

**Röntgenbeugung
an
ausgetauschten
Gläsern**

Diplomarbeit

zur Diplomhauptprüfung für Chemiker

vorgelegt von

Ulrich Eberhardinger

Universität Stuttgart

20. Februar 1997

Die vorliegende Arbeit wurde unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. H. Bertagnolli am Institut für Physikalische Chemie II der Universität Stuttgart angefertigt und als Diplomarbeit eingereicht.

Nachträglich festgestellte Schreibfehler wurden in der vorliegenden Version bereinigt.

Die Danksagungen wurden als persönlicher Teil nicht in die zur elektronischen Auswertung bestimmten Vorlage aufgenommen.

Die Urheberrechte für diese Diplomarbeit liegen beim Autor.

Inhaltsverzeichnis

1 EINLEITUNG	7
1.1 Allgemeines	5
1.2 Aufgabenstellung	5
2 THEORETISCHE GRUNDLAGEN	6
2.1 Temperaturverhalten von Gläsern	6
2.2 Netzwerkhypothese	7
2.3 Einteilung von Komponenten	8
2.4 Beschreibung der Nahordnung	8
2.5 Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie	10
2.5.1 Kohärente Streuung	11
2.5.2 Inkohärente Streuung	15
2.5.3 Absorption	16
2.5.4 Polarisierung	17
2.5.5 Mehrfachstreuung	18
2.5.6 Fluoreszenz	18
2.5.7 Brechung	19
2.6 Normierung	19
2.7 Extrapolation	20
2.8 Fouriertransformation	20
2.9 Korngrößenbestimmung	21
3 EXPERIMENTELLER TEIL	23
3.1 Probenpräparation	23
3.2 Zusammensetzung der Proben	23
3.3 Aufbau der Meßvorrichtung	25
3.4 Meßbedingungen	27
3.5 Diffraktogramme	27
4 AUSWERTUNG	28
4.1 Verlauf der Auswertung	28
4.1.1 Datenerfassung	28
4.1.2 Absorptions- und Polarisationskorrektur	28
4.1.3 Berechnung der Atom- und Comptonstreuung	29
4.1.4 Extrapolation und Normierung	29
4.1.5 Fouriertransformation	33
4.1.6 Entfernung des ersten Maximums	34
4.2 Vergleich der Diffraktogramme	37
4.2.1 Vergleich der Weißgläser	38

4.2.2 Vergleich der Grüngläser	58	39
4.2.3 Vergleich der Grüngläser	90	40
4.3 Vergleich der Gesamtkorrelationsfunktionen		41
4.3.1 Vergleich der unausgetauschten Gläser		41
4.3.2 Vergleich der Weißgläser		42
4.3.3 Vergleich der Grüngläser	58	43
4.3.4 Vergleich der Grüngläser	90	44
4.4 Zuordnung von Atompaaen		44
4.5 Silbercluster		48
5 ZUSAMMENFASSUNG		52
6 LITERATUR		53
7 ANHANG		
Anhang A: Daten der einzelnen Glasproben		57
Anhang B: Diagramme der Auswertung		58
Anhang C: Differenzkorrelationsfunktionen		85
Anhang D: Vergleich der Gesamtkorrelationsfunktionen nach einmaliger Fouriertransformation		87

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

Glas ist ein uralter Kulturwerkstoff, der schon seit über 5000 Jahren zur Herstellung von Werkzeugen und Kunstgegenständen verwendet wird. Die damals gewählte Zusammensetzung von ca. 70% SiO_2 , 10% CaO und 20% Na_2O mit Zusätzen von Al_2O_3 , MgO und K_2O hat sich seither nicht wesentlich geändert. Inzwischen wurden zahlreiche Gläser entwickelt, die speziellen Anforderungen genügen. Auch nach 5000 Jahren ist der Entwicklungsprozeß noch nicht abgeschlossen und die Herstellung und Untersuchung von Gläsern ist Gegenstand aktueller Forschung, z. B. zur Herstellung optischer Spezialmaterialien. Heute sind als Gläser auch chemische Reinstoffe und Gemische mit vollkommen verschiedener chemischer Zusammensetzung bekannt, z. B. nichtoxidische Gläser auf Fluorid- (ZrF_4) und Sulfidbasis (As_2S_3), die Eigenschaften besitzen, welche man als typisch für Gläser betrachtet. Allgemein ist nach DIN 1259 „Glas ein anorganisches Schmelzprodukt, das im wesentlichen ohne Kristallisation erstarrt“. Gläser sind damit typische Vertreter amorpher Stoffe. Charakteristisch für amorphe Stoffe ist im Gegensatz zu kristallinen Stoffen das Fehlen einer Fernordnung und im Gegensatz zu Gasen die Existenz einer Nahordnung. Für amorphe Stoffe ist eine Vielzahl von Untersuchungsmethoden bekannt, z. B. Beugung von Röntgenstrahlen, Neutronen und Elektronen, NMR und ESR, Infrarot- und Ramanspektroskopie, EXAFS- und Mößbauer-Spektroskopie, ESCA und speziellere Methoden. In der vorliegenden Diplomarbeit wurde Röntgenbeugung angewandt. Die von Wilhelm Conrad Röntgen 1895 entdeckten Röntgenstrahlen (damals X-Strahlen genannt) entstehen als Eigenstrahlung durch elektronische Übergänge zwischen inneren Schalen und als Kontinuum durch Bremsstrahlung mit einer Wellenlänge zwischen ca. 5 pm und 250 pm und sind somit zur Beugung an Strukturen mit atomarer Dimension geeignet. Dieser von Max von Laue, Friedrich und Knipping entdeckte Effekt wurde von Bragg, Debye, Scherrer und anderen zunächst zur Bestimmung von Kristallstrukturen verwendet. 1915 erweiterte Debye [1] das Verfahren auf amorphe Strukturen. Das Diffraktogramm einer amorphen Substanz entsteht dabei gedanklich aus einem Kristalldiffraktogramm durch abnehmende Kristallitgrößen durch Verbreiterung und Überlagerung der zunächst scharfen Maxima zu einer zunehmend glatten Funktion.

1.2 Aufgabenstellung

Inhalt der Diplomarbeit ist die Untersuchung durch Röntgenbeugung von Natronkalkgläsern, in denen Natriumionen teilweise gegen Silberionen ausgetauscht wurden und die einer Temperaturbehandlung unterworfen wurden. Weiterhin sollte geklärt werden, ob dabei Silberclustern gebildet werden.

2 Theoretische Grundlagen

Zu den hier aufgeführten Themengebieten existiert umfangreiche Literatur, deshalb beschränkt sich die Darstellung der Theorie hier auf die Nachvollziehbarkeit der Experimente und den Gang der Auswertung.

