

**Raman-spektroskopische Untersuchungen
an
Alkali- und Erdalkalisilicatgläsern
bei
hohen Temperaturen**

Dissertation
zur Erlangung des Grades
Doktor der Naturwissenschaften

am Fachbereich Physik
der Johannes Gutenberg-Universität Mainz

Thorsten Hupprich
geboren in Kusel

Mainz, 2001

Tag der mündlichen Prüfung: 20.02.2001

Inhaltsverzeichnis

| | |
|--|----|
| 1 Einleitung | 1 |
| 2 Theorie zur Raman-Streuung | 3 |
| 2.1 Schwingungsspektroskopie als Methode zur Strukturuntersuchung | 3 |
| 2.2 Rayleigh-Streuung, Stokes- und Anti-Stokes-Raman-Streuung | 3 |
| 2.3 Polarisierbarkeitstensor | 5 |
| 2.4 Auswahlregeln für die Raman-Streuung | 5 |
| 2.5 Frequenzänderung mit der Temperatur | 6 |
| 2.6 Raman-Intensitäten | 7 |
| 2.7 Anwendung der Korrekturformeln auf Gläser | 8 |
| 2.8 Korrekturfaktoren für die Raman-Streuung zweiter Ordnung | 9 |
| 2.9 Linienbreiten und Linienformen | 10 |
| 3 Experimentelle Raman-Spektroskopie bei hohen Temperaturen | 13 |
| 3.1 Raman-Spektroskopie mit CCD-Detektor | 13 |
| 3.2 Mikro-Raman-Spektroskopie | 14 |
| 3.3 „wire loop“-Heizmethode | 15 |
| 3.4 Temperatur-Kalibrierung | 15 |
| 3.5 Korrektur und Fit der Spektren | 16 |
| 4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Gläsern | 17 |
| 4.1 Schwingungsspektroskopie an SiO ₂ -Glas | 17 |
| 4.2 Struktur und Schwingungsspektren von SiO ₂ -Glas bei Zimmertemperatur | 17 |
| 4.3 Hochtemperatur-Raman-Spektren von SiO ₂ -Glas und Flüssigkeit | 22 |
| 4.4 Schwingungsspektroskopie an Alkali- und Erdalkali-Silicatgläsern | 25 |
| 5 Experiment: Aufbau einer Hochtemperatur-Raman-Apparatur | 33 |
| 5.1 Experimenteller Aufbau | 33 |
| 5.2 Die Hochtemperaturzelle | 34 |
| 5.2.1 Die Hochtemperaturzelle von Mysen und Frantz | 34 |
| 5.2.2 Die Hochtemperaturzelle von Richet et al. | 35 |
| 5.2.3 Die eigene Hochtemperaturzelle | 35 |
| 5.3 Mikrofokussierende Optik | 38 |
| 5.4 Beobachtung der Probe | 41 |
| 5.5 Temperaturbestimmung | 41 |
| 5.5.1 Temperaturkalibrierung durch Schmelzen verschiedener chemischer Substanzen | 42 |

| | |
|--|----|
| 5.5.2 Temperaturbestimmung durch Vergleich der Stokes- und Anti-Stokes-Intensitäten | 45 |
| 5.6 Aufnahme und Auswertung der Ramanspektren | 51 |
| 6 Messungen: Hochtemperatur-Raman-Untersuchungen an binären Silicatgläsern | 52 |
| 6.1 Hochtemperatur-Raman-Untersuchungen an Natriumsilicatgläsern | 53 |
| 6.1.1 Hochtemperatur-Raman-Untersuchungen an einem $(\text{Na}_2\text{O})_{0,15}(\text{SiO}_2)_{0,85}$ -Glas | 55 |
| 6.1.2 Hochtemperatur-Raman-Untersuchungen an einem $(\text{Na}_2\text{O})_{0,25}(\text{SiO}_2)_{0,75}$ -Glas | 56 |
| 6.1.3 Hochtemperatur-Raman-Untersuchungen an einem $(\text{Na}_2\text{O})_{0,30}(\text{SiO}_2)_{0,70}$ -Glas | 57 |
| 6.1.4 Hochtemperatur-Raman-Untersuchungen an einem $(\text{Na}_2\text{O})_{0,35}(\text{SiO}_2)_{0,65}$ -Glas | 58 |
| 6.1.5 Hochtemperatur-Raman-Untersuchungen an einem $(\text{Na}_2\text{O})_{0,45}(\text{SiO}_2)_{0,55}$ -Glas | 59 |
| 6.2 Hochtemperatur-Raman-Untersuchungen an Kaliumsilicatgläsern | 60 |
| 6.3 Hochtemperatur-Raman-Untersuchungen an Bariumsilicatgläsern | 62 |
| 7 Auswertung der Raman-Spektren der Natriumsilicatgläser | 64 |
| 7.1 Fitten der Raman-Spektren und Bandenzuordnung | 64 |
| 7.2 Temperaturabhängigkeit der Raman-Frequenzen | 66 |
| 7.3 Temperaturabhängigkeit der Linienbreite | 70 |
| 7.4 Temperaturabhängigkeit der Verteilung der Struktureinheiten | 73 |
| 7.4.1 Verteilung der Struktureinheiten eines $(\text{Na}_2\text{O})_{0,15}(\text{SiO}_2)_{0,85}$ -Glases | 77 |
| 7.4.2 Verteilung der Struktureinheiten eines $(\text{Na}_2\text{O})_{0,25}(\text{SiO}_2)_{0,75}$ -Glases | 78 |
| 7.4.3 Verteilung der Struktureinheiten eines $(\text{Na}_2\text{O})_{0,30}(\text{SiO}_2)_{0,70}$ -Glases | 79 |
| 7.4.4 Verteilung der Struktureinheiten eines $(\text{Na}_2\text{O})_{0,35}(\text{SiO}_2)_{0,65}$ -Glases | 80 |
| 7.4.5 Diskussion der Verteilung der Struktureinheiten | 81 |
| 7.5 $Q^{\text{[i]}}$ -Verteilungen und Gleichgewichtskonstanten | 81 |
| 7.6 Diskussion | 87 |
| 8 Zusammenfassung und Ausblick | 88 |
| 9 Literaturverzeichnis | 90 |

1 Einleitung

Die Struktur von Gläsern kann durch ein ungeordnetes Netzwerk beschrieben werden. In Silicatgläsern sind die Grundbausteine des Netzwerks die SiO_4 -Tetraeder, die über Ecken verknüpft sind. Als Netzwerkbildner werden die Kationen bezeichnet, die diese netzwerkbildenden Polyeder aufbauen. Die Einführung von Alkali- oder Erdalkalioxiden in das Netzwerk hat eine wesentliche Änderung der Glasstruktur zur Folge. Während in einem SiO_2 -Netzwerk alle Sauerstoffatome Brücken zwischen benachbarten Siliciumatomen darstellen, brechen Alkali- oder Erdalkalioxide den geschlossenen Verband auf, und es entstehen nichtbrückenbildende Sauerstoffatome, die nur noch an ein Siliciumatom gebunden sind. Die Kationen, die das Netzwerk abbauen, werden als Netzwerkwandler bezeichnet. In diesem Netzwerk besitzen die Atome eine Nahordnung, aber wegen der ungeordneten Verknüpfung keine Fernordnung.

Wertvolle Informationen über die Struktur des Glases sind auch zu erhalten, wenn man die Struktur der Schmelze untersucht, aus der das Glas durch Einfrieren entsteht. Messungen in oder an Schmelzen sind wegen der benötigten hohen Temperaturen meist mit großen experimentellen Schwierigkeiten verbunden, weshalb oft nur eine begrenzte Genauigkeit erzielt werden kann. Außerdem ist über die Struktur einfacher Flüssigkeiten noch wenig bekannt, wodurch bisher wenig Erkenntnisse über die Struktur von Glasschmelzen vorliegen.

Die Raman-Spektroskopie ist eine Methode, mit der weitergehende Strukturaussagen möglich sind, da sie auf den Schwingungen von Atomgruppen beruht. Es existieren viele Raman-spektroskopische Messungen an Gläsern, aber bei Messungen an Schmelzen bei hohen Temperaturen müssen einige messtechnische Schwierigkeiten überwunden werden. Z. B. liegt die Temperaturstrahlung in demselben spektroskopischen Bereich wie die Raman-aktiven Moden der Gläser. Der Vergleich der Raman-Spektren des Glases und der Schmelze liefert nur geringe, aber doch deutliche Unterschiede.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich im Rahmen des Sonderforschungsbereichs 262 „Glaszustand und Glasübergang nichtmetallischer amorpher Materialien“ an der Universität Mainz mit Raman-spektroskopischen Untersuchungen an Alkali- und Erdalkalisilicatgläsern bei hohen Temperaturen.

Das Ziel dieser Arbeit ist die Bestimmung der Temperatur-abhängigen Verteilung der einzelnen Strukturelemente in den Gläsern und Schmelzen. Eine Thermodynamik, die das Gleichgewicht zwischen den Strukturelementen beschreibt, ist noch nicht hinreichend entwickelt. Aus der Temperatur-Abhängigkeit der Verteilung der Strukturelemente kann man thermodynamische Daten für dieses Gleichgewicht erhalten.

Durch *in-situ*-Raman-Untersuchungen bei hohen Temperaturen (bis zu 1600 °C) werden die Struktur und die Strukturveränderungen der binären Alkali- und Erdalkalisilicatgläser und Schmelzen untersucht. Die untersuchten Gläser entstammen den Systemen Na₂O-SiO₂, K₂O-SiO₂ und BaO-SiO₂. Die Gläser wurden von der Firma Schott Glas Mainz unter definierten Kühlbedingungen hergestellt und sind hinreichend charakterisiert worden.

Die Motivation zur vorliegenden Arbeit bilden die Strukturuntersuchungen bei Zimmertemperatur von D. Sprenger ([Spr92a], [Spr92b], [Spr93a], [Spr93b], [Spr96]) an den gleichen Gläsern. Durch die Kombination verschiedener Messmethoden (Photoelektronenspektroskopie, NMR-Spektroskopie, Raman-Spektroskopie und Röntgenabsorptionsspektroskopie) gelang es, die Verteilung der in den verschiedenen binären Silicatgläsern existierenden Strukturelemente sehr genau zu bestimmen. Die Ergebnisse und Strukturvorschläge dieser Arbeit bilden die Grundlage für die Hochtemperatur-Raman-Untersuchungen.

Ein wesentlicher Teil der vorliegenden Arbeit besteht in dem Aufbau einer Hochtemperatur-Einrichtung, die es erlaubt, Raman-Spektren von Silicatgläsern bei sehr hohen Temperaturen (bis zu 1600 °C) zu messen. Mit der Hochtemperatur-Ramanspektroskopie an Silicatgläsern sind erhebliche experimentelle Schwierigkeiten verbunden. Die Raman-Spektren müssen extrem schnell gemessen werden, um die temperaturabhängige Kristallisation für den Messzeitraum auszuschließen.

Eine detaillierte Strukturbestimmung der Natriumsilicatgläser und Schmelzen wird bei hohen Temperaturen bis zur Schmelztemperatur durchgeführt. Die Veränderung der Verteilung der Struktureinheiten mit der Temperatur kann mit einer erstmals von Morey und Bowen [Mor24] vorgeschlagenen Gleichgewichtsreaktion beschrieben werden. Zu dieser Gleichgewichtsreaktion werden thermodynamische Daten gewonnen.

2 Theorie zur Raman-Streuung

2.1 Schwingungsspektroskopie als Methode zur Strukturuntersuchung

Die Schwingungsspektroskopie ist eine zur Untersuchung der Struktur und der dynamischen Eigenschaften gut geeignete Methode. Ein grundlegendes Verständnis der Prozesse, die ein Schwingungsspektrum bestimmen, ist zur Einschätzung des Nutzens dieser Methode absolut notwendig. Diese Prozesse äußern sich u. a. auch in den Änderungen der Bandenfrequenz, der Linienbreite und der Linienform als Funktion der Temperatur. Viele grundlegende Darstellungen der Molekülschwingungen und der Schwingungsspektroskopie benutzen ein harmonisches Modell, das eine geeignete Näherung zur Einführung der Begriffe und der Terminologie darstellt. Jedoch muss man bei Hochtemperatur-Untersuchungen wie dieser Arbeit über die harmonische Näherung hinausgehen und anharmonische Prozesse betrachten, die sich bei Temperaturerhöhung durch die Änderung der Bandenfrequenzen, der absoluten und relativen Intensitäten und den Linienformen äußern.

Das Schwingungsspektrum eines molekularen Systems wird durch das Vorhandensein verschiedener Atom-Spezies, ihre Anordnung und die Kräfte zwischen ihnen bestimmt, sodass die Schwingungsspektroskopie eine nützliche Technik für die Strukturbestimmung ist. Dazu müssen charakteristische Peaks den Schwingungsmoden der vorhandenen Struktureinheiten zugeordnet werden. Eine Zuordnung konnte bisher noch nicht für alle Spektren der Silicatgläser getroffen werden, jedoch wurden empirische Korrelationen zwischen den Spektren und der Struktur festgestellt und ein theoretisches Verständnis der Schwingungsmoden entwickelt. Sogar für einige einfache Zusammensetzungen besteht Ungewissheit, was die Zuordnung einiger Banden betrifft. Die sich ergebenden Mehrdeutigkeiten wirken sich auf die daraus gefolgerte Glas- und Flüssigkeitsstruktur aus.

2.2 Rayleigh-Streuung, Stokes- und Anti-Stokes-Raman-Streuung

Bei der Raman-Streuung ist die Frequenz des einfallenden Lichts dem sichtbaren Frequenzbereich zuzuordnen. Das elektrische Feld des einfallenden Lichts oszilliert mit der Frequenz ν^* . Diese Frequenz ist größer als die Frequenzen der Molekülschwingungen, die im Bereich von 10^{12} bis 10^{14} s^{-1} liegen und damit Licht im Infrarot-Bereich des elektromagnetischen Spektrums entsprechen [Lon77]. Elektronen sind viel leichter als Kerne und sprechen schneller auf das Licht an. Das oszillierende elektrische Feld verursacht folglich eine Verschiebung der Elektronendichte relativ zur Lage der Kerne, was ein induziertes Dipolmoment \vec{m}_{nd} zur Folge hat. Die Größe von \vec{m}_{nd} hängt von der Feldstärke \vec{E} der einfallenden Strahlung ab:

$$\vec{m}_{md} = a\vec{E}$$

Der Proportionalitätsfaktor α ist die molekulare Polarisierbarkeit; \vec{m}_{md} und \vec{E} sind Vektoren, sodass α ein Tensor zweiter Stufe ist. Für ein isotropes Glas oder eine Schmelze sind alle Diagonalelemente von α ($\alpha_{xx} = \alpha_{yy} = \alpha_{zz}$) gleich. Ebenso sind alle Nichtdiagonalelemente ($\alpha_{xy} = \alpha_{yz} = \alpha_{zx}$) gleich. Da das elektrische Feld des einfallenden Lichts mit der Frequenz ν^* oszilliert, ist das induzierte Dipolmoment zeitabhängig:

$$\mathbf{m}_{md}(t) = aE(t) = aE_0 \cos(2\pi\nu^* t)$$

Die molekulare Polarisierbarkeit wurde soweit als zeitunabhängig angenommen; sie hängt aber von der relativen Lage der Kerne im Molekül ab, die mit der Schwingungsfrequenz ν_i oszillieren. Führt das Molekül nur kleine Schwingungen aus, so kann man die Polarisierbarkeit α in bezug auf die Normalkoordinaten q_i in eine Taylor-Reihe um den Gleichgewichtswert α_0 entwickeln [Wil 55]:

$$\mathbf{a} = \mathbf{a}_0 + \sum_i \left(\frac{d\mathbf{a}}{dq_i} \right)_0 q_i + \dots$$

α_0 ist die statische molekulare Polarisierbarkeit. Da die Amplitude für eine gegebene Schwingung q_i mit der Frequenz ν_i variiert, ergibt sich für α folgende Zeitabhängigkeit:

$$\mathbf{a}(t) = \mathbf{a}_0 + \sum_i \left(\frac{d\mathbf{a}}{dq_i} \right)_0 q_{i0} \cos(2\pi\nu_i t) + \dots$$

q_{i0} ist die Schwingungsamplitude der i -ten Normalkoordinate. Der Ausdruck für das induzierte Dipolmoment wird dann:

$$\begin{aligned} \mathbf{m}_{md}(t) = & \mathbf{a}_0 E_0 \cos(2\pi\nu^* t) \\ & + \frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{d\mathbf{a}}{dq_i} \right)_0 q_{i0} E_0 \cos(2\pi(\nu^* + \nu_i)t) + \frac{1}{2} \sum_i \left(\frac{d\mathbf{a}}{dq_i} \right)_0 q_{i0} E_0 \cos(2\pi(\nu^* - \nu_i)t) \end{aligned}$$

Zwei neue Terme erscheinen wegen der q -Abhängigkeit von α im Ausdruck für die Zeitabhängigkeit des induzierten Dipols. Diese Terme führen - zusätzlich zum gestreuten Licht mit der Frequenz ν^* - zu einer Re-Emission von Licht mit den verschobenen Frequenzen $\nu^* - \nu_i$ und $\nu^* + \nu_i$. Die verschobenen Frequenzen entsprechen der Stokes- bzw. Anti-Stokes-Raman-Streuung. Das nicht frequenzverschobene Licht ist die Rayleigh-Streuung.

2.3 Polarisierbarkeitstensor

Da die Polarisierbarkeit ein Tensor ist, ist es normalerweise notwendig, den Polarisationszustand der einfallenden und der gestreuten Strahlung anzugeben. Für isotrope Systeme wie Gläser und Flüssigkeiten ist es ausreichend, Fälle zu unterscheiden, bei denen die Strahlpolarisation des einfallenden und des gestreuten Lichts parallel oder orthogonal zueinander ist. Im Labor ist die Strahlung, die den Laser verlässt, gewöhnlich „vertikal“ polarisiert. Durch ein „vertikal-vertikal“ (VV) oder ein „horizontal-horizontal“ (HH) Polarisationsexperiment wählt man die Diagonalelemente des Polarisierbarkeitstensors bzw. die symmetrischsten Schwingungsmoden aus. Durch die zueinander senkrechten Polarisierungen VH oder HV wählt man die Nichtdiagonalelemente bzw. die am wenigsten symmetrischen Moden aus. Das Depolarisationsverhältnis ρ ist definiert als das Verhältnis der Intensitäten des senkrecht und des parallel polarisierten gestreuten Lichts (I_{VH}/I_{VV}) und kann benutzt werden, um den Symmetrietyp der Schwingungsmoden zu bestimmen, der wertvolle Informationen für die strukturellen Untersuchungen liefert. Detaillierte Messungen der Polarisierbarkeit der Raman-aktiven Moden können auch genutzt werden, um die Beiträge der verschiedenen Schwingungs-Relaxationsmechanismen zur Linienbreite des gestreuten Lichts zu prüfen [Rot86].

2.4 Auswahlregeln für die Raman-Streuung

In der Quantenmechanik ist die Wahrscheinlichkeit des Raman-Streu-Übergangs, der zwischen zwei Schwingungszuständen φ_n und φ_m stattfindet, proportional zum Quadrat der Größe des Übergangsmoments:

$$M_{mn} \sim \langle \mathbf{j}_m | \hat{\mathbf{m}}_{md} | \mathbf{j}_n \rangle^2$$

Entwickelt man diesen Ausdruck für das induzierte Dipolmoment, so erhält man die Auswahlregeln für die Raman-Streuung. M_{mn} ist ungleich null, wenn sich die molekulare Polarisierbarkeit der Schwingungsmoden ändert ($d\alpha/dq_i \neq 0$). Wenn die Schwingung harmonisch ist, ist M_{mn} nur dann ungleich null, wenn $m = n \pm 1$, was die Schwingungsübergänge auf benachbarte Niveaus beschränkt. Diese Regel wird gelockert, wenn die Anharmonizität in Betracht gezogen wird, d.h. Obertöne und Kombinationsbanden erscheinen. Schwingungsanregungen in kondensierten Phasen werden als Phononen bezeichnet ([Wal72], [Rei73]). Die fundamentale Absorption und die inelastische Streuung sind Ein-Phonon-Prozesse. Die Raman-Streuung bei der doppelten Schwingungsfrequenz entspricht aufgrund der Wechselwirkung mit dem ersten Oberton, die als Folge der Anharmonizität erlaubt ist, der Zwei-Phononen-Streuung. Das fundamentale Schwingungsspektrum wird Raman-Spektrum erster Ordnung genannt. Die Obertöne und Kombinationsbanden machen das Spektrum

zweiter Ordnung aus ([Mil85], [Mil88a]). Das Raman-Spektrum zweiter Ordnung wird bei der Auswertung der Hochtemperatur-Raman-Spektren von Silicat-Flüssigkeiten bedeutsam [Dan 95a].

2.5 Frequenzänderung mit der Temperatur

Im harmonischen Modell ist die Schwingungsfrequenz unabhängig von der Temperatur. Dies ist bei anharmonischen Schwingungen nicht der Fall, deren Modenfrequenzen gewöhnlich mit zunehmender Temperatur abnehmen. Im Falle einiger Silicatgläser gibt es interessante Ausnahmen zu diesem generellen Verhalten. Die normale Abnahme der Schwingungsmodenfrequenz kann in erster Näherung in einem quasi-harmonischen Modell verstanden werden. Der Temperatureffekt resultiert hier aus der Volumenzunahme infolge der thermischen Expansion [Wal72]. Der Moden-Grüneisen-Parameter wird bestimmt durch:

$$g_i = -\frac{\int \ln n_i}{\int \ln V} = -\frac{V}{n_i} \frac{\int n_i}{\int V}$$

Das Volumen ist für jede Temperatur definiert durch den thermischen Expansionskoeffizienten:

$$a_V = \frac{1}{V} \left(\frac{\int V}{\int T} \right)_p = \left(\frac{\int \ln V}{\int T} \right)_p$$

Der thermische Moden-Grüneisen-Parameter kann geschrieben werden als:

$$g_{i,T} = -\frac{1}{a_V} \left(\frac{\int \ln n_i}{\int T} \right)_p = -\frac{1}{a_V n_i} \left(\frac{\int n_i}{\int T} \right)_p$$

Die Frequenzverschiebung als Funktion der Temperatur $(\partial \nu_i / \partial T)_p$ liegt für die Schwingungsmoden von kristallinen Silicaten, Gläsern und Schmelzen im Bereich von 0,01 bis 0,1 cm^{-1}/K ([Mil92], [Mys92], [Mys93a], [Mys93b], [Mys94a], [Mys94b], [Dan95a]).

Die quasi-harmonische Theorie sagt keinen Temperatureffekt auf die Linienbreite der Schwingung voraus. Darüberhinaus sind die Frequenzverschiebungen größer als erwartet, wenn man alleine die thermische Expansion betrachtet. Zum Verständnis muß eine subtilere Theorie entwickelt werden, die auf den anharmonischen Wechselwirkungen zwischen den Schwingungsmoden basiert, d. h. auf den Phonon-Phonon (ϕ - ϕ) Wechselwirkungen ([Wal72], [Rei73], [Ger83]). In dieser Näherung sind die Frequenzverschiebungen Δ_i gegeben durch:

$$\Delta_i = \Delta_i^{QH} + \Delta_i^{f-f}$$

Der erste Term ist der quasi-harmonische Beitrag, der zweite stammt von den Phonon-Phonon-Wechselwirkungen. Diese Terme erhält man durch Anwendung der Störungstheorie erster und zweiter Ordnung ([Wal72], [Rei73]). Beide Terme ergeben mit zunehmender Temperatur eine lineare Frequenzverschiebung, so dass sich jede Nichtlinearität in weiteren anharmonischen Effekten auf die Schwingungsfrequenz offenbart. Die anharmonischen Wechselwirkungen führen in erster Näherung zu einem linearen Anstieg der Linienbreite, sodass merkliche Abweichungen von der Linearität auch einen zusätzlichen Relaxationsmechanismus für die Schwingungsenergie offenbaren ([Ger83], [Gil93]).

2.6 Raman-Intensitäten

Zur korrekten Interpretation der Hochtemperatur-Daten ist es notwendig, den Effekt der Temperatur auf die gestreute Raman-Intensität zu betrachten. Bereits im harmonischen Modell hängen die Peak-Intensitäten intrinsisch von der Temperatur ab.

Die Intensitäten der Raman-Streuung, I^{Stokes} und $I^{\text{Anti-Stokes}}$, die mit einer gegebenen Schwingung verknüpft sind, werden relativ zu der Intensität I_0 des einfallenden Laser-Lichts durch den differentiellen Streuquerschnitt $d\sigma_i/d\Omega$ für die Raman-Streuung in den Raumwinkel $d\Omega$ beschrieben. Im harmonischen Modell ergeben sich folgende Ausdrücke [Lon77]:

$$\begin{aligned} \text{Stokes-Streuung:} \quad \frac{d\mathbf{s}_i}{d\Omega} &= \frac{I^{\text{Stokes}}}{NI_0} = \frac{(\mathbf{n}^* - \mathbf{n}_i)^4}{2e_0^2 c^4 \mathbf{n}_i (1 - e^{-\frac{h\mathbf{n}_i}{kT}})} \left(\frac{d\mathbf{a}}{dq_i} \right)^2 \\ \text{Anti-Stokes:} \quad \frac{d\mathbf{s}_i}{d\Omega} &= \frac{I^{\text{Anti-Stokes}}}{NI_0} = \frac{(\mathbf{n}^* + \mathbf{n}_i)^4}{2e_0^2 c^4 \mathbf{n}_i (e^{\frac{h\mathbf{n}_i}{kT}} - 1)} \left(\frac{d\mathbf{a}}{dq_i} \right)^2 \end{aligned}$$

N ist die Anzahl der Moleküle. Dies sind die Ausdrücke für die Temperatur- und Frequenz-Abhängigkeit der fundamentalen Raman-Linien, welche die einzigen erlaubten Moden im harmonischen Modell sind. Zusätzlich zu ihrer intrinsischen Raman-Aktivität ($d\alpha/dq_i$) hängen sowohl die absoluten als auch die relativen Intensitäten der Raman-aktiven Moden von der Temperatur und durch die Terme $(v^* \pm v_i)^4/v_i$ von der Frequenz der Schwingungsmode ab. Diese frequenz- und temperatur-abhängigen Terme können das Spektrum äußerst verzerren und müssen korrigiert werden, wenn in Untersuchungen an Gläsern und Schmelzen relative Änderungen der Banden-Intensitäten als Funktion der Temperatur verfolgt werden sollen. Aus den beiden Ausdrücken kann ein temperatur-

und frequenzabhängiger Korrekturfaktor abgeleitet werden, der auf die gemessene Raman-Intensität I_{obs} bei der Temperatur T angewendet wird [Lon77]:

$$\text{Stokes Streuung: } I_{\text{corr}}^{\text{Stokes}} = I_{\text{obs}}^{\text{Stokes}} \frac{n(1 - e^{-\frac{hn}{kT}})}{(n^* - n)^4}$$

$$\text{Anti-Stokes: } I_{\text{corr}}^{\text{Anti-Stokes}} = I_{\text{obs}}^{\text{Anti-Stokes}} \frac{n(e^{\frac{hn}{kT}} - 1)}{(n^* + n)^4}$$

2.7 Anwendung der Korrekturformeln auf Gläser

Es ist nicht üblich, diese Korrektur auf die gemessenen Raman-Intensitäten in Kristall-Spektren anzuwenden. In einigen Untersuchungen der Raman-Spektren von Silicatgläsern wurden korrigierte Spektren gezeigt, obwohl die Raman-Spektren von Silicatgläsern sonst nicht korrigiert wurden ([Mys80], [Mys82a], [Mys82b], [Mys83], [Mys85], [Mys88], [Mil82a], [Mil84b], [Mat83]). In den unkorrigierten Spektren ist die Intensität unterhalb 500 bis 700 cm^{-1} erhöht. Zwischen 50 und 100 cm^{-1} gibt es ein Maximum, das keiner Schwingungsbande zugeordnet werden kann. Dieses Maximum ergibt sich aus zwei gegenläufigen Effekten in der Frequenz- und Temperatur-Abhängigkeit der Raman-Spektren der Gläser: Bei niedrigen Frequenzen zeigt das Glas beinahe Debye-ähnliches Verhalten und das Frequenzspektrum steigt langsam von null Wellenzahlen an. Bei höheren Frequenzen erscheint ein Peak, der von Schwingungsmoden stammt. Jedoch verursacht die Temperaturabhängigkeit einen Multiplikationsfaktor, der bei kleinen Wellenzahlen exponentiell abnimmt. Kombiniert ergeben diese zwei Effekte ein scheinbares Maximum im Raman-Spektrum, das zum Verschwinden gebracht werden kann, wenn die Probe weit unter Zimmertemperatur gekühlt wird, oder wenn ein Korrekturverfahren angewendet wird [Pir79].

Dieses Maximum bei niedrigen Frequenzen sollte nicht mit einer Raman-aktiven Mode des Glases verwechselt werden. Jedoch können auch echte Schwingungsmoden in diesem Bereich erscheinen; z. B. hat Quarzglas eine schwache breite Bande bei 90 cm^{-1} , die nur dann enthüllt wird, wenn eine Intensitätskorrektur durchgeführt wird [Mil84b]. Die „unechte“ niederfrequente „Bande“ ist vom „Boson-Peak“ zu unterscheiden, der ein aktueller Gegenstand der Glas-Forschung ist. Der Boson-Peak wurde in den Spektren von gläsernen Polymeren bei der inelastischen Neutronen-Streuung bei sehr niedrigen Frequenzen (2 bis 15 cm^{-1}) beobachtet und entspricht Schwingungsanregungen, die in den entsprechenden Kristallen nicht vorhanden sind [Fri95]. Der Boson-Peak spielt eine Rolle bei der Bestimmung der Eigenschaften eines Systems beim Glasübergang und eventuell auch in der Flüssigkeit [Ang95].

In der Literatur wurden die meisten Hochtemperatur-Raman-Spektren von Silicatgläsern und Schmelzen bezüglich der Frequenz- und Temperatur-Abhängigkeit korrigiert, um die relativen Banden-Intensitäten bei verschiedenen Temperaturen vergleichen zu können. Jedoch ist diese Korrektur noch nicht ausreichend, um die Temperaturabhängigkeit der gestreuten Raman-Intensität korrekt darzustellen ([Mil94], [Poe94], [Dan95a], [Dan95b]).

2.8 Korrekturfaktoren für die Raman-Streuung zweiter Ordnung

Die Korrekturfaktoren sind nur für die Raman-Streuung erster Ordnung geeignet; d. h. für die harmonische Näherung und die fundamentalen Schwingungsmoden mit $\Delta n = \pm 1$. Die Frequenz- und Temperatur-Abhängigkeit der Obertöne ist davon verschieden. Die Obertöne der Schwingungen unter 600 cm^{-1} erscheinen im Raman-Spektrum der Silicatgläser und Schmelzen im Bereich von 0 bis 1200 cm^{-1} . Bereits bei Temperaturen über ein paar hundert $^{\circ}\text{C}$ sind die Beiträge dieser Oberton-Schwingungen zum gesamten Spektrum schon nicht mehr zu vernachlässigen [Mil94]. Diese Oberton-Schwingungen erscheinen als eine erhöhte Intensität zwischen 600 und 900 cm^{-1} , in einem Bereich des Spektrums, der in Silicatglas-Systemen normalerweise frei von starken Raman-Banden ist. Diese Intensitäts-Erhöhung kann bei Untersuchungen von Silicatschmelzen irreführend sein, da in diesem spektralen Bereich charakteristische Schwingungsmoden von Silicat- und Aluminat-Spezies in hoher Koordination erscheinen ([Wil88], [Wil89], [Poe94], [Dan95b]). Die erhöhte Intensität in diesem Bereich kann man eher als einen Schwingungseffekt denn als einen strukturellen Effekt deuten, da die Intensität bereits weit unterhalb der Transformationstemperatur erhöht ist. Die Intensität ist auch in Quarzglas erhöht, das keine großen Koordinationsänderungen unter diesen Bedingungen erfahren sollte [Mil94]. Im Bereich sehr hoher Temperaturen, d. h. über 1200 bis $1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, wird das Spektrum durch die Raman-Streuung zweiter Ordnung, d. h. die Obertöne, stark beeinflusst. Bevor das Raman-Spektrum erster Ordnung nach Änderungen, die zu einer strukturellen Relaxation gehören, untersucht werden kann, muß das Spektrum bezüglich der Raman-Streuung zweiter Ordnung korrigiert werden. Die Anwendung der Korrekturfunktionen erster Ordnung auf das Spektrum kann die Intensitäts-Beiträge der Effekte zweiter Ordnung nicht ganz beheben, da die Streuung zweiter Ordnung ein von der Streuung erster Ordnung unterschiedliches Frequenz- und Temperatur-Verhalten zeigt.

Zum Beispiel gilt für die Intensität der Stokes-Raman-Streuung zweiter Ordnung von Oberton-schwingungen [Gan71] mit $\Delta n = 2$:

$$I_{Stokes(2)} \propto \frac{(\mathbf{n}^* - 2\mathbf{n}_i)^4 \bar{n}(\bar{n} + 1)}{\mathbf{n}_i^2} \left(\frac{d\mathbf{a}}{dq_i} \right)^2$$

Der Frequenz- und Temperatur-abhängige Korrekturfaktor für die Raman-Streuung zweiter Ordnung wird dann:

$$I_{corr}^{Stokes(2)} = I_{obs}^{Stokes(2)} \frac{n^2 \left(e^{\frac{hn}{kT}} + e^{-\frac{hn}{kT}} \right)}{(n^* - 2n)^4}$$

Das Raman-Spektrum zweiter Ordnung im Bereich von 0 bis 1200 cm⁻¹ kann man aus einer Spektren-Serie bei hohen Temperaturen erhalten [Dan95a]. Dabei wird zuerst die „normale“ Korrektur durchgeführt, dann ein Referenzspektrum vom Hochtemperatur-Spektrum subtrahiert, und mit einem Faktor multipliziert, den man aus der Kombination der Gleichungen für die Korrektur der Raman-Streuung erster und zweiter Ordnung erhält. Dieses Verfahren wurde für NaAlSi₃O₈- und CaAl₂Si₂O₈-Gläser und Flüssigkeiten angewandt. Wie erwartet bleibt die Form des Spektrums zweiter Ordnung unterhalb T_g fast unabhängig von der Temperatur [Dan95a]. Die Intensität zweiter Ordnung wird dann rekonstruiert und von den Hochtemperatur-Daten subtrahiert. Man erhält das reine Raman-Spektrum erster Ordnung bei hoher Temperatur, für das dann die strukturellen Effekte bestimmt und interpretiert werden können ([Dan95a], [Dan95b]).

2.9 Linienbreiten und Linienformen

Die Peaks, die in den Infrarot-Absorptions- und Raman-Spektren für Moleküle in der Gasphase oder kristalline Festkörper beobachtet werden, sind im allgemeinen viel schärfer als die breiten Banden, die für Gläser und Flüssigkeiten gemessen werden. Diese Verbreiterung ist eine Kombination von dynamischen und strukturellen Effekten, die als homogene und inhomogene Verbreiterungseffekte bekannt sind. Um deren Herkunft zu verstehen, ist es hilfreich, die allgemeinen Veränderungen in den Schwingungsspektren zu betrachten, wenn ein Ensemble von Molekülen kondensiert und die Flüssigkeit dann in einen Festkörper erstarrt.

Die homogene Linienbreite wird durch die intrinsische Lebensdauer der Schwingungsmode bestimmt, die normalerweise zu einer Lorentz-Linienform führt. In der Gasphase kommt die Schwingungsrelaxation und die Linienverbreiterung durch den Doppler-Effekt und die Stoßverbreiterung zustande ([Ste71], [Dec77], [Per82]). Der Doppler-Effekt beruht auf der Bewegung der Moleküle mit der Geschwindigkeit u , so dass sich die Frequenz, die tatsächlich absorbiert oder emittiert wird, um die Größe u/c vermindert. Die resultierende absorbierte oder emittierte Intensität hat ein Gauss-Profil mit einer Halbwertsbreite, die durch Schwingungsfrequenz, das Molekülgewicht und die Proben temperatur bestimmt ist. Die Stoßverbreiterung entsteht, da die Moleküle in der Gasphase einen effizienten Mechanismus zum Transfer von Schwingungsenergie in Translations- und Rotations-Freiheitsgrade

anbieten. Die Stoßverbreiterung wird neben der Dichte des Gases auch von der Größe, dem Gewicht und der Gestalt der Moleküle bestimmt.

Die Auswirkungen der Stoßverbreiterung werden deutlicher, wenn sich die Dichte des Gases erhöht, bis die flüssige Phase erreicht wird. Die homogene Linienbreite der Schwingungsbanden nimmt zu, da die angeregten Schwingungszustände besser relaxieren können. Jegliche Rotationsstruktur, die im Spektrum der Gasphase noch vorhanden ist, wird auf Grund der Verbreiterung der einzelnen Rotationslinien zusammenbrechen. Darüberhinaus koppeln die Rotationsfreiheitsgrade stärker mit den Schwingungen; ein weiterer für die Schwingungsrelaxation wirksamer Mechanismus wird zur Verfügung gestellt, der eine weitere homogene Linienverbreiterung bewirkt.

Verhält sich die Probe wie eine dichte Flüssigkeit, so sind die Translationen und die Rotationen der einzelnen Moleküle nicht mehr frei und werden durch die Wechselwirkungen mit den benachbarten Molekülen behindert. Fern-Infrarot-Absorption und niederfrequente Raman- (oder Brillouin-) Streuung kann wegen der inelastischen Wechselwirkung von Licht mit diesen behinderten Translationen und Rotationen beobachtet werden. Die Peaks werden weiter verbreitert, wenn die Anregungsenergie der Schwingung in diesen Relaxationsfreiheitsgraden verloren geht, und die Lebensdauer des angeregten Schwingungszustands vermindert sich. Darüberhinaus verursachen Dichteschwankungen eine quasi-elastische niederfrequente Raman-Streuung, die als Schulter auf der Rayleigh-Linie beobachtet wird.

In diesem Bereich kann die Symmetrie der Molekülgruppen durch die Wechselwirkungen mit ihren Nachbarn gestört werden; sowohl die Infrarot- und Raman-Aktivitäten als auch die Anharmonizitäten der einzelnen Schwingungsmoden können sich ändern. Chemische Austausch- oder Dissoziationsreaktionen können auftreten. Zusammenhängende Komplexe zwischen Molekülgruppen können auftreten, und sich im Erscheinen neuer Peaks im Schwingungsspektrum bemerkbar machen.

Im flüssigen Zustand erfahren einzelne schwingende Einheiten eine Reihe struktureller und chemischer Umgebungen, die nicht länger auf der experimentellen Zeitskala gemittelt werden. Es ergeben sich eine Reihe von Geometrien, Kraftfelder und effektive Massen, so dass die Linien auf Grund solcher statischer struktureller Effekte verbreitert werden. Diese Effekte ergeben eine inhomogene Verbreiterung, deren beobachtete Linienform ein Gauss-Profil hat. Außerdem treten von der Anharmonizität herrührende Relaxationsprozesse, Wechselwirkungen mit den behinderten Translationen und Rotationen und chemische Austauschprozesse auf einer Zeitskala von 10^{-14} bis 10^{-9} Sekunden auf. Diese Prozesse geschehen auf einer Zeitskala, die sich der Zeitskala der Schwingungsmode nähert. Die Linienbreite und Linienform kann durch die Kombination der inhomogenen (strukturelle Verteilung) und der homogenen (Lebensdauer der Schwingung) Beiträge bestimmt werden. Untersuchungen der relativen Beiträge dieser beiden Verteilungen liefern wertvolle Informationen über Relaxationsprozesse in Silicatschmelzen.

Im festen Zustand begegnet man einer großen Anzahl verschiedener Effekte. In den kondensierten Phasen werden die Translations- und Rotationsfreiheitsgrade der Moleküle, die in der Gasphase hauptsächlich für die Relaxation verantwortlich sind, zu echten Schwingungsmoden, die als Librationen bekannt sind. In Kristallen führt die kleinere Anzahl verschiedener lokaler Geometrien und chemischer Umgebungen zu viel schmälere Linien. Die Verbreiterung resultiert hauptsächlich aus anharmonischen Effekten. Auf Grund der langreichweitigen Translationssymmetrie wird eine Kohärenz zwischen benachbarten schwingenden Einheiten beobachtet. In kristallinen Materialien beobachtet man eine Dispersionsrelation für die Phononen [Bil79]. Die Umwandlung eines Photons in ein transversales optisches Phonon ist nur möglich, wenn sich die Frequenzen der Quasiteilchen bei gleicher Wellenzahl nicht zu stark unterscheiden. Dadurch beschränken sich die in den Infrarot- und Raman-Spektren beobachtbaren Moden auf kleine k -Werte, d. h. auf diejenigen mit großer Wellenlänge ($k=2\pi/\lambda$) [Dec77].

In amorphen Festkörpern, die in erster Näherung als „eingefrorene“ Flüssigkeiten betrachtet werden können, ist die inhomogene Linienbreite größtenteils durch die Verteilung der lokalen Geometrien und Spezies bestimmt.

Zwei prinzipielle Herangehensweisen wurden bei der Interpretation der Strukturen und Schwingungsspektren von Alumosilicatgläsern und Flüssigkeiten angewandt. Im ersten Fall wird das Glas als ziemlich ungeordnete kristalline Matrix angesehen. Die inhomogene Verbreiterung der Schwingungsbanden wird als zunehmende Zerstörung der langreichweitigen kristallinen Symmetrie betrachtet. Damit können die gesamten Phononen-Dispersionsrelationen in den Infrarot- und Raman-Spektren beobachtet werden. Diese Herangehensweise ist wahrscheinlich für diejenigen Zusammensetzungen, die wenig chemische Heterogenität zeigen, die am besten geeignete Methode. Im zweiten Fall werden einzelne strukturelle Einheiten im Glas wie SiO_4 -Tetraeder oder SiOSi-Bindungen betrachtet, die durch die Umgebung unterschiedlich verzerrt sind und zwischen den einzelnen Einheiten unterschiedlich koppeln. Diese Herangehensweise ist besser geeignet für Gläser, die eine große Anzahl struktureller Einheiten enthalten, wie Silicatgläser intermediärer Polymerisierung. Beide Interpretationen haben Verteilungen der lokalen molekularen Geometrie, der interatomaren Kraftkonstanten und einen gewissen Grad der Schwingungskopplung zwischen benachbarten Einheiten zur Folge. Im allgemeinen werden für die Schwingungsbanden bei der Infrarotabsorption und der Raman-Streuung Gauss-Linienformen beobachtet. Bei hohen Temperaturen nähern sich die Zeiten für die strukturelle Relaxation in Silicat-Flüssigkeiten nicht der Schwingungs-Zeitskala an. Die Linien bleiben in der Flüssigkeit gaussförmig. Die Linienbreite wird durch den Bereich lokaler struktureller Umgebungen bestimmt.

