukturen in Silicat- und Boratgläsern weisen auch die Temperaturabhängigkeiten der Absorptions- und Dispersionsspektren und der Relaxation hin. Die Aktivierungsenergien E_A für die Kationensediffusion in Silicat- und Boratgläsern unterscheiden sich praktisch nicht. Wenn man für die unter 3.4. eingeführte Korrelationszeit τ_c (die die gleiche Größenordnung wie die mittlere Sprungzeit eines Diffusionschrittes hat) eine exponentielle Temperaturabhängigkeit ansetzt,

$$\tau_c = \tau_0 \exp(E_A/R T) \quad (10)$$

sind allerdings in binären Lithiumboratgläsern die vorexponentiellen Faktoren τ_0 größer als in den entsprechenden Silicatgläsern. Dadurch setzt die starke Relaxation durch Diffusionsbewegungen der Lithiumionen erst bei etwas höherer Temperatur ein (Abb. 10 und 11).

Die gängigen Theorien der Kationensediffusion in Gläsern gehen davon aus²⁷, daß ein Alkalion sich bevorzugt und elektrostatisch schwach gebunden in der Nachbarschaft eines nichtbrückebildenden Sauerstoffanions bzw. eines BO_4^{4-} -Tetraeders aufhält. Man nimmt an, daß von vornherein mehr Alkaliplätze existieren als Kationen vorhanden sind, und daß die Ionen von einem zum anderen Platz springen können, wenn ausreichende thermische Energie zur Verfügung steht. Dieses Modell bedarf für die vorliegenden Ergebnisse insofern einer Modifikation, als nach 4.1. die Kationenverteilung im Glas nicht homogen ist und in den mit der ^7Li -NMR erfaßten Bezirken die enge Nachbarschaft mit anderen Kationen eine bevorzugte Rolle spielt. Das dürfte der Grund für die geringe Abhängigkeit vom Glasbildnernetzwerk sein.

Die Größenordnung der Aktivierungsenergien ist vergleichbar mit den aus Aktivierungsmethoden²⁸ und Leitfähigkeitsmessungen^{27, 29, 30} abgeleiteten

Daten. Wenn man nach dem Vorschlag von Bray u. Mitarb.²² aus der Linienverengung anstatt aus dem Relaxationsverlauf E_A -Werte ableitet, erhält man wesentlich niedrigere Aktivierungsenergien, welche die Autoren als charakteristisch für Bewegungen in lokal begrenzten Gebieten interpretieren^{22, 23}. Andererseits ist heute allgemein anerkannt, daß die Auswertung der Linienverengung nach BPP³¹ in Festkörpern zu falschen Ergebnissen führen kann. Gründe sind Änderungen der Linienform, die Tatsache, daß bei tiefen Temperaturen nur die Intensität der Zentraillinie der Lithiumresonanz erfaßt wird, und vor allem die für Diffusion nicht notwendig gültige Voraussetzung einer exponentiellen Korrelationsfunktion. Beispielsweise würde man bei Anwendung des Diffusionsmodells von Glarum-Powles³² aus Abb. 6 E_A -Werte zwischen 15 und 20 kcal/Mol ableiten. Auch könnte eine Verteilung von Korrelationszeiten um einen Mittel- oder Grenzwert vorliegen, die den Verlauf der Temperaturabhängigkeit beeinflußt. Zur weiteren Klärung dieser Fragen sind Spin-Echo-Messungen über größere Temperaturbereiche in Vorbereitung.