2.1 Temperaturverhalten von Gläsern

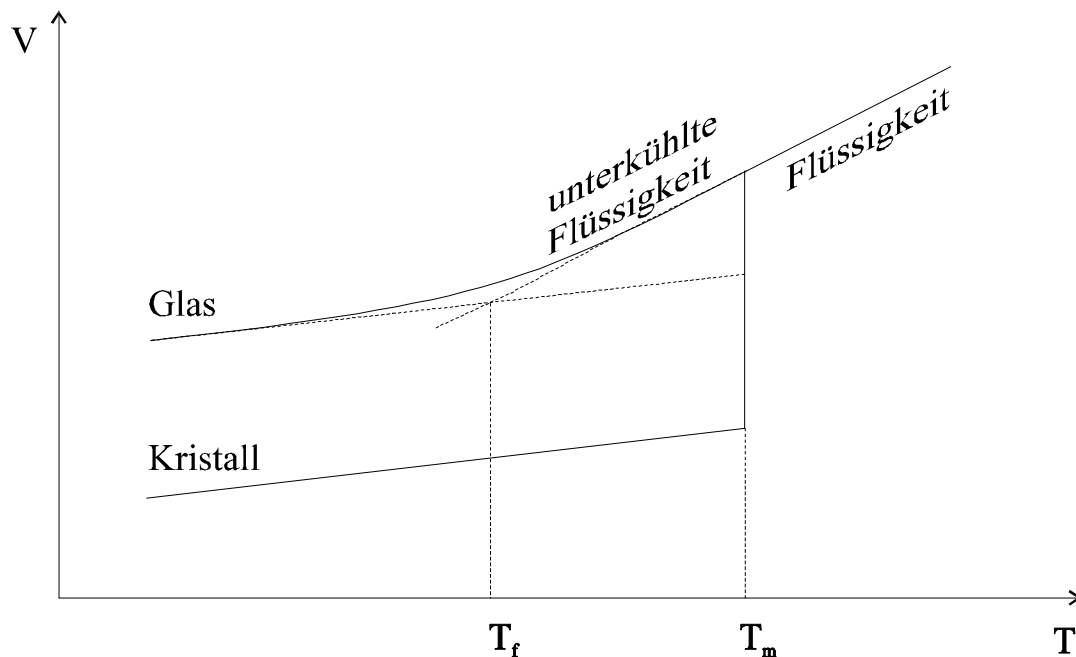


Abbildung 2-1: V-T-Diagramm von Gläsern

Erhitzt man einen kristallinen Festkörper, so geht er bei einer definierten Schmelztemperatur T_m in den flüssigen Zustand über, wobei das Volumen normalerweise zunimmt. Kühlt man die Flüssigkeit wieder ab, so erstarrt sie wieder bei der gleichen Temperatur. Dabei ordnen sich die Teilchen in einer energetisch günstigen Weise an, die durch eine Nah- und Fernordnung (Translationssymmetrie) beschrieben wird. Bei Gläsern tritt eine solche Kristallisation wegen struktureller Besonderheiten (vgl. nächster Abschnitt) nicht auf. Stattdessen entsteht eine unterkühlte Flüssigkeit, deren Viskosität stetig zunimmt. Ist die Abkühlungsgeschwindigkeit genügend hoch, so ist die Viskosität bald zu groß, als daß eine Ausbildung der Fernordnung möglich wäre. In einem Temperaturintervall um die Glas(transformations)temperatur T_f geht die unterkühlte Flüssigkeit in den Glaszustand über, der einen thermischen Ausdehnungskoeffizienten ähnlich dem des Kristalls besitzt, welcher sich jedoch von demjenigen der Flüssigkeit unterscheidet. Die Glastransformationstemperatur hängt dabei ebenso wie die schließlich erreichte Dichte von der Abkühlungsgeschwindigkeit ab. Ob Kristallisation auftritt, hängt davon ab, ob bei der Erstarrungstemperatur genügend viele Kristallisationskeime gebildet werden und ob das Wachstum hinreichend möglich ist. Bei extrem schneller Abkühlung können daher sogar Metalle Gläser

bilden. Nach [3] liegt die Viskosität aller Stoffe an der Glastransformationstemperatur bei etwa 10^{12} Pa·s.

2.2 Netzwerkhypothese

Dasjenige Strukturmodell, das zur Beschreibung von Gläsern die größte Anerkennung gefunden hat, stammt von Zachariasen [2]. Wesentliche Merkmale dieses Modells wurden in vielen Lehrbüchern beschrieben, z. B. in [3] - [6].

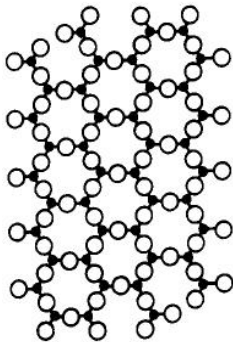


Abbildung 2-2a

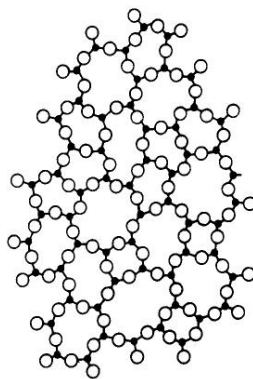


Abbildung 2-2b

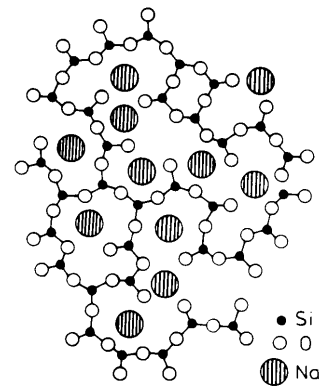


Abbildung 2-2c:

Strukturmodelle für Kristalle, Gläser und modifizierte Gläser

Obwohl in Gläsern dieselben zwischenatomaren Kräfte wirken wie in den korrespondierenden Kristallen (z. B. Quarzglas/Quarkristall), weisen sie eine andere Struktur auf, die sich durch eine unendlich große Elementarzelle oder ein zufälliges Netzwerk beschreiben läßt. Die nicht ideal kristalline Struktur des Glases liegt energetisch nur relativ wenig über der Kristallstruktur, so daß der Glaszustand metastabil ist, wobei die Umwandlungsgeschwindigkeit sehr niedrig ist. Zachariasen nahm daher eine offene Struktur an, bei der sich die Bindungswinkel und -längen gegenüber dem Kristallzustand nur wenig verändert haben. Als Beispiel sind in den Abbildung 2-2 a und b zweidimensionale Strukturen einer Substanz mit der Verhältnisformel A_2O_3 (bzw. AO_2 , wobei das jeweils vierte Sauerstoffatom eines Tetraeders senkrecht über dem eingezeichneten A-Atom läge) wiedergegeben. Für die Bildung von Gläsern gelten vier Regeln:

1. Ein Sauerstoffatom ist mit höchstens zwei Atomen verbunden.
2. Die Zahl $KZ(A)$ der Sauerstoffatome in der ersten Koordinationssphäre eines Atoms A ist klein und liegt bei etwa 3 oder 4.
3. Die kationischen Polyeder sind über Ecken, nicht aber über Kanten oder Flächen verknüpft.
4. Die Verknüpfung erfolgt über mindestens drei Ecken.

Hingegen spielt es keine Rolle, ob die beteiligten Teilchen durch kovalente oder ionische Bindungen verknüpft sind. Klassische Beispiele sind die Oxide der Elemente der Gruppen 13-15 (B_2O_3 , SiO_2 , P_2O_5). Zachariasens Annahmen wurden durch Röntgenstrukturanalysen von Warren et al. [7] bestätigt.

2.3 Einteilung von Komponenten

Nicht alle Komponenten, die in technischen Gläsern vorhanden sind, genügen den Ansprüchen von Zachariasen. In der Funktion unterscheidet man daher zwischen Netzwerkbildern bzw. Glasbildern und Netzwerkwandlern. Abbildung 2-2c zeigt ein Modell für ein Natriumsilicatglas (viertes Sauerstoffatom liegt über vor der Zeichenebene), bei dem der Netzwerkwandler Na^+ in das Netzwerk von SiO_4 -Tetraedern eingebaut ist.

Sun [8] verwendet als Kriterium zur Einordnung die Stärke von Einfachbindungen in Oxiden in Abhängigkeit von der Koordinationszahl KZ. Ist die Bindungsenergie größer als ca. 335 kJ/mol, so liegen Netzwerkbildner vor. Dies ist z. B. bei B, Si, Ge, Al (KZ 4) und P der Fall. Für Bindungsenergien unter ca. 250 kJ/mol liegen Netzwerkwandler vor, z. B. K, Na, Ca und Mg. Dazwischen gibt es eine Gruppe nicht eindeutig zuzuordnender Elemente wie Ti und Al (KZ 6). Die hohen Bindungsenergien der Netzwerkbildner erschweren die Umordnung von Bindungen bei der Kristallisation.

Von Dietzel [9] wurde für ionische Komponenten das Kriterium der Kationenfeldstärke eingeführt, die definiert ist als $F = B_K / (r_K + r_O)^2$ mit der Wertigkeit B_K des Kations und den Ionenradien von Kation und Oxidion. Bei Feldstärken über ca. $1,3 \text{ \AA}^{-2}$ liegen Netzwerkbildner vor, bei Feldstärken unter $0,4 \text{ \AA}^{-2}$ Netzwerkwandler. Netzwerkbildner zeichnen sich also dadurch aus, daß sich ihre Kationen stark abstoßen, aufgrund der geringen Größe aber nur niedrige Koordinationszahlen haben, wodurch ungeordnete Strukturen begünstigt werden. Beide Einteilungen stehen miteinander im wesentlichen im Einklang.