3 Experimentelle Raman-Spektroskopie bei hohen Temperaturen

Die Raman-Spektrometer waren vor Mitte der 80er Jahre fast ausnahmslos Scanning-Spektrometer. Raman-spektroskopische Untersuchungen bei hohen Temperaturen waren mit diesen Instrumenten enorm herausfordernd. Um brauchbare Signal/Rausch-Verhältnisse in zufriedenstellender Auflösung zu erhalten, waren lange Scan-Zeiten notwendig. Die experimentelle Einrichtung musste temperaturstabil sein; auch die Zusammensetzung der Probe sollte sich während der Messung infolge der Flüchtigkeit der Oxid-Komponenten nicht verändern. Zur Raman-Spektroskopie benötigt man eine sensible Detektion der extrem schwachen Raman-Signale und eine effiziente Unterdrückung des zusätzlichen Strahlungsuntergrunds. Dieser Strahlungsuntergrund erscheint auf Grund der elastischen Streuung des Laserlichts an Unvollkommenheiten der Probe (Blasen, Brüche, Dichteschwankungen) und der Fluoreszenz, die sogar schon bei Spuren einiger Unreinheiten, insbesondere Eisen, bemerkbar wird. Aus diesen Gründen stellten Raman-spektroskopische Untersuchungen an geologischen Materialien sogar bei Zimmertemperatur erhebliche experimentelle Schwierigkeiten. In Hochtemperatur-Raman-Experimenten ist die Schwarzkörper-Emission des Hochtemperatur-Ofens und der Probe ein zusätzliches Problem. Jede erhitzte Substanz emittiert eine thermische Strahlung, deren Intensität proportional zur vierten Potenz der Temperatur ist. Die Frequenz-Abhängigkeit der emittierten Intensität ist in erster Näherung durch das Plancksche Gesetz gegeben:

$$I^{blackbody}(\nu, T) = \frac{2\nu^3 h}{c^2} \frac{1}{e^{h\nu/kT} - 1}$$

Für konkrete Materialien muß dieser Ausdruck mit einem frequenzabhängigen Emissions-Koeffizienten $\lambda(\nu, T)$ multipliziert werden. Für Temperaturen über ca. 1000 K verschiebt sich das thermische Emissions-Spektrum bis in den sichtbaren Bereich des Spektrums und überlagert sich mit dem schwachen Raman-Signal. Die Intensität des Untergrunds erhöht sich und längere Scan-Zeiten werden benötigt, um das Signal/Rausch-Verhältnis zu verbessern. Aus diesen Gründen wurden mit der Scan-Spektroskopie nur wenige Experimente an geschmolzenen Silicaten durchgeführt, gewöhnlich an einfachen binären Zusammensetzungen der Silicate mit recht hohen Raman-Streu-Intensitäten ([Sha78], [Pir80], [Sei81], [Kas82], [Kas84], [Iwa84]).

3.1 Raman-Spektroskopie mit CCD-Detektor

Mit den Anfängen der Computer-Kontrolle des Experiments und der digitalen Datenaufnahme wurde die Behandlung der Daten nach der Aufnahme möglich. Das Gebiet der in-situ Hochtemperatur- (und Hochdruck-) Raman-Spektroskopie wurde durch das Erscheinen der Vielkanal-Spektro-

graphen revolutioniert, die mit sensiblen Dioden-Arrays oder CCD-Detektoren gekoppelt wurden ([Hem87], [Mil88a], [Mil92], [Mys92a]). Diese Instrumente erlauben die Aufnahme eines umfangreichen Teils oder des gesamten Spektrums in einem einzelnen Detektionsereignis, das nur den Bruchteil einer Sekunde dauern kann. Die Detektorsensibilität ist sehr hoch, so dass bei extrem hohen Temperaturen auch für schwach streuende Flüssigkeiten ausgezeichnete Signal/Rausch-Verhältnisse erhalten werden können. Bei einer CCD-Kamera ist der dynamische Bereich sehr groß, so dass Spektren hoher Qualität in einer einzelnen Aufnahme erhalten werden können, in einer langen Aufnahmezeit von mehreren zehn bis hunderten von Sekunden.

In den modernen Hochtemperatur-Raman-Untersuchungen wird typischerweise ein Dreifach-Monochromator-System benutzt, das aus einer anfänglichen Doppelmonochromatorstufe und einem letzten Monochromator besteht. Der Doppelmonochromator dient zur Auswahl des interessierenden spektralen Bereichs und zur Diskriminierung des einfallenden Laserlichts. Das letzte Gitter in der Spektrographenstufe streut das Licht auf den Detektor [Hem87]. Bei einem Dioden-Array bestimmt die physikalische Größe jeder Diode zusammen mit den Dispersionscharakteristiken der letzten Spektrometerstufe die Auflösung des resultierenden Spektrums. Das vom letzten Gitter gestreute Licht verteilt sich über das lineare Array. Die als Funktion der Wellenlänge ausgelesene Signalintensität verkörpert das Spektrum. Das Signal, welches das Dioden-Array erreicht, wird durch die Platzierung eines fluoreszierenden Schirms vor dem Detektor verstärkt, um das Signal/Rausch-Verhältnis um eine Größenordnung zu verbessern. Das charged-coupled-device (CCD) besteht auch aus einem Dioden-Array, aber die Signale werden durch sukzessives Verschieben der Lesespannung über die Register ausgelesen. Die Pixel des Detektor-Arrays in einer CCD bilden normalerweise eine zweidimensionale Matrix, die benutzt werden kann, um ein Raman-Bild der Probe zu konstruieren. Sehr nützlich ist die CCD auch bei der Ausblendung äußerer Signale wie der Schwarzkörperstrahlung, die durch den Hochtemperatur-Ofen ausgesandt wird.

3.2 Mikro-Raman-Spektroskopie

Die mikro-Raman-Spektroskopie ist eine weitere technologische Verbesserung der modernen Raman-Spektroskopie, die für die Hochtemperatur-Spektroskopie bestens geeignet ist. Der größte Teil des fremden Strahlungsuntergrunds in Hochtemperatur-Experimenten stammt von der Schwarzkörperemission des Ofens und der Probenoberfläche. Mit der mikro-Raman-Technik ist es möglich, den Laserstrahl in die bei hohen Temperaturen flüssige Probe zu fokussieren. Indem man eine Blende an den Zwischenfokus vor den Eintrittsspalt des Spektrometers stellt, erlaubt man nur dem Licht, das aus dem Fokus-Volumen stammt - der effektive „Raman-Streu-Zylinder“ hat Dimensionen, die durch die charakteristische fokussierende Optik und das Detektions-Systems bestimmt sind - in das Spektrometer einzutreten. Die Blende kann verstellt werden, um sowohl die Breiten- und die Tiefen-

auflösung als auch das resultierende Signal /Rausch-Verhältnis verändern zu können. Sogar bei fast geschlossener Blende gewährleistet das sensible Detektionssystem, dass auch die schwächsten Signale detektiert werden können. Der Strahlungsuntergrund wird dann maximal unterdrückt.

3.3 „wire loop“-Heizmethode

Diese Techniken wurden mit der „wire loop“-Heizmethode kombiniert, um bei hohen Temperaturen (bis ca. 2000 K) Raman-Spektren hoher Qualität problemlos erhalten zu können. Diese Methode ermöglicht sowohl eine gute Temperatur-Kontrolle des Experiments, wie auch die Stabilität und Homogenität des untersuchten Probenbereichs. Die „wire-loop“-Technik wurde aus der optischen Mikroskopie und der Röntgenbeugung übertragen, für die sie für *in-situ* Hochtemperatur-Untersuchungen entwickelt worden war [Oha76]. Diese Technik wurde von Mysen und Frantz in mikro-Raman-Untersuchungen von Silicat-Schmelzen angewandt ([Mys92], [Mys93a], [Mys93b], [Mys94a], [Mys94b]). In der ersten Version dieser Technik wurde ein Thermoelement durch Verschmelzen eines Pt- und eines Pt_{0,9}Rh_{0,1}-Drahtes geformt, ein Gebiet in der Nähe des Übergangs abgeflacht und ein Loch mit mehreren hundert µm Durchmesser durch das abgeflachte Gebiet am Übergang gebohrt. Die pulverisierte Probe wurde in das Loch platziert und durch Anlegen eines Heizstroms an den Pt-Rh-Draht geschmolzen [Mys92]. Die geschmolzene Probe wird durch die Oberflächenspannung im Loch gehalten. Durch die Fokussierung des Laserstrahls in die Schmelze werden dann mikro-Raman-Spektren erhalten. In dieser ersten Experimentserie diente der Draht sowohl als Probenhalter als auch als Thermoelement, mit dem die Temperatur gemessen und kontrolliert wurde. Eine exzellente thermische Stabilität wurde mit dieser Technik demonstriert. Die Temperaturen bleiben über viele Stunden und in einigen Experimenten sogar mehrere Tage stabil.

3.4 Temperatur-Kalibrierung

Bei einer Variante dieser Technik wird kein Thermoelement benutzt, in das ein Loch gebohrt worden ist, sondern einfach ein harter Draht (Pt, Pt-Ir, Ir, W) mit einem abgeflachten Bereich [Ric93]. In neueren Anwendungen der „wire loop“-Technik wird die Temperaturkalibrierung anhand der bekannten Schmelzpunkte verschiedener Substanzen vorgenommen. Als Kalibrierungsvariable wird der Strom durch den Draht, die Spannung über den Probenbereich oder die verbrauchte Leistung benutzt ([Mys93a], [Mys93b], [Mys94a], [Mys94b], [Mil94], [Poe94], [Dan95a], [Dan95b], [Dan96]). Obwohl erwartet werden sollte, dass die Proben temperatur linear mit der verbrauchten Leistung zunehmen sollte, ist dies im Experiment wegen Wärmeverlusten durch Strahlung und Leitung sowie Änderungen des elektrischen Widerstands R des Drahts mit der Temperatur nicht der Fall. In der Praxis wird zwischen Strom und Temperatur oder Spannung und Temperatur eine gute Kor-

relation über den größten Teil des untersuchten Temperaturbereichs gefunden. Diese Korrelation versagt bei hohen Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunkts des Drahtes. Die Kalibrierkurve kann durch polynomiale Fits gezogen werden. Die Temperatur kann bis auf wenige K genau bestimmt werden. Drähte mit ähnlichen Dimensionen haben ähnliche Kalibrierkurven, so dass eine vollständige Kalibrierung nicht für jeden neuen Draht notwendig ist. Die Kalibrierung bleibt über mehrere Heiz-Zyklen stabil, so dass der Draht in aufeinanderfolgenden Experimenten wieder benutzt werden kann. Bei Ir- und W-haltigen Drähten wird das Experiment in einer inerten Atmosphäre durchgeführt, da die Oxide dieser Metalle flüchtig sind; schwarzes IrO_2 kann sich in bemerkenswert kurzer Zeit auf dem Mikroskop-Objektiv niederschlagen.

3.5 Korrektur und Fit der Spektren

Die Verfahren, wie man aus den Hochtemperatur-Raman-Experimenten auswertbare Raman-Spektren erhalten kann, sollen hier genauer untersucht werden. Zuerst muß die Schwarzkörperstrahlung subtrahiert werden, die von der Probe ausgesandt wird, die nicht durch die Ausblendung eliminiert werden kann. Um die Schwarzkörperstrahlung im untersuchten Bereich zu bestimmen, wird einfach ein Spektrum mit ausgeschaltetem Laser aufgenommen. Dieses Verfahren ist zufriedenstellender als der Versuch, einen theoretischen Hintergrund zu fitten, mit der Annahme irgendeiner Form für die Schwarzkörperstrahlung. Nach der Anwendung dieses Verfahrens bleibt bei hohen Temperaturen ein thermischer Untergrund bestehen ([Mil94], [Dan95a], [Dan95b]). Bei hohen Temperaturen wird die schon flüssige Probe durch die Absorption des einfallenden Laserstrahls infolge struktureller Defekte (Si-O⁻, Al-O-O⁻ Spezies etc.) zusätzlich aufgeheizt (~ 20 °C) ([Mil94], [Dan95a], [Dan95b]).

Nach der Untergrundkorrektur muß das Spektrum bezüglich der intrinsischen Temperatur- und Frequenz-Abhängigkeit der gestreuten Raman-Intensität normiert werden. Bei genügend hohen Temperaturen (über ~ 1500 K) muß die Intensität der Raman-Streuung zweiter Ordnung bei der strukturellen Interpretation berücksichtigt werden ([Mil94], [Dan95a], [Dan95b]).

Über ~ 2000 K wird die Strahlung des schwarzen Körpers so intensiv, dass sie das Raman-Spektrum trotz maximaler Ausblendung und sensibler Detektionstechniken vollständig übertönt. Untersuchungen in diesem Höchsttemperatur-Bereich machen die Anwendung zeitaufgelöster Raman-Techniken notwendig, bei denen das Detektionssystem synchron mit einer gepulsten Laseranregung geschaltet wird, wobei ein ähnliches Ergebnis erzielt werden sollte, wie beim Chopping der Quelle in der Scan-Infrarot-Spektroskopie.

4 Schwingungsspektroskopische Untersuchungen an Gläsern

4.1 Schwingungsspektroskopie an SiO₂-Glas

SiO₂-Glas bildet den Prototyp verschiedener Silicat-Flüssigkeiten. Kenntnisse des Strukturverhaltens beim Durchgang durch den Glastransformationsbereich in den Bereich der stabilen Flüssigkeit sind notwendig, um ein Verständnis der Eigenschaften von silicatreichen Magmen zu erlangen. Es ist nützlich, die Schwingungseigenschaften im Detail zu beschreiben, um eine Grundlage für die Diskussion der Spektren von Silicat-Zusammensetzungen mit mehreren Komponenten zu haben.

Die Infrarot- und Raman-Spektren von SiO₂-Gläsern und Flüssigkeiten wurden in mehreren Arbeiten untersucht. Markin und Sobolev [Mar60] untersuchten die Infrarot-Reflektivität im Bereich von 870 bis 1250 cm⁻¹ bei Temperaturen bis zu 2000 °C. Gaskell [Gas66a] erhielt Infrarot-Reflexionsspektren über 420 cm⁻¹ im Glasbereich zwischen Zimmertemperatur und 900 °C. Exarhos et al. [Exa88] berichteten von einem Hochtemperatur-Raman-Spektrum von flüssigem SiO₂ bei 2250 K, das man durch Heizen mit einem CO₂-Laser innerhalb eines Bereichs einer Quarzglas-Probe erhalten hat. McMillan et al. [Mil94] benutzten die Pt-Ir „wire loop“-Heizmethode, um das Raman-Spektrum von SiO₂-Glas und unterkühlter Schmelze zwischen Zimmertemperatur und 1950 K zu untersuchen.

4.2 Struktur und Schwingungsspektren von SiO₂-Glas bei Zimmertemperatur

Bevor die Änderungen der Spektren bei hohen Temperaturen genauer beschrieben werden, ist es zweckmäßig, den aktuellen Kenntnisstand über die Struktur und die Schwingungsspektren von SiO₂-Glas bei Zimmertemperatur zusammenzufassen. SiO₂-Glas besteht aus einem kontinuierlichen dreidimensionalen Netzwerk mit eckenverknüpften SiO₄-Tetraedern ([Moz69], [Kon82], [Kon87], [Joh83], [Ell91]). Das vollständige Schwingungsspektrum von SiO₂-Glas wurde von Galeener et al. [Gal83a] mittels inelastischer Neutronenstreuung gemessen. Dieses Experiment gibt S(ω) an, d. h. die Zustandsdichte der Schwingungen g(ω), gewichtet mit den Streuquerschnitten der vorhandenen Atome für die inelastische Neutronenstreuung. Die differentiellen Streuquerschnitte von Si und O sind vergleichbar (4,1 und 5,8 barns), so dass der Unterschied hier nicht so wichtig ist. Das Neutronenspektrum zeigt eine dominante Bande, die um 350 cm⁻¹ zentriert ist und eine niederfrequente Schulter bei 100 cm⁻¹ hat. Bei 800 cm⁻¹ tritt eine scharfe Bande, und zwischen 950 cm⁻¹ und 1300 cm⁻¹ eine asymmetrische Bande auf [Gal83a]. Die hochfrequente Bande scheint sich in zwei Komponenten mit den Maxima um 1050 und 1200 cm⁻¹ aufzuspalten. Zwischen 500 cm⁻¹ und 800 cm⁻¹ existiert eine

breite Bande. Die Zustandsdichte der Schwingungen von SiO_2 -Glas ist kaum von derjenigen von kristallinem SiO_2 zu unterscheiden.

Das Schwingungsspektrum von SiO_2 -Glas wurde von Bell, Dean und Mitarbeitern im „random network model“ interpretiert [Dea72], [Bel68], [Bel70], [Bel72], [Bel76], [Bel80]). Dieses Modell basiert physikalisch auf verzerrten, eckenverbundenen SiO_4 -Tetraedereinheiten. Die Lage der Atome wurde gemessen und in einer gitterdynamischen Rechnung benutzt. Für die Streck- und die Biegeschwingungen wurde ein einfaches Kraftfeldmodell angenommen [Bel66]. Die Bande mit der höchsten Frequenz nahe 1000 cm^{-1} wurde mit Si-O-Streckschwingungen in Verbindung gebracht, bei denen die Si- und die O- Atome in entgegengesetzte Richtungen, näherungsweise in Richtung der Si...Si-Verbindungsline, verschoben werden [Mil84c]. Die Bande bei 800 cm^{-1} wurde in den Untersuchungen von Bell und Dean zusammen mit einem Teil der Intensität der Bande bei 550 cm^{-1} als eine Schwingung interpretiert, bei der sich die Sauerstoffatome senkrecht zu der Si...Si-Verbindungsline in der Ebene der Si-O-Si-Verknüpfungen bewegen. Die niederfrequente Bande, die das Spektrum dominiert, gehört zu einer Schwingung, bei der sich die Sauerstoffatome senkrecht zu den Si-O-Si-Ebenen bewegen.

Spätere Berechnungen, die ausgedehntere Kraftfelder benutzten, waren der Anlass zu einigen Änderungen der Interpretation der Banden unterhalb von 800 cm^{-1} ([Bat72], [Etc74], [Mil90]). Die Schwingungen um 800 cm^{-1} werden jetzt Si-O-Streckschwingungen zugeordnet, die mit einer großen Verschiebung des Siliciumatoms verbunden sind [Mil84c]. Die Banden unterhalb von 500 cm^{-1} enthalten sowohl Beiträge der OSiO- als auch der SiOSi-Biegeschwingungen. Sie werden durch eine geringe Beteiligung der Silicium-Atome an der Bewegung charakterisiert ([Mil84c], [Mil90]). Diese allgemeine Zuordnung stimmt mit den Ergebnissen der Si- und O-Isotopen-Substitutions-Experimente gut überein([Gal81], [Gal83b], [Sat87]).

Das Raman-Spektrum von SiO_2 -Glas enthält zwei schwache, scharfe, polarisierte Banden bei 606 und 492 cm^{-1} . Diese Banden werden durch das „random network model“ oder andere Modelle, die auf den Strukturen von SiO_2 -Polymorphen beruhen, nicht vorhergesagt. Die Zuordnung dieser Banden wurde in der Literatur ausgiebig diskutiert. Gegenwärtig werden diese Banden den symmetrischen „breathing“-Schwingungen von Dreier- oder Vierer-Siloxanringen der SiO_4 -Tetraeder zugeordnet, bzw. den Defekten in der Glasstruktur zugeschrieben. ([Sha81], [Gal82a], [Gal82b], [Kee84], [Mil88a], [War91], [Mil94]). Die Moden sind vom übrigen Glasnetzwerk schwingungsentkoppelt, bleiben in den Ringen hochlokalisiert, wodurch ihre schmale Breite, verglichen mit dem übrigen Glas-Spektrum, erklärt wird. Die SiOSi-Winkel in den Dreier-Ringen sind durch die Si-O-Bindungslängen und die tetraedrischen OSiO-Winkel auf kleine Werte nahe 130° beschränkt ([Gal82a], [Gal82b]). Die SiOSi-Winkel in den planaren Vierer-Ringen liegen für reguläre Tetraeder nahe 160° , obwohl dieser Wert durch die Faltung des Rings vermindert wird. Mikkelsen und Galeener [Mik80] und Geissberger und Galeener [Gei83] bestimmten die Bildungsenthalpie der

Dreier-Ring-Spezies in SiO_2 zu näherungsweise 42 kJ/mol. Nimmt man eine Transformationstemperatur nahe 1480 K an [Ric84], so ist nur etwa 1% der Siliciumatome im Glas in den Dreier-Ringen vorhanden.

Das Raman-Spektrum von SiO_2 -Glas wird dominiert durch eine starke polarisierte Bande bei 430 cm^{-1} . Diese Bande wird vor allem mit der Bewegung der Sauerstoffatome verbunden und wurde als symmetrische Streckschwingung der gebogenen SiOSi-Verknüpfungen, als symmetrische Biegeschwingung der SiOSi-Verknüpfungen mit einer Bewegung des Sauerstoffatoms senkrecht zu der Si...Si-Verbindungsline, oder als eine symmetrische OSiO-Winkeldeformation der gekoppelten SiO_4 -Gruppen beschrieben ([Sen77], [Gal83b], [Sha84], [Mil90], [Mil94]). Genau genommen widersprechen sich diese Bezeichnungen nicht. Die Frequenz dieser Schwingung ist abhängig von dem zwischentetraedrischen Winkel, sodass die große Breite der Bande in SiO_2 -Glas als die bekannte Verteilung der SiOSi-Winkel in der Struktur verstanden werden kann ([Moz69], [Dup84], [Kon82], [Kon87], [Dev87]).

Das Infrarot-Spektrum von SiO_2 -Glas zeigt dieselben Merkmale, die auch im Raman-Spektrum beobachtet werden [Gal83a]. Das Infrarot-Absorptions-Spektrum enthält eine starke Bande bei 1060 cm^{-1} , die an der gleichen Position wie eine der schwachen hochfrequenten Raman-Banden liegt, und eine schwache Bande bei höheren Wellenzahlen, die in Pulver-Transmissions-Messungen erscheint ([Lip58], [Poe92a]).

Wenn die Bande bei 1060 cm^{-1} sowohl im Infrarot- als auch im Raman-Spektrum auftritt, dann würde dies bedeuten, dass das Glas wie erwartet eine nicht-punktsymmetrische Struktur hat, und die Schwingungsmoden wäre polar, d. h. sowohl in den IR- als auch in den Raman-Spektren mit einer Änderung des Dipolmoments verbunden. Bei einer nicht-punktsymmetrischen Struktur sollte diese polare Raman-aktive Schwingung zwei Komponenten haben, die den transversalen (TO) und longitudinalen (LO) Schwingungsmoden entsprechen, deren Frequenzen auf Grund des langreichweitigen Coulomb-Felds im Glas aufgespalten sind. Die TO-LO-Aufspaltung führt bei kristallinen Mineralen zu breiten Infrarot-Reflexions-Banden und erscheint in den Raman-Spektren von nicht-punktsymmetrischen Kristallen, wie α -Quarz [She71]. Das mögliche Auftreten der TO-LO-Aufspaltung im Raman-Spektrum von SiO_2 -Glas wurde umfassend diskutiert. In einer frühen Untersuchung von Galeener und Lucovsky [Gal76] wurde vorgeschlagen, dass mehrere TO-LO-Modenpaare existieren, einschließlich der schmalen Banden bei 490 und 600 cm^{-1} , die später als Dreier- bzw. Vierer-Ring-„Defekt“-Banden identifiziert wurden (s.o.). Galeener et al. [Gal83a] schlugen in einer neueren Untersuchung vor, dass das TO-LO-Paar aus den hochfrequenten Banden bei 1060 und 1200 cm^{-1} besteht. Die Analyse des Infrarot-Reflexions-Spektrums zeigte tatsächlich bei 1260 cm^{-1} eine Bande, die der LO-Mode zugeordnet wird. Diese Frequenz liegt höher als die breite Raman-Bande bei 1200 cm^{-1} . Galeener et al. [Gal83a] brachten Argumente vor, die darauf hindeuten, dass das wahre

Maximum der Lage der Raman-Bande entspricht. Diese Zuordnung wird jetzt in einem Großteil der Diskussionen des Schwingungs-Spektrums von SiO_2 -Glas akzeptiert [Sha84].

Wenn die Raman-Banden bei 1060 und 1200 cm^{-1} ein TO-LO-Paar bilden würden, sollten sie ein Polariton-Verhalten vorweisen, bei dem ihre Frequenzen vom Streuwinkel θ abhängen. Denisov et al. [Den84] fanden, dass dies für das normale Raman-Spektrum von SiO_2 -Glas nicht der Fall ist. Stattdessen beobachteten Denisov et al. ([Den80], [Den84]) ein Polariton-Verhalten im Hyper-Raman-Spektrum von SiO_2 -Glas, für das andere Auswahlregeln gelten, die näher mit denen verwandt sind, welche die Infrarot-Aktivität bestimmen ([Mil85], [Mil88a]). Die tatsächlich von Denisov et al. [Den80] gefundenen hochfrequenten Polaritonen entsprachen einer TO-Mode bei 1065 cm^{-1} , die mit einer normalen Raman-Bande bei 1060 cm^{-1} überlappt, und einer LO-Komponente bei 1255 cm^{-1} , dem Maximum der Infrarot-LO-Bande. Ein zweites hochfrequentes TO-LO-Paar trat bei 1180 cm^{-1} auf, nahe der Lage der normalen Raman-Banden bei 1200 cm^{-1} . Diese Beobachtungen zeigen, dass die normalen Raman-Moden nicht polar sind, so dass die Banden, die im Raman-Spektrum beobachtet werden, genaugenommen nicht den gleichen Schwingungen entsprechen, die bei der Infrarot-Absorption beobachtet werden. Trotzdem besteht ein enger Zusammenhang zwischen den IR- und den Raman-Frequenzen [Den84]. Dies ist eine sehr wichtige Beobachtung, die andeutet, dass durch jedes Infrarot- und Raman-Spektrum von SiO_2 -Glas ein anderer Teilbereich der Normalschwingungsmoden in der Zustandsdichtefunktion ausgewählt wird, obwohl eine Ähnlichkeit festzustellen ist. Wahrscheinlich ist dies auch für andere mehrkomponentige Silicatgläser und Schmelzen der Fall ([Ger88], [Par94]).

Aus den Schwingungsspektren ist ersichtlich, dass die hochfrequenten Moden in zwei Gruppen mit Frequenzen um 1060 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} aufspalten. Seifert et al. [Sei82] und Mysen et al. [Mys82b] haben vorgeschlagen, dass die höherfrequente Bande dieses Paares sogar zwei Komponenten haben könnte, bei $1157\text{-}1162 \text{ cm}^{-1}$ und $1209\text{-}1213 \text{ cm}^{-1}$. Das Auftreten zweier Gruppen von Si-O-Streckschwingungen könnte mit dem Auftreten zweier Strukturtypen im voll polymerisierten Glas in Verbindung gebracht werden ([Sei82], [Mys82a], [Mys82b]). Um die anomalen Eigenschaften zu erklären, die für Quarzglas beobachtet werden, hat Vukcevitich [Vuk72] ein „two state“-Modell für die SiO_2 -Glasstruktur vorgeschlagen, in dem es zwei verschiedene Maxima in der SiOSi-Winkelverteilung (ϕ) im tetraedrischen Netzwerk gibt, mit Werten nahe 138° (ϕ_α) und 145° (ϕ_β). Das relative Verhältnis der SiOSi-Winkel mit diesen beiden Werten ist gegeben durch die Temperatur und den Druck. Ein dynamischer Austausch zwischen ϕ_α und ϕ_β ist durch kooperative Rotationen der verbundenen Tetraeder möglich. Die Aktivierungsenergie liegt bei einigen kJ/mol [Vuk72]. Sen und Thorpe [Sen77], Galeener und Sen [Gal78] und Galeener [Gal79] entwickelten ein Modell für das dynamische Verhalten von tetraedrisch verknüpften AX_2 -Systemen, inklusive SiO_2 . In einem System, in dem jeder AXA Winkel 90° wäre, würde das Schwingungsspektrum in diesem Modell eine einzelne Linie für die A-X-Streckschwingung enthalten, da die Streck-schwingungen schwingungsentkoppelt wären. Wenn der Winkel AXA größer wird, beginnen die A-

X-Streckschwingungen miteinander zu koppeln und trennen sich in zwei niederfrequente symmetrische Kombinationen und eine hochfrequente antisymmetrische Streck-Kombination ([Sen77], [Gal78], [Gal79]). Erreicht der AXA-Winkel 180° , so sind die Schwingungen vollständig gekoppelt und verhalten sich analog den symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungen dreiatomiger Moleküle wie CO_2 ([Mil85], [Ihi94]).

Sen und Thorpe [Sen77], Galeener und Sen [Gal78] und Galeener [Gal79] wandten dieses Modell auf die Schwingungen des SiO_2 -Netzwerks an. Seifert et al. [Sei82] schlugen vor, dass die zwei hochfrequenten Banden bei 1060 cm^{-1} und 1200 cm^{-1} den antisymmetrischen Streckschwingungen entsprechen, die - im Sinne des „two state“-Modells für SiO_2 -Glas von Vukcevitich - mit zwei verschiedenen Populationen der SiOSi-Gruppen in der Glasstruktur assoziiert werden [Vuk72]. Aus der Lage der hochfrequenten Moden und der vorgeschlagenen niederfrequenten Komponenten schlossen Seifert et al. [Sei82], dass die zwischentetraedrischen Winkel 127° und 132° sind. Darauf folgend wurde das Modell für die Diskussion von vollständig polymerisierten Aluminosilicat-Gläsern erweitert [Sei82]. Bei Mysen et al. [Mys82a] ist die Diskussion etwas allgemeiner gefasst. Hier wird behauptet, dass das Raman-Spektrum von SiO_2 -Glas auf der Grundlage einer einzelnen Struktur schwierig zu erklären ist, es sei denn man beruft sich auf Konzepte wie die TO-LO-Aufspaltung. Die Asymmetrie der beobachteten der SiOSi-Winkelverteilung könnte durch die Existenz von mehr als einer dreidimensionalen Struktur erklärt werden. Weiter wurde bemerkt, dass elektronenmikroskopische Untersuchungen von SiO_2 -Glas ([Gas75], [Gas79], [Ban79]) zu der Annahme führten, dass das Glas aus mindestens zwei verschiedenen Strukturen besteht [Mys82a]. Die zwei Strukturen, die den verschiedenen Maxima in der SiOSi-Winkelverteilung entsprechen, könnten im Glas getrennte Domänen bilden ([Sei82], [Mys82a], [Mys82b], [Mys83]).

Das Auftreten makroskopischer Domänen dieses Typs würde eine Zwei-Phasen-Struktur des Glases bedeuten, die zu einer Phasen-Separation führt ([Wol92], [Aas94], [Smi95]). Die Möglichkeit eines solchen Zwei-Phasen-Verhaltens für SiO_2 -Glas und Flüssigkeit wurde in jüngsten Untersuchungen bei hohem Druck diskutiert; im „mixed phase“-Bereich ändert sich die Silicium-Koordination von 4-fach zu 6-fach ([Wac62], [Hem87], [Wil88], [Sch89], [Jea90]). Das mögliche Auftreten eines Zwei-Phasen-Verhaltens bei niedrigerem Druck im Bereich des tetraedrischen Netzwerks wird auch in Beziehung zu den angenommenen Phasenbeziehungen in dem analogen System H_2O aktiv diskutiert ([Poo92], [Poo93], [Poo94], [Poo95], [Sta94], [Ang95], [Wol95]).

Mittlerweile könnte das „two state“-Modell für die Glasstruktur sicher zutreffen [Smi95] - bei Domänen auf einer Nanometer-Skala, die den Quarzglas-Einheiten mit den zwei verschiedenen Maxima in der SiOSi-Winkelverteilung entsprechen. Dies wurde von Seifert et al. [Sei82] und Mysen et al. [Mys83] vorgeschlagen.

Eine qualitativ andere Erklärung wurde für die beobachteten hochfrequenten Schwingungen von SiO_2 -Glas vorgeschlagen: Die Schwingungen entsprechen einfach verschiedenen Typen von Streck-

schwingungen der verknüpften SiO_4 -Tetraeder, d.h. die hochfrequenten Banden entsprechen verschiedenen Normalschwingungsmoden des Netzwerks [Mil82a]. Es ist bekannt, dass bei kristallinen SiO_2 -Polymorphen, für die ein Zwei-Phasen-Strukturmodell offensichtlich ungeeignet ist, verschiedene Typen von Si-O-Streckschwingungen in unterschiedliche Frequenzbereiche fallen ([Bat72], [Etc74], [Mil90]). Jedoch ist es nicht unmöglich, dass die Deutungen von Seifert et al. [Sei82] und McMillan et al. [Mil82a] völlig vereinbar sind. Es ist bekannt, dass die SiOSi-Winkel in kristallinen SiO_2 -Polymorphen in verschiedene Gruppen zerfallen [Vuk72] und die verschiedenen Normalschwingungsmoden vorzugsweise mit Schwingungen der Si-O-Bindungen, die zu dem einen oder dem anderen Maximum dieser Winkelverteilungen gehören, in Verbindung gebracht werden. Diese Aspekte verdienen eine weitere Untersuchung, da die Schwingungsbewegungen in SiO_2 -Polymorphen durch *ab-initio*-Rechnungen besser verstanden werden ([All87], [All90], [Dem95]).

4.3 Hochtemperatur-Raman-Spektren von SiO_2 -Glas und Flüssigkeit

Um zwischen den Änderungen in den Hochtemperatur-Spektren auf Grund reiner anharmonischer Schwingungseffekte und den Änderungen auf Grund der strukturellen Relaxation unterscheiden zu können, müssen Spektrenserien in der Glasphase unterhalb des Glasübergangs, sowie in der unterkühlten bzw. stabilen Schmelze durchgeführt werden [Mil94].

Ein Kennzeichen dieser Spektren ist die Intensitätszunahme einer sehr breiten Bande mit einem Intensitätsmaximum im Bereich von 600 bis 800 cm^{-1} . Da die Zunahme bereits unterhalb des Transformationsbereichs beginnt ($T_g \sim 1480 \text{ K}$), ist dies eher ein Schwingungseffekt als ein Relaxationseffekt aufgrund der Änderungen der konfigurrellen Relaxation bei hoher Temperatur ([Bru70], [Ric84]). Das gestreute breite Signal stammt von Beiträgen zweiter Ordnung zum Raman-Spektrum, die in erster Linie aus Kombinationen der Banden unterhalb 600 cm^{-1} bestehen [Mil94]. Kombinationen der Banden bei 800 cm^{-1} und 1000 bis 1300 cm^{-1} erscheinen im Spektrum von SiO_2 -Glas bei viel höheren Frequenzen [Sto76]. Die Häufigkeit dieser Zwei-Phononen-Prozesse steigt mit der Temperatur. Jedoch hat die Intensität der Kombinationsbanden eine andere Temperaturabhängigkeit als das Raman-Spektrum erster Ordnung ([She72], [Mil94], [Dan95a]).

Die „Defekt“-Bande bei 600 cm^{-1} , die von der symmetrischen SiOSi-Biegeschwingung der Dreier-Siloxan-Ringe stammt, bleibt bis zu den höchsten untersuchten Temperaturen sichtbar. Diese Bande zeigt - in Übereinstimmung mit den Schwingungen der Spezies eingeschränkter Geometrie [Gal82a] - nur eine kleine Frequenzverschiebung mit der Temperatur, von 606 cm^{-1} bei Zimmertemperatur bis zu 603 cm^{-1} bei 1950 K [Mil94]. Geissberger und Galeener [Gei83] maßen die Intensität dieses Peaks als Funktion der fiktiven Temperatur für eine Reihe von abgeschreckten bzw. getemperten SiO_2 -Gläsern und berechneten die endotherme Bildungsenthalpie für diese Spezies (42 kJ/mol). Die

Frequenz der Defekt-Bande nahe 490 cm^{-1} , die von Sharma et al. [Sha81] den Vierer-Siloxan-Ringen zugeordnet wurde, scheint auch völlig unabhängig von der Temperatur zu sein [Mil94]. Die Bildungsenthalpie für diese Spezies ist kleiner, ungefähr 15 kJ/mol [Gei83]. Die positiven Bildungsenthalpien für diese Spezies zeigen, dass das Verhältnis der Dreier- und Vierer-Ringe in der unterkühlten Flüssigkeit mit wachsender Temperatur zunehmen sollte. In den Hochtemperatur-Spektren der Dreier-Ring-Spezies ist dies sichtbar, in denen der Peak zwischen 603 und 606 cm^{-1} mit der Temperatur zunimmt. Dieser Effekt kann wegen der Verbreiterung des Peaks an sich und der Frequenzverschiebung der starken Bande bei niedrigeren Wellenzahlen schlecht quantifiziert werden [Mil94]. Unter Verwendung der von Geissberger und Galeener [Gei83] bestimmten Bildungsenthalpien sollten bei 2000 K ca. 3% der Si-Atome in Dreier-Ringen und ca. 10% in Vierer-Ringen vorhanden sein; bei 1480 K sind dies ca. 1% und ca. 7% .

Bei Zimmertemperatur zeigt die starke Raman-Bande mit dem Maximum bei 440 cm^{-1} ein anomales Verhalten, d. h. ihre Frequenz steigt mit zunehmender Temperatur [Mil94]. Dieser Effekt beginnt unterhalb des Transformationsbereichs. Im Glas resultiert die Frequenzverschiebung aus anharmonischen Schwingungsbewegungen. Bei T_g ($\sim 1480\text{ K}$) nimmt der Frequenzanstieg dieser Bande mit der Temperatur um ungefähr einen Faktor zwei zu, da sich zu den Effekten der strukturellen Relaxation Schwingungseffekte hinzufügen [Mil94]. Dieses Verhalten kann mit den Verschiebungen der Sauerstoffatome in den SiOSi-Bindungen gedeutet werden, die in den kleinen Ringen im Glasnetzwerk geometrisch nicht eingeschränkt sind. In einer ersten Näherung kann ein homogenes Modell für die Glasstruktur angenommen werden. Der mittlere SiOSi-Winkel beträgt bei Zimmertemperatur ungefähr 143° ([Moz69], [Dev87]). Die Bewegung des zweifach koordinierten Sauerstoffatoms in der gewinkelten SiOSi-Bindung erfolgt senkrecht zu der Si...Si-Verbindungsline ([Bat72], [Etc74], [Gal78], [Mil84a], [Mil90]). Diese Schwingung ist hoch-anharmonisch, so dass sich die mittlere Lage des Sauerstoffatoms durch die Zunahme des Grads der Schwingungsanregung weiter von der Si...Si-Verbindungsline weg bewegt und der SiOSi-Winkel dadurch abnimmt ([Smy53], [Vuk72]). In Silicaten besteht eine umgekehrte Korrelation zwischen der Frequenz der SiOSi-Biegeschwingung und dem SiOSi-Winkel ([Laz72], [Sen77], [Gal78], [Mil84a]), so dass sich die beobachtete Frequenz zu höheren Werten verschiebt. Oberhalb des Glasübergangs nimmt die Änderungsrate der Bandenfrequenz zu, wodurch angezeigt wird, dass die relaxierte unterkühlte Flüssigkeitsstruktur Strukturen mit kleinerem mittlerem SiOSi-Winkel enthält, der bis ungefähr 137° bei 2000 K abnimmt [Mil94]. Dies ist in Übereinstimmung mit den Messungen von Geissberger und Galeener [Gei83]. Für Quarzglasproben, die mit verschiedenen fiktiven Temperaturen präpariert wurden, verschiebt sich die Lage der dominanten Raman-Linie bei Erhöhung von T_f zunehmend zu höheren Wellenzahlen. Das bedeutet, dass Glaskonfigurationen mit kleinerem mittlerem SiOSi-Winkel bei höherer Temperatur eingefroren werden. Diese Aussagen können auch im „two state“-Modell von Vukcevic formuliert werden [Vuk72]. Die Verschiebung der dominanten Raman-Linie zu höherer Frequenz könnte einen gestiegenen Teil der Spezies mit kleinerem SiOSi-Winkel bei hoher Temperatur bedeuten. Wenn durch das Auftreten kleinerer Ring-Konfigurationen (d. h.

Vierer-Ringe) kleinere SiOSi-Winkel zusätzlich begünstigt werden ([Sha81], [Sei82], [Mys82a], [Mys82b], [Mys83], [Gal82a], [Gal82b]), so könnten die Konfigurationen, die oberhalb T_g gebildet werden, einen höheren Teil dieser kleineren Ring-Spezies enthalten.

Diese Winkeländerungen wurden herangezogen, um die anomalen Volumenänderungen zu erklären, die für SiO_2 -Glas und Schmelze mit zunehmender Temperatur beobachtet werden ([Smy53], [Gas66b], [Bru70], [Vuk72]). Diese werden auch mit den Anomalien der elastischen Eigenschaften in Verbindung gebracht [Buc74]. Solche strukturellen Effekte könnten zur Bestimmung der Rheologie von Silicat-Magmen wichtig sein. Der thermische Ausdehnungskoeffizient ist über einen großen Temperaturbereich außergewöhnlich niedrig, viel kleiner als für Quarz oder Cristobalit. Bei ungefähr 175 K und 1800 K werden Dichtemaxima beobachtet [Bru70]. Bei niedrigen Temperaturen verringern sich die SiOSi-Winkel und neigen zu einer Verschiebung der Silicium-Atome zueinander entlang der Si...Si-Verbindungsline. Die Si-O-Bindungen sind verhältnismäßig starr, so dass die Bindungslängen erhalten bleiben. Die Verschiebungen geschehen über kooperative Rotationen der angrenzenden Tetraeder um ihre Si-O-Bindungen im freien Volumen, das bei kleiner Dichte vorhanden ist. Diese Bewegungen wirken der normalen Volumenausdehnung, die infolge zunehmender thermischer Bewegung geschieht, entgegen, so dass der gesamte thermische Ausdehnungskoeffizient klein ist und sogar in der Nähe der Zimmertemperatur durch Null hindurchgeht [Bru70]. Wird die Temperatur weiter erhöht, so beginnt der Ausdehnungseffekt auf Grund der gestiegenen thermischen Anregung der höherfrequenten Si-O-Streckschwingungen die Kontraktion auf Grund des abnehmenden SiOSi-Winkels zu übersteigen und der thermische Ausdehnungskoeffizient nimmt zu. Die unterkühlte Flüssigkeit beginnt unterhalb der Transformationstemperatur ($T_g \sim 1480$ K) über einen strukturellen Relaxationsmechanismus in Konfigurationen mit kleineren SiOSi-Winkeln zu relaxieren - was entgegengesetzt zur thermischen Ausdehnung geschieht. In der unterkühlten Flüssigkeit steigt der thermische Ausdehnungskoeffizient wieder infolge der thermischen Effekte; ein zweites Dichtemaximum wird beobachtet.