Was Transportprozesse anbetrifft, verhalten Gläser sich in mancher Hinsicht sehr ähnlich wie Ionenkristalle. Die Temperaturabhängigkeit der Dispersionsspektren von ^{23}Na (vgl. 3.3.) läßt sich durch das Anwachsen des Relaxationszeitverhältnisses T_{1Z}/T_{1D} um fünf bis sechs Größenordnungen mit der Temperatur im Bereich zwischen -50 und $+200\text{ }^\circ\text{C}$ deuten. Ein ähnliches Verhalten hat Van Steenwinkel kürzlich für die Leerstellendiffusion von Kationenplätzen in NaF beobachtet, indem er einzeln T_{1Z} und T_{1D} mit Hilfe einer Impulsmethode bestimmte³³: Bei tiefen Temperaturen ist $T_{1Z}/T_{1D} \approx 3$ und temperaturunabhängig. Mit steigender Temperatur steigt zunächst $1/T_{1D}$ kräftig an, während $1/T_{1Z}$ zunächst noch konstant bleibt. Dadurch wächst das Verhältnis $(1/T_{1D}) : (1/T_{1Z})$ rapide, wie auch nach Abb. 8 und 9 in den Gläsern beobachtet. Das Anwachsen über viele Größenordnungen wird noch unterstrichen durch eine etwas größere Steigung von $1/T_{1D}$. Die Erklärung ist, daß man mit $1/T_{1D}$ schon wesentlich langsamere, also bei tieferer Temperatur auftretende Diffusionsbewegungen erfaßt; denn die Relaxation der dipolaren Energien liefert Ausagen über Korrelationszeiten $\tau_C^{(D)} \gtrsim 1/\gamma H_L$ gegenüber $\tau_C^{(Z)} \gtrsim 1/\gamma H_0$ mit $H_0 \gg H_L$ bei der Zeeman-Relaxation.

4.3. Mischalkali-Effekt

Die auffallendste Beobachtung bei dem teilweisen Ersatz einer Alkalionenart durch eine andere ist das Anwachsen von τ_0 in Gleichung (10). Dadurch setzt die Relaxation $1/T_{1D}$ erst bei höherer Temperatur ein, und man findet bei gleicher Temperatur einen geringeren Einfluß der dipolaren Wechselwirkung. Je mehr Na^+ -Ionen in Abb. 7 durch Li^+ ersetzt werden, desto kleiner wird T_{1Z}/T_{1D} , und um so mehr ist das Dispersionsspektrum von ^{23}Na durch Quadrupolwechselwirkungen allein bestimmt. Aus dem gleichen Grunde verschieben sich die Verläufe von $1/T_{1Z}$ in Abb. 10 und 11 mit Substitution. Der augenscheinliche Effekt auf die Linienverengung ist etwas geringer (Abbildung 6). Alle diese Phänomene sind noch stärker, wenn nicht nur Li^+ durch Na^+ ersetzt wird oder umgekehrt, sondern eine dieser Kationenarten durch K^+ oder Cs^+ . Außer τ_0 ändert sich auch die aus den Relaxationsdaten abgeleitete Aktivierungsenergie etwa von 15 bzw. 16 kcal/Mol in den binären Gläsern auf bis über 20 kcal/Mol in den ternären Gläsern.

Offensichtlich führt die Mischung mehrerer Alkalien zu einer Festigung der Glasstruktur, die sich auch in einer Abnahme der konstanten Relaxationsanteile wiederspiegelt. Wenn Kationen und damit Kationenplätze verschiedener Größe vorhanden sind, dürfte die Wahrscheinlichkeit für ein bestimmtes Alkaliion, eine passende Leerstelle zu finden, in die es springen kann, kleiner sein. Das macht τ_0 größer. Hinzu kommen die elektrodynamischen Effekte bei der Wechselwirkung verschiedener Kationen, die in einer neueren Arbeit von Hendrickson und Bray diskutiert werden³⁴, die aber die beobachteten Phänomene sicher nur zum Teil erklären können.

Der verschiedenartige Einfluß des Mischalkali-Effektes auf die Temperaturabhängigkeit von Relaxation und Linienbreite könnte darauf hinweisen, daß sich mit der Substitution von Alkalionen die Verteilungsfunktion der Korrelationszeiten der Diffusion ändert. Das gemischte System scheint schärfere Korrelationszeiten zu haben (der Unterschied der aus T_{1Z} und $\Delta\nu$ abgeleiteten E_A wird kleiner) und ist somit „kristallähnlicher“. In die gleiche Richtung deutet das zweite in ternären Boratgläsern beobachtete Maximum, das unter 3.4. diskutiert wurde. Ähnliche Maxima treten bei binären Systemen nur im kristallisierten Zustand auf.