Rawson [10] erweiterte Suns Konzept schließlich durch Einführung eines Quotienten aus Bindungsstärke und thermischer Energie am Schmelzpunkt, welche letztlich zum Bindungsbruch führen kann. Rawsons Hypothese findet besonders in Mehrstoffsystemen erfolgreiche Anwendung, da hier die Möglichkeit der Bildung von Eutektika einbezogen wird.

2.4 Beschreibung der Nahordnung

Folgender Abschnitt orientiert sich an der Darstellung von Zarzycki [1].

Die Nahordnung in homoatomaren Stoffen wird üblicherweise durch folgende Funktionen beschrieben:

- Die radiale Dichtefunktion $\rho(r)$
- die Atomparkorrelationsfunktion $g(r)$,
- und die radiale Verteilungsfunktion $4\pi r^2 \rho(r)$

Die radiale Dichtefunktion ist definiert als die mittlere Anzahl von Atomzentren in einer Kugel mit Radius r um ein beliebiges Atom. Die Grenzwerte der Funktion sind $\lim_{r \rightarrow 0} r(r) = 0$ (endliche Ausdehnung der Atome) und $\lim_{r \rightarrow \infty} r(r) = \bar{r} = N/V$ (mittlere Teilchendichte). Damit definiert man die Atomparkorrelationsfunktion $g(r) = r(r)/\bar{r}$, welche die Wahrscheinlichkeit angibt, ein Paar von Atomen mit Abstand r zu finden. Daneben gibt es noch die radiale Verteilungsfunktion $4\pi r^2 \cdot r(r)$.

Für einen idealen Kristall am absoluten Nullpunkt ergibt sich unter Vernachlässigung der Nullpunktsschwingung für $g(r)$ eine Summe von Deltafunktionen, deren Lage mit den Radien der verschiedenen Koordinatönssphären übereinstimmt und deren Integral

$$\int_0^r 4\pi r^2 \bar{r} g(r) dr = \eta \quad (\text{Gl. 2-1})$$

mit der jeweiligen Koordinationszahl η (im Gegensatz zu KZ ein nicht notwendigerweise ganzzahliger Wert) verknüpft ist. Mit zunehmendem r steigen die Dichte der Deltafunktionen und die Zahl der koordinierten Atome. Für eine Temperatur $T > 0$ und beim Verlust der Fernordnung gehen die Deltafunktionen näherungsweise in Gaußfunktionen über, die zunehmend überlappen. Dadurch geht die diskrete Verteilung in ein Kontinuum über, welches den Grenzwert 1 besitzt. Die Koordinationszahl läßt sich theoretisch auch weiterhin durch Integration bestimmen, jedoch sind sowohl die Lage der Maxima als auch die Auflösung in einzelne Gaußfunktionen für steigende Radien zunehmend unzuverlässig.

Zur Beschreibung einer Struktur n unterschiedlicher Atomsorten sind $n(n+1)/2$ Paarfunktionen erforderlich, wobei mit Röntgenbeugung nur eine gewichtete Summe $G(r)$ der einzelnen Atomparkorrelationsfunktionen bestimmt werden kann. $G(r)$ besitzt ebenso wie $g(r)$ die Grenzwerte

$$\lim_{r \rightarrow 0} G(r) = 0 \quad \text{und} \quad \lim_{r \rightarrow \infty} G(r) = 1 \quad (\text{Gl. 2-2})$$

In die Beschreibung durch sämtliche dieser durch Röntgenbeugung erhaltbaren Funktionen gehen nur skalare und keine vektoriellen Größen ein, d. h. es werden keine unmittelbaren Aussagen über die dreidimensionale Struktur gemacht.

2.5 Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie

Bei der Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie treten verschiedene Effekte auf: Absorption, Polarisation, kohärente und inkohärente Streuung. Zur Gewinnung von Strukturinformationen ist ausschließlich die kohärente Streuung von Bedeutung, bei der Auswertung müssen jedoch die übrigen Effekte berücksichtigt werden.

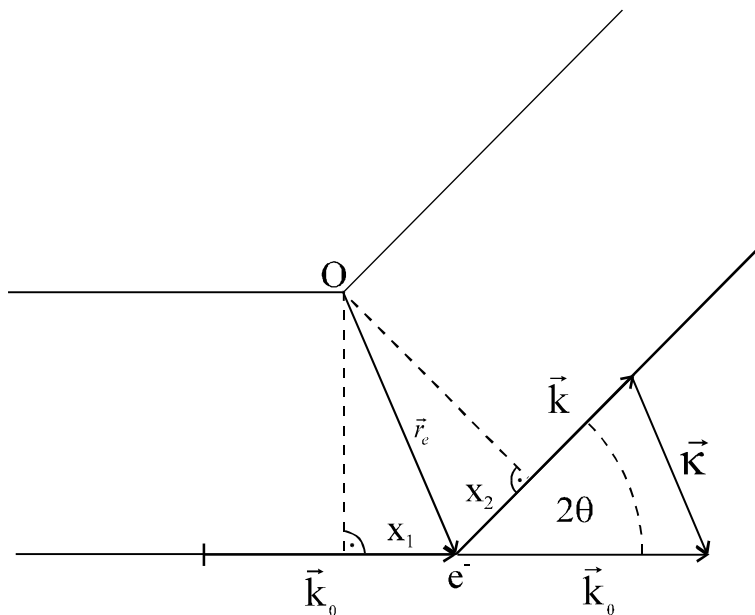


Abbildung 2-3: kohärente Streuung eines Röntgenstrahls an einem Elektron

Bei der Streuung eines Röntgenstrahls findet eine Übertragung des Impulses $\vec{p}_0 = \vec{k}_0 \cdot \eta$ vom Röntgenphoton auf das streuende Elektron \bar{e} statt, der bei Ausbildung der Sekundärwelle mit $\vec{p} = \vec{k} \cdot \eta$ bezüglich des Betrages teilweise (inkohärente Streuung) oder ganz (kohärente Streuung, $|\vec{k}| = |\vec{k}_0|$) wieder zurückübertragen wird, wobei jedoch i. A. eine Richtungsänderung auftritt. Dabei sind \vec{k}_0 und \vec{k} die Wellenvektoren mit $|\vec{k}| = 2\pi/\lambda$ und die Differenz $\vec{k} = \vec{k} - \vec{k}_0$ heißt Streuvektor. Ändert sich die Richtung des ausfallenden Strahls gegenüber dem einfallenden um $2q = \angle(\vec{k}_0, \vec{k})$, so ist die Länge des Streuvektors für kohärente Streuung

$$|\vec{k}| = \frac{4\pi \sin q}{\lambda} \quad (\text{Gl. 2-3})$$

Die Intensität eines gestreuten Strahls setzt sich additiv aus den Intensitäten der kohärent und inkohärent gestreuten Strahlen zusammen:

$$I = I_{coh} + I_{incoh} \quad (\text{Gl. 2-4})$$

2.5.1 Kohärente Streuung

Die Darstellung des folgenden Abschnitts orientiert sich an Formulierungen von [11] - [14].