Die Frequenzen der schwachen Raman-Banden im hochfrequenten Bereich bei 1064 und 1204 cm^{-1} , die den Si-O-Streckschwingungen entsprechen, nehmen unterhalb T_g mit der Temperatur ab [Mil94]. Dies ist eine Folge der Anharmonizität der Si-O-Streckschwingungen und des bei höherer Temperatur kleineren mittleren SiOSi-Winkels ([Sen77], [Gal78]). Oberhalb T_g können diese beiden Banden nicht länger unterschieden werden, und in den Hochtemperatur-Spektren kann nur eine sehr schwache, breite Bande mit einem Maximum bei 1100 cm^{-1} beobachtet werden [Mil94]. Obwohl die Raman-Intensität dieser Banden vermindert wird, gehen die Banden der Si-O-Streckschwingung dem Schwingungsspektrum weder verloren, noch leiden sie unter der extremen Verbreiterung oberhalb T_g ; die Banden bleiben im Infrarot-Spektrum bis ~ 2300 K stark und deutlich unterscheidbar [Mar60]. Das Infrarot-Reflexionsspektrum enthält bei Zimmertemperatur eine starke Bande mit dem Reflexionsmaximum bei 1120 cm^{-1} und einer Schulter bei 1216 cm^{-1} ([Gas76a], [Gas76b]). Diese Schulter tritt in den Spektren bis 1273 K auf [Gas66a], vermischt sich aber in den

Spektren, die von Markin und Sobolev [Mar60] bei 1773 K und 2273 K erhalten wurden, mit der starken Bande. Die Reflektivität dieser Bande nimmt zwischen Zimmertemperatur und 2000 °C um mehr als einen Faktor zwei ab, was die beträchtliche anharmonische Dämpfung der Si-O-Streckschwingungen bei hoher Temperatur andeutet. Dies könnte die Vermischung der hochfrequenten Peaks in den IR- und Raman-Spektren erklären, bei denen zwei Typen der Normalschwingung, die an der Si-O-Streckschwingung im Glasnetzwerk beteiligt sind, stärker anharmonisch koppeln [Mil94].

4.4 Schwingungsspektroskopie an Alkali- und Erdalkali-Silicatgläsern

Nach dem Quarzglas erfahren die binären und pseudo-binären Alkali- und Erdalkali-Silicatgläser $\text{SiO}_2\text{-MO-M}_2\text{O}$ die größte Aufmerksamkeit. Die größeren strukturellen Änderungen und ihre Effekte auf die Infrarot- und Raman-Spektren sind jetzt recht gut dokumentiert und verstanden, obwohl einige wichtige Gesichtspunkte noch der Klarstellung bedürfen.

Wenn eine Metalloxid-Komponente zu SiO_2 hinzugefügt wird, wird das vollständig polymerisierte Netzwerk depolymerisiert; „nicht-bindende Sauerstoffatome (NBO)“ treten auf, wenn das O/Si-Verhältnis steigt. Da Silicium eine stärkere Affinität für Sauerstoff als die meisten anderen Metalle hat, treten diese NBOs auf; d. h. Silicium ist eine stärkere Lux-Flood-Säure ([Lux39], [Flo47], [Huh95]). In beinahe allen binären Silicat-Systemen, die bis heute untersucht wurden, werden alle Sauerstoffatome an Silicium gebunden. Einige Ausnahmen von dieser Regel sind bekannt: Für Bleisilicatgläser und Schmelzen wurden Pb-O-Pb-Bindungen dokumentiert ([Wor78], [Pir80], [Sch98a], [Sch98b]). In binären (und ternären) Aluminosilicat-Systemen kommen Al-O-Al-Bindungen vor ([Mil82a], [Mil82b], [Put85], [Car91a], [Car91b], [Kub93], [Pli96], [Pli97]). Die veränderte Polymerisierung des Silicat-Netzwerks wird - analog zu dem Verhalten kristalliner Silicate - durch das Auftreten tetraedrischer Silicateinheiten mit 1, 2, 3 oder 4 NBOs ausgedrückt, entsprechend den Disilicat- (Si_2O_5), Metasilicat- (SiO_3), Pyrosilicat- (Si_2O_7) und Orthosilicat- (SiO_4) Zusammensetzungen. Diese Einheiten werden oft als $\text{Q}^{[n]}$ -Spezies etikettiert, unter Verwendung einer Terminologie, die in der NMR-Spektroskopie entwickelt wurde, um wässrige Silicatlösungen zu beschreiben [Eng87]. n ist die Anzahl der bindenden Sauerstoffatome um das tetraedrische Silicium.

Die größeren Unterschiede zwischen den Gläsern bzw. Schmelzen und den entsprechenden kristallinen Spezies bestehen in: (a) der Koexistenz mehrerer $\text{Q}^{[n]}$ -Spezies bei einer gegebenen Zusammensetzung, wobei die relativen Konzentrationen durch Zusammensetzungs-, Druck- und Temperaturabhängige Gleichgewichte miteinander in Beziehung stehen, und (b) der Nicht-Erfordernis der langreichweitigen symmetrischen Anordnung der $\text{Q}^{[n]}$ -Spezies in zusammenhängenden Schichten, Ketten oder anderen polymeren Strukturen. Das Auftreten dieser verschiedenen Silicat-Spezies und die Ab-

hängigkeit der Zusammensetzung von deren relativen Konzentrationen wurde mit der Raman-Spektroskopie umfassend aufgezeigt ([Bra75], [Bra77], [Iwa75], [Vir80], [Mys80], [Mys82a], [Kas80], [Kas82], [Ver76], [Fur81], [Mat83], [Mil84b], [Mil84c], [Mys88]), und sowohl in darauffolgenden NMR-Experimenten ([Sch84], [Dup84], [Eng87], [Ste88], [Kir88]), als auch in XPS-Experimenten ([Spr92a], [Spr92b], [Spr93a], [Spr93b], [Spr96]) bestätigt.

Die sich verändernde Polymerisierung des Silicat-Netzwerks drückt sich im Raman-Spektrum mit abnehmendem SiO_2 -Gehalt durch das aufeinanderfolgende Auftreten stark polarisierter Banden bei 1100 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} , 950 cm^{-1} und 850 cm^{-1} aus. Diese Banden können den symmetrischen Streck-schwingungen der Q^{31} , Q^{21} , Q^{11} bzw. Q^{01} -Spezies zugeordnet werden ([Bra75], [Fur81], [Mys80], [Mys82a], [Mat83], [Mil84b], [Mil84c], [Mys88]). Für eine gegebene SiO_2 -Konzentration sind mehrere Q^{nl} -Spezies gleichzeitig vorhanden. Die Banden der symmetrischen Streck-schwingungen sind je nach System mehr oder weniger gut aufgelöst. Im allgemeinen ist die Auflösung der Banden in Aluminium-freien Silicat-Systemen, die kleine Kationen wie Li^+ und Mg^{2+} enthalten, im hochfrequenten Bereich schlechter ([Bra75], [Mys80], [Mys82a], [Mat83], [Mil84b], [Mil84c]). Um einzelne Komponenten dennoch auflösen zu können, werden i. a. Fit-Prozeduren angewandt ([Mys80], [Mys82b], [Mil84c]). Die Lagen und die relativen Intensitäten der hochfrequenten Banden-Komponenten sind jetzt für den gesamten Bereich von SiO_2 -Konzentrationen recht gut bestimmt ([Mys80], [Mil84b], [Mys88]).

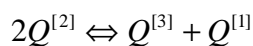
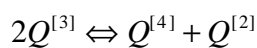
Einige Fragen, die den hochfrequenten Bereich betreffen, bleiben dennoch ungelöst. Wenn die Q^{21} -Bande zuerst als ein schwacher Peak bei SiO_2 -Gehalten um 85 mol % erscheint, ist ihre Frequenz für alle Alkali-Silicat-Systeme niedrig, nahe 950 cm^{-1} ([Bra75], [Fur81], [Mat83]). In der Nähe der Metasilicat-Zusammensetzung nimmt die relative Intensität der Bande zu, und ihre Frequenz bewegt sich schnell zu einem höheren Wert, nahe 970 cm^{-1} . Für dieses Verhalten gibt es noch keine gute Erklärung, obwohl sie in der lokalen Struktur um die Q^{21} -Spezies in den hoch-polymerisierten Gläsern und Schmelzen liegen muß. Es ist nicht bekannt, wie sich die lokale strukturelle Umgebung auf die Natur der Schwingung und ihren relativen Raman-Streuquerschnitt auswirkt. Ein ähnliches Verhalten wird für den charakteristischen Peak der Q^{31} -Spezies beobachtet. Die Frequenz dieser Bande liegt bei allen Alkalisilicat-Systemen mit hohem SiO_2 -Gehalt nahe 1100 cm^{-1} ([Bra75], [Fur81], [Mys82a], [Mat83]), aber sie bewegt sich zu niedrigeren Wellenzahlen, wenn die Metasilicat-Zusammensetzung erreicht wird. Diese Bande verschiebt sich für alle Erdalkalisilicat-Zusammensetzungen zu 1050 bis 1070 cm^{-1} ([Mys80], [Mil84c]).

Diese Frequenzänderungen, die mit Änderungen des Raman-Streuquerschnitts für die Schwingungen begleitet sein können, könnten ein Problem für das quantitative Fitten und die Bestimmung der relativen Konzentrationen der Spezies stellen, insbesondere für Alkalisilicat-Zusammensetzungen. Die relativen Konzentrationen der Q^{nl} -Spezies wurden für binäre Silicatgläser aus den relativen Inten-

sitäten der Raman-Banden als Funktion der Zusammensetzung zusammen mit Überlegungen zum Gleichgewicht berechnet ([Mys82a], [Mys82b], [Mil84c]).

Für Natriumsilicat-Gläser stimmten die relativen Konzentrationen von $Q^{[4]}$, $Q^{[3]}$ und $Q^{[2]}$ -Spezies, die von Mysen et al. [Mys82a] bestimmt wurden, nicht gut mit den Ergebnissen überein, die auf der NMR-Spektroskopie basierten [Ste87]. Die effektiven Raman-Streuquerschnitte, die benutzt wurden, um die Konzentrationen der anionischen Silicat-Spezies aus den Intensitäten ihrer charakteristischen Banden zu berechnen, wurden von Mysen [Mys90] geändert, um die Konzentrationsbestimmungen der Raman- und NMR-Techniken in bessere Übereinstimmung zu bringen.

Quantitative Raman-Spektroskopie wurde benutzt, um die Temperaturabhängigkeit der Disproportionierungsreaktionen der Silicat-Spezies in geschmolzenen Alkali-Silicaten zu untersuchen ([Mil92], [Mys93a], [Mys93b], [Mys94a], [Mys94b]). Bei einem gegebenen SiO_2 -Gehalt können die koexistenten Silicat-Spezies durch eine Reihe von Disproportionierungsreaktionen beschrieben werden:



etc., ...

([Mor24], [Mys82a], [Ste88], [Mys93a]). Die Gleichgewichtskonstante für jede Reaktion ist dann:

$$K_1 = \frac{a_3^2}{a_4 a_2}$$

etc.,

([Ste88], [Mys90], [Mil92]). Die Aktivitätskoeffizienten können in einer ersten Näherung eingesetzt werden. Das Gleichgewicht kann mit den Molenbrüchen n_1 , n_2 , n_3 und n_4 der Silicat-Spezies mit einem, zwei, drei oder vier bindenden Sauerstoffatomen neu geschrieben werden:

$$K_1 = \frac{n_3^2}{n_4 n_2} ,$$

([Mys90], [Mil92], [Mys93b]). Massengleichgewichtsbedingungen können benutzt werden, um diese Ausdrücke weiter zu vereinfachen und um die Konzentrationen aus den spektroskopischen

Daten einfacher erhalten zu können. Zum Beispiel wird die Gleichgewichtskonstante bei der Disilicat-Zusammensetzung ($n_4 = n_2$):

$$K = \left(\frac{n_3}{n_2} \right)^2.$$

Zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten aus den Raman-spektroskopischen Daten ist dieser Ausdruck sehr nützlich, da die charakteristischen Banden, die von den $Q^{[3]}$ - und $Q^{[2]}$ -Spezies stammen, in den Spektren von Alkali-Disilicatgläsern und Flüssigkeiten deutlich beobachtet werden können. Nimmt man an, dass sich das Verhältnis der Raman-Streuquerschnitte für die Peaks bei 950 und 1100 cm^{-1} , die den $Q^{[3]}$ - und $Q^{[2]}$ -Spezies zugeordnet werden, als Funktion der Temperatur nicht ändert, so können die relativen Intensitäten dieser Banden dazu benutzt werden, die Veränderung der Gleichgewichtskonstante mit der Temperatur direkt zu bestimmen. McMillan et al. [Mil92] bestimmten ΔH^0 für die Disproportionierungsreaktion und erhielten einen Wert von $20,6 \pm 5,5$ kJ/mol. Wie erwartet [Ste88] wurde festgestellt, dass sich das Disproportionierungs-Gleichgewicht unterhalb der Transformationstemperatur ($T_g=765$ K) nicht ändert. Dies wird durch umfangreichere Messungen von Mysen und Frantz bestätigt ([Mys92], [Mys93a], [Mys93b], [Mys94a]).

In einer anderen Näherung, in der die Werte für die effektiven Raman-Streuquerschnitte der charakteristischen Banden den $Q^{[4]}$ -, $Q^{[3]}$ -, und $Q^{[2]}$ -Einheiten zugeordnet werden, berechneten Mysen und Frantz ([Mys93a], [Mys93b], [Mys94a], [Mys94b]) die Molenbrüche dieser Spezies für geschmolzene Silicate in mehreren Meßreihen. Dadurch konnten sie sowohl den absoluten Wert der Gleichgewichtskonstante als auch ihre Veränderung mit der Temperatur bestimmen. Die Ergebnisse von McMillan et al. [Mil92] und Mysen und Frantz ([Mys93a], [Mys94a]) können für die $K_2S_2O_5$ -Zusammensetzung verglichen werden. Die Absolutwerte für die Gleichgewichtskonstante K unterscheiden sich bei jeder Temperatur in diesen beiden Untersuchungen um einen Faktor vier oder fünf, einerseits wegen der Unterschiede in der detaillierten Bandenzuordnung, andererseits wegen der unterschiedlichen Annahmen, welche die relativen Raman-Aktivitäten der Schwingungsmoden betreffen. Jedoch sind die Werte für ΔH^0 vergleichbar, die man aus der Steigung der Kurve von $\ln K$ gegen $1/T$ erhält: Mysen und Frantz [Mys93a] erhielten 14 ± 2 kJ/mol für diese Größe, die der unteren Grenze entspricht, die von McMillan et al. [Mil92] berechnet wurde. In einer späteren Untersuchung von Mysen und Frantz [Mys94a] wurde diese Berechnung zu 27,7 kJ/mol revidiert, was näher an der oberen Grenze liegt, die von McMillan et al. [Mil92] bestimmt wurde ($\Delta H^0 = 20,6 \pm 5,5$ kJ/mol).

Es sollte erwartet werden, dass sich die intrinsische Raman-Aktivität dieser Schwingungsmoden mit der Temperatur verändert ([Lin87], [Mys94a]). McMillan et al. [Mil92] führten an, dass sich das

beobachtete Q^{21}/Q^{31} -Intensitätsverhältnis unterhalb T_g infolge solcher Effekte geringfügig mit der Temperatur verändert. Jedoch erhielten Mysen und Frantz [Mys94a] im Glasbereich keinen beobachtbaren Temperatureffekt.

Die endothermen Werte für ΔH^0 , die in diesen Untersuchungen erhalten wurden, sind konsistent mit den Werten aus Hochtemperatur-NMR-Untersuchungen, die in Abhängigkeit von der Zusammensetzung im Bereich von 10-30 kJ/mol liegen ([Ste88], [Bra88], [Ste92], [Ste95]). Der Wert für ΔH^0 liegt im gleichen Bereich wie der Wert, der für die Bildungsenthalpie der $Si_2O_5^-$ - (und auch der $Al_2O_5^-$ -) Spezies bestimmt wurde. Die $Si_2O_5^-$ -Spezies wurden als Intermediate für den O^{2-} -Austausch zwischen den $Q^{[n]}$ -Spezies in dem Relaxations-Prozess beschrieben, der für die silicatreichen Schmelzen gültig ist ([Ste91], [Ste92], [Poe92a], [Poe92b], [Poe94]). Der Wert für die Bildungsenthalpie von Dreier-Siloxan-Ringen in einer $K_2Si_4O_9$ -Schmelze liegt im gleichen Bereich. Möglicherweise könnten diese strukturellen Merkmale der Silicat-Schmelzen einen gemeinsamen Ursprung haben.

Es gibt gute Gründe für den Wunsch, die Gleichgewichtskonstanten aus schwingungsspektroskopischen Daten zu erhalten, um die Hochtemperatur-NMR-Untersuchungen zu ergänzen. Die Raman-Experimente sind ein guter unabhängiger Test der NMR-Daten. Darüberhinaus können NMR-Spektren nicht bis zu sehr hohen Temperaturen aufgenommen werden, da die Austauschreaktionen der $Q^{[n]}$ -Spezies genügend schnell sind, so dass das NMR-Signal zu einer einzelnen Lorentz-Linie gemittelt wird. Die Resonanzen, die durch einzelne Spezies verursacht werden, können nicht länger verfolgt werden. Mit der Schwingungsspektroskopie können die Disproportionierungsreaktionen bis zu viel höheren Temperaturen verfolgt werden. Die Steigung von $\ln K$ gegen $1/T$ kann dadurch präziser bestimmt werden [Mil92]. Mehrdeutigkeiten, welche die Zuordnung der hochfrequenten Banden von Silicatgläsern und Schmelzen betreffen, führen zu einer Ungewißheit bei der Konzentrationsbestimmung der betreffenden Spezies.

Das vollständig polymerisierte SiO_2 -Netzwerk ($Q^{[4]}$ -Spezies) führt zu schwachen Raman-Banden bei 1060 und 1200 cm^{-1} . Diese schwächen sich ab und verbreitern sich zu einer einzelnen Bande bei 1100 cm^{-1} , die in den Hochtemperatur-Raman-Spektren von SiO_2 nur in günstigen Fällen aufgelöst werden kann. Dies würde bedeuten, dass in den Raman-Spektren von silicatreichen Schmelzen keine hochfrequente Bande zu sehen sein sollte, die für die vollständig polymerisierten SiO_2 -Einheiten charakteristisch ist. Jedoch treten für Alkalisilicate mit hohem SiO_2 -Gehalt Banden in diesem Bereich auf. Es ist noch nicht bekannt, ob einige dieser Banden eine modifizierte Version der $Q^{[4]}$ -Banden von SiO_2 darstellen könnten, die in den binären Gläsern und Schmelzen mit einer größeren Intensität auftreten ([Mat83], [Mil92], [Mys93b]). Auch zusätzliche Banden werden im gleichen Frequenzbereich erwartet. Zum Beispiel sollte die antisymmetrische Streckschwingung, die den $Q^{[3]}$ und $Q^{[2]}$ -Spezies zugeordnet wird, zwischen 1050 und 1150 cm^{-1} auftreten ([Fur81], [Mil84b], [Mil84c]) und Banden ähnlicher Intensität wie die $Q^{[4]}$ -Bande hervorrufen. Beide Betrachtungen verursachen

Komplikationen für die quantitative Bestimmung der Konzentrationen der Spezies aus den Raman-Spektren. Breite Banden treten in Spektren binärer Gläser und Schmelzen bei hohen Frequenzen zwischen 1050 und 1150 cm^{-1} auf ([Fur81], [Mat83], [Mil92], [Mys93b]). Verschiedene Autoren ordnen diese Peaks unterschiedlichen Banden zu. Wegen der großen Breite dieser Banden kann ihr Beitrag zur relativen Intensität sehr groß sein und sich möglicherweise in der Werteverteilung widerspiegeln, die für die Gleichgewichtskonstante in verschiedenen Untersuchungen bestimmt wurde ([Mys90], [Mil92], [Mys93b], [Mys94a]). In den Spektren von Gläsern mit hohem SiO_2 -Gehalt mit großen Alkali-Kationen (K^+ , Rb^+ , Cs^+) ist das Auftreten einer Schulter nahe 1160 cm^{-1} eine weitere Komplikation in diesem spektralen Bereich [Mat83]. Diese Schulter wurde von Matson et al. [Mat83] und Fukumi et al. [Fuk90] der symmetrischen Streckschwingung einer modifizierten $\text{Q}^{[3]1}$ -Spezies zugeordnet, die von der normalen $\text{Q}^{[3]}$ -Einheit durch die relative Anordnung der Alkali-Kationen um das nichtbrückenbildende Sauerstoffatom (NBO) unterschieden werden kann. Diese Zuordnung erfolgt auf Grund des Verhaltens dieser Bande in Hochdruck- und Hochtemperatur-Untersuchungen ([Wol90], [Mil92], [Dur93], [Wol95]). Diese Bande vermischt sich für $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ -Glas bei hoher Temperatur mit der normalen $\text{Q}^{[3]}$ -Bande, und gibt so über die lokale Relaxation der K^+ -Ionen um die nichtbrückenbildenden Sauerstoffatome (NBO) Auskunft [Mil92].

Die Raman-Experimente sind für die Bestimmung der Veränderung von ΔH^0 für die $\text{Q}^{[3]-}$, $\text{Q}^{[4]-}$, und $\text{Q}^{[2]}$ -Disproportionierungsreaktionen als Funktion des SiO_2 -Gehalts und der Natur des ladungsausgleichenden Kations besonders wichtig. Mysen und Frantz [Mys93a] erhielten für SiO_2 -reichere Zusammensetzungen als das Disilicat für Na- und K-haltige Silicatflüssigkeiten eine geringe Abhängigkeit von ΔH^0 vom SiO_2 -Gehalt. Obwohl die absoluten Werte von ΔH^0 wegen der Mehrdeutigkeiten bei der Zuordnung der Raman-Banden eine gewisse Unsicherheit beinhalten, sind die relativen Werte innerhalb einer Untersuchung wahrscheinlich realistisch. Der Fehler ist vermutlich nicht größer als ein paar kJ/mol, was die Streuung zwischen verschiedenen experimentellen Bestimmungen darstellt. In den Daten von Mysen und Frantz ([Mys93a], [Mys94a]) ist die Disproportionierungsreaktion für Na-Silicate weniger endotherm als für die K-Silicate (ungefähr 5 bis 10 kJ/mol), und liegt für die Lithium-Disilicat-Zusammensetzung nahe Null. ΔH^0 wird für SiO_2 -reichere Li-Silicate exotherm ([Mys93a], [Mys94a], [Mys94b]). Diese Schwankungen spiegeln - in der Reihenfolge $\text{Li} > \text{Na} > \text{K}$ - eine zunehmende Entmischungstendenz der Silicatschmelzen wider. Mysen und Frantz ([Mys93a], [Mys94a]) kombinierten diese Daten mit Gleichgewichten der flüssigen Phase, um Informationen über die Aktivitätskoeffizienten der Silicat-Spezies in den drei Schmelzreihen zu erhalten. Mysen und Frantz [Mys93b] weiteten diese Untersuchungen auf das System BaO-SiO_2 aus.

Die Raman-Spektren der Silicatgläser und Schmelzen zeigen im Bereich von 500 bis 600 cm^{-1} normalerweise zwei Banden, deren relative Intensitäten sich mit der Zusammensetzung, der Temperatur und dem Druck ändern ([Mys80], [Mys82a], [Mat83], [Wol90], [Xue91], [Mil92], [Mys94a], [Mys94b]). Eine Bande wird in allen Systemen nahe 600 cm^{-1} beobachtet und ist nahezu

unabhängig von der Art des Alkali-Kations. Auf Grund der Unsensibilität bezüglich des Gegenions schlugen Matson et al. [Mat83] vor, dass diese Bande einen ähnlichen Ursprung wie die „Defekt“-Bande im Quarzglas bei 606 cm^{-1} haben sollte. Sie ordneten diese Bande einer symmetrischen Sauerstoff-Streckschwingung der Dreier-Siloxanringe in der Glasstruktur zu. Die Frequenz dieser Bande ist für $\text{K}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ -Glas und -schmelze beinahe unabhängig von der Temperatur, was diese Zuordnung weiter untermauert [Mil92]. Die Intensität dieser Bande nimmt mit wachsender Temperatur zu, was eine Bildungsenthalpie für diese Dreier-Ring-Spezies von näherungsweise $19,5\text{ kJ/mol}$ ergibt [Mil92]. Dies ist ein kleinerer Wert als man für die Dreier-Ring-Spezies in SiO_2 -Glas erhält (42 kJ/mol [Gei83]), was zeigt, wie leicht sich diese strukturellen Einheiten in der Gegenwart von nichtbrückenbildenden Sauerstoffatomen (NBOs) bilden.

Wolf et al. [Wol90] machten eine ähnliche Schlußfolgerung; sie beobachteten, dass die Intensität der Dreier-Ring-Bande in $\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$ -Glas bei Zimmertemperatur mit wachsendem Druck zunimmt. Diese Beobachtung deutet an, dass die Ringbildungsreaktion wie erwartet einen negativen ΔV -Wert relativ zu größeren Ringen oder ungeschlossenen Ketteneinheiten mit nichtbrückenbildenden Sauerstoffatomen hat.

Der niederfrequente Bereich der Raman-Spektren von binären Silicat-Gläsern enthält auch eine Bande im Bereich von 500 bis 600 cm^{-1} , deren Frequenz von der Art des Gegenions, der Temperatur und dem Druck abhängt ([Mys80], [Mat83], [Wol90], [Xue91], [Mil92], [Mys94a], [Mys94b]). Die Bande gehört vermutlich zu einer SiOSi-Deformations-Schwingung in depolymerisierten Silicat-Einheiten und ist mit OSiO-Biegeschwingungen gekoppelt. Bei höherem SiO_2 -Gehalt kann auf Grund der SiOSi-Bindungsschwingungen auch ein breiterer Peak in vollständig polymerisierten $\text{Q}^{[4]}$ -Einheiten beobachtet werden [Mat83].

Nur sehr wenige Untersuchungen wurden an Silicatgläsern im niederfrequenten Bereich unterhalb 400 cm^{-1} durchgeführt, der Schwingungsmoden entspricht, die von netzwerk wandelnden Kationen stammen und mit komplexen Deformationen des polymeren Silicatsystems gekoppelt sind [Exa72]. Raman-Spektren der schwereren Erdalkali-Silicate, insbesondere Ca^{2+} -haltige Zusammensetzungen, zeigen oft eine breite Bande im Bereich zwischen 200 und 350 cm^{-1} , die mit der Streckschwingung des Metall-Kations gegen einen relativ stationären Käfig aus Sauerstoffatomen identifiziert wird ([Laz72], [Bra77], [Vir80], [Mys80], [Mys82a], [Mil84b], [Mil84c]). Für die Raman-Spektren von Mg-Silicaten trifft dies nicht zu; die Mg-O-Schwingungen koppeln stark mit den Deformationsmoden des Silicat-Netzwerks ([Mil84b], [Mil84c]). Für die FIR-Spektren von Ca- und Mg-haltigen Gläsern wurde dies auch vorgeschlagen [Ger87]. Jedoch fanden Hauret et al. [Hau94] in einer neueren Untersuchung wohldefinierte Banden, die den Ca^{2+} - und Mg^{2+} -Kationkäfig-Schwingungen zugeordnet werden können. In den FIR-Spektren von Natriumsilicat-Gläsern nimmt die Lage der Natriumion-Schwingung mit zunehmendem Polymerisierungsgrad des Silicat-Netzwerks von ca. 240 cm^{-1} zu ungefähr 80 cm^{-1} ab [Mer88]. Diese Schwingung ist hoch anharmonisch und verursacht eine breite

asymmetrische Bande, die sich bis über 500 cm^{-1} erstreckt [Ger88]. Dies entspricht einer kohärenten Verschiebung der Na^+ -Ionen, die durch langreichweitige Coulomb-Wechselwirkungen gekoppelt sind und eine langwellige Schwingung verursachen, die mit den Silicat-Deformationsschwingungen bei 450 cm^{-1} interferiert [Ger88]. In zukünftigen Untersuchungen an Silicat-Gläsern und Schmelzen wird die Erforschung der Abhängigkeit dieser Gesichtspunkte von der Zusammensetzung und der Temperatur interessant sein, da sie möglicherweise sehr wertvolle Information über das Verhalten von Alkali- und Erdalkali-Kationen sowohl in der Schmelze als auch bei Temperaturen unterhalb des Transformationsbereichs liefern, in dem Ionenleitfähigkeit entdeckt werden kann ([Ang90], [Cha95]). Dies wäre eine sehr wertvolle Ergänzung zu NMR-Untersuchungen des Alkali- bzw. Erdalkali-Kationverhaltens bei hoher Temperatur [Ste95].

5 Experiment: Aufbau einer Hochtemperatur-Raman-Apparatur

Um Raman-Spektren von Silicatgläsern bei hohen Temperaturen bis zur Schmelztemperatur zu erhalten, wurde die bestehende Raman-Apparatur um verschiedene Komponenten erweitert. Viele Komponenten, die käuflich nicht erwerblich waren, entstanden im Selbstbau. Eine Hochtemperaturzelle, in der die Gläser auf die gewünschten hohen Temperaturen geheizt werden können, wurde konzipiert und gebaut. Vorbild war dabei die von Mysen und Frantz [Mys92] entwickelte Hochtemperaturzelle, die auf der „wire loop“-Heizmethode basiert. Das Herzstück dieser Zelle ist ein Platindraht, in dem die nur 0,8 mm im Durchmesser messende Glasprobe sitzt und durch den durch den Draht hindurchfließenden Strom geheizt wird. Eine Variante dieser Hochtemperaturzelle wurde an das eigene Experiment angepasst und weiterentwickelt.

Ein optisches System musste entwickelt werden, das sowohl eine Fokussierung des Laserstrahls auf die Probe, die Abbildung der gestreuten Raman-Intensität - unter Berücksichtigung der Spektrometergeometrie - auf den Eintrittsspalt des Spektrometers und die Unterdrückung der bei hohen Temperaturen intensiven Schwarzkörperstrahlung der Probe gewährleistet.

Verschiedene Methoden zur Temperaturbestimmung der Glasprobe wurden auf ihre Eignung untersucht und getestet. Zwei Verfahren sind für die Temperaturbestimmung geeignet: Zum einen die Kalibrierung des Stroms, der durch den Platindraht fließt, durch die Bestimmung der bekannten Schmelzpunkte verschiedener Salze und Silicate; zum anderen der Vergleich der Stokes- und Anti-Stokes-Raman-Intensitäten einer starken Vibrationslinie einer Referenzsubstanz.

5.1 Experimenteller Aufbau

Das für die Messungen benutzte Raman-System besteht aus einem SPEX 1404 0,85 m Doppelmonochromator, einer Stickstoff-gekühlten CCD-Kamera (PI-Instruments, 1024x256 Pixel EEV-Chip) und einem Peltier-gekühlten Detektor (RCA 31034), der mit einem Photon-counter (Stanford Research SR 400) verbunden ist. Als Lichtquelle stehen ein Ar⁺-Laser (Spectra Physics 2020) und ein Kr⁺-Laser (Spectra Physics 2080) zur Verfügung. Die Emissionslinien bei 488 nm und 514,5 nm bzw. 530 nm werden mit cw-Leistungen bis zu 500 mW zur Raman-Streuung benutzt. Mit einem Interferenzfilter werden unerwünschte Plasmalinien unterdrückt. In allen Messungen wird der Eintrittsspalt zu 400 µm festgelegt, was bei 514,5 nm einer Auflösung von 6 cm⁻¹ entspricht.

5.2 Die Hochtemperaturzelle

Mit der Hochtemperatur-Raman-Spektroskopie sind prinzipielle Probleme verbunden, die technologische Barrieren stellen und aufwendige Messungen verlangen. Werden die Glasproben über längere Zeiten - oftmals mehrere Stunden - den hohen Temperaturen ausgesetzt, so verändern sich die Proben; Prozesse wie Kristallisation oder Entmischung finden statt. Die Schwarzkörperstrahlung der Probe überlagert sich bei hohen Temperaturen dem Raman-Spektrum. Mysen und Frantz [Mys92] bedienten sich als erste der „wire-loop“-Heizmethode, um Ramanspektren von Gläsern bei hohen Temperaturen zu erhalten.

Bei herkömmlichen Hochtemperatur-Untersuchungen haben die Proben ein größeres Volumen, wodurch die Schwarzkörperstrahlung der vergleichsweise großen Hochtemperaturzellen und Proben ein erhebliches Problem für die Raman-Spektroskopie darstellt. Außerdem müssen die optischen und elektronischen Komponenten vor der heißen Umgebung der Hochtemperaturzelle abgeschirmt werden.

5.2.1 Die Hochtemperaturzelle von Mysen und Frantz

Mysen und Frantz [Mys92] benutzten die verschmolzene Stelle eines Pt- und eines $\text{Pt}_{0,9}\text{Rh}_{0,1}$ -Drahts sowohl als regulierendes Thermoelement als auch zum Heizen der Probe. Die zu untersuchende Probe wird in ein Loch ($\varnothing=1$ mm) platziert, das an der abgeflachten Verschmelzungsstelle mechanisch gebohrt wurde. Ein Leistungskontrollgerät, das auf die EMK des Thermoelements abgestimmt ist, liefert elektrische Strompulse. Die Apparatur hat eine geringe thermische Trägheit, so dass die Temperatur in wenigen Sekunden von Zimmertemperatur zu den hohen Temperaturen und wieder zurück auf Zimmertemperatur geregelt werden kann. Die Temperatur kann für relativ lange Zeiträume innerhalb weniger Kelvin konstant gehalten werden.

Diese Apparatur ist bemerkenswert einfach und effizient und hat nur wenige Beschränkungen. Temperaturen bis zur Schmelztemperatur von Platin (2042 K) können mit dieser Apparatur erzielt werden. Das Leistungskontrollgerät von Mysen und Frantz ist nicht kommerziell erhältlich. Bei sehr hohen Temperaturen ist der Draht aufgrund seiner thermischen Ausdehnung und seiner Geometrie für genaue Messungen nicht geeignet.

5.2.2 Die Hochtemperaturzelle von Richet et al.

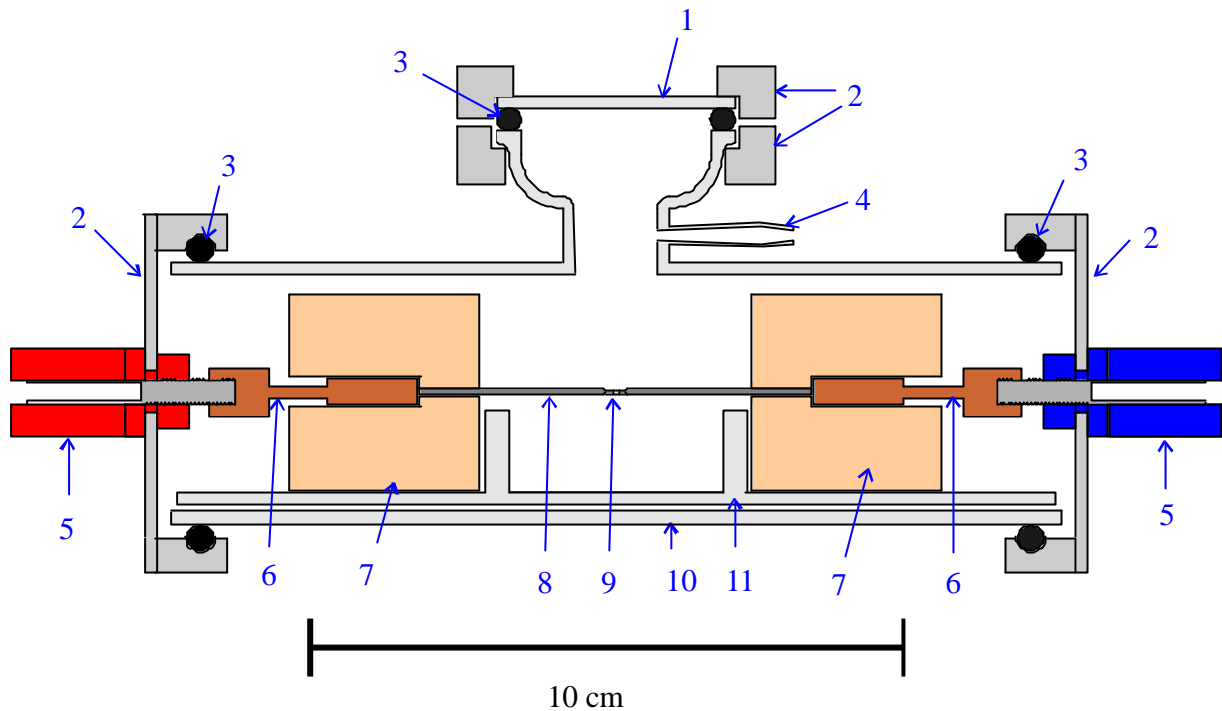
Richet et al. [Ric93] beschrieben im Detail eine vereinfachte Version der Hochtemperaturzelle von Mysen und Frantz [Mys92]. Der Strom, der von einem guten einfachen Netzgerät (0-10 V, 0-75 A) geliefert wird, ist genügend konstant, so dass keine unabhängige Leistungskontrolle benötigt wird, um den geheizten Draht bei einer konstanten Temperatur zu halten. Aus diesem Grund kann ein Draht aus einem einzigen geeigneten Material an Stelle der zwei verschmolzenen Drähte verwendet werden. Da Platin ein - für Experimente in Luft - etwas zu weiches Metall darstellt, ist eine Platinlegierung mit Rhodium oder Iridium eine gute Wahl. $Pt_{0,9}Rh_{0,1}$ und $Pt_{0,9}Ir_{0,1}$ haben gute mechanische Eigenschaften und sind für Experimente bei Temperaturen bis zu 2070 K geeignet.

Um höhere Temperaturen in Luft zu erhalten, kann ein reiner Iridium-Draht bis zu seiner Schmelztemperatur (2716 K) benutzt werden. Wolfram-Draht kann bei noch höheren Temperaturen (bis 3600 K) benutzt werden; die Hochtemperaturzelle muss dann aber in ein geeignetes Gefäß eingeschlossen werden, um die Atmosphäre kontrollieren zu können und eine Oxidation des Drahtes zu verhindern. Iridium und Wolfram sind sehr harte und spröde Metalle, die nicht wie Platinlegierungen abgeflacht und gebohrt werden können.

5.2.3 Die eigene Hochtemperaturzelle

Die eigene Hochtemperaturzelle, die eine Weiterentwicklung der Hochtemperaturzelle von Richet et al. [Ric93] darstellt, wurde im Rahmen dieser Arbeit im Selbstbau angefertigt. Temperaturen bis ca. 1400 °C sind damit zu erreichen. Um noch höhere Temperaturen erreichen zu können, wäre die Anschaffung eines dazu geeigneten Netzgeräts erforderlich, das eine größere Leistung liefert. Abbildung 5.1 zeigt einen Querschnitt durch die Hochtemperaturzelle.

Das Herzstück der eigenen Hochtemperaturzelle bildet - wie bei den Hochtemperaturzellen von Mysen und Frantz [Mys92] und Richet et al. [Ric93] - ein Platindraht ($\varnothing = 1$ mm), der in der Mitte abgeflacht wurde und in den ein Loch mit einem Durchmesser von 0,8 mm gebohrt wurde. Da sich der Platindraht bei hohen Temperaturen ausdehnt und aufgrund seiner Materialbeschaffenheit und der Befestigungsweise leicht bricht, wurde der zu Anfang dieser Arbeit benutzte Platindraht bei späteren Messungen durch einen $Pt_{0,9}Ir_{0,1}$ -Draht ersetzt, der bessere mechanische Eigenschaften hat.



- | | |
|--------------------|--------------------------|
| 1 Spektrosilplatte | 7 Messingblock |
| 2 Aluminiumbauteil | 8 Platindraht (Pt90Ir10) |
| 3 Viton-Ring | 9 Glasprobe |
| 4 Olive | 10 Quarzglasrohr |
| 5 Buchse | 11 Quarzglasschiffchen |
| 6 Kupferstift | |

Abbildung 5.1: Querschnitt durch die Hochtemperaturzelle

Der Platindraht wird mit seinen beiden Enden in zwei Messingblöcken befestigt. Zwei Kupferstifte, die als Verbindungsstücke zu den Buchsen auf der Außenseite der Hochtemperaturzelle dienen, werden mit den Messingblöcken leitend verbunden. Die Messingblöcke sitzen lose auf einem Schiffchen aus Quarzglas, das in ein Quarzglasrohr geschoben werden kann. Die Bauteile aus Quarzglas werden wegen ihrer Temperaturwechsel- und Korrosionsbeständigkeit verwendet. Die beiden Enden des Quarzglasrohres werden mit Hilfe von Aluminiumbauteilen und Vitonringen verschlossen.

Die Buchsen, die zum Stromanschluss der Hochtemperaturzelle dienen, werden in die Aussparungen in den Aluminiumscheiben eingefügt. Der Einschluß des Platindrahts in ein Quarzglasrohr ist notwendig, um Experimente in einer inerten Atmosphäre bei sehr hohen Temperaturen durchführen zu können. Das Quarzglasrohr bietet zwei Oliven zum Anschluss von Schläuchen. Die Hochtemperaturzelle kann so mit einem Inertgas gespült werden. Dazu steht Argon aus einer Druckgasflasche zur

Verfügung. Das Quarzglasrohr kann auf der zum Monochromator zugewandten Seite mit einer Spektrosilplatte, einem Vitonring und Aluminiumbauteilen verschlossen werden. Spektrosil ist ein synthetisch hergestelltes Quarzglas mit sehr geringem OH-Gehalt, das aufgrund seiner Reinheit keine Fluoreszenz zeigt.

Die Buchsen der Hochtemperaturzelle können mittels Stromkabeln mit einem Netzgerät (Oxford Instruments Limited, Magnet Power Supply 60 Amp Mk III) verbunden werden. Abbildung 5.2 zeigt eine schematische Zeichnung des Stromkreises.

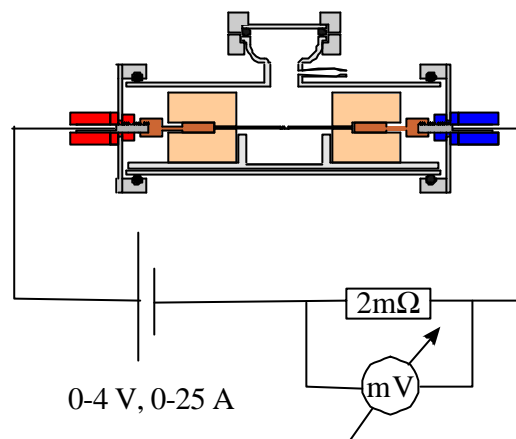


Abbildung 5.2: Schematische Zeichnung des Stromkreises

Das Netzgerät wird bei konstantem Strom mit einer Spannungsbegrenzung betrieben. Die maximale Stromstärke beträgt 60 A Gleichstrom. Die Spannungsbegrenzung kann von -4 V bis 4 V kontinuierlich eingestellt werden. Der abgebildete Shunt ($2\text{m}\Omega$) ist bereits im Netzgerät eingebaut. Der am Shunt gemessene Spannungsabfall ist proportional zum fließenden Strom. 0 bis 120 mV entsprechen 0 bis 60 A, d.h. 2mV/A . Mit diesem Netzgerät können Temperaturen der Probe bis zu $1400\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht werden. Diese Temperatur wurde erzielt, als die Schmelztemperatur von Bariumdisilicatglas beim Schmelzen in das Loch im Platindraht erreicht wurde. Abbildung 5.3 zeigt ein Foto der Hochtemperaturzelle.