- ¹ P. J. Bray u. A. H. Silver in J. D. Mackenzie, *Modern Aspects of the Vitreous State*, Butterworth, London 1960, S. 92–119.
- ² W. Müller-Warmuth, *Glastechn. Ber.* **38**, 121, 405 [1965].
- ³ S. E. Svanson, E. Forslind u. J. Krogh-Moe, *J. phys. Chem.* **66**, 174 [1962].
- ⁴ P. J. Bray u. J. G. O'Keefe, *Physics Chem. Glasses* **4**, 37 [1963].
- ⁵ J. Scheerer, W. Müller-Warmuth u. H. Dutz, *Glastechn. Ber.* **46**, Heft 6 [1973].
- ⁶ W. Müller-Warmuth, W. Poch u. G. Sielaff, *Glastechn. Ber.* **43**, 5 [1970].
- ⁷ G. W. Schulz, W. Müller-Warmuth, W. Poch u. J. Scheerer, *Glastechn. Ber.* **41**, 435 [1965].
- ⁸ H. Dutz u. G. W. Schulz, *Glastechn. Ber.* **42**, 89 [1969].
- ⁹ F. Krämer, W. Müller-Warmuth u. H. Dutz, *Glastechn. Ber.*, im Druck.
- ¹⁰ M. H. Cohen u. F. Reif in *Solid State Physics* **5**, 321 [1957].
- ¹¹ J. H. Van Vleck, *Phys. Rev.* **74**, 1168 [1948].
- ¹² R. Kubo u. K. Tomita, *J. Phys. Soc. Japan* **9**, 888 [1954], Gleichung (6.26).
- ¹³ J. Haupt u. R. Van Steenwinkel, *Z. Naturforsch.* **26 a**, 260 [1971].
- ¹⁴ R. Van Steenwinkel, *Z. Naturforsch.* **24 a**, 1526 [1969] und die in dieser Arbeit zitierte Literatur.
- ¹⁵ A. G. Redfield, *Phys. Rev.* **98**, 1787 [1955].
- ¹⁶ A. Abragam, *Nuclear Magnetism*, Clarendon Press, Oxford 1961, Kap. 12.
- ¹⁷ I. Solomon u. J. Ezratty, *Phys. Rev.* **127**, 78 [1962].
- ¹⁸ Ref. 16, Kap. 7.
- ¹⁹ Diese Ergebnisse wurden auszugsweise vorgetragen auf dem Internationalen Glaskongress Versailles, 1971.
- ²⁰ J. Haupt, Proc. 16. Congress Ampère, S. 630, Academy of the Socialist Rep. Romania, Bucharest 1971.
- ²¹ E. R. Andrew u. J. Lipofsky, *J. Magn. Res.* **8**, 217 [1972].
- ²² S. G. Bishop u. P. J. Bray, *J. Chem. Phys.* **48**, 1709 [1968].
- ²³ S. E. Svanson u. R. Johansson, *Act. Chem. Scand.* **24**, 755 [1970].
- ²⁴ Übersichtsarbeit zum Mischalkalieffekt mit weiteren Literaturangaben: J. O. Isard, *J. Non-Crystal. Solids* **1**, 235 [1969].
- ²⁵ A. Dietzel, *Glastechn. Ber.* **22**, 212 [1949].
- ²⁶ B. D. Mosel, Dissertation Universität Mainz 1973, bisher unveröffentlicht.
- ²⁷ R. J. Charles, *J. Appl. Phys.* **32**, 1115 [1961].
- ²⁸ G. H. Frischat, *Glastechn. Ber.* **44**, 93 [1971] und die dort zitierte Literatur.
- ²⁹ A. Ya. Kuznetsov, *Russ. J. Phys. Chem.* **33**, 20 [1959].
- ³⁰ B. Laurent, *Verres Refractaires* **7**, 167 [1953].
- ³¹ N. Bloembergen, E. M. Purcell u. R. V. Pound, *Phys. Rev.* **73**, 679 [1948].
- ³² S. H. Glarum, *J. Chem. Phys.* **33**, 639 [1960]; B. I. Hunt u. J. G. Powles, *Proc. Phys. Soc. London* **88**, 513 [1966].
- ³³ R. Van Steenwinkel, Ispra JRC Annual Report 1972, Publication of the European Communities.
- ³⁴ J. R. Hendrickson u. P. J. Bray, *Chem. Glasses* **13**, 43 [1972].