Für die Amplitude A einer elektromagnetischen Welle gilt

$$A = A_0 \cdot \exp(i(\omega t - kz)) \quad (\text{Gl. 2-5})$$

mit Kreisfrequenz $\omega = 2\pi/\nu$, Zeitkoordinate t und Ortskoordinate z . Findet die Streuung an einem Elektron \bar{e} statt, dessen Lage bezüglich des Ursprungs O durch den Vektor \vec{r}_e beschrieben ist, so tritt gegenüber einem Strahl, der am Ursprung gebeugt wird, ein Gangunterschied γ auf. Dieser Gangunterschied setzt sich nach Abbildung 2-3 aus den Komponenten

$x_1 = (\vec{k}_0 \cdot \vec{r}_e) / k$ und $x_2 = (-\vec{k} \cdot \vec{r}_e) / k$ mit $k = |\vec{k}_0| = |\vec{k}|$ zusammen. Setzt man diesen Gangunterschied $g = x_1 + x_2 = (\vec{k}_0 - \vec{k}) \cdot \vec{r}_e / k = -\vec{k} \cdot \vec{r}_e / k$ für die Ortskoordinate ein, so erhält man

$$A = A_0 \cdot e^{i(\omega t + \vec{k} \cdot \vec{r}_e)} \quad (\text{Gl. 2-6})$$

Betrachtet man anstelle eines Elektrons ein Atom mit Ortsvektor \vec{r}_i des Atomzentrums, so wird die Amplitude mit einer Atomformamplitude f skaliert, wobei

$$f_i(\vec{k}) = \int \mathbf{r}_{e,i}(\vec{r}_e) \cdot \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}_e) \text{ Fouriertransformierte der Elektronendichte} \quad (\text{Gl. 2-7})$$

mit Elektronendichteverteilungsfunktion $r_e(\vec{r}_e)$ und Ortsvektor \vec{r}_e des Elektrons bezüglich des jeweiligen Atomzentrums. Die Atomformamplituden sind eine Funktion des Streuvektors \vec{k} , und es gilt

$$\lim_{k \rightarrow 0} f_i(\vec{k}) = Z_i \text{ mit Kernladungszahl } Z_i. \quad (\text{Gl. 2-8})$$

Für das i -te Atom gilt dann

$$A_i = A_0 \cdot f_i \cdot e^{i(\omega t + \vec{k} \cdot \vec{r}_i)} \quad (\text{Gl. 2-9})$$

Ein vom Ort der Streuung hinreichend weit entfernter Betrachter stellt eine Interferenz aller von den verschiedenen Atomen ausgehenden Wellen fest, wobei sich die Amplituden A_i addieren, und mißt die Intensität

$$I_{coh} \sim \left| \sum_i A_i \right|^2 = \sum_m A_m \cdot \sum_n A_n^* \quad (A^* \text{ sei zu } A \text{ konjugiert komplex}). \quad (\text{Gl. 2-10})$$

Man setzt (Gl. 2-9) ein, normiert die Intensität auf elektronische Einheiten und erhält unter Wegfall der Zeitabhängigkeit

$$I_{coh} = \sum_m f_m \cdot \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_m^0) \cdot \sum_n f_n \exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_n^0). \quad (\text{Gl. 2-11})$$

Einheit von I_{coh} ist die Intensität der Streuung eines freien Elektrons. Für ideale Kristalle kann obige Summation ausgeführt werden, für amorphe Substanzen führt man den Verbindungsvektor der Atome $\mathbf{r}_{mn}^0 = \mathbf{r}_m^0 - \mathbf{r}_n^0$ ein und erhält

$$I_{coh} = \sum_m \sum_n f_m f_n \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{mn}^0). \quad (\text{Gl. 2-12})$$

Man definiert $k = |\mathbf{k}|$, $r_{mn} = |\mathbf{r}_{mn}^0|$ und $\mathbf{a} = \angle(\mathbf{r}_{mn}^0, \mathbf{k})$, formuliert das Skalarprodukt $\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{mn}^0 = kr \cdot \cos \mathbf{a}$ und bildet den Mittelwert über alle Winkel $\alpha \in [0; \pi]$ gemäß

$$\langle \exp(i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_{mn}^0) \rangle_{\mathbf{a}} = \frac{\int \exp(i\mathbf{k} r_{mn}^0 \cdot \cos \mathbf{a}) dV}{\int dV}. \quad (\text{Gl. 2-13})$$

Mit dem Volumenelement in Kugelkoordinaten $dV = R^2 \sin \mathbf{a} \cdot dR \cdot d\mathbf{a} \cdot d\mathbf{j}$, der Substitution $t = i\mathbf{k}r \cdot \cos \mathbf{a}$ und der Euler-Formel $\exp(iz) = \cos(z) + i \sin(z)$ erhält man daraus für den Mittelwert $\sin(kr_{mn})/kr_{mn}$ und nach dem Einsetzen in (Gl. 2-12)

$$I_{coh} = \sum_m \sum_n f_m f_n \frac{\sin kr_{mn}}{kr_{mn}} \quad (\text{Gl. 2-14})$$

Diese Formel stellt die Grundlage aller Strukturbestimmungen durch Röntgenbeugung dar.

Betrachtung eines homoatomaren Systems:

Für N identische Atome geht (Gl. 2-14) mit $r_{nn} = 0$ über in

$$I_{coh} = Nf^2 \left(1 + \sum_{m \neq n} \sum \frac{\sin(kr_{mn})}{kr_{mn}} \right). \quad (\text{Gl. 2-15})$$

Setzt man in diese Gleichung die radiale Dichtefunktion $\rho(r)$ für das Auftreten des Teilchenabstands r_{mn} ein, so geht die Doppelsumme in ein Integral über und man erhält nach Integration über den Raumwinkel

$$I_{coh} = Nf^2 \left(1 + 4\pi \int_0^\infty r^2 \rho(r) \frac{\sin(kr)}{kr} dr \right). \quad (\text{Gl. 2-16})$$

Nf^2 wäre dabei die kohärente Streuung von N Atomen, die nicht miteinander in Wechselwirkung stehen. Führt man die mittlere Teilchendichte $\bar{r} = N/V$ ein, so kann auch schreiben:

$$I_{coh} = Nf^2 \left(1 + 4p \int_0^{\infty} [r(r) - \bar{r}] \frac{r \cdot \sin(kr)}{k} dr + 4p \int_0^{\infty} \bar{r} \frac{r \cdot \sin(kr)}{k} dr \right) \quad (\text{Gl. 2-17})$$

Das rechte Integral einschließlich der Vorfaktoren stellt dabei die experimentell nicht zugängliche Nullpunktstreuung I_0 dar [14], [15]. Man definiert die experimentell gemessene kohärente Streuintensität $I_{exp} = I_{coh} - I_0$ und erhält

$$\frac{I_{exp} - Nf^2}{Nf^2} k = 4p \int_0^{\infty} [r(r) - \bar{r}] r \cdot \sin(kr) dr \quad (\text{Gl. 2-18})$$

Die Anwendung des Fourierintegraltheorems [6]

$$g(y) = \sqrt{\frac{2}{p}} \int_0^{\infty} h(x) \sin(xy) dx \stackrel{FT}{\Leftrightarrow} h(x) = \sqrt{\frac{2}{p}} \int_0^{\infty} g(y) \sin(xy) dy \quad (\text{Gl. 2-19})$$

ergibt mit

$$4p r^2 r(r) = 4p r^2 \bar{r} + \frac{2r}{p} \int_0^{\infty} \frac{I_{exp} - Nf^2}{Nf^2} k \sin(kr) dk \quad (\text{Gl. 2-20})$$

die von Zernike und Prins [17] formulierte Gleichung, welche die radiale Verteilung in homoatomaren Systemen beschreibt, die sich bei Kenntnis von $I_{exp}(\kappa)$ und f berechnen läßt. Die Atompaarkorrelationsfunktion ist schließlich

$$g(r) = \frac{r(r)}{\bar{r}} = 1 + \frac{1}{2p^2 r \bar{r}} \int_0^{\infty} \frac{I_{exp} - Nf^2}{Nf^2} k \cdot \sin(kr) dk . \quad (\text{Gl. 2-21})$$

Betrachtung eines heteroatomaren Systems:

Zur Erweiterung auf Systeme mit mehreren Atomsorten, von denen jeweils N_i Atome vorliegen, definiert man einen mittleren Atomformfaktor f durch Summation über alle Kernsorten i

$$f_e(\mathbf{k}) = \frac{\sum_i N_i f_i(\mathbf{k})}{\sum_i N_i Z_i} \quad (\text{Gl. 2-22})$$

und eine effektive Elektronenzahl z'_i mit

$$z'_i(\mathbf{k}) = \frac{f_i(\mathbf{k})}{f_e(\mathbf{k})} . \quad (\text{Gl. 2-23})$$