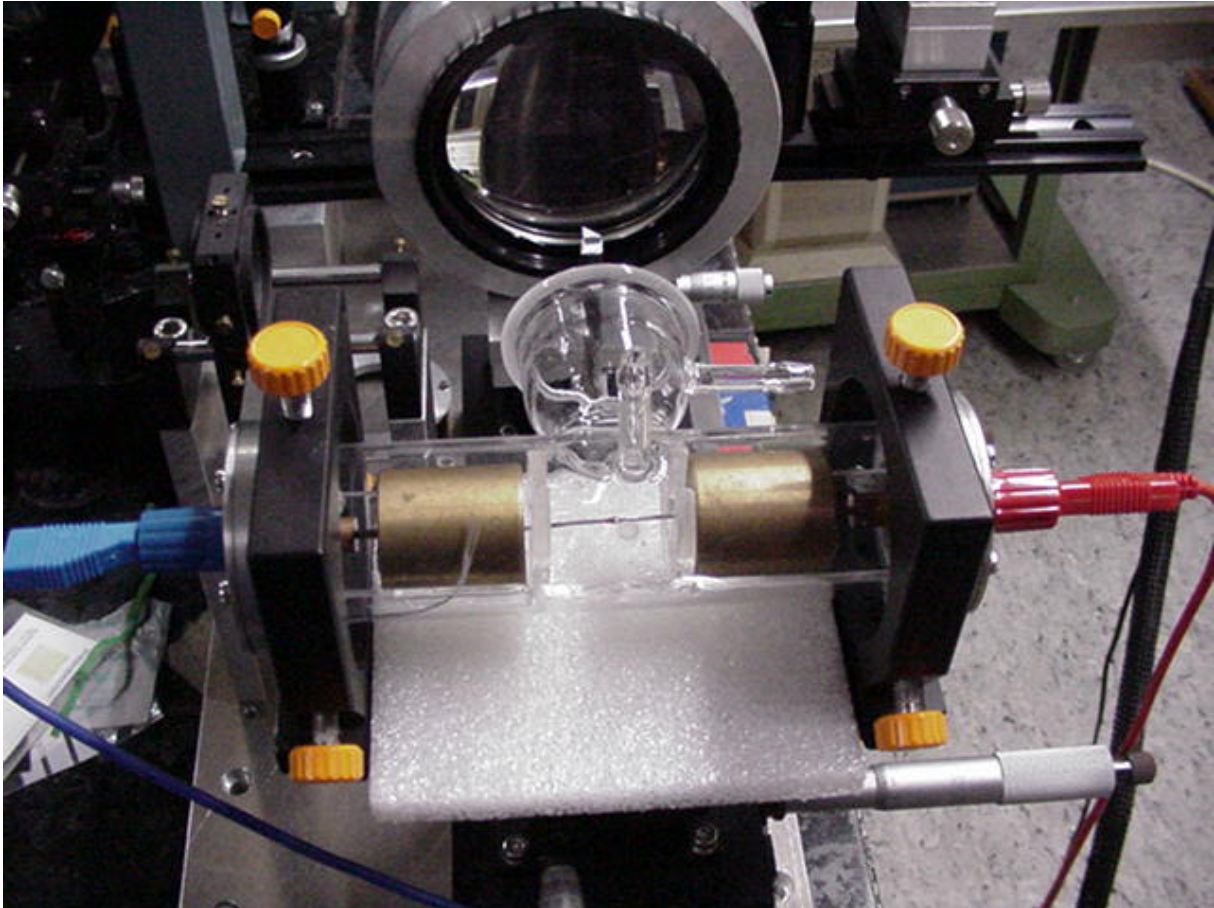


Abbildung 5.3: Foto der Hochtemperaturzelle

5.3 Mikrofokussierende Optik

Um Raman-Spektren einer Glasprobe bei hohen Temperaturen aufnehmen zu können, musste die Hochtemperaturzelle durch ein geeignetes optisches System mit dem vorhandenen Laser- und Monochromatorsystem verbunden werden.

Mysen und Frantz [Mys92] und Richet et al. [Ric93] verwendeten für ihre Hochtemperatur-Raman-Untersuchungen jeweils ein konfokales Mikro-Raman-Spektrometer, das eine wichtige Rolle bei der Streulichtunterdrückung spielt. In diesen Mikro-Raman-Spektrometern fokussiert man den Laserstrahl mit Hilfe eines optischen Mikroskops auf die Probe und sammelt das Raman-Signal mit dessen Objektiv. Mit einem Mikroskopobjektiv, das eine hohe numerische Apertur hat, kann der Laserstrahl in ein sehr kleines Probenvolumen fokussiert werden; das Licht, das von diesem Volumen gestreut wird, kann unter einem großen Winkel gesammelt werden. Miniaturproben bis zu einer Größe von einigen μm können so untersucht werden. Durch den Einbau eines konfokalen optischen

Systems [Dha93] in die Spektrometer-Optik kann das Raman-Signal gegenüber parasitärem Licht hervorgehoben werden - bei Hochtemperatur-Untersuchungen gegenüber der thermischen Emission der Probe.

Im eigenen Experiment wird ein Makro-Raman-Aufbau mit mikro-fokussierender Optik verwendet. Die Raman-Spektren werden mit Hilfe einer „backscattering“-Technik ($\theta = 180^\circ$) erhalten. Abbildung 5.4 zeigt eine schematische Zeichnung des Makro-Raman-Aufbaus mit dem mikro-fokussierenden optischen System. Diese Apparatur sollte genauso leistungsfähig sein wie eine Mikro-Raman-Apparatur.

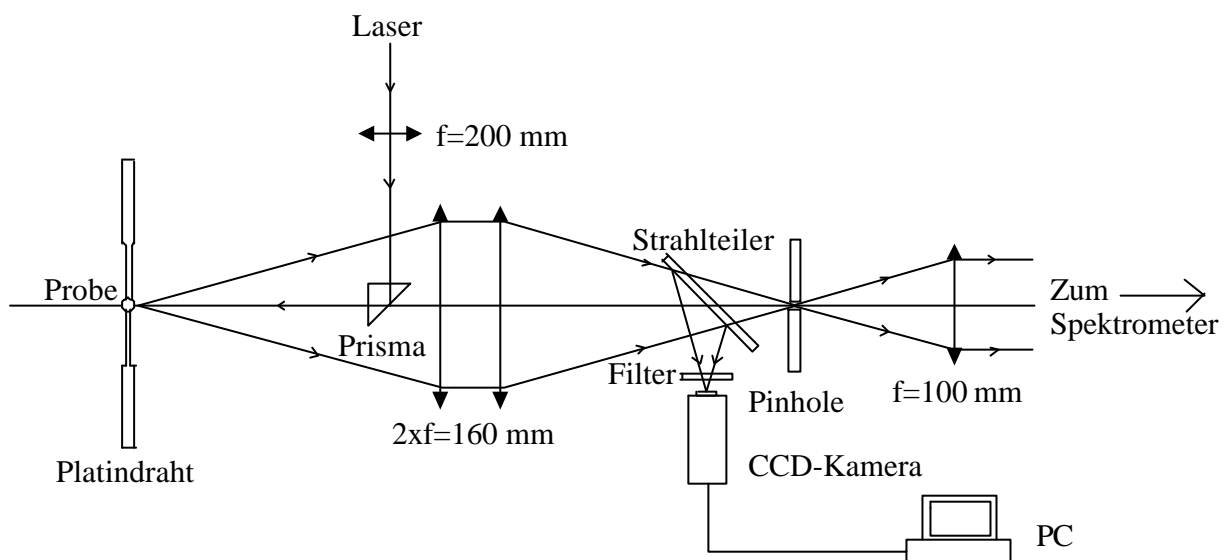


Abbildung 5.4: Aufbau der mikro-fokussierenden Optik

Der Laserstrahl wird mit Hilfe eines Achromaten ($f = 200$ mm) über ein kleines 90° -Prisma, das in der optischen Achse steht, auf die Probe in der Hochtemperaturzelle fokussiert. Das von der Probe zurückgestreute Licht wird in backscatter-Richtung von zwei großen Achromaten ($2x f = 160$ mm) gesammelt und auf eine Blende (Pinhole) abgebildet, die einen Durchmesser von $200 \mu\text{m}$ hat. Durch die Kombination zweier Achromate wird deren Brennweite verringert, nach der Formel:

$$\frac{1}{f_R} = \frac{1}{f_1} + \frac{1}{f_2} - \frac{e}{f_1 f_2},$$

wobei f_R die resultierende Brennweite ist, f_1 und f_2 die Brennweiten des ersten und des zweiten Achromaten sind und e der Abstand der Hauptebenen ist. Aufgrund der kleineren resultierenden Brennweite können die Achromate näher an die Probe gestellt werden. Dadurch vergrößert sich der

Winkel, unter dem das gestreute Licht gesammelt wird. Mit einem Abstand der Hauptebenen $e = 40$ mm ergibt sich eine resultierende Brennweite von 91,4 mm.

Andererseits erreicht man mit der Kombination zweier Achromate minimale Linsenfehler und den kleinsten Fokusdurchmesser bei der Fokussierung paralleler Lichtbündel. Dieser kleinste Fokusdurchmesser ist notwendig, um den Durchmesser des Pinholes so klein wie möglich wählen zu können. Das Pinhole minimiert durch Ausblenden die in Spektrometer-Richtung geleitete thermische Emission der Probe. Zwei xyz-Versteller ermöglichen es, sowohl die Probe als auch die Achromate sehr genau zu positionieren.

Das Bild im Pinhole dient als Punktlichtquelle und wird mit zwei Linsen, d. h. einer Linse ($f = 100$ mm), die ein paralleles Lichtbündel herstellt, und einer weiteren Linse ($f = 300$ mm) auf den Eintrittsspalt des Doppelmonochromators abgebildet. Ein Strahlteiler, der ein 50/50 Reflexions / Transmissions-Verhältnis hat, kann in den Strahlengang gestellt werden, um Licht auf eine CCD-Kamera zu lenken. Abbildung 5.5 zeigt ein Foto des Aufbaus der mikrofokussierenden Optik.

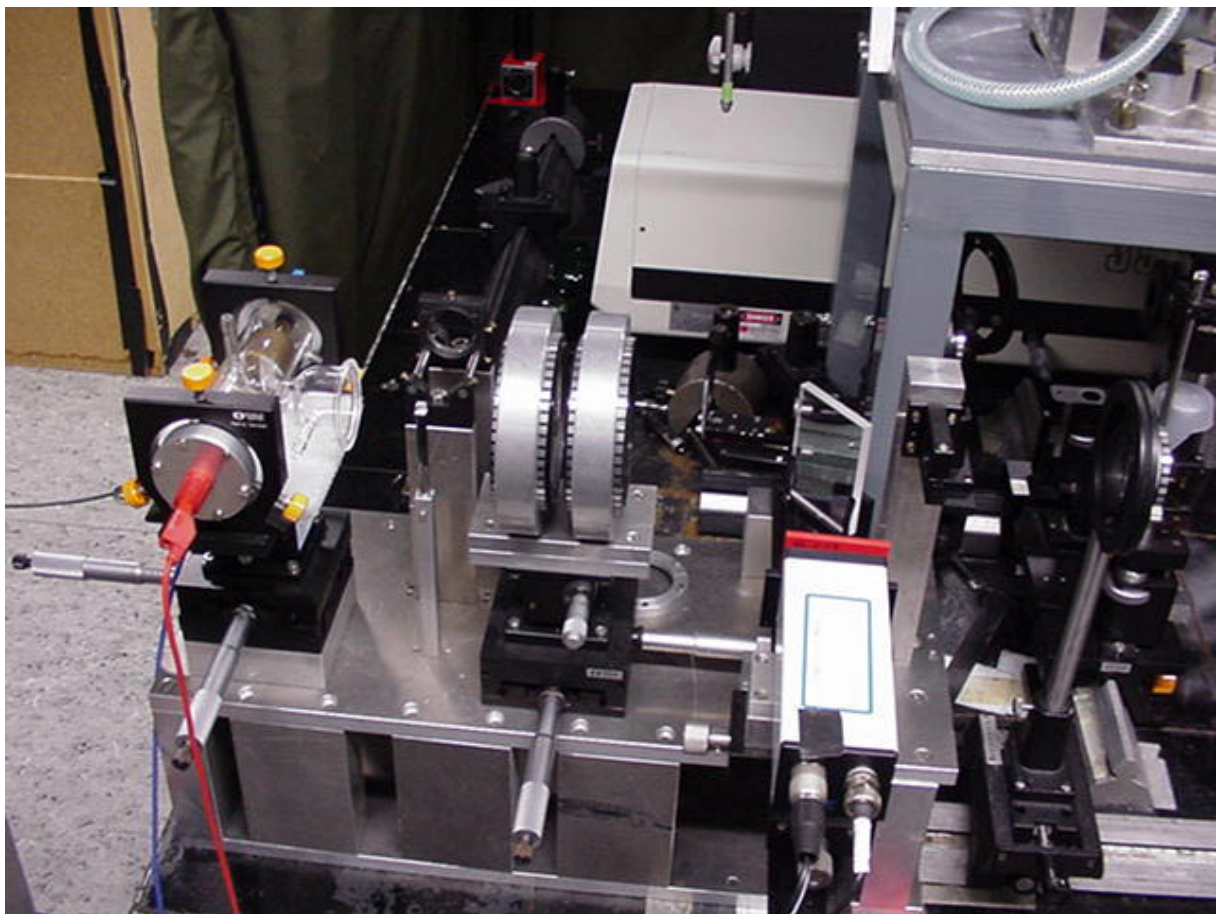


Abbildung 5.5: Foto des Aufbaus der mikrofokussierenden Optik

5.4 Beobachtung der Probe

Die s/w CCD-Kamera dient dazu, die sehr kleine Probe ($\varnothing=0,8$ mm) zu beobachten. Die Proben können vor, während und nach einer Experimentserie beobachtet werden. Kristallisation, Blasenbildung und Phasenübergänge der Probe bei Temperaturveränderung können sofort optisch detektiert werden. Außerdem kann der Laserfokus auf der Probe beobachtet und der Fokus genauestens eingestellt werden. Die Temperaturbestimmung der Probe erfolgt durch eine Kalibrierung mit fixen Temperaturpunkten, die durch die Beobachtung des Schmelzens verschiedener chemischer Substanzen (Minerale, Salze) gefunden werden. Die zu untersuchende Probe wird auf das Loch im Platindraht gelegt. Wird die vom Netzgerät gelieferte Leistung erhöht, so erhitzt sich die Probe. Ist die Temperatur hoch genug, schmilzt die Probe und das Loch wird vollständig benetzt. Nimmt man die Leistung zurück, so führt dies i. a. zu einer kristallinen Phase, die einen guten thermischen Kontakt zu dem Draht hat. Erhöht man jetzt wieder die Leistung, so kann man mit der CCD-Kamera die Bildung einer dünnen geschmolzenen Schicht an der Probenoberfläche detektieren.

Die VC 44 Videokamera der Firma PCO Computer Optics GmbH ist eine s/w CCD-Kamera mit „lens on chip“-Technologie, die die Sensitivität der Kamera wesentlich erhöht. Die Kamera liefert ein analoges Videosignal nach CCIR-Norm. Mit einem Potentiometer kann die Verstärkung der CCD-Kamera extern eingestellt werden. Mehrere Ausgangssignale können eingestellt werden. Die Kamera ist absolut unsensibel gegen Überbelichtung, d. h. zu viel Licht kann den CCD-Sensor nicht beschädigen.

Die CCD-Kamera wird mit einer Bildverarbeitungskarte an einen PC angeschlossen. Die Bildverarbeitungskarte, Modell Oculus TCI-SE, stammt von der Firma Coreco, Kanada. Das mitgelieferte Programm Tci-Pro erlaubt es, live-Bilder auf dem PC-Monitor darzustellen. Die Helligkeit und der Kontrast des Kamerasignals können direkt verändert werden. Ein kleinerer Bereich des auf dem Monitor dargestellten Videosignals kann zur weiteren Darstellung ausgewählt werden. Bilder können im TIFF, TGA oder BMP-Format abgespeichert werden. Bereits abgespeicherte Bilder können durch Bildverarbeitungsprogramme nachträglich bearbeitet werden.

5.5 Temperaturbestimmung

Die Temperaturbestimmung der Glasprobe, die in einem Loch im Platin-Draht sitzt und einen Durchmesser von nur 0,8 mm hat, stellt ein nicht unerhebliches experimentelles Problem dar. Die Temperatur kann nicht direkt mit Thermoelementen gemessen werden, da diese als Wärmesenken fungieren würden. Die Messung der Temperatur mit Hilfe eines Pyrometers ist wegen der Größe der Probe nicht realisierbar. Stattdessen kann die Temperatur mit einer Kalibrierung bestimmt werden, bei der

die bekannten Schmelztemperaturen verschiedener kongruent schmelzender Verbindungen durch die Beobachtung des Schmelzens mit der CCD- Kamera bestimmt werden ([Mys92], [Ric93], [Dan95a]).

Die Temperaturbestimmung der Glasprobe kann auch mit einer Kalibrierung durch Vergleich der Stokes- und Anti-Stokes-Intensitäten der Ramanspektren einer Referenzprobe erfolgen. Im Laufe dieser Arbeit hat es sich erwiesen, dass diese Methode sich sehr gut zur Bestimmung der Temperatur der verschiedenen Glasproben eignet.

5.5.1 Temperaturkalibrierung durch Schmelzen verschiedener chemischer Substanzen

Die zu untersuchende chemische Verbindung wird auf den Platindraht gelegt und erhitzt, bis die Flüssigkeit das Loch vollständig benetzt. Nimmt man die Leistung am Netzgerät zurück, so erhält man eine kristalline Phase, die in gutem thermischem Kontakt mit dem Draht steht. Erhöht man dann die Leistung, so kann man mit Hilfe der CCD-Kamera leicht das Entstehen einer dünnen geschmolzenen Schicht an der Grenzfläche zwischen der chemischen Verbindung und dem Platindraht beobachten. Indem man eine ganze Reihe chemischer Substanzen schmilzt, hauptsächlich kommerziell erhältliche Salze und Silicate, erhält man eine reproduzierbare Temperaturkalibrierung.

Die Validität der Temperaturkalibrierung hängt von mehreren Parametern ab, wie z. B. der Länge des Platindrahts, der Größe des Lochs und der Probe, dem thermischen Kontakt zwischen dem Draht und den Messingblöcken usw. Da auch verschiedene Platindrähte eine geringfügige Abweichung voneinander haben können, sollte die Temperaturkalibrierung für jeden Draht einzeln durchgeführt werden.

Zur Temperaturkalibrierung stehen verschiedene Salze und Silicate zur Verfügung. Der Temperaturbereich, den diese Substanzen umfassen, zeigt aber Lücken. Tabelle 5.1 zeigt einen Überblick über die vorhandenen Minerale. Die zugehörige Stöchiometrie, die Klassenzuordnung und die jeweiligen Schmelztemperaturen können der Tabelle entnommen werden.

| <i>Mineralname</i> | <i>Stöchiometrie</i> | <i>Klasse</i> | <i>T_m [°C]</i> |
|--------------------|---|---------------|---------------------------|
| Sylvin | KCl | Halogenid | 772 |
| Halit | NaCl | Halogenid | 801 |
| Diopsid | CaMg[Si ₂ O ₆] | Inosilicat | 1391,5 |
| Bariumdisilicat | Ba[Si ₂ O ₅] | Tektosilicat | 1420 |
| Wollastonit | Ca ₃ [Si ₃ O ₉] | Cyclosilicat | 1544 |
| Anorthit | CaAl ₂ [Si ₂ O ₈] | Tektosilicat | 1551 |
| Enstatit | Mg ₂ [Si ₂ O ₆] | Inosilicat | 1557 |
| Sanbornit | Ba ₂ [Si ₄ O ₁₀] | Phyllosilicat | 1604 |
| Forsterit | Mg ₂ [SiO ₄] | Nesosilicat | 1890 |
| Foshagit | Ca ₄ [Si ₃ O ₉](OH) ₂ | Inosilicat | |
| Gyrolith | Ca ₂ [Si ₄ O ₁₀]·4 H ₂ O | Phyllosilicat | |
| Okenit | Ca ₅ [Si ₉ O ₂₃]·9 H ₂ O | Tektosilicat | |
| Phenakit | Be ₂ [SiO ₄] | Nesosilicat | |
| Tobermorit | Ca ₅ [Si ₆ O ₁₆](OH) ₂ ·H ₂ O | Inosilicat | |
| Reyerit | Ca ₂ [Si ₄ O ₁₀]·H ₂ O | Phyllosilicat | |

Tabelle 5.1: Vorhandene Minerale

Die wasserhaltigen Silicate können zur Temperaturkalibrierung nicht herangezogen werden. Die vorhandenen Minerale überdecken den für die Temperaturkalibrierung benötigten Bereich zwischen Zimmertemperatur und ca. 1400 °C schlecht. Sylvin und Halit haben fast identische Schmelztemperaturen bei ca. 800 °C; die Schmelztemperaturen der vorhandenen Silicate liegen alle bei höheren Temperaturen. Die Arbeiten von Mysen und Frantz [Mys92] und Richet et al. [Ric93] zeigen ähnliche Probleme beim Finden geeigneter Minerale.

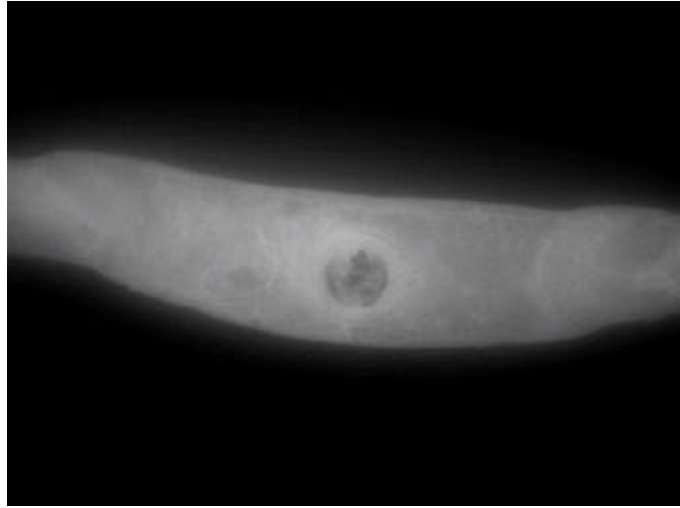
Anhand der Bilder, die mit Hilfe der CCD-Kamera gemacht werden, kann das Schmelzen verschiedener chemischer Substanzen dokumentiert werden. Abbildung 5.6 zeigt drei Bilder einer Halit-Probe (NaCl) bei verschiedenen Heizleistungen P.

Abbildung 5.6 a) zeigt eine Halit-Probe bei einer Heizleistung P= 42,9 W. Die Kratzer und Furchen auf der Probenoberfläche sind ein Hinweis darauf, dass eine feste Phase vorliegt.

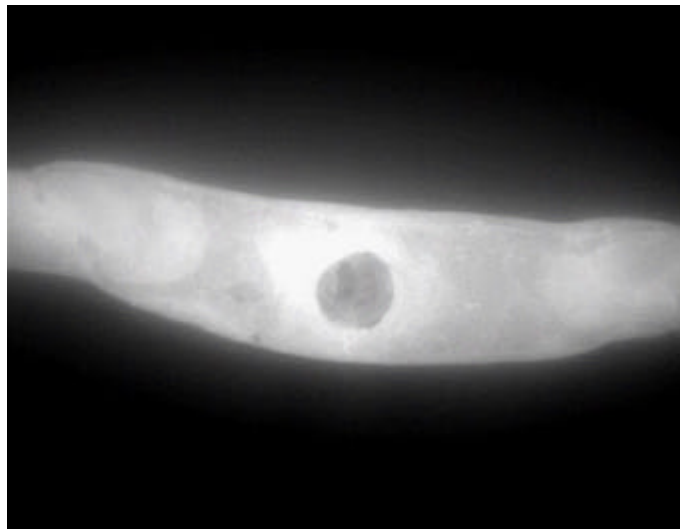
In Bild 5.6 b) ist an der Grenzfläche zwischen Halit-Probe und Platindraht die Ausbildung einer dünnen Schicht zu erkennen. Die Halit-Probe beginnt zu schmelzen. Dieser Heizleistung (P = 45,4 W) wird die Schmelztemperatur von Halit zugeordnet.

In Bild 5.6 c) ist die Halit-Probe bei einer Heizleistung von P = 46,8 W bereits vollständig geschmolzen, was daran zu erkennen ist, dass die Probe im Loch des Platindrahts einen klaren, durchsichtigen Tropfen bildet. Bei der Temperaturkalibrierung durch die Bestimmung der Schmelztemperaturen verschiedener chemischer Substanzen kann eine Ungenauigkeit von P = 1,5 W angenommen werden.

a)



b)



c)

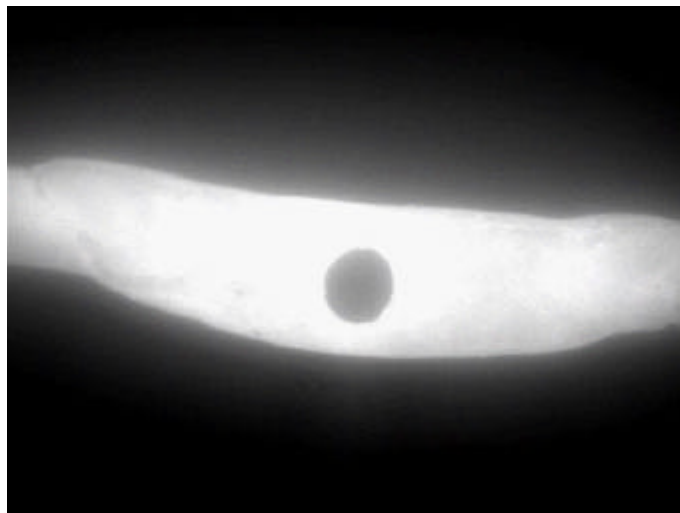


Abbildung 5.6: Halit-Probe bei verschiedenen Heizleistungen

a) $P = 42,9 \text{ W}$, b) $P = 45,4 \text{ W}$, c) $P = 46,8 \text{ W}$

Der Tabelle 5.2 kann man die mit diesem Verfahren bestimmte Temperaturkalibrierung eines Platindrahts entnehmen. Leider stehen nur wenige chemische Substanzen und damit nur wenige Kalibrierungspunkte zur Verfügung.

| <i>Chemische Substanz</i> | <i>Leistung [W]</i> | <i>Schmelztemperatur [°C]</i> |
|---------------------------|---------------------|-------------------------------|
| Sylvin | 42,9 | 772 |
| Halit | 45,4 | 801 |
| Bariumdisilicat | 90 | 1420 |

Tabelle 5.2: Temperaturkalibrierung durch Schmelzen verschiedener chemischer Substanzen

5.5.2 Temperaturbestimmung durch Vergleich der Stokes- und Anti-Stokes-Intensitäten

Bei der Stokes-Raman-Streuung finden die Übergänge vom Grundzustand zum energetisch angeregten Zustand statt. Bei der Anti-Stokes-Raman-Streuung ist es umgekehrt: Die Übergänge erfolgen von einem höheren zu einem niedrigeren Energieniveau. Bei Zimmertemperatur sind die meisten Moleküle im Grundzustand; der Stokes-Übergang tritt häufiger auf als der Anti-Stokes-Übergang, und daher ist der Stokes-Übergang intensiver. Diese größere relative Intensität steigt mit zunehmender Schwingungsenergie an, da die Schwingungsniveaus, die eine höhere Energie haben, geringer besetzt sind. Bei höheren Temperaturen sind mehr Moleküle im energetisch angeregten Zustand und die Anti-Stokes-Raman-Streuung wird intensiver. Bei Zimmertemperatur und bei tiefen Temperaturen wird in der Regel die Stokes-Raman-Streuung benutzt. Die relative Intensität der Anti-Stokes-Raman-Streuung verschwindet für $T \rightarrow 0$. Gase und Flammen werden auch mit Hilfe der Anti-Stokes-Raman-Streuung untersucht.

Die Intensität einer Raman-Linie ist temperaturabhängig und kann daher zur Temperaturmessung benutzt werden. Das Verhältnis der Anti-Stokes- zu Stokes-Intensitäten ist gegeben durch [Lon77]:

$$\frac{I_{Stokes}}{I_{Anti-Stokes}} = \frac{(n^* - n)^4}{(n^* + n)^4} e^{-\frac{hn}{kT}},$$

wobei ν^* die Frequenz des eingestrahlteten Laser-Lichts und ν die Frequenz der Raman-Linie ist.

Löst man diese Gleichung nach T auf, so ergibt sich:

$$T = \frac{h\nu}{k} \left[\ln \left(\frac{I^{Stokes}}{I^{Anti-Stokes}} \frac{(\nu^* + \nu)^4}{(\nu^* - \nu)^4} \right) \right]^{-1}$$

Um die Temperatur der Glasprobe zu bestimmen, werden die Ramanspektren einer Referenzprobe im Anti-Stokes- und Stokes-Raman-Streuungsbereich aufgenommen. Als Referenzprobe ist ein Glas oder auch ein Kristall geeignet, der eine einzelne intensive scharf aufgelöste Linie im Raman-Spektrum zeigt. Diese scharfe Linie hat eine Lorentz-Linienform; diese kann gut gefittet und quantitativ ausgewertet werden.

Als Referenzprobe zur Temperaturbestimmung wurde ein Bariumdisilicatglas (BaSi_2O_5) gewählt. Die Probe wurde in das Loch im Platindraht geschmolzen und dann abgekühlt. Beim Abkühlen ist die Probe kristallisiert.

Mysen und Frantz [Mys93] beobachteten, dass in Bariumsilicatgläsern in einem Temperaturbereich von 800 °C - 1250 °C die Keimbildung und das Kristallwachstum sechzig Sekunden später anfangen, nachdem die Probe von der Schmelztemperatur zur erwünschten Temperatur abgekühlt wurde. Die Kristallisation kann man in den Raman-Spektren sofort erkennen. Schmale lorentzartige Linien weisen auf ein kristallines Material hin.

Kristallines Bariumdisilicat zeigt eine scharfe Linie bei 1070 cm^{-1} , die einer NBO-Si-O-Streckschwingung zugeordnet werden kann. Bei der gegebenen Bariumdisilicat-Zusammensetzung existieren nur $Q^{[3]}$ -Einheiten. Abbildung 5.7 zeigt die Stokes-Raman-Spektren und Abbildung 5.8 die Anti-Stokes-Raman-Spektren von Bariumdisilicat im Bereich dieser Si-O-Streckschwingung bei verschiedenen an den Platindraht angelegten elektrischen Leistungen, die verschiedenen Temperaturen entsprechen. Das schlechte Signal/Rausch-Verhältnis der Anti-Stokes-Linie bei hohen Temperaturen kommt durch die Korrektur des Spektrums bezüglich des intensiven Strahlungsuntergrunds zustande.

Man kann den Spektren entnehmen, dass die Intensität der Stokes-Raman-Linie mit zunehmender Temperatur abnimmt und die Intensität der Anti-Stokes-Raman-Linie zunimmt. Die Spektren werden gefittet, und die Stokes- und Anti-Stokes-Raman-Intensitäten sowie die Frequenzen werden bestimmt. Die Temperatur der Probe wird mit der oben vorgestellten Formel ausgerechnet. Schwierigkeiten entstehen durch die bei Zimmertemperatur sehr geringe Intensität der Anti-Stokes-Ramanlinien. Bei hohen Temperaturen ist die Intensitätsbestimmung der Stokes-Raman-Linie aufgrund ihrer geringen Intensität und der zunehmenden Frequenzverschiebung der Schwarzkörperstrahlung in den Bereich der Si-O-Streckschwingung mit Schwierigkeiten verbunden.

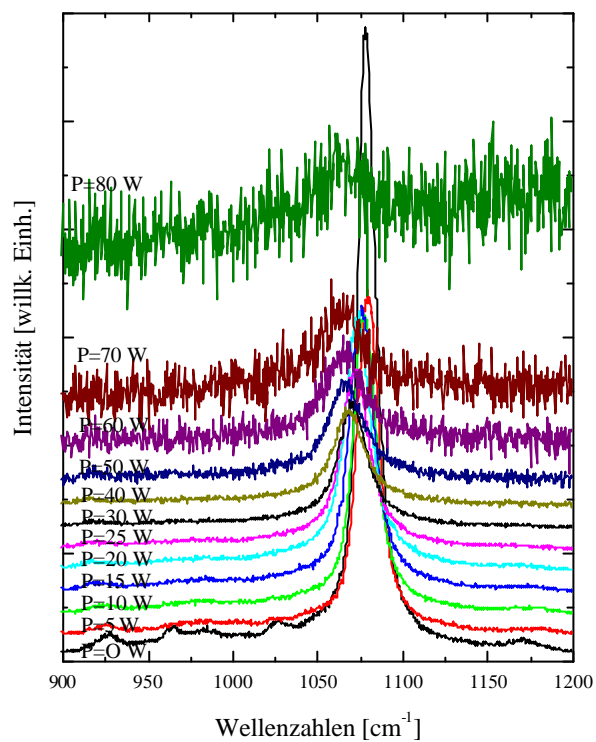


Abbildung 5.7: Stokes-Raman-Spektren von Bariumdisilicat

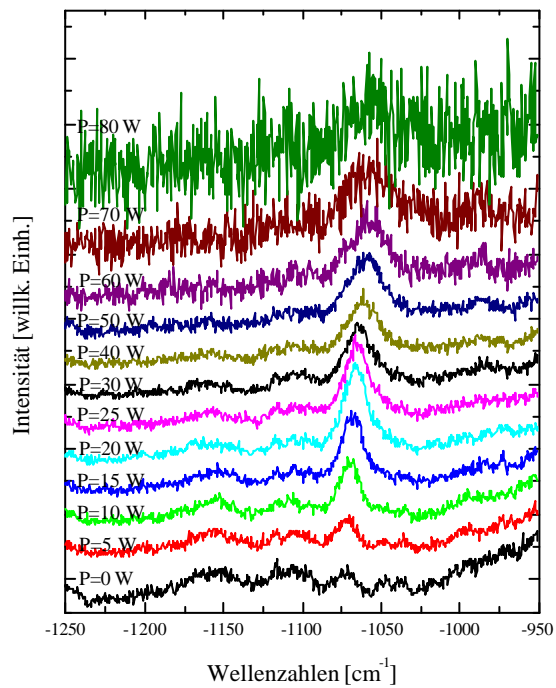


Abbildung 5.8: Anti-Stokes-Raman-Spektren von Bariumdisilicat

Zur Kalibrierung jedes Platindrahts wird die Temperatur gegen die an den Platindraht angelegte elektrische Leistung aufgetragen. Abbildung 5.9 zeigt die für einen Platindraht vorgenommene Temperaturkalibrierung. Die Kurve ist nicht wie erwartet linear, sondern wird bei hohen Temperaturen flacher. Mit Sicherheit wird bei höheren Temperaturen mehr Energie in Strahlungsenergie umgewandelt, so dass ein Teil der an den Platindraht angelegten Leistung auf diese Weise verloren geht.

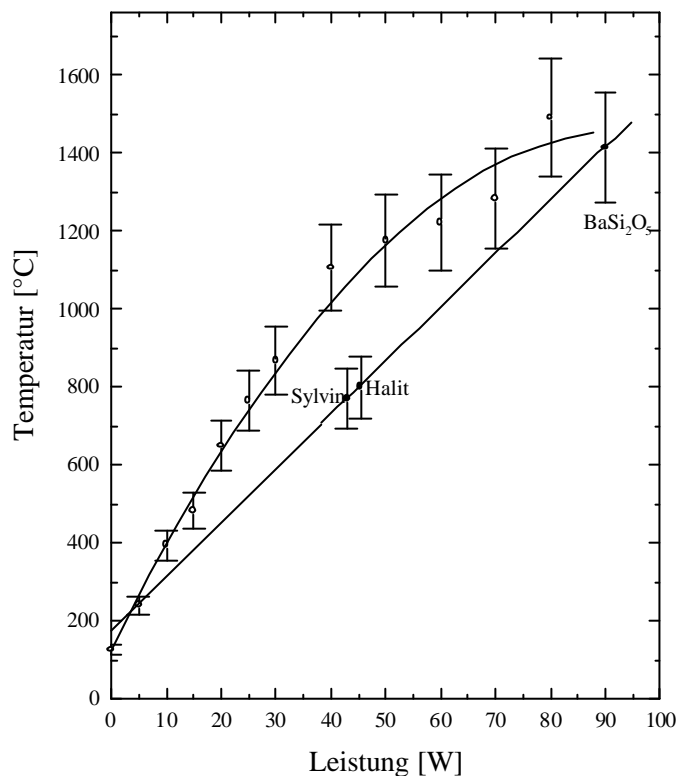


Abbildung 5.9: Temperaturkalibrierung anhand der Stokes- und Anti-Stokes-Raman-Intensitäten für einen Platindraht

Abbildung 5.9 zeigt zum Vergleich auch die durch Schmelzen verschiedener chemischer Substanzen bestimmten Schmelztemperaturen als Funktion der an den Platindraht angelegten elektrischen Leistung. Die beiden Temperaturkalibrierungen zeigen jedoch Unterschiede.

Diese Kalibrierung wurde zu Beginn dieser Arbeit durchgeführt, als noch nicht alle Bauteile der Hochtemperaturzelle zur Verfügung standen. Die Stromkabel wurden nicht über die Buchsen angeschlossen, sondern direkt an die Messingblöcke. Nach Einbringen verschiedener zusätzlicher

Bauteile (Buchsen, Kupferstifte) hat die Kalibrierungskurve ein ähnliches Aussehen, allerdings werden jetzt - bedingt durch die Vielzahl der Bauteile - niedrigere Temperaturen erreicht.

Die Abbildung 5.10 zeigt die Temperaturkalibrierung für einen $\text{Pt}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}$ -Draht und die komplette Hochtemperaturzelle. Auf die Temperaturkalibrierung durch die Bestimmung der Schmelzpunkte von Sylvin und Halit wurde hier verzichtet, weil im interessierenden Temperaturbereich zwischen Zimmertemperatur und 700 °C außer diesen beiden Mineralen, deren Schmelztemperaturen beinahe gleich sind, keine weiteren Minerale zur Temperaturkalibrierung zur Verfügung stehen. Eine solche Kalibrierung erscheint aufgrund der geringen Anzahl der in diesem Temperaturbereich zur Verfügung stehenden Minerale nicht sinnvoll.

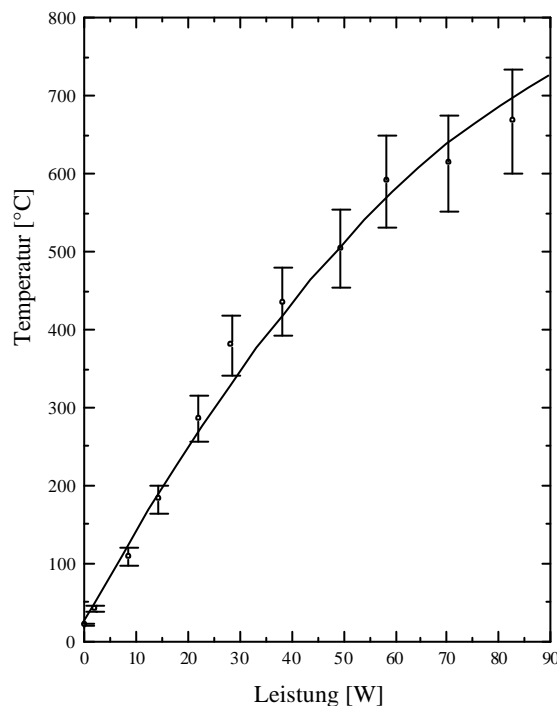


Abbildung 5.10: Temperaturkalibrierung anhand der Stokes- und Anti-Stokes-Raman-Intensitäten für einen $\text{Pt}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}$ -Draht und komplette Hochtemperaturzelle.

Diese Temperaturkalibrierung wird auch im weiteren für die Untersuchungen an den Silicatgläsern verwendet. Die Kalibrierung wurde öfters, nach mehreren Meßreihen, nachgeprüft und für jeden einzelnen verwendeten Draht durchgeführt. Die Kalibrierungskurven für Drähte aus denselben Materialien und mit den gleichen Dimensionen sind nahezu identisch.

Abbildung 5.11 und Abbildung 5.12 zeigen die Stokes-Raman-Spektren bzw. die Anti-Stokes-Raman-Spektren von Bariumdisilicat für einen $\text{Pt}_{0,9}\text{Ir}_{0,1}$ -Draht und die vollständig zusammengebaute Hochtemperaturzelle.

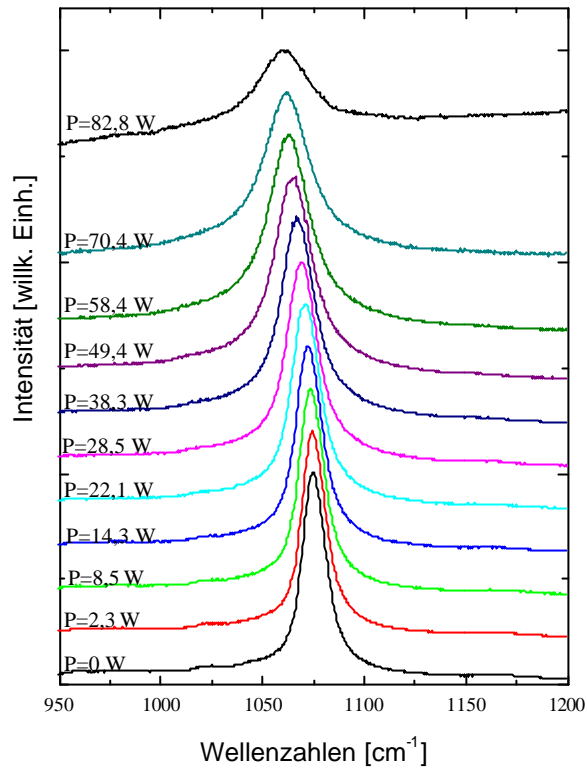


Abbildung 5.11: Stokes-Raman-Spektren von Bariumdisilicat

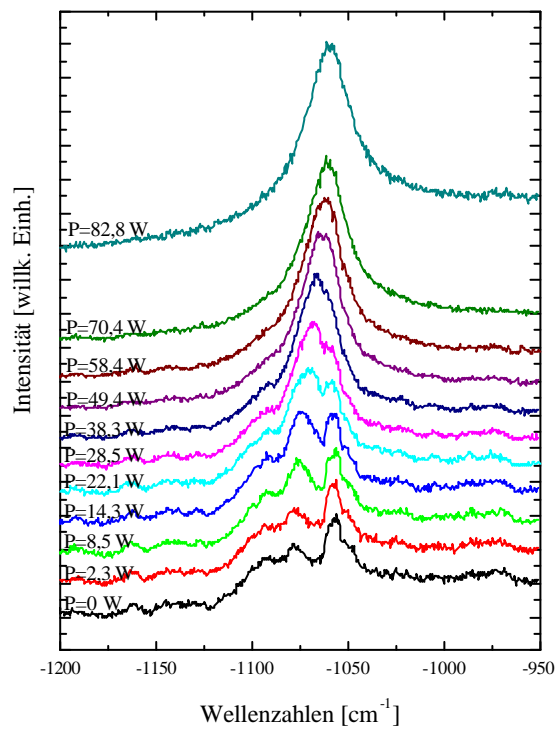


Abbildung 5.12: Anti-Stokes-Raman-Spektren von Bariumdisilicat

5.6 Aufnahme und Auswertung der Raman-Spektren

Zur Aufnahme der Raman-Spektren der Silicatgläser werden die Glasproben auf das Loch im Platindraht platziert und anschließend bis oberhalb der Schmelztemperatur erhitzt. Die Glasprobe schmilzt dann im Loch im Platindraht. Die Raman-Spektren werden dann bei Temperaturverminderung aufgenommen. Typische Aufnahmezeiten der Spektren bei hohen Temperaturen sind im Bereich von 1 - 20 Minuten. Die verwendeten Laser-Leistungen liegen bei 250 bis 500 mW, gemessen hinter dem Interferenzfilter. Der Eintrittsspalt des Monochromators ist bei allen Messungen auf 400 μm eingestellt, was einer Auflösung von 7 cm^{-1} entspricht.

Die Raman-Spektren werden im Bereich der Si-O-Streckschwingungen zwischen 700 und 1300 cm^{-1} aufgenommen. Zur Aufnahme dieses großen Bereichs mit der an den Monochromator angeschlossenen CCD-Kamera ist es notwendig, den zu untersuchenden Bereich in zwei Bereiche (700-1000 cm^{-1} und 1000-1300 cm^{-1}) zu zerlegen. Die Spektren werden nacheinander aufgenommen. Dazu wird die Einstellung der Monochromatorgitter verändert, wodurch Zeit zwischen den einzelnen Spektrenaufnahmen vergeht. Da die Spektren möglichst schnell gemessen werden müssen, um die Kristallisation der Probe zu verhindern, ist eine Veränderung der Gitterposition während der Messung nicht wünschenswert.

Information über die Struktur erhält man durch Fitten der Raman-Spektren der Gläser und Schmelzen. Die in zwei Bereichen aufgenommenen Raman-Spektren werden zu einem Spektrum zusammengefasst. Der Untergrund wird vor der Temperaturkorrektur von den Spektren subtrahiert. Anschließend werden die Spektren bezüglich der Temperatur- und Frequenzabhängigen Streuintensität korrigiert. Dies geschieht dadurch, dass eine Linie durch diejenigen Datenpunkte gezogen wird, bei deren Frequenzen keine Raman-Streuung beobachtet wird. Spikes und Plasmalinien, die das Interferenzfilter nicht beseitigen konnte, wurden aus den Spektren entfernt. Die Intensitäten wurden auf den Datenpunkt mit der größten absoluten Intensität normiert, um Spektren bei verschiedenen Temperaturen miteinander vergleichen zu können.

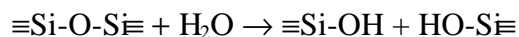
Das verwendete Fit-Verfahren ist - im Gegensatz zu dem von D. Sprenger [Spr96] verwendeten Fit-Verfahren - unabhängig von angenommenen Struktur-Modellen ([Sei82], [Mys82b]). Alle Linienparameter (Frequenz, Halbwertsbreite, Intensität) sind unabhängige Variable in der Fit-Routine. Die Anzahl der Linien, die in einem Spektrum gefittet werden, wird dabei so festgelegt, dass die Abweichungsquadrate zwischen den beobachteten und den berechneten Raman-Spektren - im Vergleich mit verschiedenen Anzahlen von Linien - minimal werden; die Zufälligkeit der Residuen wird maximiert. Alle gefitteten Linien sind vom Gauß-Typ. Eine detaillierte Beschreibung dieses Auswerteverfahrens ist bei Mysen ([Mys90a], [Mys90b]) und Mysen und Frantz [Mys93] zu finden.

6 Messungen: Hochtemperatur-Raman-Untersuchungen an binären Silicatgläsern

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Hochtemperatur-Raman-Untersuchungen an binären Silicatgläsern durchgeführt. Dazu steht die in Kapitel 5 beschriebene Apparatur zur Verfügung, die im Rahmen dieser Arbeit entwickelt und aufgebaut wurde. Die untersuchten Gläser sind Alkali- und Erdalkalisilicatgläser und entstammen den Systemen $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$, $\text{K}_2\text{O-SiO}_2$ und BaO-SiO_2 . Diese Gläser wurden von der Firma Schott Glas erschmolzen und hinreichend charakterisiert. D. Sprenger [Spr96] untersuchte die Struktur dieser Gläser bei Zimmertemperatur mittels Photoelektronenspektroskopie, NMR-Spektroskopie, Raman-Spektroskopie und Röntgenabsorptionsspektroskopie. Die Ergebnisse und Strukturvorschläge dieser Arbeit bilden die Grundlage für die Raman-Untersuchungen bei hohen Temperaturen bis hin zur Schmelztemperatur.

Die Alkali- und Erdalkalisilicatgläser zeigen eine gewisse Hygroskopie. Problematisch ist der Verwitterungsprozess der binären Gläser, der infolge der langen Lagerung der Glasproben an der Luft (in Kunststoffolie, in der Nähe eines Heizkörpers, über mehrere Jahre) auftritt und die Qualität der zu untersuchenden Proben beeinträchtigt. Wird ein Glas normaler Luft ausgesetzt, so führt das zur Erscheinung der Verwitterung. In der Luft befindet sich Wasserdampf, der von der Glasoberfläche zunächst adsorbiert wird. Die an der Glasoberfläche befindlichen Wassermoleküle haben prinzipiell die gleichen Möglichkeiten der Reaktion mit dem Glas wie im System Glas-flüssiges Wasser (Auflösung, Auslaugung), jedoch ist die Wasserschicht nur wenige Moleküllagen dick, sodass die Reaktionsumsätze vernachlässigbar klein sind. Liegt die Luftfeuchtigkeit aber nahe dem Taupunkt, so können sogar kleine Mengen von Wasser auf dem Glas kondensieren. Ändern sich die äußeren Bedingungen, z. B. durch Temperaturerhöhung, so verdampft Wasser von der Oberfläche, wodurch sich die Alkalität rasch verstärkt und es zum starken Angriff auf die Oberfläche kommt. Die Oberfläche wird dann irisierend oder matt. Im besonderen sind die Lithiumsilicatgläser stark hygroskopisch. Weniger hygroskopisch sind die Kaliumsilicatgläser, obwohl diese auch Verwitterung zeigten. Bei den Natriumsilicatgläsern waren keine Verwitterungsprozesse zu beobachten.

Ein Wassermolekül kann mit dem Silicatnetzwerk folgendermaßen reagieren:



Dabei bilden sich pro H_2O -Molekül zwei OH-Gruppen aus, die in die Glasstruktur eingebaut werden. Das Wasser ist vor allem für die Trennstellenbildung verantwortlich, was zu einer Schwächung der Struktur führt. Durch die im Glas vorhandenen OH-Gruppen werden Kristallisation und Phasentrennung gefördert. Viele der in dieser Arbeit untersuchten Gläser zeigen bei hohen Temperaturen in den Raman-Spektren eine vor sich gegangene Kristallisation. Eine vernünftige Auswertung der ge-

messenen Spektren ist nur für die Natriumsilicatgläser möglich, da diese als einzige Glassorte bei den Hochtemperatur-Raman-Untersuchungen nicht kristallin vorlagen.

Der bei den Hochtemperatur-Untersuchungen zu untersuchende Bereich der Raman-Spektren wird auf den Bereich der symmetrischen Streckschwingungen $\nu_s(\text{Si-O}^-)$ eingeschränkt. Dieser Bereich umfasst die stark polarisierten Streckschwingungen der NBO S_2 -Strukturelemente, die je nach $Q^{[i]}$ -Spezies zwischen 750 cm^{-1} für nur $Q^{[0]}$ -Spezies enthaltende Orthosilicate und 1170 cm^{-1} für nur $Q^{[3]}$ -Spezies enthaltende Schichtsilicate liegen. In Gläsern variieren die Frequenzen der verschiedenen NBO S_2 -Strukturelemente nicht kontinuierlich, so dass man bei der Auswertung separierbare Strukturen erhalten kann. Die $\nu_s(\text{Si-O}^-)$ -Moden sind charakteristisch für die verschiedenen Spezies des NBO.

6.1 Hochtemperatur-Raman-Untersuchungen an Natriumsilicatgläsern

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Natriumsilicatgläser mit Hilfe der Raman-Spektroskopie bei hohen Temperaturen untersucht. Tabelle 6.1 enthält die Probenbeschreibungen der verschiedenen untersuchten Natriumsilicatgläser.

| Schmelznummer | Na ₂ O | SiO ₂ | T _g [°C] | Probenbeschreibung |
|---------------|-------------------|------------------|---------------------|----------------------------|
| B-10026 | 15,0 | 85,0 | 484 | transparent |
| B-10027 | 25,0 | 75,0 | 459 | transparent |
| B-10028 | 30,0 | 70,0 | 441 | transparent |
| B-10029 | 35,0 | 65,0 | 428 | transparent |
| B-10030 | 40,0 | 60,0 | 418 | kristallines Pulver |
| B-10031 | 45,0 | 55,0 | 410 | transparent, hygroskopisch |
| B-10032 | 50,0 | 50,0 | - | kristallin |

Tabelle 6.1: Beschreibung der untersuchten Proben im binären System Na₂O-SiO₂.

Die Natriumsilicatgläser wurden von der Firma Schott Glas aus Sipur und Soda oberhalb von 1500 °C erschmolzen. Als Läutermittel wurde dem Gemenge 0,3 Gew. % As₂O₃ zugegeben. Die Proben mit niedrigem Na₂O-Gehalt sind alle transparent und schlierenfrei, lediglich die Probe mit 40% Na₂O-Gehalt liegt als kristallines Pulver vor; die Probe mit 45% Na₂O-Gehalt ist hygroskopisch und zumindest teilweise kristallin. Die Schmelze mit Metasilicatzusammensetzung (50 mol% Na₂O) ist beim Gießen vollständig auskristallisiert. Die Zusammensetzungen wurden durch Bestimmung des Na/Si-Verhältnisses mittels RFA-Messungen überprüft und von D. Sprenger ([Spr93a], [Spr96])

durch XPS-Messungen bestimmt. Die Zusammensetzung, die sich aus den Einwaagen beim Schmelzprozess ergibt, ist für die in dieser Arbeit zu machenden Aussagen hinreichend genau.

Das qualitative Aussehen der aufgenommenen Raman-Spektren soll hier vorgestellt und diskutiert werden. Die Auswertung der Raman-Spektren hinsichtlich der Struktur und der Strukturänderung bei den hohen Temperaturen folgt in den nächsten Unterkapiteln.

Das Aussehen der Raman-Spektren der Proben im Frequenzbereich zwischen 800 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} soll kurz zusammengefasst werden. Die Spektren der Gläser oder Schmelzen zeigen eine starke Bande bei 1100 cm^{-1} mit einer Asymmetrie auf der hochfrequenten Seite und eine Schulter bzw. einen weniger intensiven Peak nahe 950 cm^{-1} . Die Spektren der Gläser mit hohem Polymerisationsgrad zeigen eine deutliche Schulter auf der hochfrequenten Seite des Maximums bei 1100 cm^{-1} . Wird die Temperatur erhöht, so ist in den Spektren eine Intensitätszunahme des Peaks bei 950 cm^{-1} zu erkennen.

Die Ramanspektren der verschiedenen Natriumsilicatgläser werden bei Temperaturverminderung aufgenommen, nachdem das Glas in das Loch im Platindraht geschmolzen worden ist. Der untersuchte Bereich erstreckt sich von 700 cm^{-1} bis 1300 cm^{-1} , im Bereich der symmetrischen Si-O-Streckschwingungen. Da mit der CCD-Kamera nur ein Bereich von ca. 300 cm^{-1} aufgenommen werden kann, ist es notwendig, zwei Bereiche der Raman-Spektren aufzunehmen und anschließend zusammenzusetzen. Artefakte, die von der CCD-Kamera stammen, werden herausgeschnitten und Spikes entfernt. Die Raman-Spektren werden dann bezüglich der Schwarzkörperemission korrigiert und anschließend bezüglich der Temperatur- und Frequenz-Abhängigkeit der gestreuten Raman-Intensität korrigiert.

Bei sehr hohen Temperaturen in der Nähe des Schmelzpunktes überlagert sich die Schwarzkörperstrahlung, die sich mit zunehmender Temperatur zu größeren Wellenlängen verschiebt, stark mit den Raman-Spektren im Bereich der SiO-Streckschwingungen.

In den Raman-Spektren der verschiedenen Natriumsilicatgläser sind im Bereich der Streck-schwingungen zwischen 700 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} keine großen Unterschiede festzustellen. Eine intensive Bande liegt bei 1100 cm^{-1} und eine weniger intensive Bande bei 950 cm^{-1} . Die Intensitätsverhältnisse dieser Banden verändern sich mit der Zusammensetzung.

In den nachfolgenden Unterkapiteln werden die Raman-Spektren der verschiedenen untersuchten Natriumsilicatgläser der Reihe nach vorgestellt, angefangen mit der Zusammensetzung mit dem niedrigsten molaren Na_2O -Gehalt (15 %), bis hin zur Zusammensetzung mit dem höchsten Na_2O -Gehalt (45 %). Von den bereits kristallinen Proben mit einem molaren Na_2O -Gehalt von 40 % bzw. 50 % wurden keine Raman-Spektren gemessen.

6.1.1 Hochtemperatur-Raman-Untersuchungen an einem $(\text{Na}_2\text{O})_{0,15}(\text{SiO}_2)_{0,85}$ -Glas

Abbildung 6.1 zeigt die Raman-Spektren eines $(\text{Na}_2\text{O})_{0,15}(\text{SiO}_2)_{0,85}$ -Glasses bei verschiedenen Temperaturen.

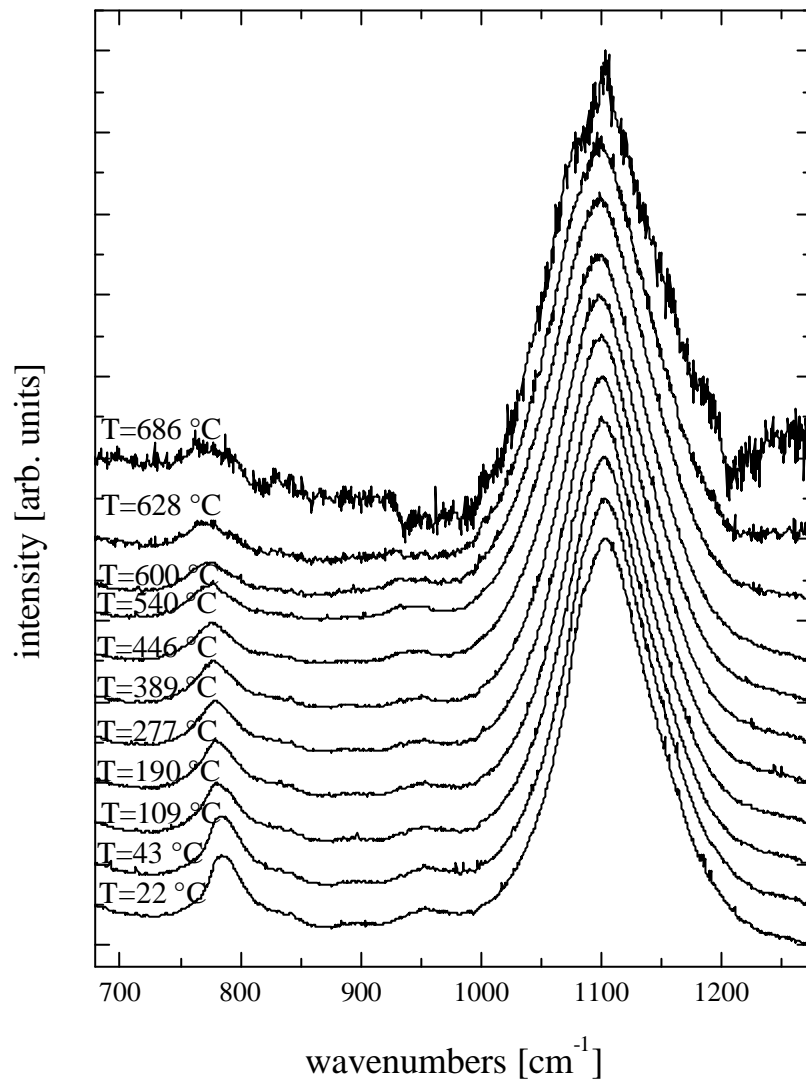


Abbildung 6.1: Raman-Spektren eines $(\text{Na}_2\text{O})_{0,15}(\text{SiO}_2)_{0,85}$ -Glasses bei verschiedenen Temperaturen

Der in Abbildung 6.1 gezeigte Bereich des Raman-Spektrums eines $(\text{Na}_2\text{O})_{0,15}(\text{SiO}_2)_{0,85}$ -Glasses wird durch die starke Bande bei 1100 cm^{-1} charakterisiert. Auf der höherfrequenten Seite kann man eine Schulter erkennen. Die Bande bei 950 cm^{-1} ist bei der gegebenen Zusammensetzung weniger intensiv als bei Zusammensetzungen mit höherem Na_2O -Gehalt. Mit Zunahme der Temperatur sind keine Veränderungen der relativen Intensitäten der verschiedenen Banden festzustellen. Die Bande bei 790 cm^{-1} wird der antisymmetrischen Si-O⁻-Streckschwingung zugeordnet.

6.1.2 Hochtemperatur-Raman-Untersuchungen an einem $(\text{Na}_2\text{O})_{0,25}(\text{SiO}_2)_{0,75}$ -Glas

Abbildung 6.2 zeigt die Raman-Spektren eines $(\text{Na}_2\text{O})_{0,25}(\text{SiO}_2)_{0,75}$ -Glasses bei verschiedenen Temperaturen.

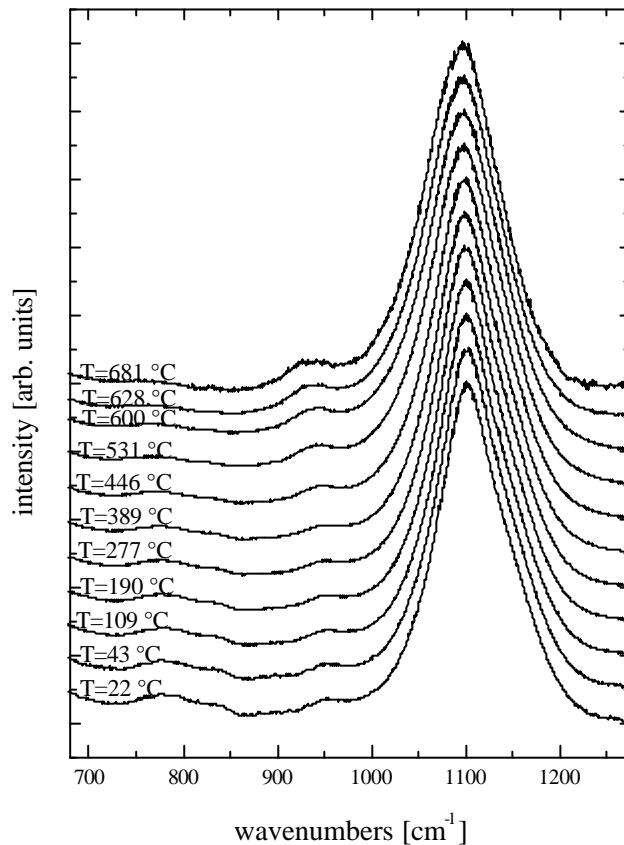


Abbildung 6.2: Raman-Spektren eines $(\text{Na}_2\text{O})_{0,25}(\text{SiO}_2)_{0,75}$ -Glasses bei verschiedenen Temperaturen

Die höherfrequente Schulter auf der intensiven Bande bei 1100 cm^{-1} ist deutlich schwächer als bei dem eines $(\text{Na}_2\text{O})_{0,15}(\text{SiO}_2)_{0,85}$ -Glasses; die Bande hat ein sehr symmetrisches Aussehen. Bei 950 cm^{-1} kann man eine deutliche Bande erkennen. Diese Bande nimmt mit zunehmender Temperatur zu. Im Vergleich zu dem Glas mit niedrigerem Na_2O -Gehalt ist die Bande bei 790 cm^{-1} , die der anti-metrischen Si-O-Streckschwingung zugeordnet wird, nicht mehr zu erkennen. Mit Zunahme der Temperatur ist ein relativer Anstieg der Intensität der Bande bei 950 cm^{-1} zu erkennen.

6.1.3 Hochtemperatur-Raman-Untersuchungen an einem $(\text{Na}_2\text{O})_{0,30}(\text{SiO}_2)_{0,70}$ -Glas

Abbildung 6.3 zeigt die Raman-Spektren eines $(\text{Na}_2\text{O})_{0,30}(\text{SiO}_2)_{0,70}$ -Glases bei verschiedenen Temperaturen.

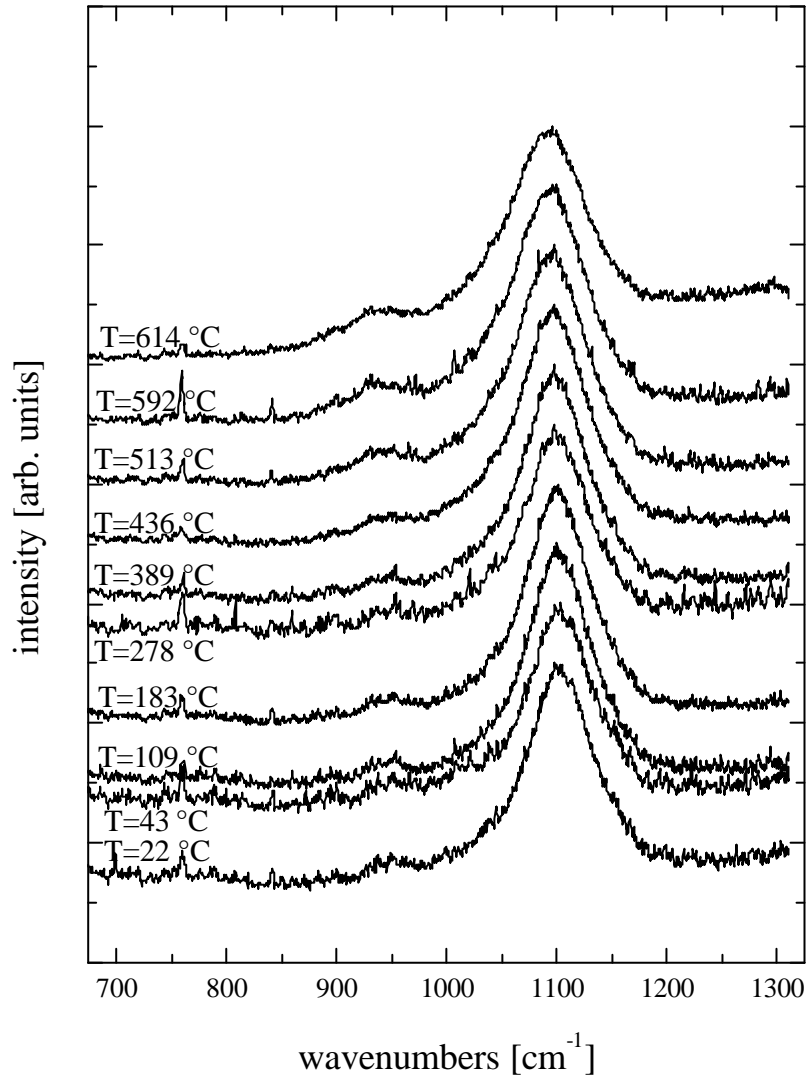


Abbildung 6.3: Raman-Spektren eines $(\text{Na}_2\text{O})_{0,30}(\text{SiO}_2)_{0,70}$ -Glases bei verschiedenen Temperaturen

Bei dieser Glaszusammensetzung hat die Bande bei 950 cm^{-1} eine höhere relative Intensität. Mit Zunahme der Temperatur ist eine Intensitätszunahme dieser Bande festzustellen.

6.1.4 Hochtemperatur-Raman-Untersuchungen an einem $(\text{Na}_2\text{O})_{0,35}(\text{SiO}_2)_{0,65}$ -Glas

Abbildung 6.4 zeigt die Raman-Spektren eines $(\text{Na}_2\text{O})_{0,35}(\text{SiO}_2)_{0,65}$ -Glasses bei verschiedenen Temperaturen.

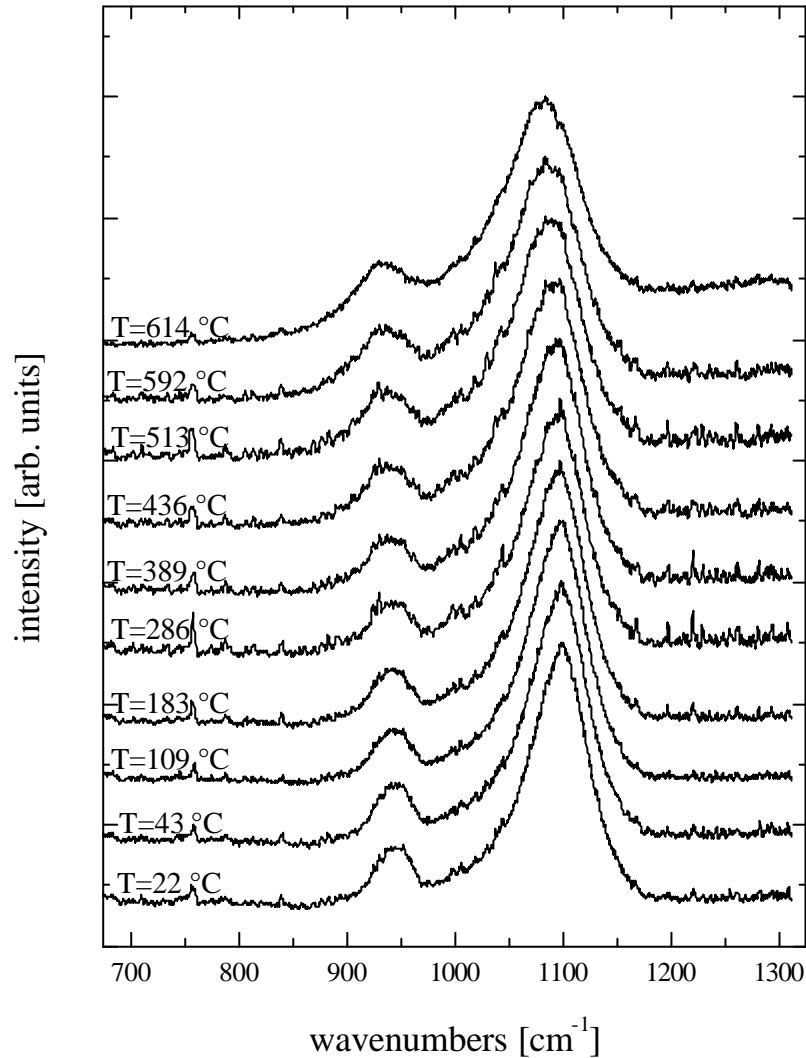


Abbildung 6.4: Raman-Spektren eines $(\text{Na}_2\text{O})_{0,35}(\text{SiO}_2)_{0,65}$ -Glasses bei verschiedenen Temperaturen

Die Bande bei 1100 cm^{-1} hat bei dieser Zusammensetzung zwar noch immer die höchste relative Intensität, auf der niederfrequenten Seite ist aber eine schwache Schulter zu erkennen, die der Bande ein asymmetrisches Aussehen verleiht. Die Bande bei 950 cm^{-1} ist jetzt sehr intensiv und ihre Intensität nimmt mit zunehmender Temperatur zu.

6.1.5 Hochtemperatur-Raman-Untersuchungen an einem $(\text{Na}_2\text{O})_{0,45}(\text{SiO}_2)_{0,55}$ -Glas

Abbildung 6.5 zeigt die Raman-Spektren eines $(\text{Na}_2\text{O})_{0,45}(\text{SiO}_2)_{0,55}$ -Glasses bei verschiedenen Temperaturen.

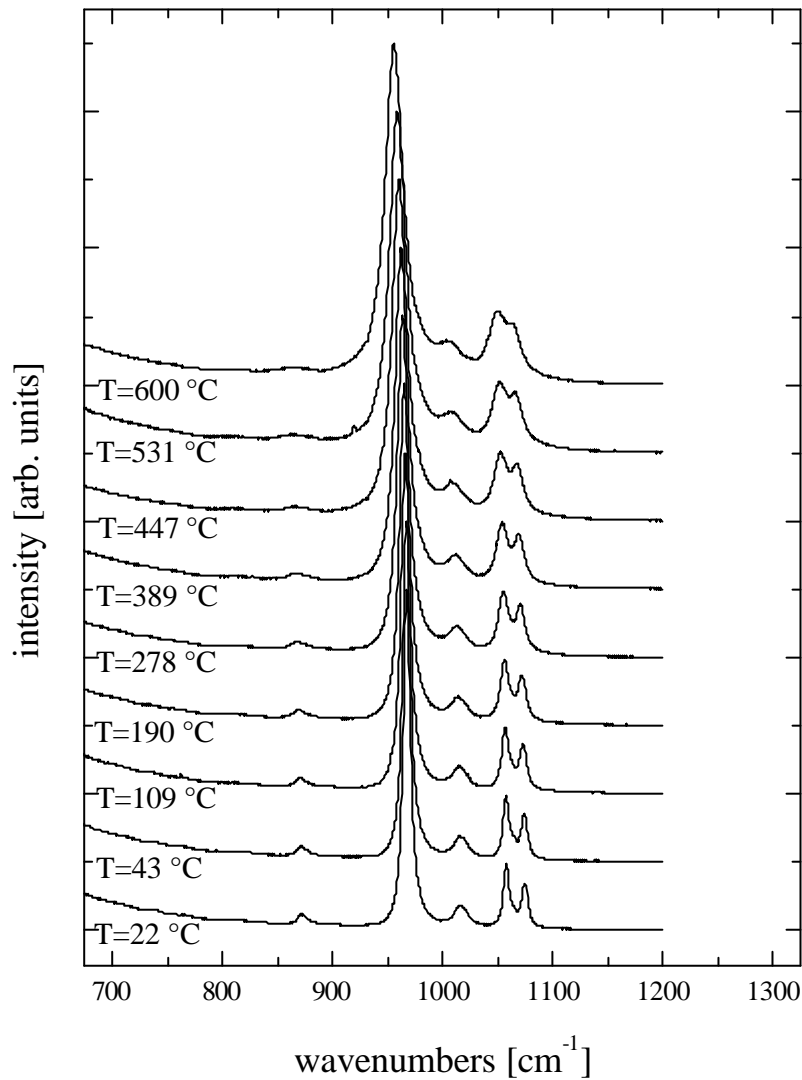


Abbildung 6.5: Raman-Spektren eines $(\text{Na}_2\text{O})_{0,45}(\text{SiO}_2)_{0,55}$ -Glasses bei verschiedenen Temperaturen

Das $(\text{Na}_2\text{O})_{0,45}(\text{SiO}_2)_{0,55}$ -Glas ist nach dem Schmelzen in das Loch im Platindraht kristallisiert. Die schmalen Lorentz-artigen Linien weisen auf einen vorliegenden Kristall hin. Die intensivste Linie bei ca. 970 cm^{-1} gibt Anlass zu der Annahme, dass in dem Kristall wie in einem Glas gleicher Zusammensetzung fast ausschließlich $\text{Q}^{[2]}$ -Strukturelemente vorliegen sollten.

6.2 Hochtemperatur-Raman-Untersuchungen an Kaliumsilicatgläsern

Die Aufnahme der Hochtemperatur-Raman-Spektren der Kaliumsilicatgläser erweist sich als besonders schwierig, da die Kaliumsilicatgläser extrem hygroskopisch sind.

In dem Bereich der symmetrischen $Q^{[i]}-O^-$ -Streckschwingungen des Raman-Spektrums eines Kaliumsilicatglases der Zusammensetzung $(K_2O)_{0,35}(SiO_2)_{0,65}$ erkennt man in Abbildung 6.6 eine symmetrische Bande bei 1100 cm^{-1} , die der symmetrischen $Q^{[3]}-O^-$ -Streckschwingung entspricht. Bei hoher Temperatur ist eine Bande bei 920 cm^{-1} zu erkennen, die von der $Q^{[2]}-O^-$ -Streckschwingung stammt.

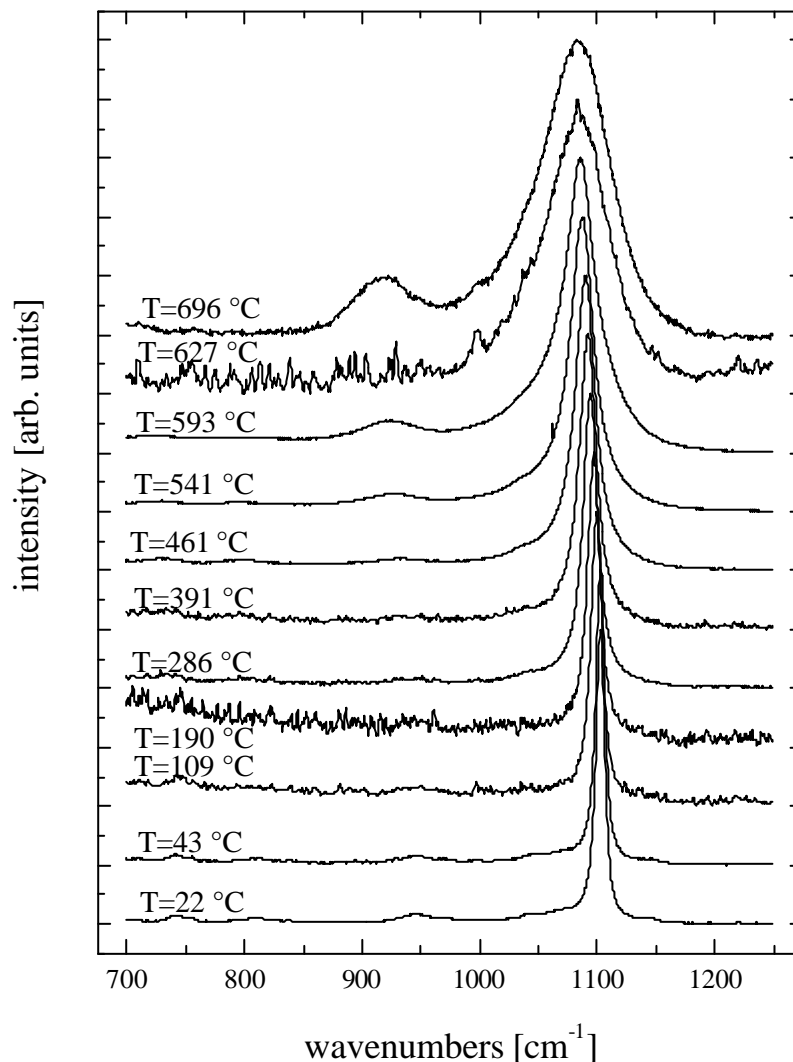


Abbildung 6.6: Raman-Spektren eines $(K_2O)_{0,35}(SiO_2)_{0,65}$ -Glases bei verschiedenen Temperaturen

Wird die Temperatur erniedrigt, so verschwindet die Bande bei 920 cm^{-1} und die Linienbreite der Bande bei 1100 cm^{-1} verringert sich. Die Verminderung der Linienbreite weist auf eine Kristallisation hin. Eine Auswertung der Raman-Spektren bezüglich der Verteilung der Strukturelemente in dem (kristallisierten) $(\text{K}_2\text{O})_{0,35}(\text{SiO}_2)_{0,65}$ -Glas erscheint nicht sinnvoll.

Verringert man die Temperatur, nachdem das $(\text{K}_2\text{O})_{0,35}(\text{SiO}_2)_{0,65}$ -Glas in dem Loch im Platindraht geschmolzen wurde, rasch auf 593 °C und nimmt die temperaturabhängigen Raman-Spektren bei Temperaturverminderung auf, so erhält man die Raman-Spektren aus Abbildung 6.7, die ein anderes Aussehen haben als die Raman-Spektren aus Abbildung 6.6.

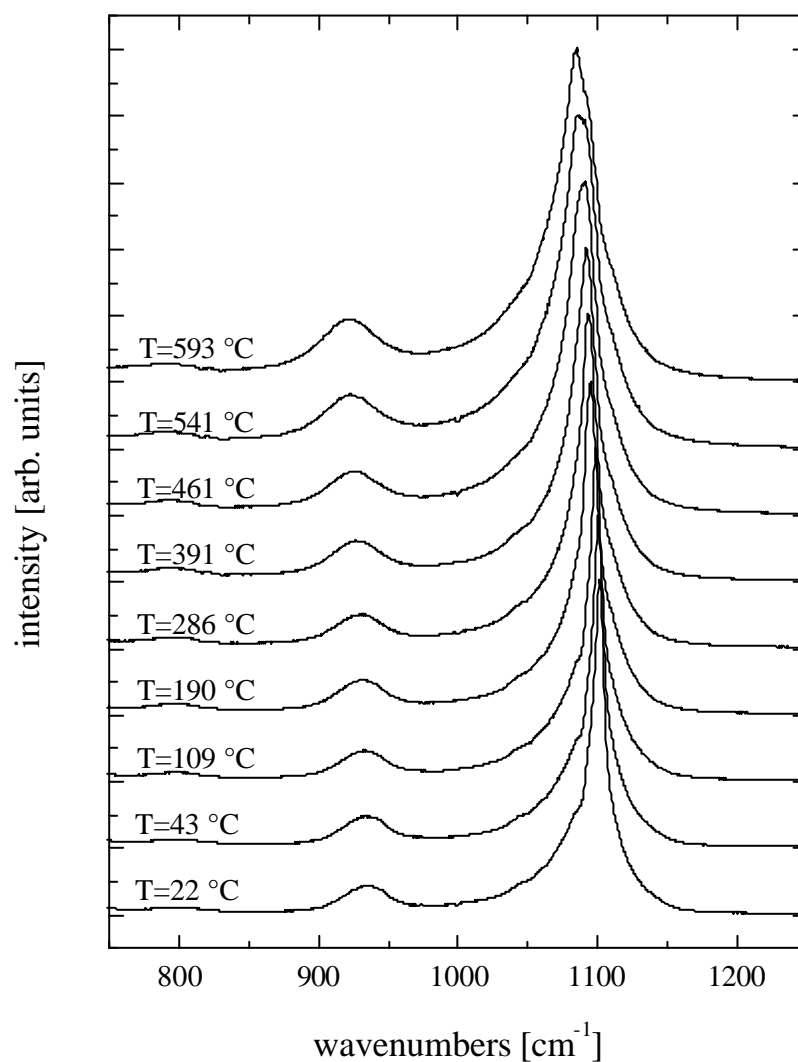


Abbildung 6.7: Raman-Spektren eines $(\text{K}_2\text{O})_{0,35}(\text{SiO}_2)_{0,65}$ -Glasses bei verschiedenen Temperaturen, das rasch auf 593 °C abgekühlt wurde.

Bei Temperaturverminderung nimmt die Intensität der Bande bei 920 cm^{-1} ab, verschwindet jedoch nicht. Die Bande bei 1100 cm^{-1} kann man als eine Überlagerung zweier Banden, einer breiten und einer schmalen, betrachten. Die breite Bande hat eine geringere Intensität und kann den $Q^{[3]}-O^-$ -Streckschwingungen eines $(K_2O)_{0,35}(SiO_2)_{0,65}$ -Glases zugeordnet werden. Die schmale Bande hat eine größere Intensität, ihre Linienbreite ist aber geringer und entspricht der $Q^{[3]}-O^-$ -Streckschwingung eines Kristalls mit der gleichen Zusammensetzung. Die Probe ist demnach teilweise kristallin. Überlässt man die Glasprobe über eine längere Zeit hohen Temperaturen, so hat dies eine rasche und vollständige Kristallisation des Glases zur Folge. Kühlt man das Glas jedoch von der Schmelztemperatur schnell auf eine Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur ab, so ist die Kristallisation nicht vollständig. Versuche, bei denen das Glas nach dem Schmelzen rasch auf eine noch niedrigere Temperatur abgekühlt wurde, um die temperaturabhängige Kristallisation zu vermeiden, blieben erfolglos. Die extreme Hygroskopie der Kaliumsilicatgläser begünstigt die einsetzende Kristallisation.

6.3 Hochtemperatur-Raman-Untersuchungen an Bariumsilicatgläsern

Die Aufnahme der Raman-Spektren von Bariumsilicatgläsern ist aufgrund deren hoher Schmelztemperatur besonders schwierig. Abbildung 6.8 zeigt die Raman-Spektren eines Bariumdisilicatglases ($BaSi_2O_5$) mit der Schmelznummer K/4109 bei verschiedenen Temperaturen.

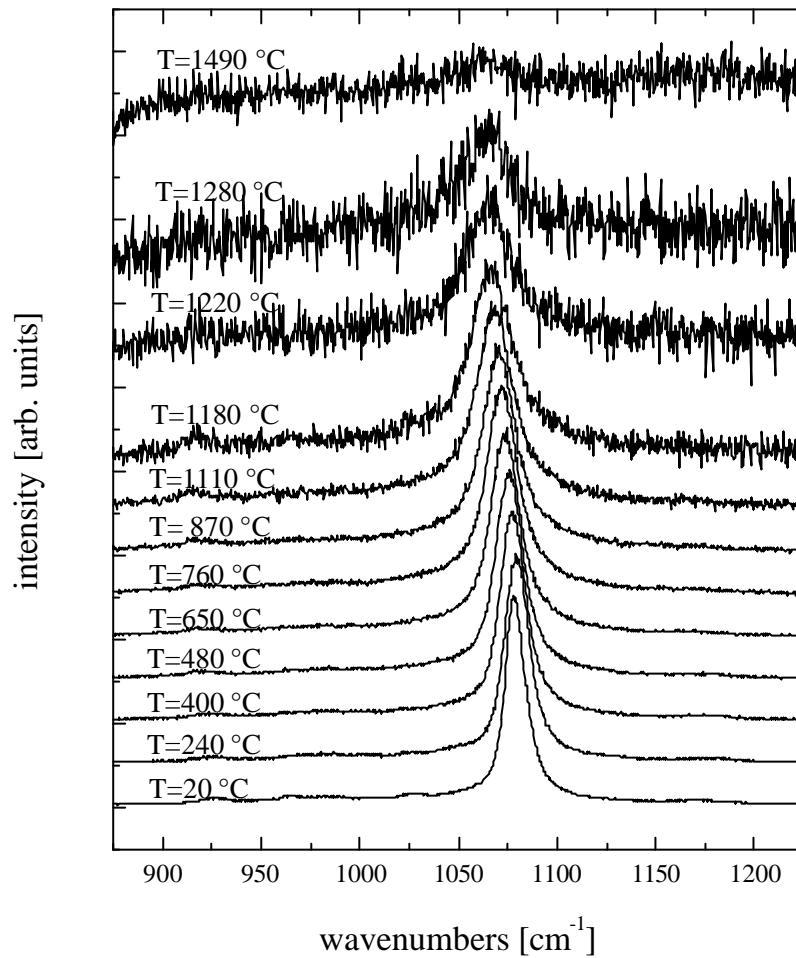


Abbildung 6.8: Raman-Spektren eines BaSi_2O_5 -Glases bei verschiedenen Temperaturen

Das Raman-Spektrum zeigt bei der höchsten Temperatur eine intensive Bande bei 1065 cm^{-1} , die einer symmetrischen $\text{Q}^{[3]}\text{-O}^-$ -Streckschwingung zugeordnet werden kann. Bei Verminderung der Temperatur verschiebt sich die Frequenz der Bande zu höheren Wellenzahlen, bis hin zu 1080 cm^{-1} bei Zimmertemperatur. Die Breite der Bande ist jedoch zu gering, um annehmen zu können, dass noch ein Glas vorliegt. Die Breite der Bande lässt auf eine kristalline Probe schließen.