Um die Abhängigkeit von z'_i bezüglich κ zu eliminieren, bildet man den Mittelwert z_i

$$z_i = \frac{1}{k_{\max}} \int_0^{k_{\max}} z'_i dk \quad (\text{Gl. 2-24})$$

über das Meßintervall $[0; k_{\max}]$. Man nimmt an, daß weiterhin gilt

$$f_i = z_i \cdot f_e \cdot \quad (\text{Gl. 2-25})$$

Zweck dieser Definitionen ist, vor der Fouriertransformation die Abhängigkeiten von Indizes i der Atomsorten einerseits und k andererseits zu separieren. Gleichung (Gl. 2-14) kann für den Fall mehrerer Atomsorten zunächst unverändert übernommen werden. Trennt man dann (unter Änderung der Indizes m und n) den Term nach Atomsorten i und j auf, so erhält man

$$I_{coh} = \sum_i \sum_j \sum_{m=1}^{N_i} \sum_{n=1}^{N_j} f_i f_j \frac{\sin kr_{mn}}{kr_{mn}} \quad (\text{Gl. 2-26})$$

Man summiert also über alle N_i Orte m bzw. n aller Atomsorten i bzw. j . Setzt man (Gl. 2-25) in (Gl. 2-26) ein, so erhält man

$$I_{coh} = \sum_i \sum_j \sum_{m=1}^{N_i} \sum_{n=1}^{N_j} f_e^2 z_i z_j \frac{\sin kr_{mn}}{kr_{mn}} \quad (\text{Gl. 2-27})$$

Für $m = n$ isoliert man wieder die Atomstreuung I_a

$$I_{coh} = \sum_i N_i f_e^2 z_i^2 + \sum_{i,j} \sum_{m \neq n} f_e^2 z_i z_j \frac{\sin kr_{mn}}{kr_{mn}}. \quad (\text{Gl. 2-28})$$

Man führt die radiale Dichtefunktion

$$r_{ij}(F_{mn}) = \frac{1}{N} \int r_i(F_i + F_{mn}) r_j(F_j) dF_i - d(F_{mn}) d_{ij} \quad (\text{Gl. 2-29})$$

ein mit

$$r_i(F_i) = \sum_m d(F_i - F_m), \quad (\text{Gl. 2-30})$$

Ortsvektor F_i des Volumenelements dF_i , Deltafunktion δ und Kroneckersymbol δ_{ij} , wobei der letzte Term in (Gl. 2-29) verhindert, daß ein Atom als Teil der eigenen Umgebung betrachtet wird. Man setzt die für Substanzen mit isotroper Struktur als Funktion des Skalars r_{mn} formulierte radiale Dichtefunktion mit der Häufigkeit der auftretenden Atomsorten N_i und N_j ein und erhält nach Integration über den Raumwinkel

$$I_{coh} = I_a + f_e^2 \sum_{i,j} \frac{1}{N} z_i z_j N_i N_j 4\pi \int_0^\infty r^2 r_{ij}(r) \frac{\sin kr}{kr} dr. \quad (\text{Gl. 2-31})$$

Man führt wie oben wieder die mittlere Teilchendichte \bar{r} ein und schreibt für die experimentell zugängliche Intensität I_{xp} unter Vernachlässigung der nicht meßbaren Nullpunktstreuung mit der reduzierten Intensität I_{red}

$$\mathbf{k} I_{\text{red}} = \frac{I_{\text{exp}} - I_a}{f_e^2} \mathbf{k} = \sum_{i,j} \frac{1}{N} z_i z_j N_i N_j 4\mathbf{p} \int_0^\infty [\mathbf{r}_{ij}(r) - \bar{r}] r \sin(\mathbf{k}r) dr \quad (\text{Gl. 2-32})$$

Durch Fouriertransformation erhält man

$$\sum_{i,j} \frac{1}{N} z_i z_j N_i N_j [\mathbf{r}_{ij}(r) - \bar{r}] = \frac{1}{2\mathbf{p}^2 r} \int_0^\infty \mathbf{k} I_{\text{red}} \sin(\mathbf{k}r) d\mathbf{k}. \quad (\text{Gl. 2-33})$$

Mit

$$\sum_{i,j} z_i z_j N_i N_j = \left(\sum_k z_k N_k \right)^2 \quad (\text{Gl. 2-34})$$

bildet man die Gesamtkorrelationsfunktion

$$G(r) = \frac{\sum_{i,j} z_i z_j N_i N_j \mathbf{r}_{ij}(r)}{\bar{r} \left(\sum_k z_k N_k \right)^2} = 1 + \frac{N}{2\mathbf{p}^2 r \bar{r} \left(\sum_k z_k N_k \right)^2} \int_0^\infty \mathbf{k} \frac{I_{\text{exp}} - I_a}{14 \frac{f_e^2}{I_{\text{red}}}} \sin(\mathbf{k}r) d\mathbf{k} \quad (\text{Gl. 2-35})$$

als gewichtete Summe der Atomparkorrelationsfunktionen $\mathfrak{g}_{ij}(\mathbf{r}) = \rho_{ij}(\mathbf{r})/\bar{r}$.

2.5.2 Inkohärente Streuung

Die inkohärente Comptonstreuung wird nach folgender Formel berechnet:

$$I_{\text{incoh}} = \sum_i x_i \sum_j \mathfrak{S}_{ij}(\mathbf{k}) \cdot F(\mathbf{k}) \quad (\text{Gl. 2-36})$$

mit Molenbruch x_i und Comptonstreuintensität $\mathfrak{S}_{ij}(\mathbf{k})$ des Atoms j des Bestandteils i . $F(\mathbf{k})$ ist eine relativistische Korrektur [18] der Comptonstreuung mit

$$F(\mathbf{k}) = \left(1 + \frac{hI\mathbf{k}^2}{8\mathbf{p}^2 mc} \right)^{-3}, \quad (\text{Gl. 2-37})$$

Die Comptonstreuintensitäten der einzelnen Atome können quantenmechanisch berechnet werden [19] und sind [20], [21] und [22] entnommen. Sie fallen gegenüber der Atomstreuung umso stärker ins Gewicht, je leichter das jeweilige Element ist.

2.5.3 Absorption

Für die Absorption von Röntgenstrahlen gilt analog zum Lambert-Beer-Gesetz:

$$I = I_0 \cdot e^{-m} \quad (\text{Gl. 2-38})$$

mit linearem Absorptionskoeffizienten μ und durchstrahlter Strecke x . Die Größe (μ/ρ) mit der Dichte ρ heißt Massenabsorptionskoeffizient und ist im Gegensatz zu μ unabhängig vom chemischen und physikalischen Zustand der Probe. Der Absorptionskoeffizient einer Probe ist eine massengewichtete Summe der enthaltenen Atomsorten und wird berechnet nach

$$m = r \cdot \sum_i \frac{m_i}{m} \cdot \left(\frac{m}{r} \right)_i \quad \text{mit } m = \sum_i m_i. \quad (\text{Gl. 2-39})$$

Der Weg, den Primär- und Sekundärstrahl durch die Probe zurücklegen, hängt von der Probengeometrie ab. Für die durchgeführten Reflexionsmessungen einer planaren Scheibe gilt nach Debye [23]

$$A(\mathbf{q}) = \frac{1}{m} \frac{\sin(2\mathbf{q} - \mathbf{w})}{\sin \mathbf{w} + \sin(2\mathbf{q} - \mathbf{w})} \quad (\text{Gl. 2-40})$$

Dabei ist ω der Winkel zwischen einfallendem Strahl und Plattenoberfläche (vgl. Abbildung 3-1). Die tatsächlich gemessene Intensität ist um diesen Faktor erniedrigt, zur Auswertung muß also durch $A(\theta)$ dividiert werden. Ursachen der Absorption sind nach [24] der Photoeffekt (und in der Folge Fluoreszenz und strahlungslose Übergänge), kohärente und inkohärente Streuung und bei sehr hohen Energien (MeV-Bereich, hier irrelevant) die Elektron-Positron-Paarbildung.