Raman-Spektren von Bariumsilicatgläsern bei Zimmertemperatur wurden von D. Sprenger [Spr96] aufgenommen. Die Linienbreite für die $\text{Q}^{[3]}\text{-O}^-$ -Streckschwingung ist in der vorliegenden Arbeit deutlich kleiner als in den Messungen von D. Sprenger.

Die Raman-Spektren weisen auf eine Kristallisation hin, die geschehen ist, nachdem das Glas in dem Loch im Platindraht geschmolzen wurde.

7 Auswertung der Raman-Spektren der Natriumsilicatgläser

Die Struktur der Natriumsilicatgläser wird am besten im Bild einer kleinen Anzahl koexistierender Struktureinheiten betrachtet. Ihre Identität, ihre Stabilität und ihr Vorkommen sind systematische und einfache Funktionen der Zusammensetzung und der Temperatur. Diese Struktureinheiten werden durch die Anzahl der nichtbrückenbildenden Sauerstoffatome pro tetraedrisch koordiniertes Kation bestimmt. Für die Zusammensetzungen der Gläser und Schmelzen, die im Rahmen dieser Arbeit untersucht wurden, koexistieren Struktureinheiten mit zwei, einem oder keinem nichtbrückenbildenden Sauerstoffatom. Jede dieser Struktureinheiten in den Silicatgläsern und -schmelzen verursacht in den Ramanspektren mehrere Banden. Die Banden, die die Spektren beherrschen, sind die symmetrischen Si-O-Streckschwingungen.

Die Banden der in Kapitel 6 vorgestellten Raman-Spektren der Natriumsilicatgläser werden mit Hilfe des Programms Microcal Origin gefittet und den in den Gläsern koexistierenden Struktureinheiten zugeordnet. Die Raman-Spektren der Natriumsilicatgläser werden bezüglich der Temperaturabhängigkeit der Raman-Linienparameter (Frequenz, Linienbreite, relative Intensität) ausgewertet. Aus den relativen Intensitäten kann auf die Verteilung der Struktureinheiten und die Änderung der Struktureinheiten mit der Temperatur geschlossen werden. Die Temperatur-abhängigen Daten liefern Aussagen über thermodynamische Größen.

7.1 Fitten der Raman-Spektren und Bandenzuordnung

Das in dieser Arbeit verwendete Fit-Verfahren orientiert sich an der Prozedur von Mysen und Frantz. Eine detaillierte Beschreibung dieser Auswertungsprozedur ist bei Mysen ([Mys90a], [Mys90b]) und Mysen und Frantz [Mys93] zu finden. Die Auswertung der Raman-Spektren von Mysen und Frantz basiert ausschließlich auf statistischen Kriterien, ohne ein spezielles Strukturmodell anzunehmen und die Banden den verschiedenen Struktureinheiten zuzuordnen. Alle Linienparameter (Frequenzen, Halbwertsbreite und Intensitäten) und die Anzahl der Linien sind unabhängige Parameter in der Fit-Routine. Alle Linien sind vom Gauß-Typ. Die Zuordnung der Banden erfolgt, nachdem die Raman-Spektren statistisch ausgewertet wurden.

D. Sprenger [Spr96] hat die Raman-Spektren der Natriumsilicatgläser im Rahmen der Auswertung bezüglich der S_3 -Strukturelemente gedeutet und die Banden den $Q^{[i/klm]}-O^-$ -Streckschwingungen zugeordnet. Die Festlegung der Linienfrequenzen erfolgte durch den Vergleich mit den Frequenzen der $Q^{[i/klm]}-O^-$ -Streckschwingungen von kristallinen Natriumsilicaten. Nach der Festlegung der Linienfrequenzen wurden alle Spektren simultan mit einem Parametersatz angepasst. Die Parameter wurden dabei so korreliert, dass die Halbwertsbreite für gleiche $Q^{[i]}-O^-$ -Schwingungen, aber unterschiedliche

$Q^{[i/klm]}$ -O⁻-Schwingungen identisch ist; die Linienfrequenzen in den Spektren verschiedener Proben dürfen nur gering variieren (maximal 5 cm^{-1}).

In dieser Arbeit werden die Raman-Spektren der Natriumsilicatgläser bei hohen Temperaturen bezüglich der S_2 -Strukturelemente gedeutet. Die Raman-Spektren im Bereich der Si-O-Streckschwingungen werden mit vier Gauss-Linien gefittet. Abbildung 7.1 zeigt das Raman-Spektrum eines $(\text{Na}_2\text{O})_{0,25}(\text{SiO}_2)$ -Glases bei einer Temperatur von 628 K, das mit vier Gauss-Linien gefittet wurde.

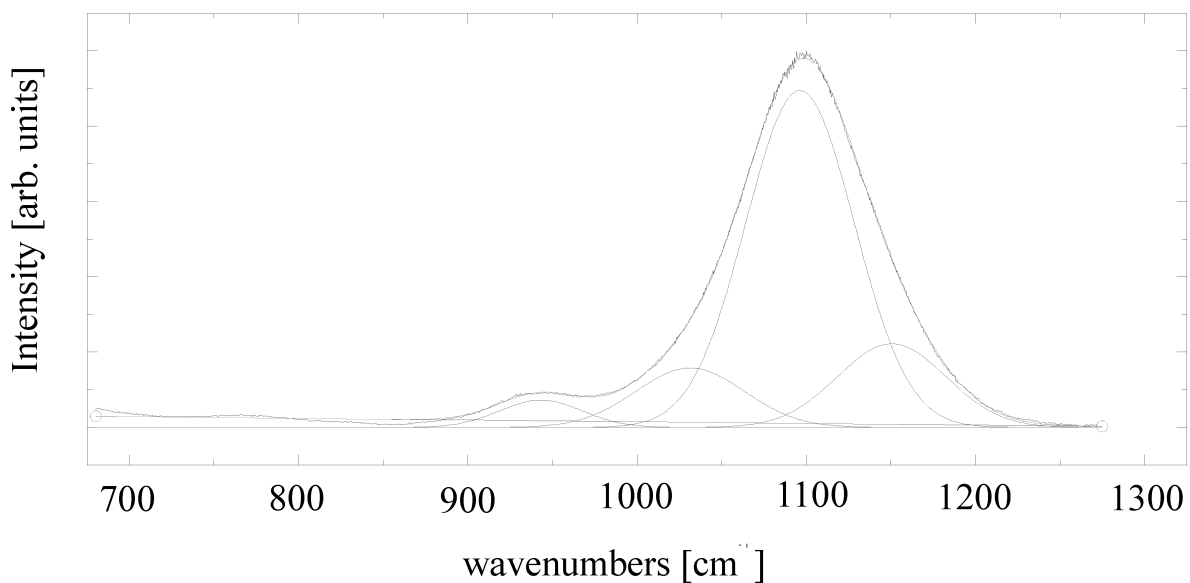


Abbildung 7.1: Raman-Spektrum eines $(\text{Na}_2\text{O})_{0,25}(\text{SiO}_2)_{0,75}$ -Glases bei einer Temperatur von 628 K, gefittet mit vier Gauss-Linien

Die Frequenzen und die Intensitäten der einzelnen Linien werden variabel gehalten, bei den Linien, die den Si-O-Streckschwingungen der $Q^{[3]}$ -Spezies zugeordnet werden, wird die Halbwertsbreite gleich gehalten. Drei Linien bei ca. 1050 cm^{-1} , ca. 1100 cm^{-1} und ca. 1150 cm^{-1} werden den Si-O-Streckschwingungen der $Q^{[3]}$ -Spezies zugeordnet. Die Linie bei ca. 950 cm^{-1} wird der Si-O-Streckschwingung der $Q^{[2]}$ -Spezies zugeordnet. Es wird angenommen, dass die Raman-Streuequerschnitte für die Si-O-Streckschwingungen der $Q^{[4]}$ -Spezies so klein sind, dass sich diese Streckschwingungen in den Raman-Spektren der Natriumsilicatgläser nicht bemerkbar machen.

Die Zuordnung der $Q^{[1]}$ -Spezies orientiert sich an den Ergebnissen von D. Sprenger [Spr96]; die Zuordnung der Banden wird in der Literatur kontrovers diskutiert, wobei besonders die Banden bei

1050 cm^{-1} und 1150 cm^{-1} verschiedenen Struktureinheiten zugeordnet werden. Tabelle 7.1 enthält die Bandenzuordnungen der Spektren von Natriumsilicatgläsern, die in verschiedenen Arbeiten mit vier Gauss-Linien gefittet wurden.

| <i>Autor</i> | 950 cm^{-1} | 1050 cm^{-1} | 1100 cm^{-1} | 1150 cm^{-1} |
|--------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| diese Arbeit | Q ^[2] | Q ^[3] | Q ^[3] | Q ^[3] |
| [Mys94] | Q ^[2] | Q ^[4] | Q ^[3] | Q ^[4] |
| [Zot98] | Q ^[2] | Q ^[3] | Q ^[3] | Q ^[4] |

Tabelle 7.1: Zuordnung der Banden zu den verschiedenen Struktureinheiten

7.2 Temperaturabhängigkeit der Raman-Frequenzen

Die Auswirkung der Temperatur auf die Frequenzen der Schwingungsmoden ν_i kann ausgedrückt werden durch:

$$a_i = \left(\frac{\partial \ln \nu_i}{\partial T} \right)_p$$

Der isobare Moden-Grüneisen-Parameter lautet:

$$g_{i,p} = -\frac{1}{\alpha \nu_i} \left(\frac{\partial \ln \nu_i}{\partial T} \right)_p$$

wobei α der thermische Ausdehnungskoeffizient ist. Der Parameter g kann aus den Hochtemperatur-Raman-Untersuchungen berechnet werden. Typischerweise ist er negativ mit typischen Werten zwischen $-10 \cdot 10^{-5}$ und $-1 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$. Die Raman-Frequenzen nehmen mit zunehmender Temperatur ab. Der anharmonische Parameter g hat i. a. für Moden bei kleineren Wellenzahlen (Gittermoden) größere absolute Werte als für Moden bei höheren Wellenzahlen (interne Moden, Streck-schwingungen). Der absolute Wert für den anharmonischen Parameter g ist bei Soft-Moden sehr groß, wie z. B. in α -Quarz.

Die Raman-Frequenzen sind lineare Funktionen der Temperatur und nehmen mit zunehmender Temperatur ab, mit einer Rate a_i zwischen $-0,14 \cdot 10^{-5}$ und $-3,93 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, wie in den Abbildungen 7.2 bis 7.5 zu sehen ist. Diese Temperaturabhängigkeit resultiert aus der Anharmonizität der Schwingungsmoden und stimmt gut mit anderen Messungen überein ([Mil 92], [Mys93]).

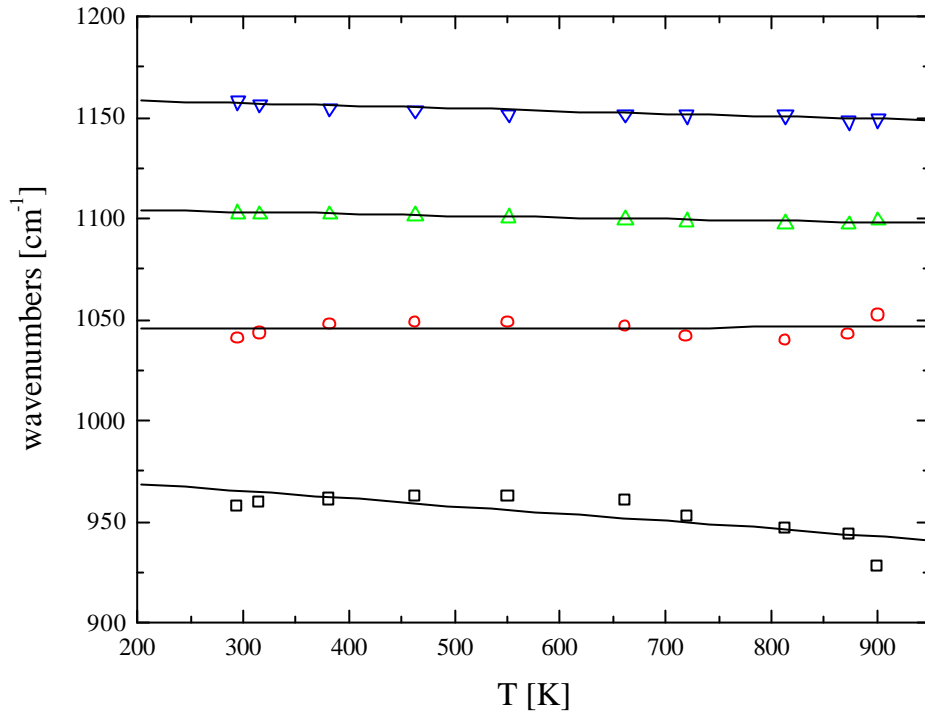


Abbildung 7.2: Temperaturabhängigkeit der Raman-Frequenzen eines $(\text{Na}_2\text{O})_{0,15}(\text{SiO}_2)_{0,85}$ -Glases

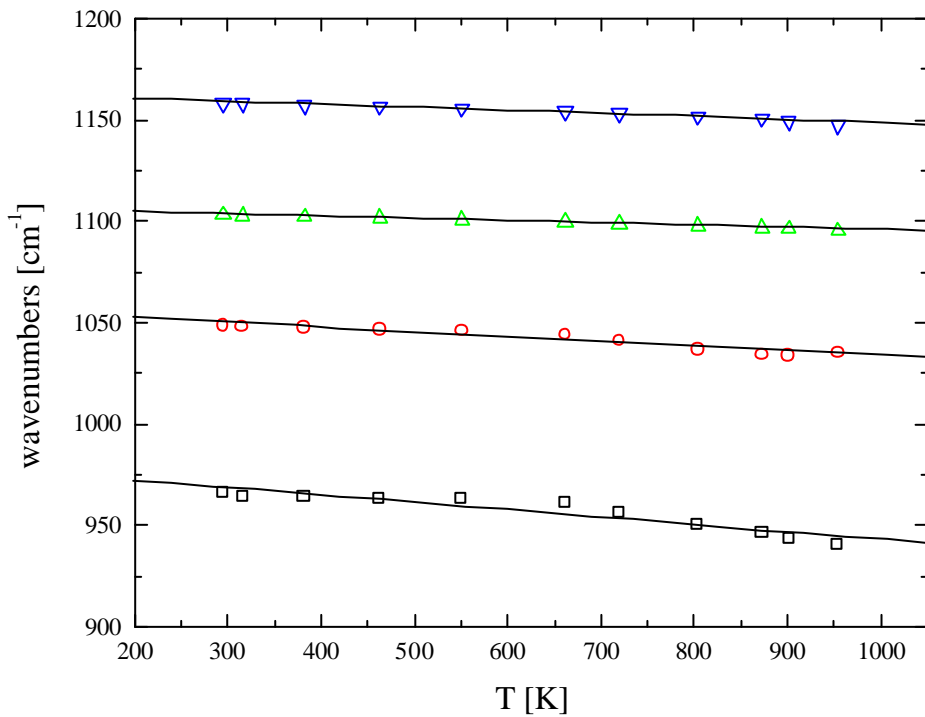


Abbildung 7.3: Temperaturabhängigkeit der Raman-Frequenzen eines $(\text{Na}_2\text{O})_{0,25}(\text{SiO}_2)_{0,75}$ -Glases

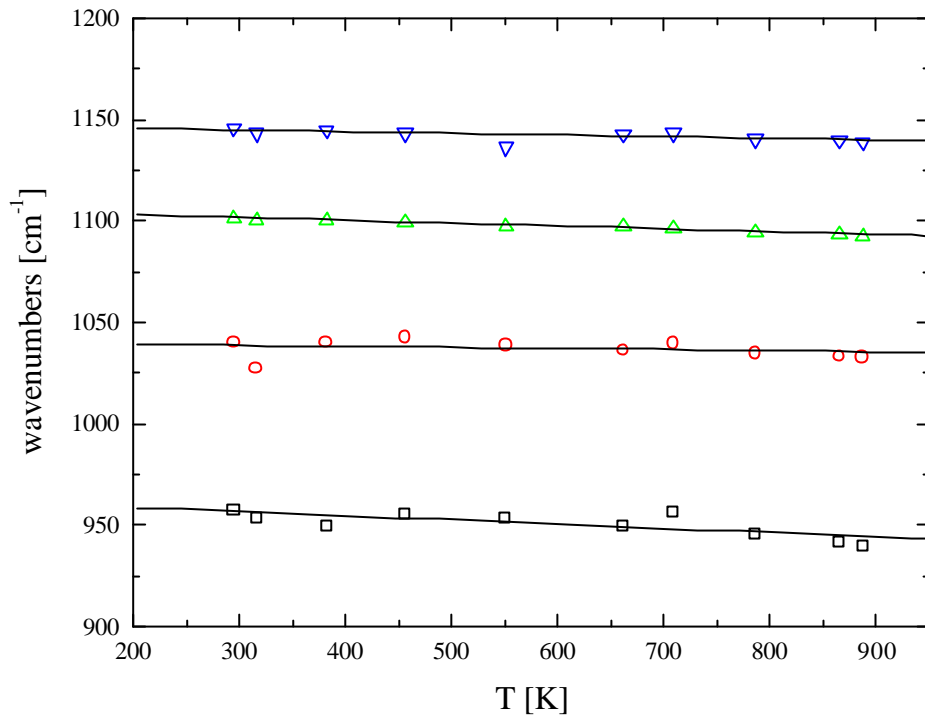


Abbildung 7.4: Temperaturabhängigkeit der Raman-Frequenzen eines $(\text{Na}_2\text{O})_{0,30}(\text{SiO}_2)_{0,70}$ -Glases

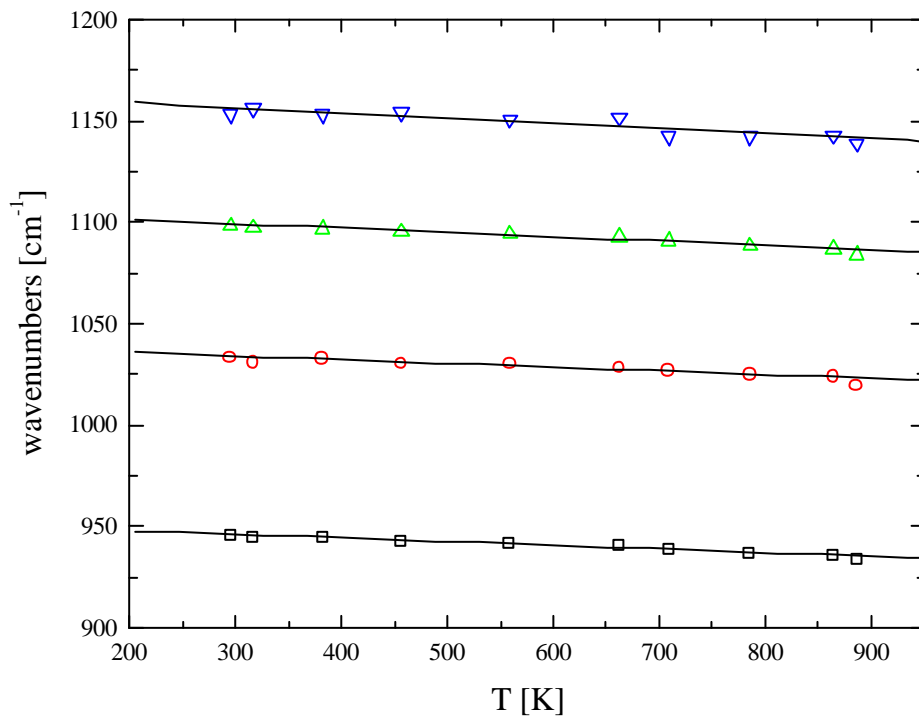


Abbildung 7.5: Temperaturabhängigkeit der Raman-Frequenzen eines $(\text{Na}_2\text{O})_{0,35}(\text{SiO}_2)_{0,65}$ -Glases

Alle gefitteten Linien zeigen von Zimmertemperatur bis zur höchsten gemessenen Temperatur eine lineare Frequenzabnahme mit zunehmender Temperatur.

Tabelle 7.2 enthält die mittlere Temperaturabhängigkeit a_i für die vier gefitteten Linien bei ca. 950 cm^{-1} , 1050 cm^{-1} , 1100 cm^{-1} und 1150 cm^{-1} .

| Zusammensetzung | a_i (950 cm^{-1}) [10^{-5}K^{-1}] | a_i (1050 cm^{-1}) [10^{-5}K^{-1}] | a_i (1100 cm^{-1}) [10^{-5}K^{-1}] | a_i (1150 cm^{-1}) [10^{-5}K^{-1}] |
|---|--|---|---|---|
| $(\text{Na}_2\text{O})_{0.15}(\text{SiO}_2)_{0.85}$ | -3,93 | 0,14 | -0,74 | -1,13 |
| $(\text{Na}_2\text{O})_{0.25}(\text{SiO}_2)_{0.75}$ | -3,86 | -2,24 | -1,03 | -1,31 |
| $(\text{Na}_2\text{O})_{0.30}(\text{SiO}_2)_{0.70}$ | -2,17 | -0,48 | -1,26 | -0,70 |
| $(\text{Na}_2\text{O})_{0.35}(\text{SiO}_2)_{0.65}$ | -1,91 | -1,74 | -1,92 | -2,22 |

Tabelle 7.2: Parameter a_i für die verschiedenen gefitteten Linien

Diese Temperatur-abhängigen Frequenzverschiebungen erfolgen nur auf Grund der Anharmonizität der Schwingungsmoden und geben nicht an, ob Konfigurationsänderungen in den Gläsern und Schmelzen stattfinden.

Die mittlere Temperaturabhängigkeit a_i für die intensivsten gefitteten Banden bei 950 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} kann man als Funktion des Na_2O -Gehalts in den Natriumsilicatgläsern auftragen. Abbildung 7.6 zeigt die Konzentrationsabhängigkeit für diese beiden Banden.

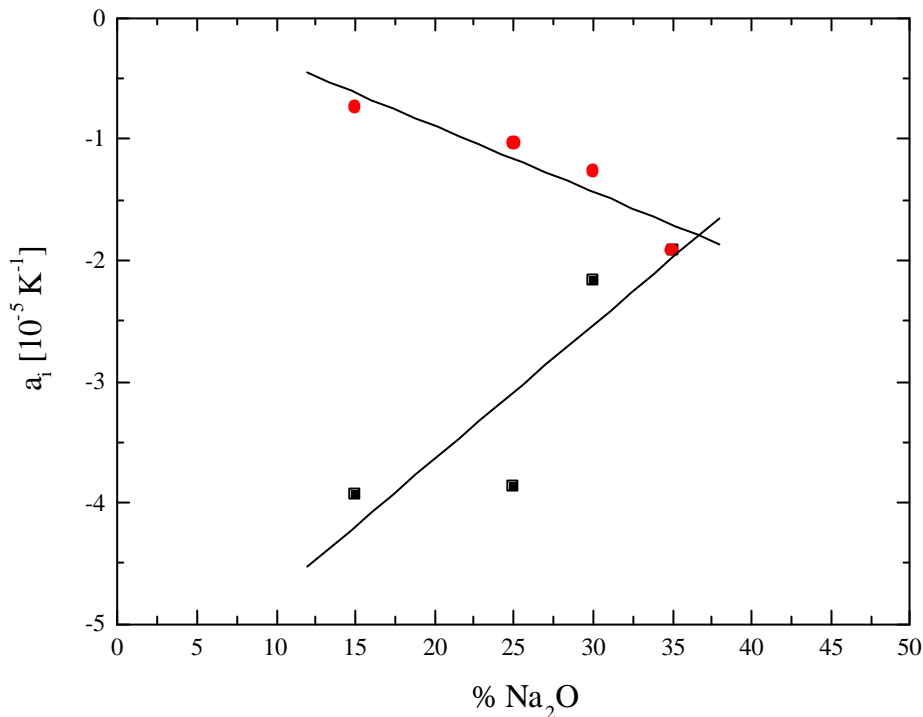


Abbildung. 7.6: Konzentrationsabhängigkeit des Parameters a_i für die gefitteten Linien bei 950 cm^{-1} (■) und 1100 cm^{-1} (●)

Eine lineare Abhängigkeit des Parameters a_i vom Na_2O -Gehalt ist festzustellen. Die mittlere Temperaturabhängigkeit a der Bande bei 950 cm^{-1} nimmt mit zunehmendem Na_2O -Gehalt zu. Dagegen nimmt die Temperaturabhängigkeit a_i der Bande bei 1100 cm^{-1} mit zunehmendem Na_2O -Gehalt ab.

7.3 Temperaturabhängigkeit der Linienbreite

Die Halbwertsbreite (FWHM) nimmt aufgrund der thermisch induzierten Verbreiterung der Bindungswinkelverteilung (und der Bindungslängenverteilung) systematisch mit der Temperatur zu. Die Abbildungen 7.7 bis 7.10 zeigen die Halbwertsbreite (FWHM = full width at half maximum) als Funktion der Temperatur für die verschiedenen untersuchten Natriumsilicatgläser. Die Halbwertsbreite (FWHM) der gefitteten Linie bei 950 cm^{-1} ist als Quadrat (■) und die Halbwertsbreite der Linie bei 1100 cm^{-1} ist als Kreis (○) dargestellt. Die Linien bei 1050 cm^{-1} und 1150 cm^{-1} sind in den Abbildungen nicht aufgezeichnet, da deren Linienbreiten identisch mit der Linienbreite der Linie bei 1100 cm^{-1} ist.

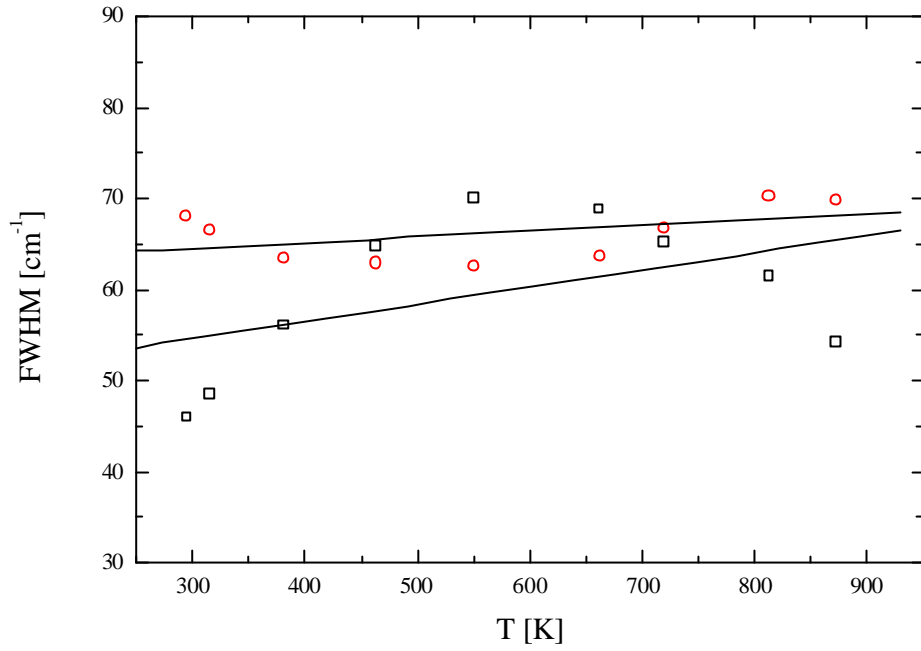


Abbildung 7.7: FWHM als Funktion der Temperatur für ein $(\text{Na}_2\text{O})_{0,15}(\text{SiO}_2)_{0,85}$ -Glas

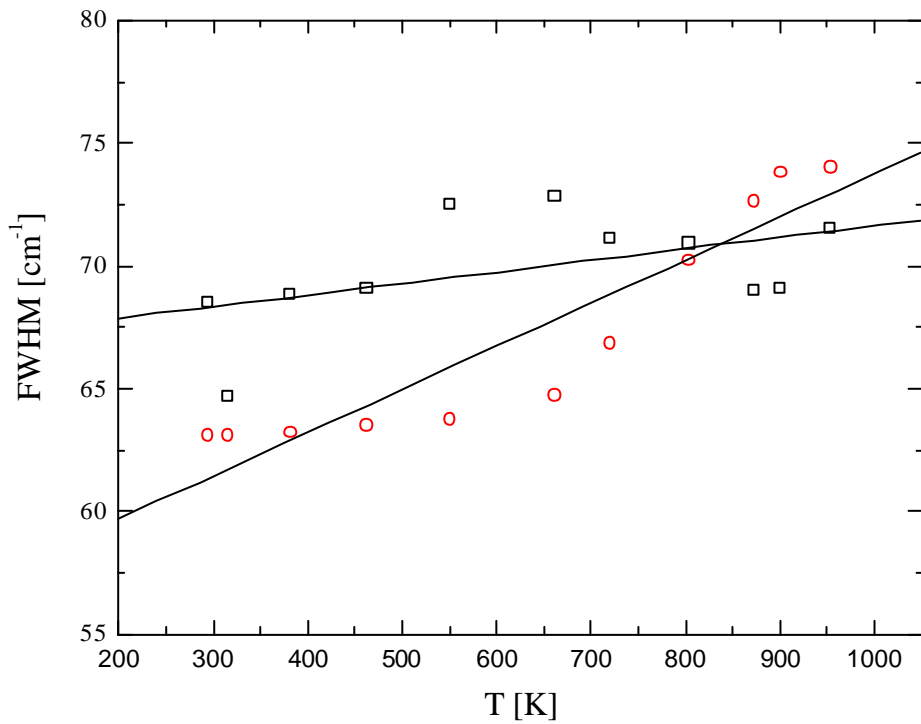


Abbildung 7.8: FWHM als Funktion der Temperatur für ein $(\text{Na}_2\text{O})_{0,25}(\text{SiO}_2)_{0,75}$ -Glas

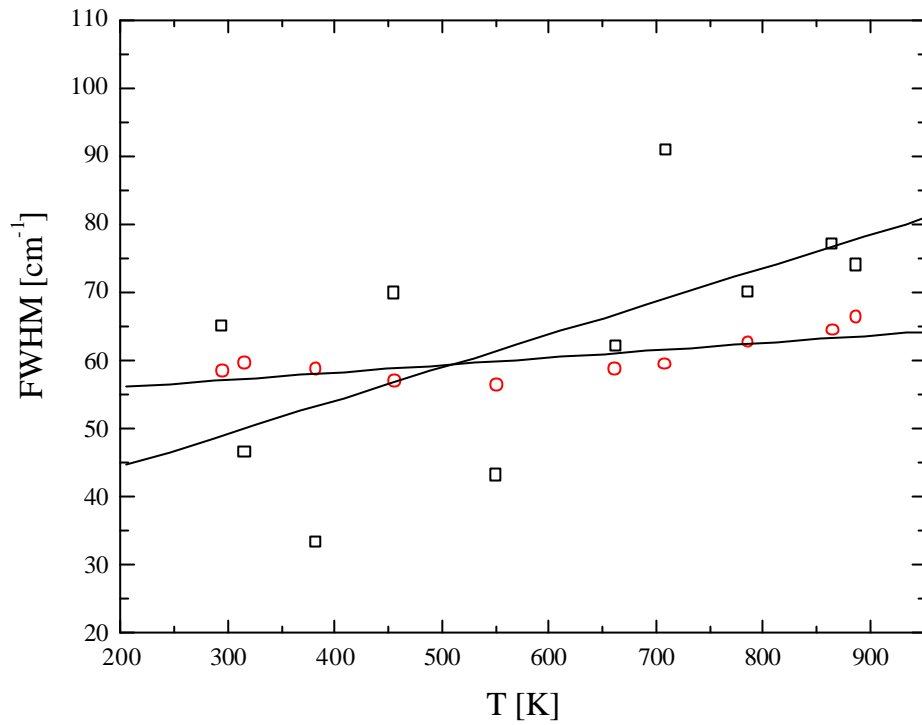


Abbildung 7.9: FWHM als Funktion der Temperatur für ein $(\text{Na}_2\text{O})_{0,30}(\text{SiO}_2)_{0,70}$ -Glas

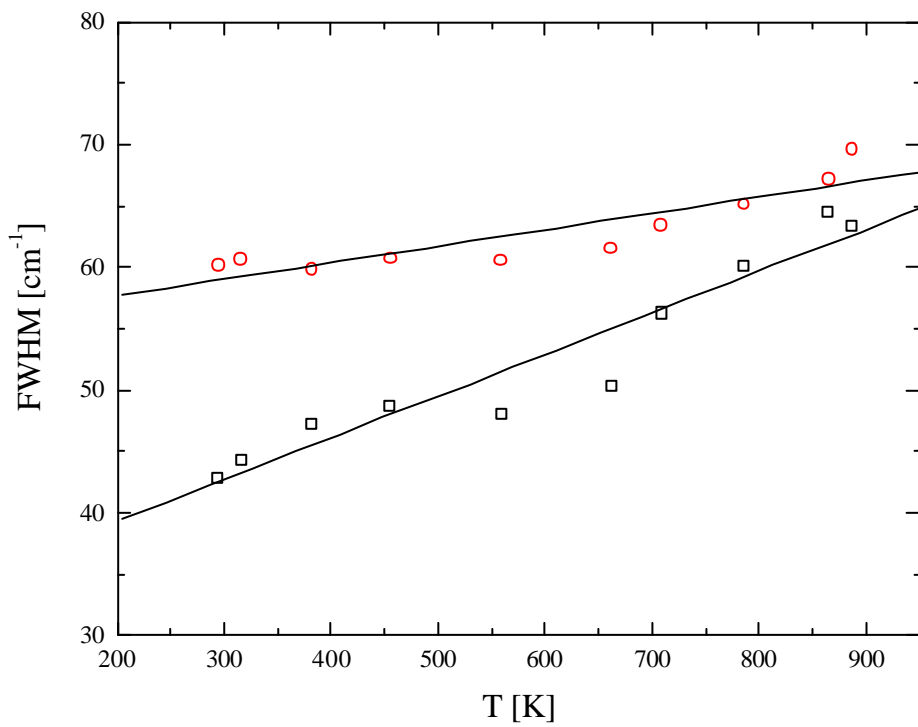


Abbildung 7.10: FWHM als Funktion der Temperatur für ein $(\text{Na}_2\text{O})_{0,35}(\text{SiO}_2)_{0,65}$ -Glas

Die Linienbreite in den Gläsern wird hauptsächlich durch die Verteilung der verschiedenen lokalen Geometrien und chemischen Umgebungen bestimmt. Im Gegensatz zu einem Kristall der gleichen Zusammensetzung sind die Linienbreiten bei Zimmertemperatur sehr groß (FWHM: 30-70 cm^{-1}).

Die Linienbreiten der Linien bei 950 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} steigen mit der Temperatur an. Diese Verbreiterung der Linien mit zunehmender Temperatur ist ein Hinweis auf eine Veränderung der lokalen molekularen Geometrie.

7.4 Temperaturabhängigkeit der Verteilung der Struktureinheiten

Aus den Raman-Spektren kann man die Verteilung der Struktureinheiten in den Natriumsilicatgläsern als Funktion der Temperatur erhalten. In der einfachsten Näherung kann man die Raman-Streuquerschnitte für die integrierten Raman-Intensitäten der entsprechenden Banden dadurch erhalten, dass man Raman-Spektren von Proben misst, für die die Verteilung der Struktureinheiten in verschiedenen unabhängigen Messungen, z. B. durch NMR-Spektroskopie oder Raman-Spektroskopie, bereits bestimmt wurde.

D. Sprenger [Spr96] hat die Verteilung der Struktureinheiten für die in dieser Arbeit untersuchten Natriumsilicatgläser bereits bei Zimmertemperatur aus den Raman-Spektren bestimmt. Tabelle 7.3 enthält die von D. Sprenger bestimmte Verteilung der Strukturelemente bei Zimmertemperatur. Die Na_2O -Konzentrationen wurden aus der Schmelzzusammensetzung bestimmt.

| Struktur- element | Na_2O -Konzentration [mol %] | | | | | | |
|----------------------|--|------|------|------|------|------|------|
| | 11,1 | 15 | 25 | 30 | 35 | 40 | 45 |
| n_4 | 75,1 | 65,7 | 36,9 | 21,5 | 11,1 | 6,9 | 0 |
| n_3 | 24 | 32,8 | 60,2 | 72,2 | 72,5 | 54,1 | 35,6 |
| n_2 | 0,9 | 1,5 | 2,9 | 6,3 | 16,4 | 36,2 | 58 |
| n_1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2,8 | 6,5 |
| n_0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

Tabelle 7.3: Molare Konzentrationen der S_2 -Strukturelemente bei Zimmertemperatur für verschiedene Na_2O -Konzentrationen (nach D. Sprenger [Spr96]).

Um die Verteilung der Strukturelemente aus den Raman-Spektren zu berechnen, können nur die relativen Intensitätsverhältnisse innerhalb eines gemessenen Spektrums betrachtet werden, da die absoluten Intensitäten der Raman-Banden sehr von den experimentellen Einstellungen und von der Oberflächenbeschaffenheit der Probe abhängen.

Die Verteilung der Strukturelemente bei einer beliebigen Temperatur kann man durch das folgende Verfahren erhalten, indem man die gemessenen Raman-Intensitäten auf die Raman-Intensitäten der Banden bei Zimmertemperatur bezieht. Die Verteilung der Strukturelemente bei Zimmertemperatur ist bekannt. Dabei wird angenommen, dass sich der Raman-Streuquerschnitt für die einzelnen Banden mit der Temperatur nicht verändert.

Die molare Konzentration der $Q^{[2]}$ -Spezies kann man bei jeder Temperatur direkt aus den Raman-Spektren erhalten. Die integrierte Intensität der $Q^{[2]}$ -Bande im Verhältnis zur gesamten integrierten Intensität I_2 steht mit der molaren Konzentration der $Q^{[2]}$ -Spezies n_2 in folgendem Zusammenhang:

$$I_2 \sim \sigma_2 n_2,$$

wobei σ_2 der Raman-Streuquerschnitt für die $Q^{[2]}$ -Spezies ist.

Die molare Konzentration der $Q^{[2]}$ -Spezies bei jeder beliebigen Temperatur erhält man durch Quotientenbildung der Raman-Intensitäten der $Q^{[2]}$ -Bande bei einer beliebigen Temperatur und Zimmertemperatur:

$$\frac{I_2(T)}{I_2(295K)} = \frac{\sigma_2(T)}{\sigma_2(295K)} \frac{n_2(T)}{n_2(295K)}$$

Die Raman-Streuquerschnitte können näherungsweise als temperaturunabhängig angenommen werden:

$$\sigma_2(T) = \sigma_2(295K)$$

Für die Bestimmung der molaren Konzentration der $Q^{[2]}$ -Spezies bei einer beliebigen Temperatur $n_2(T)$ erhält man die Formel:

$$n_2(T) = \frac{I_2(T)}{I_2(295K)} n_2(295K)$$

Die relativen Raman-Intensitäten $I(T)$ und $I(295\text{ K})$ kann man den gemessenen Spektren entnehmen. Die molare Konzentration der Q^{21} -Spezies $n_2(295\text{K})$ ist bekannt aus den Messungen von D. Sprenger [Spr96] und kann man der Tabelle 7.3 entnehmen.

Die molare Konzentration der Q^{31} -Spezies erhält man durch folgenden Zusammenhang: Für ein beliebiges binäres Alkali-Silicatglas der Zusammensetzung $(R_2O)_x(SiO_2)_{(1-x)}$ ergibt sich das Verhältnis von Alkalioxid zu Siliciumoxid durch die gewichtete Addition der Konzentrationen der Silicium-S₂-Strukturelemente [Spr96]:

$$\frac{x}{1-x} = \frac{[R_2O]}{[SiO_2]} = \frac{\frac{1}{2}(n_3 + 2n_2 + 3n_1 + 4n_0)}{n_4 + n_3 + n_2 + n_1 + n_0}$$

Für alle Q^{i1} -Konzentrationen muss diese gewichtete Addition die genaue Konzentration der Glaszusammensetzung widerspiegeln und über den gesamten Konzentrationsbereich gelten. Da in der Regel nur eine geringe Zahl verschiedener Q^{i1} -Einheiten bei einer gegebenen Zusammensetzung auftritt, vereinfacht sich dieser Ausdruck für die untersuchten Zusammensetzungen erheblich.

In den Gläsern mit hohem SiO_2 -Anteil kommen keine Q^{11} - und Q^{01} -Strukturelemente vor, wie in den Natriumsilicatgläsern mit einem Na_2O -Anteil von 11,1; 15; 25; 30 und 35 %:

$$n_0 = n_1 = 0$$

Der Ausdruck für die gewichtete Addition der Konzentrationen der Silicium-S₂-Strukturelemente vereinfacht sich dann zu:

$$\frac{x}{1-x} = \frac{[R_2O]}{[SiO_2]} = \frac{\frac{1}{2}n_3 + n_2}{n_4 + n_3 + n_2}$$

Berücksichtigt man die Normierungsbedingung

$$n_4 + n_3 + n_2 + n_1 + n_0 = 1,$$

so vereinfacht sich dieser Ausdruck weiter:

$$\frac{x}{1-x} = \frac{1}{2}n_3 + n_2$$

Aus dieser Formel kann man bei Kenntnis der molaren Konzentration der $Q^{[2]}$ -Strukturelemente die molare Konzentration der $Q^{[3]}$ -Strukturelemente berechnen. Durch Umformen erhält man für die Konzentration der $Q^{[3]}$ -Strukturelemente n_3 :

$$n_3 = 2 \left(\frac{x}{1-x} - n_2 \right)$$

Die molare Konzentration der $Q^{[4]}$ -Strukturelemente n_4 erhält man aus der Normierungsbedingung:

$$n_4 = 1 - n_2 - n_3$$

Mit diesen Formeln kann man die Verteilung der Strukturelemente bei jeder Temperatur berechnen und als Funktion der Temperatur darstellen. Die Tabellen 7.4 bis 7.7 und die Abbildungen 7.11 bis 7.14 zeigen die Verteilung der Struktureinheiten für die verschiedenen Natriumsilicatgläser in Abhängigkeit von der Temperatur. Die ungefähre Lage der Transformationstemperatur (T_g) ist ebenfalls eingezeichnet.

7.4.1 Verteilung der Struktureinheiten eines $(\text{Na}_2\text{O})_{0,15}(\text{SiO}_2)_{0,85}$ -Glases

Die Verteilung der Struktureinheiten eines $(\text{Na}_2\text{O})_{0,15}(\text{SiO}_2)_{0,85}$ -Glases ist für verschiedene Temperaturen in Tabelle 7.4 aufgelistet und in Abbildung 7.11 als Funktion der Temperatur aufgetragen.

| T [K] | n_2 [mol %] | n_3 [mol %] | n_4 [mol %] |
|-------|-----------------|------------------|------------------|
| 295 | $1,33 \pm 0,92$ | $32,63 \pm 1,83$ | $66,04 \pm 2,76$ |
| 316 | $1,39 \pm 0,94$ | $32,51 \pm 1,88$ | $66,10 \pm 2,82$ |
| 382 | $1,46 \pm 0,96$ | $32,38 \pm 1,92$ | $66,16 \pm 2,88$ |
| 463 | $1,65 \pm 1,02$ | $32,00 \pm 2,04$ | $66,35 \pm 3,07$ |
| 551 | $1,65 \pm 1,02$ | $32,00 \pm 2,04$ | $66,35 \pm 3,07$ |
| 662 | $1,52 \pm 0,98$ | $32,25 \pm 1,96$ | $66,23 \pm 2,95$ |
| 720 | $1,77 \pm 1,06$ | $31,75 \pm 2,12$ | $66,48 \pm 3,18$ |
| 813 | $1,84 \pm 1,08$ | $31,62 \pm 2,16$ | $66,54 \pm 3,24$ |
| 873 | $1,20 \pm 0,87$ | $32,89 \pm 1,75$ | $65,91 \pm 2,62$ |
| 901 | $0,13 \pm 0,28$ | $35,04 \pm 0,57$ | $64,83 \pm 0,85$ |

Tabelle 7.4: Molare Konzentrationen der Struktureinheiten für ein $(\text{Na}_2\text{O})_{0,15}(\text{SiO}_2)_{0,85}$ -Glas

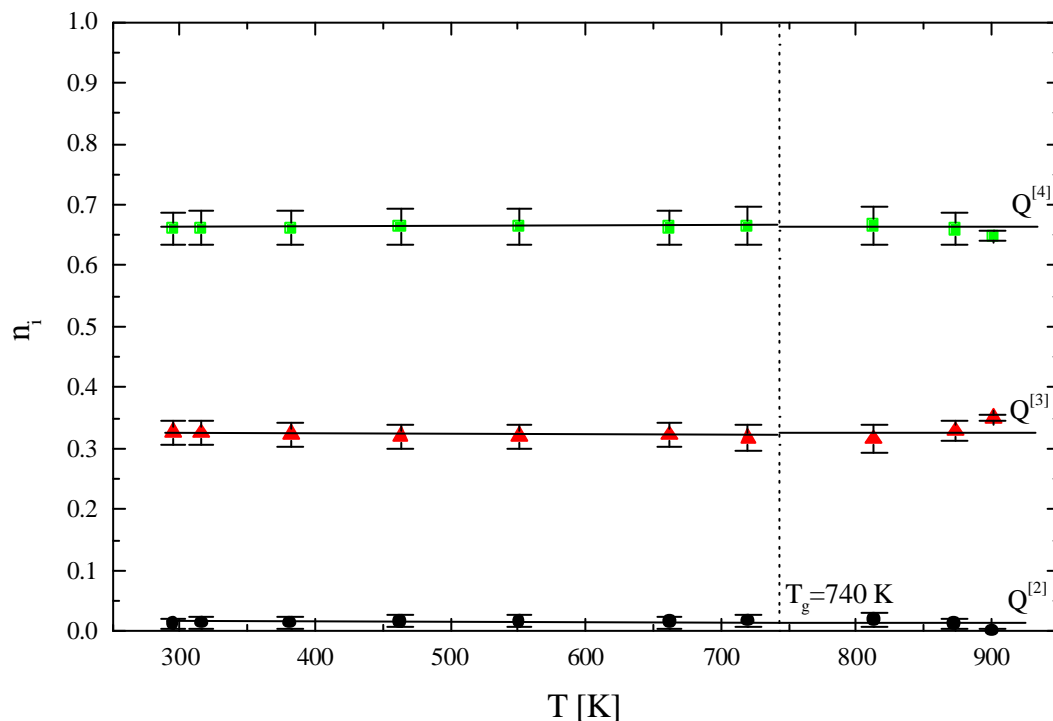


Abbildung 7.11 : Verteilung der Struktureinheiten eines $(\text{Na}_2\text{O})_{0,15}(\text{SiO}_2)_{0,85}$ -Glases als Funktion der Temperatur.

7.4.2 Verteilung der Struktureinheiten eines $(\text{Na}_2\text{O})_{0,25}(\text{SiO}_2)_{0,75}$ -Glasses

Die Verteilung der Struktureinheiten eines $(\text{Na}_2\text{O})_{0,25}(\text{SiO}_2)_{0,75}$ -Glasses ist für verschiedene Temperaturen in Tabelle 7.5 aufgelistet und in Abbildung 7.12 als Funktion der Temperatur aufgetragen.

| T [K] | n_2 [mol %] | n_3 [mol %] | n_4 [mol %] |
|-------|-----------------|------------------|------------------|
| 295 | $2,90 \pm 1,60$ | $60,87 \pm 3,19$ | $36,23 \pm 4,79$ |
| 316 | $2,55 \pm 1,50$ | $61,57 \pm 2,99$ | $35,88 \pm 4,49$ |
| 382 | $2,90 \pm 1,60$ | $60,87 \pm 3,19$ | $36,23 \pm 4,79$ |
| 463 | $2,90 \pm 1,60$ | $60,87 \pm 3,19$ | $36,23 \pm 4,79$ |
| 551 | $3,08 \pm 1,64$ | $60,51 \pm 3,29$ | $36,41 \pm 4,93$ |
| 662 | $3,08 \pm 1,64$ | $60,51 \pm 3,29$ | $36,41 \pm 4,93$ |
| 720 | $3,51 \pm 1,76$ | $59,64 \pm 3,52$ | $36,85 \pm 5,27$ |
| 804 | $4,31 \pm 1,95$ | $58,05 \pm 3,89$ | $37,64 \pm 5,84$ |
| 873 | $4,57 \pm 2,00$ | $57,53 \pm 4,01$ | $37,90 \pm 6,01$ |
| 901 | $4,83 \pm 2,06$ | $57,00 \pm 4,12$ | $38,17 \pm 6,18$ |
| 954 | $4,92 \pm 2,08$ | $56,82 \pm 4,16$ | $38,26 \pm 6,24$ |

Tabelle 7.5: Molare Konzentrationen der Struktureinheiten für ein $(\text{Na}_2\text{O})_{0,25}(\text{SiO}_2)_{0,75}$ -Glas

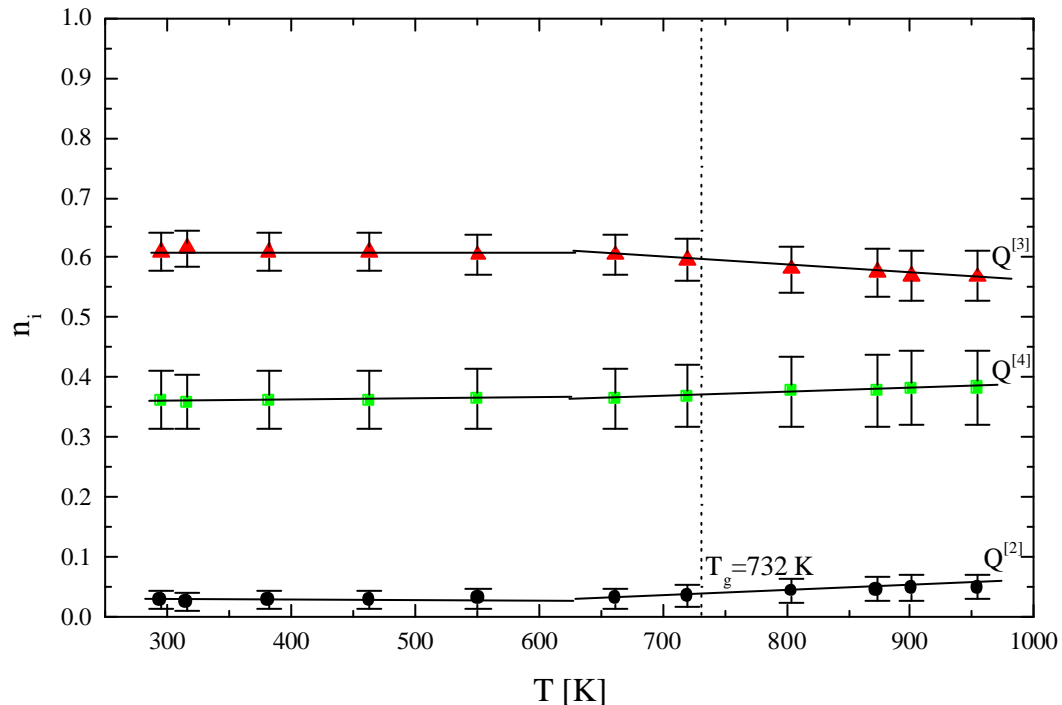


Abbildung 7.12: Verteilung der Struktureinheiten eines $(\text{Na}_2\text{O})_{0,25}(\text{SiO}_2)_{0,75}$ -Glasses als Funktion der Temperatur.

7.4.3 Verteilung der Struktureinheiten eines $(\text{Na}_2\text{O})_{0,30}(\text{SiO}_2)_{0,70}$ -Glasses

Die Verteilung der Struktureinheiten eines $(\text{Na}_2\text{O})_{0,30}(\text{SiO}_2)_{0,70}$ -Glasses ist für verschiedene Temperaturen in Tabelle 7.6 aufgelistet und in Abbildung 7.13 als Funktion der Temperatur aufgetragen.

| T [K] | n_2 [mol %] | n_3 [mol %] | n_4 [mol %] |
|-------|------------------|------------------|-------------------|
| 295 | $7,24 \pm 2,98$ | $71,23 \pm 5,96$ | $21,53 \pm 8,94$ |
| 316 | $6,26 \pm 2,77$ | $73,20 \pm 5,54$ | $20,54 \pm 8,32$ |
| 382 | $6,01 \pm 2,72$ | $73,69 \pm 5,43$ | $20,30 \pm 8,15$ |
| 456 | $7,61 \pm 3,06$ | $70,49 \pm 6,11$ | $21,90 \pm 9,17$ |
| 551 | $4,79 \pm 2,42$ | $76,14 \pm 4,85$ | $19,07 \pm 7,27$ |
| 662 | $5,89 \pm 2,69$ | $73,93 \pm 5,38$ | $20,18 \pm 8,07$ |
| 709 | $11,17 \pm 3,70$ | $63,38 \pm 7,40$ | $25,45 \pm 11,11$ |
| 786 | $10,80 \pm 3,64$ | $64,11 \pm 7,28$ | $25,09 \pm 10,92$ |
| 865 | $13,38 \pm 4,05$ | $58,96 \pm 8,10$ | $27,66 \pm 12,16$ |
| 887 | $13,00 \pm 4,00$ | $59,70 \pm 7,99$ | $27,30 \pm 12,00$ |

Tabelle 7.6: Molare Konzentrationen der Struktureinheiten für ein $(\text{Na}_2\text{O})_{0,30}(\text{SiO}_2)_{0,7}$ -Glas

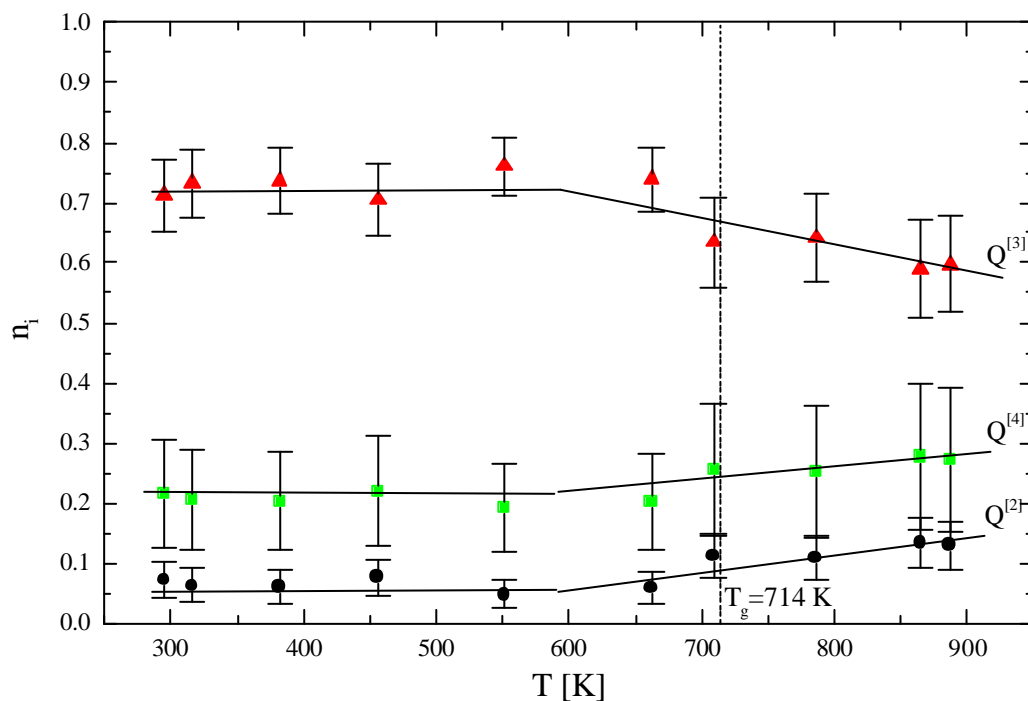


Abbildung 7.13: Verteilung der Struktureinheiten eines $(\text{Na}_2\text{O})_{0,30}(\text{SiO}_2)_{0,70}$ -Glasses als Funktion der Temperatur.

7.4.4 Verteilung der Struktureinheiten eines $(\text{Na}_2\text{O})_{0,35}(\text{SiO}_2)_{0,65}$ -Glasses

Die Verteilung der Struktureinheiten eines $(\text{Na}_2\text{O})_{0,35}(\text{SiO}_2)_{0,65}$ -Glasses ist für verschiedene Temperaturen in Tabelle 7.7 aufgelistet und in Abbildung 7.14 als Funktion der Temperatur aufgetragen.

| T [K] | n_2 [mol %] | n_3 [mol %] | n_4 [mol %] |
|-------|------------------|-------------------|-------------------|
| 295 | $16.23 \pm 4,83$ | $72.84 \pm 9,66$ | $10.93 \pm 14,49$ |
| 316 | $16.80 \pm 4,91$ | $71.69 \pm 9,83$ | $11.51 \pm 14,74$ |
| 382 | $15.94 \pm 4,79$ | $73.41 \pm 9,57$ | $10.65 \pm 14,36$ |
| 456 | $16.95 \pm 4,94$ | $71.40 \pm 9,87$ | $11.65 \pm 14,80$ |
| 559 | $15.94 \pm 4,79$ | $73.41 \pm 9,57$ | $10.65 \pm 14,36$ |
| 662 | $16.52 \pm 4,87$ | $72.26 \pm 9,74$ | $11.22 \pm 14,61$ |
| 709 | $19.53 \pm 5,30$ | $66.23 \pm 10,60$ | $14.24 \pm 15,89$ |
| 786 | $21.83 \pm 5,60$ | $61.64 \pm 11,20$ | $16.53 \pm 16,80$ |
| 865 | $23.70 \pm 5,84$ | $57.90 \pm 11,67$ | $18.40 \pm 17,51$ |
| 887 | $23.70 \pm 5,84$ | $57.90 \pm 11,67$ | $18.40 \pm 17,51$ |

Tabelle 7.7: Molare Konzentrationen der Struktureinheiten für ein $(\text{Na}_2\text{O})_{0,35}(\text{SiO}_2)_{0,65}$ -Glas

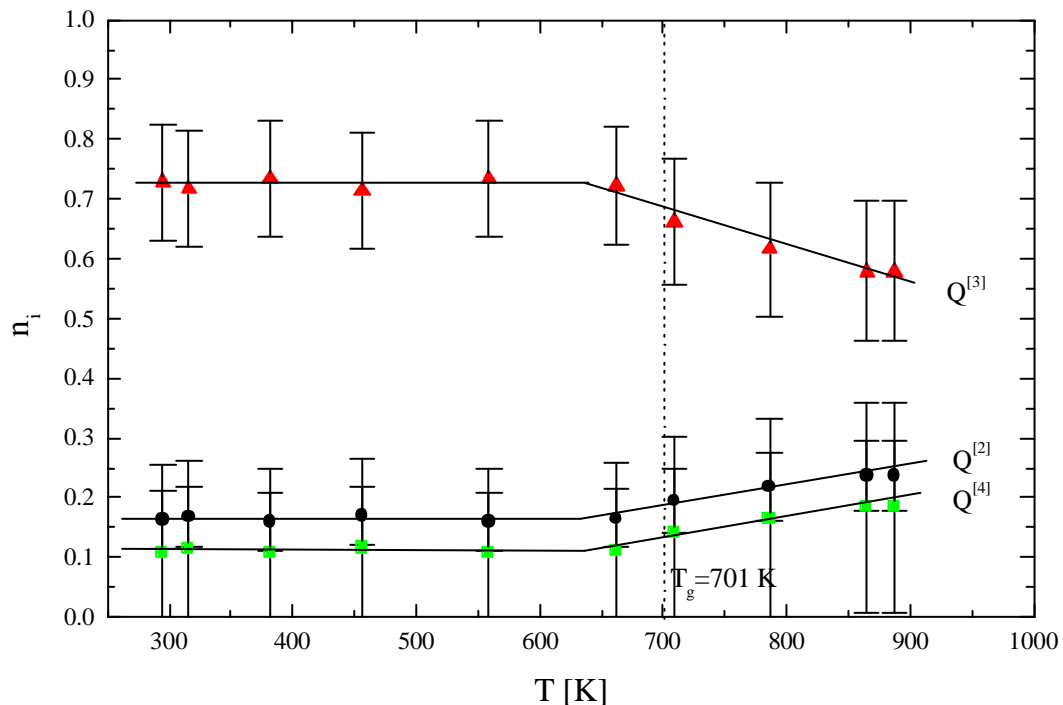


Abbildung 7.14: Verteilung der Struktureinheiten eines $(\text{Na}_2\text{O})_{0,35}(\text{SiO}_2)_{0,65}$ -Glasses als Funktion der Temperatur.

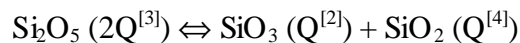
7.4.5 Diskussion der Verteilung der Struktureinheiten

Die Abbildungen 7.11 bis 7.14 zeigen, dass die Verteilung der Struktureinheiten von Raumtemperatur bis zu Temperaturen in der Nähe der Transformationstemperatur nahezu unabhängig von der Temperatur ist. Dieser Trend würde nicht erwartet werden, wenn die relativen Intensitäten der Raman-Banden bei 950 cm^{-1} und 1100 cm^{-1} mit der Temperatur variierten. Diese temperaturunabhängige Verteilung der Struktureinheiten bei Temperaturen unterhalb des Glasübergangs stimmt jedoch gut mit einer Verteilung der Struktureinheiten überein, die bei oder nahe der Transformationstemperatur eingefroren wird.

Oberhalb T_g nimmt die Konzentration der voll polymerisierten $Q^{[4]}$ -Struktureinheiten systematisch mit zunehmender Temperatur zu, während die Konzentration der $Q^{[3]}$ -Struktureinheiten mit zunehmender Temperatur abnimmt. Diese Änderungen sind verbunden mit einem geringen Anstieg der Konzentration der $Q^{[2]}$ -Struktureinheiten.

7.5 $Q^{[i]}$ -Verteilungen und Gleichgewichtskonstanten

Ein einfaches anionisches Gleichgewicht beschreibt die Struktur der Gläser und Schmelzen im gesamten untersuchten Konzentrationsbereich. Die Reaktion



beschreibt das anionische Gleichgewicht zwischen den koexistierenden Struktureinheiten in den untersuchten Gläsern und Schmelzen über den gesamten Temperaturbereich. Diese Gleichgewichtsreaktion wurde erstmals von Morey und Bowen [Mor24] vorgeschlagen. Statt der stöchiometrischen Ausdrücke kann auch die Q-Schreibweise verwendet werden. Die molaren Konzentrationen aus den Tabellen 7.4 bis 7.7 können dazu verwendet werden, thermodynamische Daten für diese Reaktion zu gewinnen.

Nimmt man eine ideale Mischung der Struktureinheiten an, so ergibt sich die Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion:

$$K = \frac{n_2 \cdot n_4}{n_3^2}.$$

Es wird angenommen, dass die Aktivitäten der Struktureinheiten mit den molaren Konzentrationen gleich sind, da die notwendigen Mischungs-Daten fehlen. Die Gleichgewichtskonstante K steht mit

der Reaktionsenthalpie in Beziehung. Bei Temperaturen oberhalb der Transformationstemperatur gilt die lineare Beziehung:

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}$$

Die Gleichgewichtskonstante K ist von nahe der Transformationstemperatur bis zur Zimmertemperatur innerhalb der Messfehler unempfindlich gegenüber der Temperatur.

Man erhält die Reaktionsenthalpie für die verschiedenen Zusammensetzungen aus der Steigung der Regressionsgeraden, vorausgesetzt dass ΔC_p im untersuchten Temperaturbereich nicht variiert:

$$\ln K = \frac{a}{T} + b$$

Abbildung 7.15 bis Abbildung 7.18 zeigen die Gleichgewichtskonstanten für diese Reaktion als Funktion der Temperatur, ausgedrückt als $\ln K$ gegen $1/T$ für die verschiedenen Natriumsilicatgläser. Die Transformationstemperatur T_g ist als gestrichelte Linie eingezeichnet. Der mittlere $\ln K$ -Wert für $T < T_g$ stammt von Temperaturen, die geringer sind als die Transformationstemperatur.

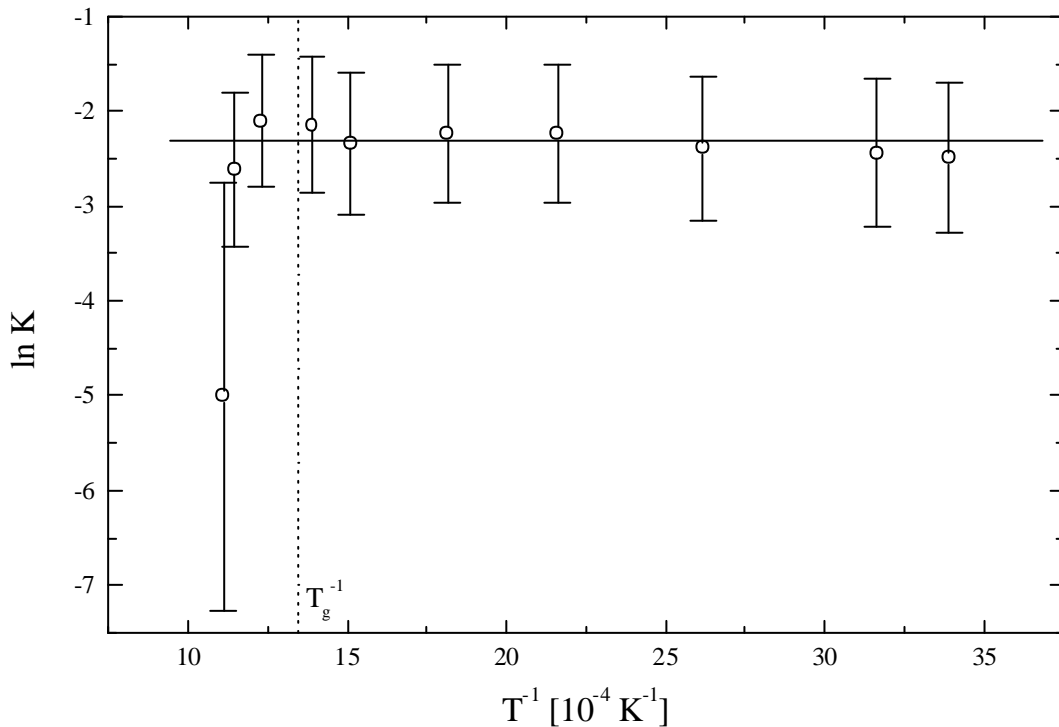


Abbildung 7.15: K als Funktion der Temperatur für ein $(\text{Na}_2\text{O})_{0,15}(\text{SiO}_2)_{0,85}$ -Glas

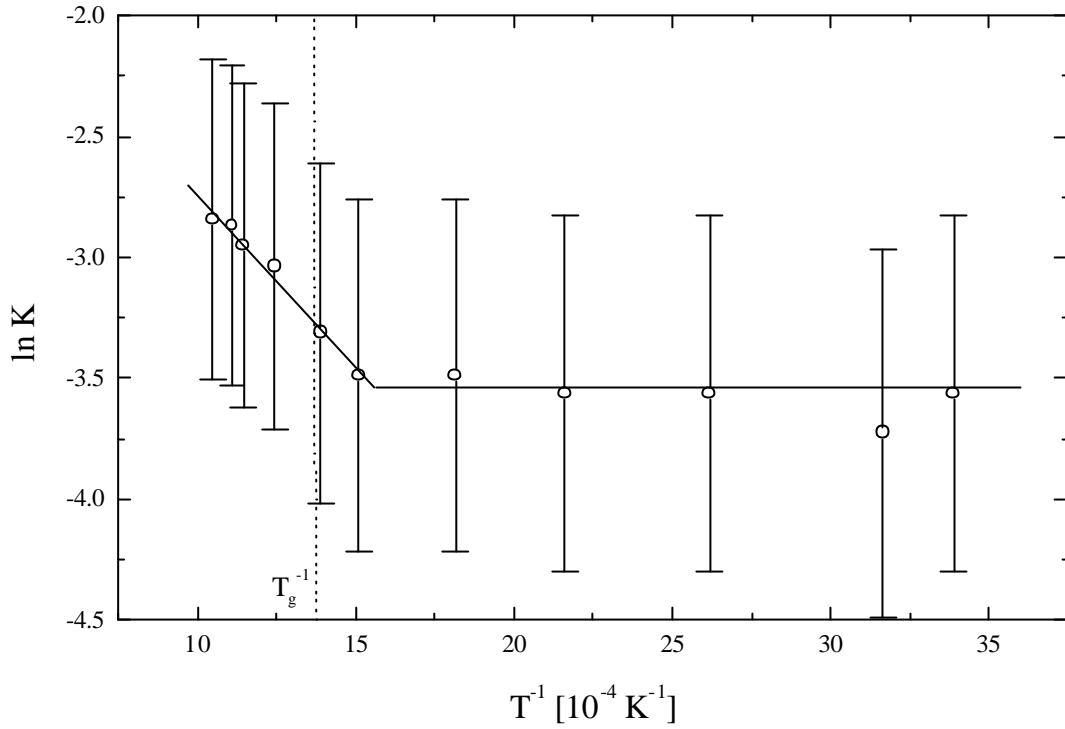


Abbildung 7.16: K als Funktion der Temperatur für ein $(\text{Na}_2\text{O})_{0,25}(\text{SiO}_2)_{0,75}$ -Glas

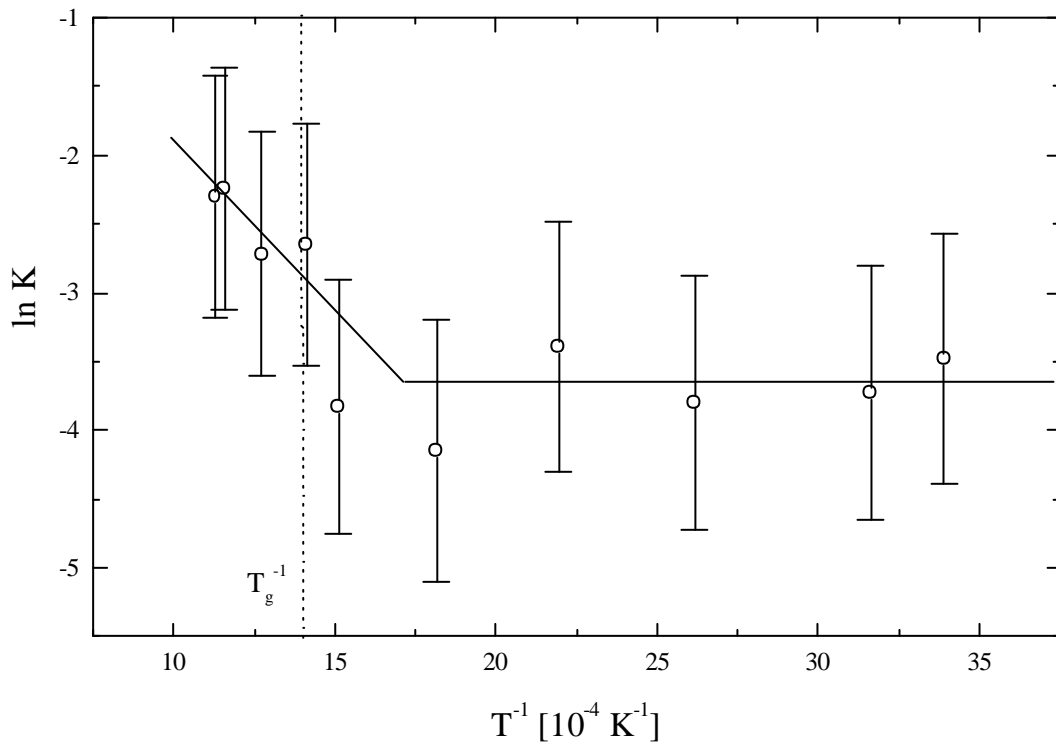


Abbildung 7.17: K als Funktion der Temperatur für ein $(\text{Na}_2\text{O})_{0,30}(\text{SiO}_2)_{0,70}$ -Glas

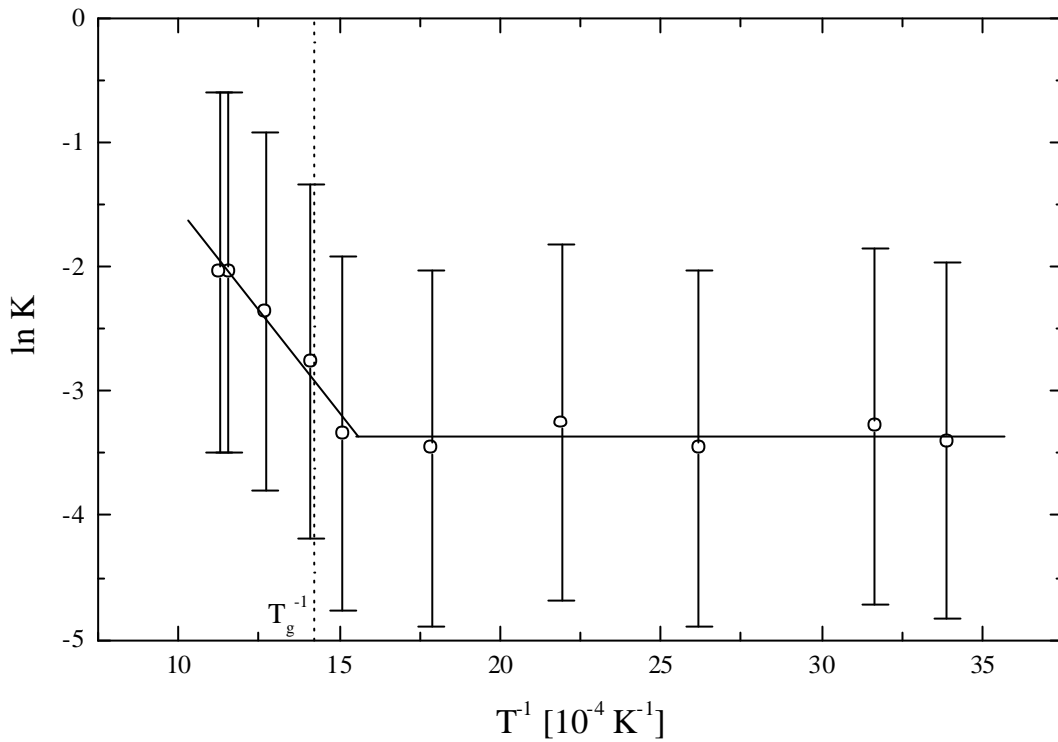


Abbildung 7.18: K als Funktion der Temperatur für ein $(\text{Na}_2\text{O})_{0,35}(\text{SiO}_2)_{0,65}$ -Glas

Tabelle 7.8 enthält die Regressionsdaten für den Ausdruck für die Reaktionskonstante in der Form $\ln K = a/T + b$ für alle untersuchten Zusammensetzungen. R ist der Korrelationskoeffizient für den linearen Fit.

| Zusammensetzung | a | b | r |
|---|-----------------|------------------|------|
| $(\text{Na}_2\text{O})_{0,15}(\text{SiO}_2)_{0,85}$ | 0 ± 100 | $-2,31 \pm 1,25$ | 0,13 |
| $(\text{Na}_2\text{O})_{0,25}(\text{SiO}_2)_{0,75}$ | -1413 ± 91 | $-1,34 \pm 0,11$ | 0,98 |
| $(\text{Na}_2\text{O})_{0,30}(\text{SiO}_2)_{0,70}$ | -2449 ± 109 | $0,56 \pm 1,42$ | 0,98 |
| $(\text{Na}_2\text{O})_{0,35}(\text{SiO}_2)_{0,65}$ | -3325 ± 195 | $1,83 \pm 0,49$ | 0,99 |

Tabelle 7.8: Regressionskoeffizienten für den Ausdruck $\ln K = a/T + b$

Die Hochtemperatur-Daten - hauptsächlich oberhalb von T_g - können durch eine einfache lineare Regression beschrieben werden. Über den gesamten untersuchten Temperaturbereich werden keine Änderungen in ΔC_p für die Gleichgewichtsreaktion festgestellt.

Die ausgerechneten Reaktionsenthalpien werden in Tabelle 7.9 dargestellt und mit den Werten früherer Messungen verglichen.

| <i>Messung</i> | <i>mol % Na₂O</i> | <i>DH (kJ/mol)</i> |
|------------------------|------------------------------|--------------------|
| diese Arbeit | 35 | 27,6±1,6 |
| | 30 | 20,4±0,9 |
| | 25 | 11,7±0,8 |
| | 15 | 0±0,8 |
| Brandriss und Stebbins | 33,3 | 30±15 |
| Mysen und Frantz | 33,3 | 18,1±1,8 |
| | 25 | 7,9±1 |
| | 20 | 9,4±1,2 |
| | 16,7 | 12,6±2,6 |
| | 12,5 | 18,1±8 |

Tabelle 7.9: Vergleich der Reaktionsenthalpien ΔH

Die Werte für ΔH sind in der Größenordnung von 0 kJ/mol bis 30 kJ/mol und nehmen mit zunehmendem Na_2O -Gehalt zu. Man kann die berechneten Werte von ΔH für das Glas mit einem Na_2O -Gehalt von 35% mit den ΔH -Werten von Brandriss und Stebbins [Bra88] und Mysen und Frantz [Mys93] für ein Glas mit einem Na_2O -Gehalt von 33,3% vergleichen. Der berechnete Wert $\Delta H=27,6$ kJ/mol ist etwas kleiner als der Wert von Brandriss und Stebbins [Bra88] ($\Delta H=30$ kJ/mol) und größer als der Wert von Mysen und Frantz [Mys93] ($\Delta H=18,1$ kJ/mol). Vergleicht man weiter die in dieser Arbeit berechneten Werte mit den Werten von Mysen und Frantz, so kann man für die Zusammensetzung mit 25% Na_2O eine etwas größere Reaktionsenthalpie ($\Delta H=11,7$ kJ/mol) feststellen (Mysen und Frantz: $\Delta H=7,9$ kJ/mol). Für das Glas mit 15% Na_2O kann kein Temperatureffekt auf die Disproportionierungsreaktion festgestellt werden.

Die Werte für die Reaktionsenthalpie ΔH kann man in Abhängigkeit von der Zusammensetzung auftragen. Abbildung 7.19 zeigt ΔH in Abhängigkeit von der Na_2O -Konzentration. Die Werte von Brandriss und Stebbins [Bra88] und Mysen und Frantz [Mys93] sind ebenfalls eingezeichnet.

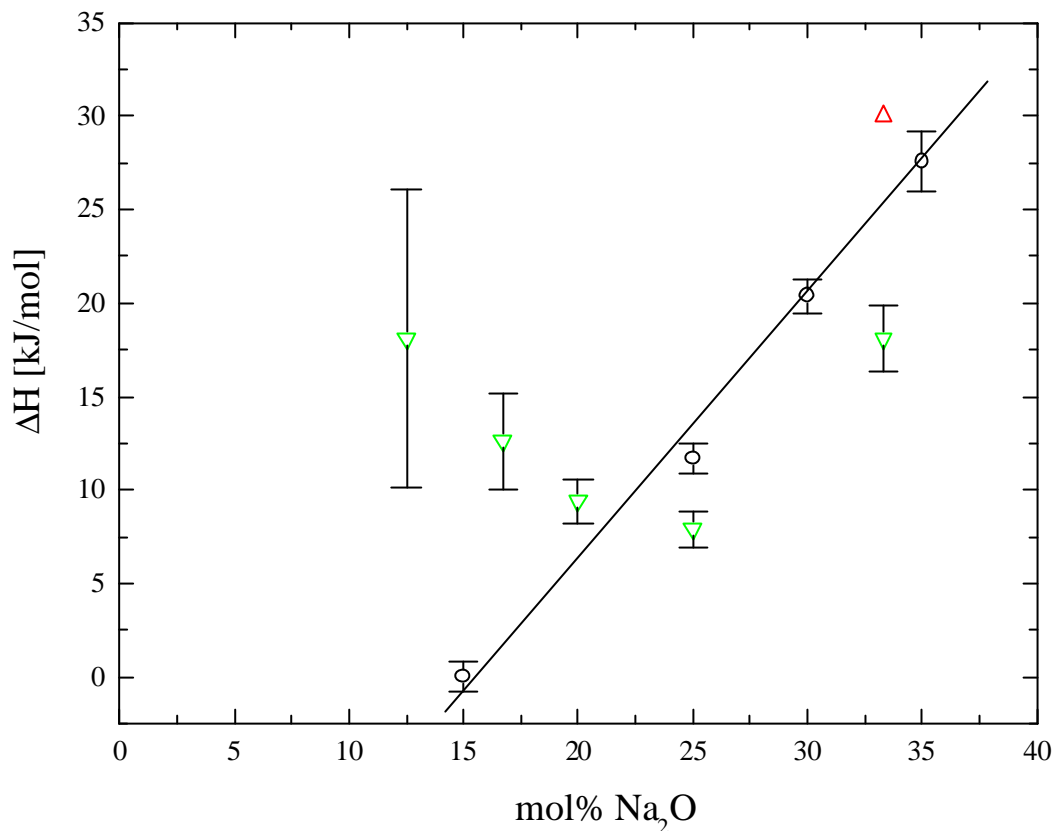


Abbildung 7.19: Reaktionsenthalpie ΔH als Funktion des Na_2O -Gehalts
 offene Kreise: diese Arbeit
 Dreieck nach oben: Brandriss und Stebbins [Bra88]
 Dreiecke nach unten: Mysen und Frantz [Mys93]

Zwischen der Zusammensetzung und der Reaktionsenthalpie ΔH der Disproportionierungsreaktion besteht ein systematischer Zusammenhang. Für niedrigeren Na_2O -Gehalt, d. h. zunehmenden Polymerisationsgrad nimmt ΔH ab. Im Gegensatz zu den Messungen von Mysen und Frantz [Mys93] ist eine systematische Abhängigkeit der Reaktionsenthalpie ΔH von der Zusammensetzung festzustellen. Der von Brandriss und Stebbins [Bra88] gemessene Wert für ΔH bei einem Na_2O -Gehalt von 33,3% stimmt gut mit den eigenen Messungen überein.

Der Grund für die Abweichung der Werte von Mysen und Frantz [Mys93] von den eigenen Werten, die systematisch von der Konzentration abhängen, bei niedriger Na_2O -Konzentration ist in der Bandenzuordnung zu finden. Mysen und Frantz ordneten die (gefittete) Bande bei 1150 cm^{-1} den symmetrischen $\text{Q}^{[4]}\text{-O}$ -Streckschwingungen zu. In dieser Arbeit wurde die Bande bei 1150 cm^{-1} den symmetrischen $\text{Q}^{[31]}\text{-O}$ -Streckschwingungen zugeordnet. Die Intensität dieser Bande steigt mit zu-

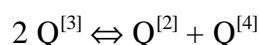
nehmendem SiO₂-Gehalt. In Abbildung 7.19 weist die mit steigendem SiO₂-Gehalt immer größer werdende Abweichung auf diese fehlerhafte Zuordnung und die daraus resultierende fehlerhafte Bestimmung der Konzentration der Q^[4]-Strukturelemente hin.

7.6 Diskussion

Die Ergebnisse der Raman-spektroskopischen Untersuchungen an den Natriumsilicatgläsern sollen in diesem Abschnitt noch einmal kurz zusammengefasst werden.

Die symmetrischen Streckschwingungen der Raman-Spektren der Natriumsilicatgläser und -Schmelzen wurden gefittet und die Banden den koexistierenden Struktureinheiten zugeordnet. Die Zuordnung der Banden zu den Q^[i]-Spezies orientiert sich an den Ergebnissen von D. Sprenger [Spr96] und erfolgt kontrovers zu den in der Literatur bekannten Zuordnungen. Die Verteilung der Strukturelemente wurde in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt. Dabei wurde festgestellt, dass die Verteilung der Strukturelemente von Zimmertemperatur bis in die Nähe der Transformationstemperatur nahezu unabhängig von der Temperatur ist. Oberhalb der Transformationstemperatur zeigt sich eine Veränderung in der Verteilung der verschiedenen Strukturelemente. Dieses Verhalten ist ein Hinweis darauf, dass die Verteilung der Struktureinheiten bei der Transformationstemperatur eingefroren wird.