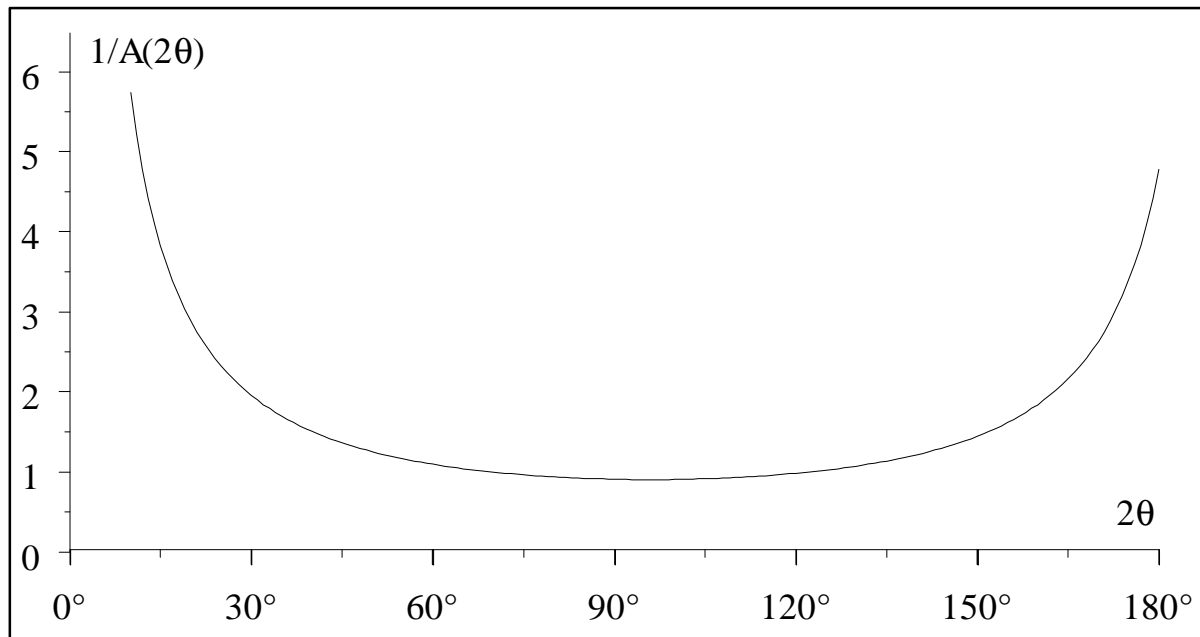


Abbildung 2-4: Kehrwert des Absorptionsfaktors für $\omega = 6^\circ$.

2.5.4 Polarisation

Man nimmt an, daß Primärstrahlen unpolarisiert sind, wohingegen Sekundärstrahlen in einem Maße polarisiert sind, das vom Streu- oder Beugungswinkel abhängt nach [25] und [26].

$$P(\mathbf{q}) = \frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\mathbf{q}) \text{ ohne Monochromator} \quad (\text{Gl. 2-41})$$

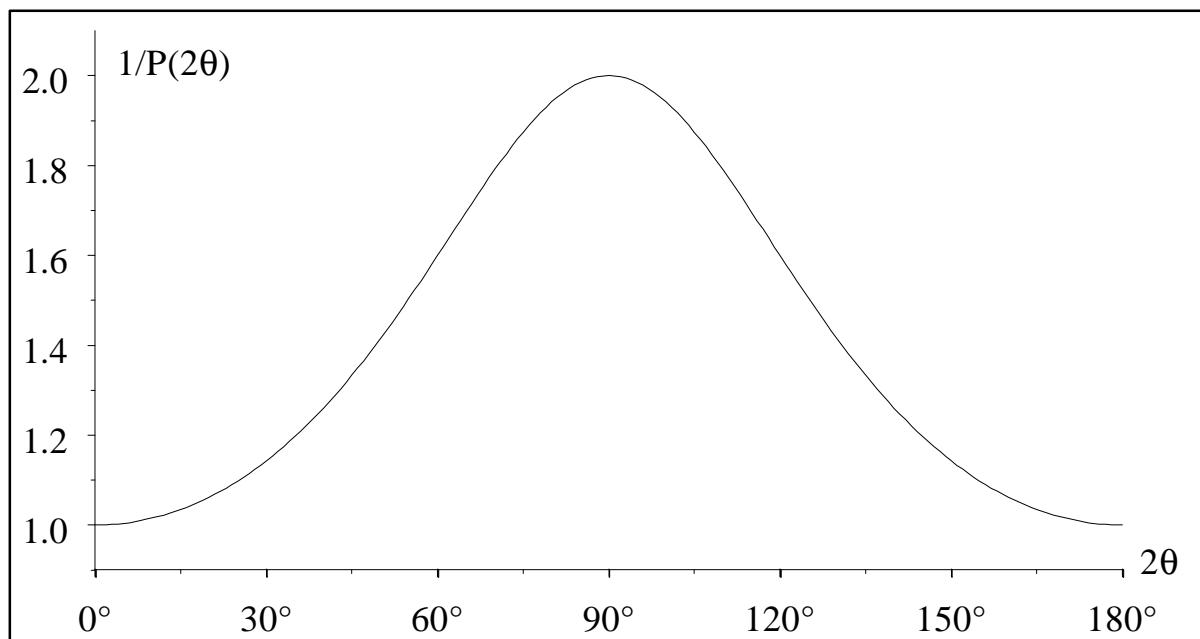


Abbildung 2-5: Kehrwert des Polarisationsfaktors

2.5.5 Mehrfachstreuung

Röntgenstrahlen können in einer Probe mehrfach gestreut werden und tragen dadurch zur gemessenen Intensität bei. Diese sogenannte Mehrfachstreuung, bei der es sich hauptsächlich um Doppelstreuung handelt, kann aus der Geometrie der Anordnung berechnet werden. Für die asymmetrische Reflexionsgeometrie liegt keine Formel und kein Programm zur Berechnung der Mehrfachstreuung vor. Eine Proberechnung für unausgetauschtes Weißglas mit der Formel für die symmetrische Reflexion [27], [28] zeigt jedoch, daß der Anteil der Mehrfachstreuung im Vergleich zur Atomstreuung äußerst klein ist und daher ohne erkennbaren Informationsverlust vernachlässigt werden kann. Der Anteil der Mehrfachstreuung sollte bei der asymmetrischen Reflexion aufgrund der kürzeren Strecke des einfach gebeugten Strahles durch die Probe noch kleiner sein. Abbildung 2-6 zeigt für unausgetauschtes Weißglas (WG0000) die berechneten Anteile von Atom-, Compton- und Mehrfachstreuung. Einheit der Ordinate ist der Kehrwert des Quadrats der Zahl der Elektronen $1/EI^2$.