Die Veränderung in der Verteilung der Struktureinheiten mit der Temperatur wird durch die Gleichgewichtsreaktion



beschrieben. Für diese Reaktion wurde die Gleichgewichtskonstante bestimmt, mit der wiederum die Reaktionsenthalpie für diese Gleichgewichtsreaktion ausgerechnet werden konnte. Die Reaktionsenthalpien liegen für die Natriumsilicatgläser zwischen 0 kJ/mol für eine Na₂O-Konzentration von 15 mol% und 27,6 kJ/mol für eine Na₂O-Konzentration von 35 mol%. Im Gegensatz zu den Messungen von Mysen und Frantz [Mys93] und Brandriss und Stebbins [Bra88] ist ein systematischer Zusammenhang zwischen der Reaktionsenthalpie und der Zusammensetzung festzustellen (Abbildung 7.19).

Mit den in Tabelle 7.9 zusammengestellten Werten stehen nun thermodynamische Daten für binäre Natriumsilicatgläser zur Verfügung, die eine Beschreibung der Gleichgewichtsreaktion im Glas erlauben. Die thermodynamische Beschreibung war bisher stets problematisch, weil relevante experimentell ermittelte Daten fehlten. Die vorliegende Arbeit zeigt, dass sich diese Lücken schließen lassen.

8 Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit wurde die Struktur binärer Silicatgläser, Alkali- und Erdalkalisilicatgläser und -Schmelzen, mit Hilfe der Raman-Spektroskopie untersucht. Diese Arbeit kann als Fortführung und Ergänzung der von D. Sprenger ([Spr92a], [Spr92b], [Spr93a], [Spr93b], [Spr96]) durchgeführten Strukturuntersuchungen an binären Silicatgläsern bei hohen Temperaturen angesehen werden.

Der Bau einer Hochtemperatureinrichtung, welche die Raman-Untersuchungen der Gläser bis hin zu deren Schmelztemperatur erlaubt, und einer mikrofokussierenden Optik wurde in Eigenleistung durchgeführt und ist ein wesentlicher Bestandteil dieser Arbeit. Erhebliche experimentelle Schwierigkeiten, die mit der Hochtemperatur-Raman-Spektroskopie verbunden sind, wie die thermische Strahlung der Probe und die zeitabhängige Kristallisation bei hohen Temperaturen, wurden in Angriff genommen und (zumindest teilweise) gelöst. Probleme stellte auch die Messung der Temperatur der nur 0,8 mm im Durchmesser messenden Probe. Die Bestimmung der Proben temperatur mit Hilfe der Verhältnisse von Stokes- und Anti-Stokes-Raman-Intensitäten einer intensiven Linie einer Referenzprobe wurde in dieser Arbeit - im Falle einer Glasprobe bei hohen Temperaturen - erstmals erfolgreich angewandt.

Mit Hilfe der Raman-Spektroskopie wurde die Verteilung der Struktureinheiten in Natriumsilicatgläsern mit Na₂O-Gehalten zwischen 15% Na₂O und 35% Na₂O und bei Temperaturen zwischen Zimmertemperatur und 900 K bestimmt. Dabei wurde besonderen Wert darauf gelegt, die Verteilung der Strukturelemente um den Transformationsbereich genau zu bestimmen. Aus der Verteilung der Strukturelemente wurde eine Gleichgewichtskonstante K_x berechnet, welche die Disproportionierungsreaktion $\text{Si}_2\text{O}_5 (2\text{Q}^{[3]}) \Leftrightarrow \text{SiO}_3 (\text{Q}^{[2]}) + \text{SiO}_2 (\text{Q}^{[4]})$ zwischen den Struktureinheiten in den Gläsern und Schmelzen beschreibt. Die Enthalpie ΔH für diese Disproportionierungsreaktion wurde aus Beziehungen zwischen $\ln K$ und $1/T$ abgeleitet. Der Wert für ΔH liegt im untersuchten Konzentrationsbereich zwischen 0 und 28 kJ/mol und hängt systematisch von der Zusammensetzung ab. Bei der Disproportionierungsreaktion verschiebt sich das Gleichgewicht mit zunehmender Temperatur nach rechts. ΔH nimmt mit zunehmendem Na₂O-Gehalt zu - im Widerspruch zu den Messungen von Mysen und Frantz [Mys94]. Eine quantitative Auswertung der Raman-Spektren der Kaliumsilicatgläser und der Bariumsilicatgläser war auf Grund deren Kristallisation bei hohen Temperaturen nicht möglich.

Die in dieser Arbeit aus den Raman-spektroskopischen Untersuchungen gewonnenen thermodynamischen Daten sind wichtig, um Schmelzprozesse zu beschreiben. In der praktischen Anwendung spielen thermodynamische Daten bei der Berechnung der Wärmegleichgewichte und der Wärmebilanz der Schmelzöfen sowie bei der Temperaturwechselbeständigkeit eine Rolle. Zwischen den

thermodynamischen Daten und den physikalischen und chemischen Eigenschaften können Zusammenhänge gefunden werden; die Strukturen der Gläser und Schmelzen stehen in Beziehung zu den makroskopischen Eigenschaften.

Weitere experimentelle Verbesserungen und Erweiterungen sind - unter erheblichem Aufwand - möglich. Mit einem zusätzlichen Monochromator kann, simultan zur Messung des Raman-Streulichts, die Messung der Temperatur der Probe über die spektrale Intensitätsverteilung der thermischen Strahlung der Probe erfolgen. Höhere Temperaturen als die in dieser Arbeit erreichten Temperaturen können durch den Austausch des verwendeten Netzgerätes durch ein Netzgerät, das eine höhere Leistung bietet, erreicht werden.

Eine Ausweitung der Hochtemperatur-Raman-Untersuchungen auf ternäre Systeme, wie die in der Arbeitsgruppe untersuchten Natrium-Alumosilicatgläser ([Pli96], [Pli97]) erscheint sinnvoll.

Die Raman-Spektroskopie bei hohen Temperaturen sollte außer für die Untersuchungen der Struktur von Gläsern auch für andere Untersuchungen herangezogen werden. Mit Hilfe der Raman-Spektroskopie können Informationen über Phasenübergänge (Kristall-Kristall, Kristall -Schmelze, Kristall-amorphe Phase, Glas-Schmelze) erhalten werden. Schwingungsspektren von Mineralen sind für die Entwicklung eines Verständnisses für die thermodynamischen Eigenschaften von Mineralen, die mit empirischen oder *ab initio*-Methoden berechnet werden, besonders wichtig. Eine Voraussage der Stabilität und der Eigenschaften von Mineralen unter Temperaturveränderung ist so möglich.

9 Literaturverzeichnis

- [Aas94] Aasland S. & McMillan P. F. Density-driven liquid-liquid phase separation in the system $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3$. *Nature* **369**, 633-636 (1994).
- [All87] Allen D. C. & Teter M. P. Nonlocal pseudopotentials in molecular-dynamical density-functional theory: application to SiO_2 . *Phys. Rev. Lett.* **59**, 1136-1139 (1987).
- [All90] Allen D. C. & Teter M. P. Local density approximation total energy calculations for silica and titania structure and defects. *J. Am. Ceram. Soc.* **73**, 3247-3250 (1990).
- [Ang90] Angell C. A. Dynamic processes in ionic glasses. *Chem. Rev.* **90**, 523-542 (1990).
- [Ang95] Angell C. A. Formation of glasses from liquids and biopolymers. *Science* **267**, 1924-1935 (1995).
- [Ban79] Bando Y. & Ishizuka K. Study of the structure of silica glass by high-resolution electron microscopy. *J. Non-Cryst. Solids* **22**, 375-388 (1979).
- [Bat72] Bates J. B. Dynamics of β -quartz structures of vitreous SiO_2 and BeF_2 . *J. Chem. Phys.* **56**, 1910-1917 (1972).
- [Bel66] Bell R. J. & Dean P. Properties of vitreous silica: analysis of random network models. *Nature* **212**, 1354-1356 (1966).
- [Bel68] Bell R. J., Bird N. F. & Dean P. The vibrational spectra of vitreous silica, germania and beryllium fluoride. *J. Phys. Chem.* **1**, 299-303 (1968).
- [Bel70] Bell R. J. & Dean P. Atomic vibrations in vitreous silica. *Trans. Faraday Soc.* **50**, 55-61 (1970).
- [Bel72] Bell R. J. & Dean P. Localization of phonons in vitreous silica and related glasses. in *3rd Int'l Conf. Phys. Non-Cryst. Solids* (eds Douglas, R. W. & Ellis D. A.) (Wiley-Interscience, New York, 1972).
- [Bel76] Bell R. J. Vibrational properties of amorphous solids. *Methods Comp. Phys.* **15**, 215-276 (1976).

- [Bel80] Bell R. J., Carnevale A., Kurkjian C. R. & Peterson G. E. Structure and phonon spectra of SiO₂, B₂O₃ and mixed SiO₂-B₂O₃-glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **35/36**, 1185-1190 (1980).
- [Bil79] Bilz, H. & Kress W. *Phonon Dispersion Relations in Insulators* (Springer-Verlag, New York, 1979).
- [Bra75] Brawer S. A. & White W. B. Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. I. The binary alkali silicates. *J. Chem. Phys.* **63**, 2421-2432 (1975).
- [Bra77] Brawer S. A. & White W. B. Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. (II). Soda-alkaline earth-alumina ternary and quaternary glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **23**, 261-278 (1977).
- [Bra88] Brandriss M. E. & Stebbins J. F. Effects of temperature on the structure of silicate liquids: ²⁹Si NMR results. *Geochim. Cosmochim. Acta* **52**, 2659-2669 (1988).
- [Bru70] Bruckner R. Properties and structure of vitreous silica. I. *J. Non-Cryst. Solids* **5**, 123-175 (1970).
- [Buc74] Bucaro J. A. & Dardy H. D. High-temperature Brillouin scattering in fused quartz. *J. Appl. Phys.* **45**, 5324-5329 (1974).
- [Car91a] Carpenter M. A. Mechanisms and kinetics of Al-Si ordering in anorthite: I. Incommensurate structure and domain coarsening. *Am. Mineral.* **76**, 1110-1119 (1991a).
- [Car91b] Carpenter M. A. Mechanisms and kinetics of Al-Si ordering in anorthite: II. Energetics and a Ginzburg-Landau rate law. *Am. Mineral.* **76**, 1120-1133 (1991b).
- [Cha95] Chakraborty S. Diffusion in Silicate Melts. in *Structure, Dynamics and Properties of Silicate Melts*. (eds Stebbins J. F., McMillan P. F. & Dingwell D. B.) (Rev. Mineral. **32**, 1995).
- [Dan95a] Daniel, I., Gillet, P., Poe B. T. & McMillan P. F. In-situ high temperature Raman spectroscopic studies of aluminosilicate liquids. *Phys. Chem. Minerals* **22**, 74-86 (1995a).

- [Dan95b] Daniel, I., Gillet, P., McMillan P. F. & Richet P. An in situ high-temperature structural study of stable and metastable $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ polymorphs. *Mineral Mag.* **59**, 25-34 (1995b).
- [Dan96] Daniel, I., McMillan P. F., Gillet, P. & Poe B. T. Raman spectroscopic study of structural changes in calcium aluminate (CaAl_2O_4) at high pressure and high temperature. *Chem. Geol.* **128**, 5-15 (1996).
- [Dea72] Dean P. The vibrational properties of disordered systems: numerical studies. *Rev. Mod. Phys.* **44**, 127-168 (1972).
- [Dec77] Decius J. C. & Hexter R. M. *Molecular Vibrations in Crystals* (McGraw-Hill, New York, 1977).
- [Dem95] Demkov A. A., Ortega J., Sankey O. F. & Grumbach M. P. Electronic structure approach for complex silicas. *Phys. Rev. B* **52**, 1618-1630 (1995).
- [Den80] Denisov V. N., Mavrin B. N., Podobedov V. B. & Sterin K. E. Hyper-Raman scattering by polaritons in fused quartz. *JETP Lett.* **32**, 316-319 (1980).
- [Den84] Denisov V. N., Mavrin B. N., Podobedov V. B., Sterin K. E. & Varshal B. G. Law of conservation of momentum and rule of mutual exclusion for vibrational excitations in hyper-Raman and Raman spectra of glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **64**, 195-210 (1984).
- [Dev87] Devine R. A. B., Dupree R., Farnan I. & Capponi J. Pressure-induced bond-angle variation in amorphous SiO_2 . *Phys. Rev. B* **35**, 2560-2562 (1987).
- [Dup84] Dupree R. & Pettifer R. F. Determination of the Si-O-Si bond angle distribution in vitreous silica by magic angle spinning NMR. *Nature* **308**, 523-525 (1984).
- [Dur93] Durben D. J. *Raman Spectroscopic Studies of the High Pressure Behavior of Network Forming Tetrahedral Oxide Glasses* (Arizona State Univ., Tempe, AZ, 1993).
- [Ell91] Elliot S. R. Medium-range structural order in covalent amorphous solids. *Nature* **354**, 445-452 (1991).
- [Eng87] Engelhardt G. & Michel D. *High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites* (John Wiley & Sons, New York, 1987).

- [Etc74] Etchepare J., Merian M. & Smetankine L. Vibrational normal modes of SiO₂. I. α and β quartz. *J. Chem. Phys.* **60**, 1873-1876 (1974).
- [Exa72] Exarhos G. J. & Risen W. M. Cation vibrations in inorganic oxide glasses. *Solid state Comm.* **11**, 755-758 (1972).
- [Exa88] Exarhos G. J., Frydrych W. S., Walrafen G. E., Fisher M., Pugh E. & Garofalini S. H. Vibrational spectra of silica near 2400 K: measurement and molecular dynamics simulation. in *Proc. 11th Int'l Conf. Raman Spectroscopy* (eds Clark, R. J. H. & Long, D. A.) (John Wiley & Sons, New York 1988).
- [Flo47] Flood H. & Forland T. The acicic and basic properties of oxides. *Acta Chem. Scand.* **1**, 592-604 (1947).
- [Fri95] Frick, B. & Richter D. The microscopic basis of the glass transition in polymers from neutron scattering studies. *Science* **267**, 1939-1945 (1995).
- [Fuk90] Fukumi K., Hayakawa J. & Komiyama T. Intensity of Raman band in silicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **119**, 297-302 (1990).
- [Fur81] Furukawa T., Fox K. E. & White W. B. Raman spectroscopic investigation of the structure of silicate glasses. III. Raman intensities and structural units in sodium silicate glasses. *J. Chem. Phys.* **75**, 3226-3237 (1981).
- [Gal76] Galeener F. L. & Lucovsky G. Longitudinal optical vibrations in glasses: GeO₂ and SiO₂. *Phys. Rev. Lett.* **17**, 1474-1478 (1976).
- [Gal78] Galeener F. L. & Sen N. Theory for the first-order vibrational spectra of disordered solids. *Phys. Rev. B* **17**, 1928-1933 (1978).
- [Gal79] Galeener F. L. Band limits and vibrational spectra of tetrahedral glasses. *Phys. Rev. B* **19**, 4292-4298 (1979).
- [Gal81] Galeener F. L. & Mikkelsen J. C. Vibrational dynamics in ¹⁸O-substituted vitreous SiO₂. *Phys. Rev. B* **23**, 5527-5530 (1981).
- [Gal82a] Galeener F. L. Planar rings in glasses. *Solid State Comm.* **44**, 1037-1040 (1982a).

- [Gal82b] Galeener F. L. Planar rings in vitreous silica. *J. Non-Cryst. Solids* **49**, 53-62 (1982b).
- [Gal83a] Galeener F. L., Leadbetter A. J. & Stringfellow M. W. Comparison of the neutron, Raman, infrared vibrational spectra of vitreous SiO₂, GeO₂, BeF₂. *Phys. Rev. B* **27**, 1052-1078 (1983).
- [Gal83b] Galeener F. L. & Geissberger A. E. Vibrational dynamics in ³⁰Si-substituted SiO₂. *Phys. Rev. B* **27**, 6199-6204 (1983).
- [Gan67] Ganguly A. K. & Berman J. L. Theory of lattice Raman scattering in insulators. *Phys. Rev.* **162**, 806-816 (1967).
- [Gas66a] Gaskell P. H. Thermal properties of silica. Part 1-Effect of temperature on infrared reflection spectra of quartz, cristobalite and vitreous silica. *Trans. Faraday Soc.* **62**, 1493-1504 (1966a).
- [Gas66b] Gaskell P. H. Thermal properties of silica. Part 2-Thermal expansion properties of vitreous silica. *Trans. Faraday Soc.* **62**, 1505-1510 (1966b).
- [Gas75] Gaskell P. H. Construction of a model for amorphous materials using ordered units. *Phil. Mag.* **32**, 211-229 (1975).
- [Gas76a] Gaskell P. H. & Johnson D. W. The optical constants of quartz, vitreous silica and neutron-irradiated vitreous silica (I). *J. Non-Cryst. Solids* **20**, 153-169 (1976a).
- [Gas76b] Gaskell P. H. & Johnson D. W. The optical constants of quartz, vitreous silica and neutron-irradiated vitreous silica (II). Analysis of the infrared spectrum of vitreous silica. *J. Non-Cryst. Solids* **20**, 169-182 (1976b).
- [Gas79] Gaskell P. H. & Mistry A. B. High-resolution transmission microscopy of small amorphous silica particles. *Phil. Mag.* **39**, 245-257 (1979).
- [Gei83] Geissberger A. E. & Galeener F. L. Raman studies of vitreous SiO₂ versus fictive temperature. *Phys. Rev. B* **28**, 3266-3271 (1983).

- [Ger83] Gervais F. High-temperature infrared reflectivity spectroscopy by scanning interferometry. in *Infrared and Millimeter waves. Part 1. Electromagnetic Waves in Matter*, 8 (ed. Burton K. J.) (Academic Press, Orlando, FL, 1983).
- [Ger87] Gervais F., Blin A., Massiot D., Coutures J. P., Chopinet M. H. & Naudin F. Infrared reflectivity spectroscopy of silicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **89**, 384-401 (1987).
- [Ger88] Gervais F., Blin A. & Chopinet M. H. Fano effect in glasses. *Solid State Comm.* **65**, 653-655 (1988).
- [Gil93] Gillet P., Biellmann C., Reynard B. & McMillan P. Raman spectroscopic studies of carbonates. Part I: High-pressure and high-temperature behavior of calcite, magnesite, dolomite and aragonite. *Phys. Chem. Minerals* **20**, 1-18 (1993).
- [Hau94] Hauret G., Vaills Y., Luspin Y., Gervais F. & Côté B. Similarities in the behavior of magnesium and calcium in silicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **170**, 175-181 (1994).
- [Hem87] Hemley R. J., Bell P. M. & Mao M. K. Laser techniques in high pressure geophysics. *Science* **237**, 605-612 (1987).
- [Huh95] Huheey J. E. *Inorganic Chemistry*, 2nd ed. (de Gruyter, Berlin, 1995).
- [Ihi94] Ihinger P., Hervig R. L. & McMillan P. F. Analytical methods for volatiles in glasses. in *Volatiles in magmas* (eds Carroll, M. & Holloway J. R.) (Rev. Mineral. **30**, 1994).
- [Iwa75] Iwamoto N., Tsunawaki Y., Fuji M. & Hattori T. Raman spectra of K₂O-SiO₂ and K₂O-SiO₂-TiO₂ glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **18**, 303-306 (1975).
- [Iwa84] Iwamoto N., Umesaki N. & Dohi K. Structural investigation of Rb₂O-4SiO₂ glass and melt by Raman spectroscopy (in Japanese). *Yogyo Kyokai Shi* **92**, 201-209 (1984).
- [Jea90] Jeanloz R. Thermodynamics and evolution of the Earth's interior: high pressure melting of silicate perovskite as an example. *1990 Gibbs Symp., Am. Math. Soc.* (Washington, DC, 1990).
- [Joh83] Johnson A. V., Wright A. C. & Sinclair R. N. Neutron scattering from vitreous silica. II. Twin-axis diffraction experiments. *J. Non-Cryst. Solids* **58**, 109-130 (1983).

- [Kas80] Kashio S., Iguchi Y., Goto T., Nishina Y. & Fuwa T. Raman spectroscopy study on the structure of silicate slags. *Trans. Iron Steel Inst. Japan* **20**, 251-253 (1980).
- [Kas82] Kashio S., Iguchi Y., Fuwa T., Nishina Y. & Goto T. Raman spectroscopy study on the structure of silicate slags (in Japanese). *Trans. Iron Steel Inst. Japan* **68**, 123-129 (1982).
- [Kee84] O'Keeffe M., Gibbs G. V. Defects in amorphous silica: Ab initio MO calculations. *J. Chem. Phys.* **81**, 876-879 (1984).
- [Kir88] Kirkpatrick R. J. MAS NMR spectroscopy of minerals and glasses. in *Spectroscopic Methods in Mineralogy and Geology* (ed. Hawthorne F. C.) (Rev. Mineral. **18**, 1988)
- [Kon82] Konnert J., D'Antonio P. & Karle J. Comparison of radial distribution function for silica glass with those for various bonding topologies. *J. Non-Cryst. Solids* **53**, 135-141 (1982).
- [Kon87] Konnert J., D'Antonio P., Huffman M. & Navrotsky A. Diffraction studies of a highly metastable form of amorphous silica. *J. Am. Ceram. Soc.* **70**, 192-196 (1987).
- [Kub93] Kubicki J. D. & Sykes D. Molecular orbital calculations of vibrations in three-membered aluminosilicate rings. *Phys. Chem. Minerals* **19**, 381-391 (1993).
- [Laz72] Lazarev A. N. *The Vibrational Spectra of Silicates* (Consultants Bureau, New York, 1972).
- [Lin87] Lines M. E. Absolute Raman intensities in glasses. I. Theory. *J. Non-Cryst. Solids* **89**, 143-162 (1987).
- [Lip58] Lippincott E. R., van Valkenburg A., Weir. C. E. & Bunting E. N. Infrared studies on polymorphs of silicon dioxide and germanium dioxide. *J. Res. Nat. Bur. Standards* **61**, 61-70 (1958).
- [Lon77] Long D. A. *Raman Spectroscopy* (McGraw-Hill, New York, 1977).
- [Lux39] Lux H. „Acids“ and „bases“ in a fused salt bath: the determination of oxygen-ion concentration. *Z. Electrochem. Soc.* **45**, 303-309 (1939).

- [Mar60] Markin E. P. & Sobolev N. N. Infrared reflection spectrum of boric anhydride and fused quartz at high temperatures. *Optics Spectros.* **9**, 309-312 (1960).
- [Mat83] Matson D. W., Sharma S. K. & Philpotts J. A. The structure of high-silica alkali-silicate glasses: a Raman spectroscopic investigation. *J. Non-Cryst. Solids* **58**, 323-352 (1983).
- [Mei94] Meisel W., Sprenger D. & Gütlich P., Surface versus Bulk composition of a Phosphate Glass, *Surface Interface Anal.* **22**, 267-270 (1994).
- [Mer88] Merzbacher C. I. & White W. B. Structure of sodium in aluminosilicate glasses: a far-infrared reflectance spectroscopic study. *Am. Mineral.* **73**, 1089-1094 (1988).
- [Mik80] Mikkelsen J. C. & Galeener F. L. Thermal equilibration of Raman active defects in vitreous silica. *J. Non-Cryst. Solids* **37**, 71-84 (1980).
- [Mil82a] McMillan P., Piriou B. & Navrotsky A. A Raman spectroscopic study of glasses along the joins silica-calcium aluminate, silica-sodium aluminate, silica potassium aluminate. *Geochim. Cosmochim. Acta* **46**, 2021-2037 (1982a).
- [Mil82b] McMillan P. F. & Piriou B. The structures and vibrational spectra of crystals and glasses in the silica-alumina system. *J. Non-Cryst. Solids* **53**, 279-298 (1982b).
- [Mil84a] McMillan P., Piriou B. & Couty R. A Raman study of pressure-densified vitreous silica. *J. Chem. Phys.* **81**, 4234-4236 (1984a).
- [Mil84b] McMillan P. A Raman spectroscopy study of glasses in the system CaO-MgO-SiO₂. *Am. Mineral.* **69**, 645-659 (1984b).
- [Mil84c] McMillan P. Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy. *Am. Mineral.* **69**, 622-644 (1984c).
- [Mil85] McMillan, P. Vibrational spectroscopy in the mineral sciences. in *Microscopic to Macroscopic: Atomic Environments to Mineral Thermodynamics*. (eds Kieffer, S. W. & Navrotsky, A.) (Rev. Mineral. **14**, 1985).
- [Mil88a] McMillan, P. & Hofmeister A. M. Infrared and Raman spectroscopy. in *Spectroscopic methods in Mineralogy and Geology* (ed. Hawthorne F.) (Rev. Mineral. **18**, 1988a).

- [Mil88b] McMillan P. Vibrational spectroscopy of amorphous SiO₂. in *The Physics and Technology of Amorphous SiO₂* (ed. Devine R. A. B.) (Plenum, New York, 1988b).
- [Mil90] McMillan, P. F. & Hess A. C. Ab initio force field calculations for quartz. *Phys. Chem. Minerals* **17**, 97-107 (1990).
- [Mil92] McMillan P.F., Wolf G.H. & Poe B.T. Vibrational studies of silicate liquids. *Chem. Geol.* **95**, 351-366 (1992).
- [Mil94] McMillan P. F., Poe B. T., Gillet P. & Reynard B. A study of SiO₂ glass and supercooled liquid to 1950 K via high-temperature Raman spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 3653-3664 (1994).
- [Mor24] Morey G. W. & Bowen N. L. The binary system sodium metasilicate-silica. *J. Phys. Chem.* **28**, 1167-1179 (1924).
- [Moz69] Mozzi R. L. & Warren B. E. The structure of vitreous silica. *J. Appl. Cryst.* **2**, 164-172 (1969).
- [Mys80] Mysen B. O., Virgo D. & Scarfe C. M. Relations between the anionic structure and viscosity of silicate melts-a Raman spectroscopic study. *Am. Mineral.* **65**, 690-710 (1980).
- [Mys82a] Mysen B. O., Virgo D. & Seifert F. A. The structure of silicate melts: implications for chemical and physical properties of natural magma. *Rev. Geophys. Space Phys.* **20**, 353-383 (1982a).
- [Mys82b] Mysen B. O., Virgo D. & Seifert F. A. Curve-fitting of Raman spectra of silicate glasses. *Am. Mineral.* **67**, 686-695 (1982b).
- [Mys83] Mysen B. O., Virgo D., Dankwerth P. & Seifert F. A., Kushiro I. Influence of pressure on the structure of melts on the joins NaAlO₂-SiO₂, CaAl₂O₄-SiO₂, MgAl₂O₄-SiO₂. *Neues Jahrb. Mineral. Abh.* **147**, 281-303 (1983).
- [Mys85] Mysen B. O., Virgo D. & Seifert F. A. Relationships between properties and structure of aluminosilicate melts. *Am. Mineral.* **70**, 88-105 (1985).

- [Mys88] Mysen B. O. *Structure and properties of Silicate Melts* (Elsevier, Amsterdam, 1988).
- [Mys90] Mysen B. O. Effect of pressure, temperature and bulk composition on the structure and species distribution in depolymerized alkali aluminosilicate melts and quenched melts. *J. Geophys. Res. B* **95**, 15733-15744 (1990).
- [Mys92] Mysen B. O. & Frantz J. D. Raman spectroscopy of silicate melts at magmatic temperatures: Na₂O-SiO₂, K₂O-SiO₂, Li₂O-SiO₂ binary compositions in the temperature range 25-1475 °C. *Chem. Geol.* **96**, 321-332 (1992).
- [Mys93a] Mysen B. O. & Frantz J. D. Structure and properties of alkali silicate melts at magmatic temperatures. *Eur. J. Mineral.* **5**, 393-407 (1993a).
- [Mys93b] Mysen B. O. & Frantz J. D. Structure of silicate melts at high temperature: In-situ measurements in the system BaO-SiO₂ to 1669 °C. *Am. Mineral.* **78**, 699-709 (1993b).
- [Mys94a] Mysen B. O. & Frantz J. D. Silicate melts at magmatic temperatures: in situ structure determination to 1651 °C and effect of temperature and bulk composition on the mixing behavior of structural units. *Contrib. Min. Petrol.* **117**, 1-14 (1994a).
- [Mys94b] Mysen B. O. & Frantz J. D. Structure of haplobasaltic liquids at magmatic temperatures: in situ, high temperature study of melts on the join Na₂Si₂O₅-Na₂(NaAl)₂O₅. *Geochim. Cosmochim. Acta* **58**, 1711-1733 (1994b).
- [Oha76] Ohashi Y. & Hadidiacos C. G. A controllable thermocouple microheater for high-temperature microscopy. *Carnegie Inst. Wash. Yearb.* **75**, 828-833 (1976).
- [Par94] Parot-Rajaona T., Coté B., Bessada C., Massiot D. & Gervais F. An attempt to reconcile interpretations of atomic vibrations and ²⁹Si NMR data in glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **169**, 1-14 (1994).
- [Per82] Person W. B. & Zerbi G. *Vibrational Intensities in Infrared and Raman Spectroscopy* (Elsevier, Amsterdam, 1982).
- [Pir79] Piriou B. & Alain P. Density of states and structural forms related to structural properties of amorphous solids. *High Temp. High Press. Res.* **11**, 407-414 (1979).

- [Pir80] Piriou B. & Arashi H. Raman and infrared investigations of lead silicate melts. *High Temp. Sci.* **13**, 299-313 (1980).
- [Pli96] Plichta A. *Strukturuntersuchungen an Natrium-Alumosilicat-Gläsern*, Dissertation. (Universität Mainz, 1996).
- [Pli97] Plichta A., Meisel W. & Gütlich P., Spektroskopische Untersuchungen zum Netzwerkmodell von Natrium-Alumosilicat-Gläsern. in *71. Glastechnische Tagung*, (Deutsche Glastechnische Gesellschaft, Bayreuth 1997).
- [Poe92a] Poe B. T., McMillan P. F., Sato R. K. & Angell C. A. Structural studies of SiO₂- Al₂O₃ glasses and liquids via infrared, Raman and solid state NMR spectroscopy and molecular dynamics simulations. *Chem. Geol.* **96**, 333-349 (1992a).
- [Poe92b] Poe B. T., McMillan P. F., Coté B., Massiot D. & Coutures J. P. SiO₂-Al₂O₃ liquids: in situ study by high-temperature ²⁷Al NMR spectroscopy and molecular dynamics simulations. *J. Phys. Chem.* **96**, 8220-8224 (1992b).
- [Poe94] Poe B. T., McMillan P. F., Coté B., Massiot D. & Coutures J. P. Structure and dynamics in calcium aluminate liquids: high-temperature ²⁷Al NMR and Raman spectroscopy. *J. Am. Ceram. Soc.* **77**, 1832-1838 (1994).
- [Poo92] Poole P. H., Sciortino F., Essmann U. & Stanley H. E. Phase behavior of metastable water. *Nature* **360**, 324-328 (1992).
- [Poo93] Poole P. H., Essmann U., Sciortino F. & Stanley H. E. Phase diagram for amorphous solid water. *Phys. Rev. E* **48**, 4605-4610 (1993).
- [Poo94] Poole P. H., Sciortino F., Grande T., Stanley H. E. & Angell C. A. Effect of hydrogen bonds on the thermodynamic behavior of liquid water. *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1632-1635 (1994).
- [Poo95] Poole P. H., McMillan P. F. & Wolf G. H. Computer Simulations of Silicate Melts. in *Structure, Dynamics and Properties of Silicate Melts* (eds Stebbins J. F., McMillan P. F., Dingwell D. B.) (Rev. Mineral. **32**, 1995).
- [Put85] Putnis A. & Angel R. J. Al, Si ordering in cordierite using magic angle spinning NMR II: models of Al, Si order from NMR data. *Phys. Chem. Minerals* **12**, 217- 222 (1985).

- [Rei73] Reissland, J. A. *The Physics of Phonons*. (John Wiley & Sons, New York, 1973).
- [Ric84] Richet P. & Bottinga Y. Glass transition and thermodynamic properties of amorphous SiO_2 , $\text{NaAlSi}_3\text{O}_{n+2}$ and KAlSi_3O_8 . *Geochim. Cosmochim. Acta* **48**, 453-470 (1984).
- [Ric93] Richet P., Gillet P., Pierre A., Ali Bouhifd M., Daniel I. & Fiquet G. Raman spectroscopy, x-ray diffraction, phase relationship determinations with a versatile heating cell for measurements up to 3600 K (or 2700 K in air). *J. Appl. Phys.* **74**, 5451-5456 (1993).
- [Rot86] Rothschild W. G. Band shapes and dynamics in liquids. in *Vibrational Spectra and Structure, A Series of Advances* **15** (ed. Durig J. R.) (Elsevier, Amsterdam 1986).
- [Sat87] Sato R. K. & McMillan P. Infrared and Raman spectra of the isotopic species of α -quartz. *J. Phys. Chem.* **91**, 3494-3498 (1987).
- [Sch84] Schramm S. E., deJong B. H. W. S. & Parziale V. E. ^{29}Si magic angle spinning NMR study of local silicon environments in amorphous and crystalline lithium silicates. *J. Am. Ceram. Soc.* **106**, 4396-4402 (1984).
- [Sch89] Schmitt D. R. & Ahrens T. J. Shock temperatures in silica glass: implications for modes of shock-induced deformation, phase transformation and melting with pressure. *J. Geophys. Res.* **94**, 5851-5872 (1989).
- [Sch98a] Schultz-Münzenberg, C. *Bindungszustände von polyvalenten Zusätzen in einfachen oxidischen Gläsern*, Dissertation (Universität Mainz, 1998).
- [Sch98b] Schultz-Münzenberg, C., Meisel, W. & Gütlich P. Changes of lead silicate glasses induced by leaching, *J. Non-Cryst. Solids* **238**, 83-90 (1998).
- [Sei81] Seifert F. A., Mysen B. O. & Virgo D. Structural similarity of glasses and melts relevant to petrological processes. *Geochim. Cosmochim. Acta* **45**, 1879-1884 (1981).
- [Sei82] Seifert F. A., Mysen B. O. & Virgo D. Three-dimensional network structure of quenched melts (glass) in the systems SiO_2 - NaAlO_2 , SiO_2 - CaAl_2O_4 and SiO_2 - MgAl_2O_4 . *Am. Mineral.* **67**, 696-717 (1982).
- [Sen77] Sen N. & Thorpe M. F. Phonons in AX_2 glasses: from molecular to band-like modes. *Phys. Rev. B* **15**, 4030-4038 (1977).

- [Sha78] Sharma S. K., Virgo D. & Mysen B. O. Structure of glasses and melts of $\text{Na}_2\text{O-xSiO}_2$ ($x = 1,2,3$) composition from Raman spectroscopy. *Carnegie Inst. Wash. Yearb.* **77**, 649-652 (1978).
- [Sha81] Sharma S. K., Mammone J. F. & Nicol M. F. Raman investigations of ring configurations in vitreous silica. *Nature* **292**, 140-141 (1981).
- [Sha84] Sharma S. K., Matson D. W., Philpotts J. A. & Roush T. L. Raman study of the structure of glasses along the join $\text{SiO}_2\text{-GeO}_2$. *J. Non-Cryst. Solids* **68**, 99-114 (1984).
- [She71] She C. Y., Masso J. D. & Edwards, D. F. Raman scattering by polarization waves in uniaxial crystals. *J. Phys. Chem. Solids* **32**, 1887-1900 (1971).
- [She72] Sherwood P. M. A. *Vibrational Spectroscopy of Solids* (University Press Cambridge, 1972).
- [Smi95] Smith K. H., Shero E., Chizmeshya A. & Wolf G. H. The equation of state of germania glass: two-domain description of the viscoelastic response. *J. Chem. Phys.* **102**, 6851-6857 (1995).
- [Smy53] Smyth H. T., Skogen H. S. & Harsell W. B. Thermal capacity of vitreous silica. *J. Am. Ceram. Soc.* **36**, 327-328 (1953).
- [Spr92a] Sprenger D., Bach H., Meisel W. & Gütlich P., Strukturbestimmung binärer Gläser aus hochaufgelösten XPS-, Raman- und NMR-Spektren und das Discrete Bond Model, *Sitzg.-Ber. Glastechn. Ges.*, März 1992.
- [Spr92b] Sprenger D., Bach H., Meisel W. & Gütlich P., Discrete Bond Model (DBM) of Binary Silicate Glasses Derived from ^{29}Si -NMR, Raman, and XPS Measurements, in *The Physics of Non-Crystalline Solids* (eds Pye C. D., LaCourse W. C. & Stevens H. J.) (Taylor & Francis Ltd., London 1992).
- [Spr93a] Sprenger D., Bach H., Meisel W. & Gütlich P. Discrete Bond Model (DBM) of Sodium Silicate Glasses Derived from XPS, Raman and NMR Measurements, *J. Non-Cryst. Solids* **159**, 187-203 (1993).
- [Spr93b] Sprenger D., Bach H., Meisel W. & Gütlich P., Quantitative XPS-Analysis of Leached Layers on Optical Glasses, *Surface Interface Anal.* **20**, 796-802 (1993).

- [Spr96] Sprenger D. *Spektroskopische Untersuchungen und Berechnungen zur Struktur anorganischer Gläser*, Dissertation (Universität Mainz, 1996).
- [Sta94] Stanley H. E., Angell C. A., Essmann U., Hemmati M., Poole P. H. & Sciortino F. Is there a second critical point in water? *Physica A* **205**, 122-139 (1994).
- [Ste71] Steele D. *Theory of Vibrational Spectroscopy* (W. B. Saunders, Philadelphia, 1971).
- [Ste87] Stebbins J. F. Identification of multiple structural species in silicate glasses by ^{29}Si NMR. *Nature* **330**, 465-467 (1987).
- [Ste88] Stebbins J. F. Effects of temperature and composition on silicate glass structure and dynamics: Si-29 NMR results. *J. Non-Cryst. Solids* **106**, 359-369 (1988).
- [Ste91] Stebbins J. F. NMR evidence for five-coordinated silicon in a silicate glass at atmospheric pressure. *Nature* **351**, 638-639 (1991).
- [Ste92] Stebbins J. F., Farnan I. & Xue X. The structure and dynamics of alkali silicate liquids: a view from NMR spectroscopy. *Chem. Geol.* **96**, 371-385 (1992).
- [Ste95] Stebbins J. F. Dynamics and Structure of Silicate and Oxide Melts: Nuclear Magnetic Resonance Studies. in *Structure, Dynamics and Properties of Silicate Melts* (eds Stebbins J. F., McMillan P. F. & Dingwell D. B.) (Rev. Mineral. **32**, 1995).
- [Sto76] Stolen R. H. & Walrafen G. E. Water and its relation to broken bond defects in fused silica. *J. Chem. Phys.* **64**, 2623-2631 (1976).
- [Ver76] Verweij H. & Konijnendijk W. L. Structural units in $\text{K}_2\text{O-PbO-SiO}_2$ glasses by Raman spectroscopy. *J. Am. Ceram. Soc.* **59**, 517-521 (1976).
- [Vir80] Virgo D., Mysen B. O. & Kushiro I. Anionic constitution of 1-atmosphere silicate melts: implications for the structure of igneous melts. *Science* **208**, 1371-1373 (1980).
- [Vuk72] Vukcevic M. R. A new interpretation of the anomalous properties of vitreous silica. *J. Non-Cryst. Solids* **11**, 25-63 (1972).
- [Wac62] Wackerle J. Shock-wave compression of quartz. *J. Appl. Phys.* **33**, 922-937 (1962).

- [Wal72] Wallace D. C. *Thermodynamics of Crystals* (John Wiley, New York, 1972).
- [War91] Warren W. L., Lenahan P. M. & Brinker C. J. Experimental evidence for two fundamentally different precursors in amorphous silicon dioxide. *J. Non-Cryst. Solids* **136**, 151-162 (1991).
- [Wil55] Wilson E.B., Decius J. C. & Cross P. C. *Molecular Vibrations*. (McGraw-Hill, New York, 1955, Reprinted 1980 by Dover Publications).
- [Wil88] Williams Q. & Jeanloz R. Spectroscopic evidence for pressure-induced coordination changes in silicate glasses and melts. *Science* **239**, 902-905 (1988).
- [Wil89] Williams Q. & Jeanloz R. Static amorphization of anorthite at 300 K and comparison with diaplectic glass. *Nature* **338**, 413-415 (1989).
- [Wol90] Wolf G. H., Durben D. J. & McMillan P. F. High pressure Raman spectroscopic study of sodium tetrasilicate ($\text{Na}_2\text{Si}_4\text{O}_9$) glass. *J. Chem. Phys.* **93**, 2280-2288 (1990).
- [Wol92] Wolf G. H., Wang S., Herbst C. A., Durben D. J., Oliver W. F., Kang Z. C. & Halvorson K. Pressure induced collapse of the tetrahedral framework in crystalline and amorphous GeO_2 . in *High-pressure Research: Application to Earth and Planetary Sciences* (eds Syono Y. & Manghnani M. H.) (Terra Scientific Publishing Co & Am. Geophysical Union, Tokyo/Washington, DC, 1992).
- [Wol95] Wolf G. H. & McMillan P. F. Pressure Effects on Silicate Melt Structure and Properties. in *Structure, Dynamics and Properties of Silicate Melts* (eds Stebbins J. F., McMillan P. F. & Dingwell D. B.) (Rev. Mineral. **32**, 1995).
- [Wor78] Worrel C. A. & Henshall T. Vibrational spectroscopic studies of some lead silicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids* **29**, 283-299 (1978).
- [Xue91] Xue X., Stebbins J., Kanzaki M., Poe B. & McMillan P. Pressure-induced silicon coordination and tetrahedral structural changes in alkali oxide-silica melts up to 12 GPa: NMR, Raman and infrared spectroscopy. *Am. Mineral.* **76**, 8-26 (1991).
- [Zot98] Zotov N. & Keppler H. The structure of sodium tetrasilicate glass from neutron diffraction, reverse Monte Carlo simulations and Raman spectroscopy. *Phys. Chem. Minerals* **25**, 259-267 (1998).

Lebenslauf

Name Thorsten Hupprich
Anschrift Albanusstraße 13
55128 Mainz
Geburtsdatum /-ort 16.04.1970 in Kusel
Familienstand ledig
Staatsangehörigkeit deutsch

Schule

1976-1980 Grundschule Lohnweiler-Heinzenhausen
1980-1989 Gymnasium Lauterecken
Abitur: Mai 1989

Studium

10/1989-08/1996 Universität Kaiserslautern
Studium der Physik
Diplomarbeit:
Raman-Spektroskopie an Stickstoff-Sauerstoff-
Mischkristallen bei tiefen Temperaturen
Diplom: August 1996

10/1996-02/2001 Johannes Gutenberg-Universität Mainz
Studium der Physik (Promotion)
Dissertation:
Raman-spektroskopische Untersuchungen an Alkali-
und Erdalkalisilicatgläsern bei hohen Temperaturen

Beruf

10/1996-02/2000 Wissenschaftlicher Mitarbeiter am Institut für
Anorganische Chemie und Analytische Chemie der
Johannes Gutenberg-Universität Mainz

03/2000-12/2000 Internationales Trainingsprogramm
Junior-Berater für SAP R/3 - Prozessindustrie bei
der GIB mbH, Mainz

seit 01/2001 Referent Projekt-Controlling / Produktionsplanung
bei SCHOTT GLAS, Mainz