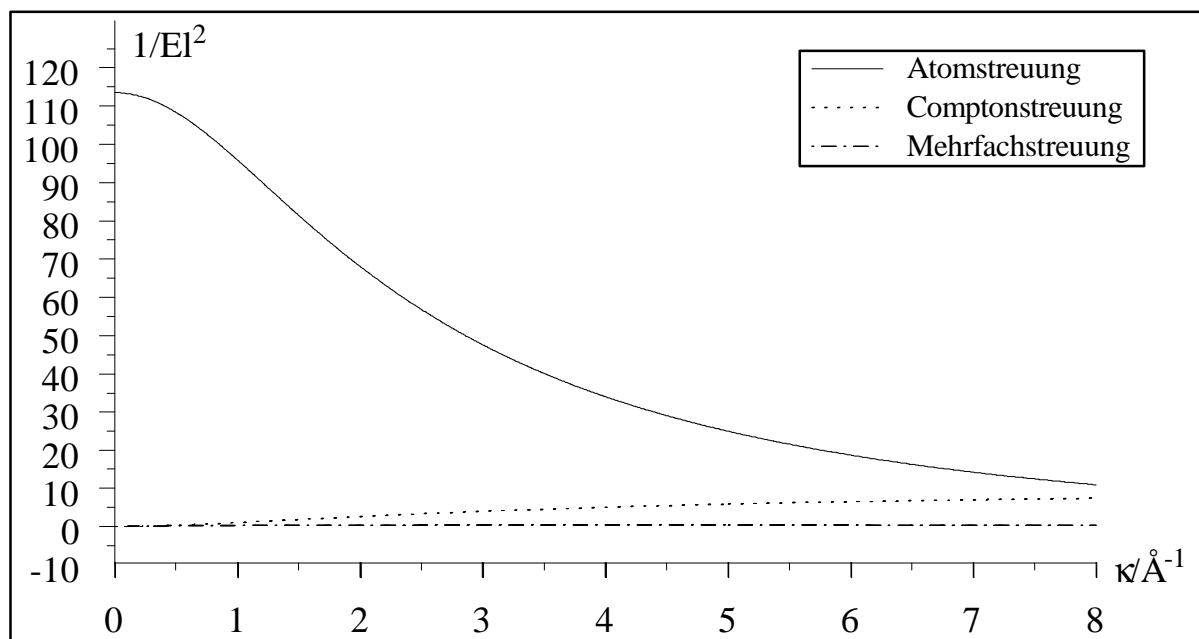


Abbildung 2-6: Atom-, Compton- und Mehrfachstreuung für WG0000

2.5.6 Fluoreszenz

Atome mit einer Absorptionskante (insbesondere die K-Kante), deren Energie nur wenig unter derjenigen des Primärstrahls liegt, zeigen die aus der optischen Spektroskopie bekannte Fluoreszenz, die im Röntgenbereich jedoch sehr viel stärker ist. Die Intensität der Fluoreszenzstrahlung ist richtungsunabhängig und unpolarisiert und verursacht so einen konstanten Untergrund im Diffraktogramm.

2.5.7 Brechung

Das für elektromagnetische Wellen typische Phänomen ist nur der Vollständigkeit halber aufgeführt und tritt bei Röntgenstrahlung praktisch nicht auf, da die Phasengeschwindigkeit in allen Medien annähernd gleich groß ist. Für sehr kleine Winkel (Messungen bei streifendem Einfall) kann jedoch Totalreflexion auftreten. Der Brechungsindex für Röntgenstrahlen ist $n \leq 1$.

2.6 Normierung

Die gemessenen Intensitäten haben als Einheit die Anzahl der Zählimpulse (counts) und müssen auf einen atomaren Maßstab bezogen werden. Für große Werte von κ konvergiert die gemessene Intensität gegen die Summe aus Atomstreuung und inkohärenter Streuung, die mit obigen Formeln berechnet werden kann. Krogh-Moe [29] entwickelte ein Verfahren, bei dem die Fouriertransformierten der experimentell bestimmten Intensität und der Summe der Intensitäten I_{acm} für Atom- und Comptonstreuung (und evtl. Mehrfachstreuung) im gesamten κ -Bereich verglichen werden. Die Comptonstreuung kann um ein Absorptionsverhältnis korrigiert werden, welches in Abhängigkeit von κ die Absorption der inkohärenten gegenüber der kohärenten Streustrahlung aufgrund der unterschiedlichen Wellenlänge berücksichtigt. Dieses Verhältnis kann man in guter Näherung gleich 1 setzen.

Für $r \rightarrow 0$ erhält man als Grenzwert

$$\lim_{r \rightarrow 0} \int_0^{\infty} C \cdot (I_{corr} - I_{acm}) k^2 \frac{\sin(kr)}{kr} dk = 2p^2 \bar{r} \sum_i Z_i^2 \quad (\text{Gl. 2-42})$$

bzw. nach Grenzwertbildung und Auflösen nach Normierungskonstante

$$C = \frac{\int_0^{\infty} k^2 I_{acm} dk - 2p^2 \bar{r} \left(\sum_i Z_i \right)^2}{\int_0^{\infty} k^2 I_{corr} dk} \quad (\text{Gl. 2-43})$$

Nach R. Merkle [30] kann zusätzlich ein zweites Normierungsverfahren verwendet werden, für welches die Normierungskonstante C' durch κ -Gewichtung von I_{acm} berechnet wird. Beim iterativen Auswertungsverfahren wird solange ein konstanter Wert für die Intensität der Untergrundstrahlung abgezogen, bis die Werte für C und C' übereinstimmen. Durch diese Methode erhält man in der Regel eine optimale Anpassung der kohärenten Streuung an die Atomstreuung. Die obere Integrationsgrenze wird in der Praxis durch ein maximales κ_{max} begrenzt, bis zu dem mit einer bestimmten Strahlung gemessen werden kann.

2.7 Extrapolation

Da der Detektor durch den Primärstrahl gefährdet würde, kann die Messung mit normalen Meßapparaturen (vgl. Kleinwinkelstreuung) nicht bis zu beliebig kleinen Winkeln durchgeführt werden. Man bedient sich daher einer Extrapolation auf einen theoretischen Wert. Nach [14] ist der Grenzwert der Intensität für kleine Streuvektoren

$$\lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} I_{\text{exp}} = \left(\sum_i f_i(0) \right)^2 \left\{ 1 + 4\rho \bar{r} \int_0^{\infty} (G(r) - 1) r^2 dr \right\} \quad (\text{Gl. 2-44})$$

Der Ausdruck in der geschweiften Klammer kann mit Hilfe der statistischen Thermodynamik auf makroskopische Größen zurückgeführt werden:

$$1 + 4\rho \bar{r} \int_0^{\infty} (G(r) - 1) r^2 dr = \bar{r} \cdot c_T \cdot kT, \quad (\text{Gl. 2-45})$$

da nach [31] die isotherme Kompressibilität χ_T nur vom kugelsymmetrischen Anteil der Molekülpaarkorrelationsfunktion abhängt. Mit $I_{\text{coh}} \approx I(\kappa) - I_0(\kappa)$ und $\lim_{\mathbf{k} \rightarrow 0} f_i(\mathbf{k}) = Z_i$ (Z_i : Ordnungszahl der Atomsorte i) ist damit

$$I_{\text{exp}}(0) = \mathbf{r} \cdot \bar{M}^{-1} \cdot R \cdot c_T \cdot T \cdot \bar{Z}^2 \quad (\text{Gl. 2-46})$$

mit mittlerer Elektronenzahl $\bar{Z} = \sum_i x_i Z_i$, mittlerer Molmasse $\bar{M} = \sum_i x_i M_i$ und Molmassen M_i der Komponenten, allgemeiner Gaskonstante R , absoluter Temperatur T und makroskopischer Dichte ρ . Die Extrapolation wird nach einer empirischen Formel [14] berechnet nach:

$$I_{\text{coh}}(\mathbf{k}) = \frac{f_i(\mathbf{k})}{f_i(0)} I_{\text{coh}}(0) \cdot (1 + a_2 \mathbf{k}^2 + a_4 \mathbf{k}^4). \quad (\text{Gl. 2-47})$$

Die Koeffizienten a_2 und a_4 werden durch Anpassung an gemessene Intensitäten bestimmt (vgl. Auswertung).

2.8 Fouriertransformation

Der Zweck der Fouriertransformation ist aus obiger Ableitung ersichtlich. Bei der rechnerischen Durchführung muß jedoch beachtet werden, daß im Gegensatz zur Theorie ein Satz diskreter Meßwerte existiert und die Integration wieder nur bis zu κ_{max} durchgeführt werden kann, was zu sogenannten Abbrucheffekten führt. Mathematisch entspricht die Messung bis κ_{max} dem Produkt mit einer Rechteckfunktion, die im Meßintervall den Wert 1 und sonst den Wert 0 hat. Bei der Fouriertransformation erhält man das Faltungsprodukt von Meß- und Rechteckfunktion. Warren [32] leitete damit ab, daß für ein Maximum der Gesamtkorrelati-

onsfunktion mit der Lage $r = \eta$ die Nebenmaxima bei $r = \eta \pm 7,8/\kappa_{\max}$ liegen, für Cu- K_{α} -Strahlung also ca. 1 \AA beiderseits des jeweiligen Hauptmaximums. Die Werte, die nach der Theorie erhalten werden können, liegen im Intervall $[-r_{\max}; r_{\max}]$ mit $r_{\max} = 1/(2\Delta\kappa)$ und der Auflösung $\Delta\kappa$ im κ -Raum (vgl. Nyquist-Frequenz bei der Transformation von der Zeit- in die Frequenzdomäne). Liegen im κ -Raum N Meßwerte vor, so ist die Auflösung im r -Raum $1/(N\Delta\kappa)$, d. h. für einen Wert $\kappa_{\max} = N \cdot \Delta\kappa$ ist $\Delta r = 1/\kappa_{\max}$.

2.9 Korngrößenbestimmung

Wie oben erwähnt wurde, erzeugt unter idealen Meßbedingungen ein idealer Kristall unendlicher Größe im Diffraktogramm scharfe Linien. Zur realen Linienverbreiterung tragen nach [zitiert in 33] folgende Faktoren bei:

1. Gaußverteilung der Wellenlängen der Röntgenquelle
2. asymmetrisches Linienprofil durch ebene statt gebogener Probenoberfläche
3. asymmetrischer Signalverschiebung bei kleineren Beugungswinkeln durch vertikale Divergenz (Begrenzung durch Sollerblenden)
4. Beugung bei zu geringer Absorption hinter der Ebene durch das Goniometerzentrum
5. symmetrische Linienverbreiterung durch den Detektorspalt
6. Dejustierung der Meßapparatur

Neben diesen äußeren Effekten trägt auch die Probe selbst zur Linienverbreiterung bei. Um einen scharfen Reflex zu erzeugen, muß ein Kristallit mindestens eine Ausdehnung von 10^7 m haben, sonst tritt ebenfalls Linienverbreiterung auf. Nach Scherrer [34] gilt für die Teilchengröße bzw. Kohärenzlänge L eines Kristallits

$$L = \frac{K \cdot l}{b \cdot \cos q} \quad (\text{Gl. 2-48})$$

mit der Scherrerkonstante K , welche nahe bei 1 liegt und der um die instrumentelle Verbreiterung korrigierten Halbwertsbreite β . Die Korrektur erfolgt im Falle einer Lorentzverbreiterung mit

$$b_{\text{Korn}} = b_{\text{exp}} - b_{\text{app}} \quad (\text{Gl. 2-49})$$

und im Falle einer Gaußverbreiterung mit

$$b_{\text{Korn}}^2 = b_{\text{exp}}^2 - b_{\text{app}}^2 \quad (\text{Gl. 2-50})$$

aus der gemessenen Halbwertsbreite β_{exp} und der Apparateverbreiterung β_{app} , die an einem theoretisch scharfen Kristallreflex bestimmt wird.

3 Experimenteller Teil

3.1 Probenpräparation

Die Proben wurden mir dankenswerterweise von Herrn Doz. Dr. M. Dubiel von der Martin-Luther-Universität in Halle-Wittenberg, Fachbereich Experimentalphysik, überlassen. Die unausgetauschten Gläser sind kommerzielle Natriumsilikatgläser. Die Grüngläser 58 und 90 wurden durch Flotation auf Zinn hergestellt und mußten deshalb abgeschliffen werden, um an der Oberfläche vorhandenes Zinnoxid zu entfernen. Die Proben wurden modifiziert, indem die Gläser mit Schmelzen von NaNO_3 und AgNO_3 bei $330\text{ }^\circ\text{C}$ behandelt und bei $480\text{ }^\circ\text{C}$ getempert wurden.

wg0000	Weißglas, unausgetauscht
wg0633	Weißglas, 6% Austausch durch Behandlung mit 0,05% AgNO_3 über 310 h bei $330\text{ }^\circ\text{C}$
wg0648	Weißglas, 6% Austausch durch Behandlung mit 0,05% AgNO_3 über 310 h bei $330\text{ }^\circ\text{C}$ und 168 h bei $480\text{ }^\circ\text{C}$
wg3733	Weißglas, 37% Austausch durch Behandlung mit 0,5% AgNO_3 über 310 h bei $330\text{ }^\circ\text{C}$
wg3748	Weißglas, 37% Austausch durch Behandlung mit 0,5% AgNO_3 über 310 h bei $330\text{ }^\circ\text{C}$ und 160,5 h bei $480\text{ }^\circ\text{C}$
g6000	Grünlas 58, unausgetauscht
g60633	Grünlas 58, 6% Austausch durch Behandlung mit 0,05% AgNO_3 über 310 h bei $330\text{ }^\circ\text{C}$
g60648	Grünlas 58, 6% Austausch durch Behandlung mit 0,05% AgNO_3 über 310 h bei $330\text{ }^\circ\text{C}$ und 168 h bei $480\text{ }^\circ\text{C}$
g90000	Grünlas 90, unausgetauscht
g90633	Grünlas 90, 6% Austausch durch Behandlung mit 0,05% AgNO_3 über 310 h bei $330\text{ }^\circ\text{C}$
g90648	Grünlas 90, 6% Austausch durch Behandlung mit 0,05% AgNO_3 über 310 h bei $330\text{ }^\circ\text{C}$ und 168 h bei $480\text{ }^\circ\text{C}$
g93733	Grünlas 90, 37% Austausch durch Behandlung mit 0,5% AgNO_3 über 310 h bei $330\text{ }^\circ\text{C}$
g93748	Grünlas 90, 37% Austausch durch Behandlung mit 0,5% AgNO_3 über 310 h bei $330\text{ }^\circ\text{C}$ und 168 h bei $480\text{ }^\circ\text{C}$

Tabelle 3-1: Verzeichnis der Proben

3.2 Zusammensetzung der Proben

Aus Platzgründen ist die Zusammensetzung der Proben im Anhang A gegeben. Wesentliches Merkmal ist der höhere Eisengehalt der Grüngläser gegenüber dem Weißglas.

Durch Messung gegeben sind die Massenprocente $m_i\%$ der Komponenten mit

$$m_i\% = \frac{m_i}{\sum_i m_i} \cdot 100\% \quad (\text{Gl. 3-1})$$

Die Molenbrüche der Komponenten x_i werden über die Molmassen M_i berechnet:

$$x_i = \frac{m_i\% / M_i}{\sum_i m_i\% / M_i} \quad (\text{Gl. 3-2})$$

Die Molenbrüche der ausgetauschten Gläser mit Austauschgrad $a\%$ werden berechnet nach

$$x_i(\text{Na}_2\text{O}) = x_{i,0} \cdot (100\% - a\%) \text{ und} \quad (\text{Gl. 3-3})$$

$$x_i(\text{Ag}_2\text{O}) = x_{i,0} \cdot a\%$$

Die atomaren Molenbrüche $x_{j,\text{at}}$ erhält man mit den Indizes k_j der Atomsorten

$$x_{j,\text{at}} = \frac{k_j \cdot x_j}{\sum_j k_j x_j} \quad (\text{Gl. 3-4})$$

Aus diesen Daten werden weiterhin berechnet: Die mittlere Molmasse

$$\bar{M} = \sum_j M_j x_{j,\text{at}}, \quad (\text{Gl. 3-5})$$

die mittlere Teilchendichte

$$\bar{r} = r \cdot N_l / \bar{M} \text{ mit makroskopischer Dichte } \rho, \quad (\text{Gl. 3-6})$$

der Massenschwächungskoeffizient

$$\mathbf{m} = r \cdot \sum_i \frac{m_i}{m} \cdot \left(\frac{\mathbf{m}}{r} \right)_i \text{ mit } m = \sum_i m_i, \quad (\text{Gl. 3-7})$$

wobei die Werte von $(\mu/\rho)_i$ [35] entnommen sind, und die mittlere Elektronenzahl

$$\bar{N}(El) = \sum_j Z_j \cdot x_{j,at} \text{ mit Kernladungszahl } Z_j.$$

(Gl. 3-8)

3.3 Aufbau der Meßvorrichtung

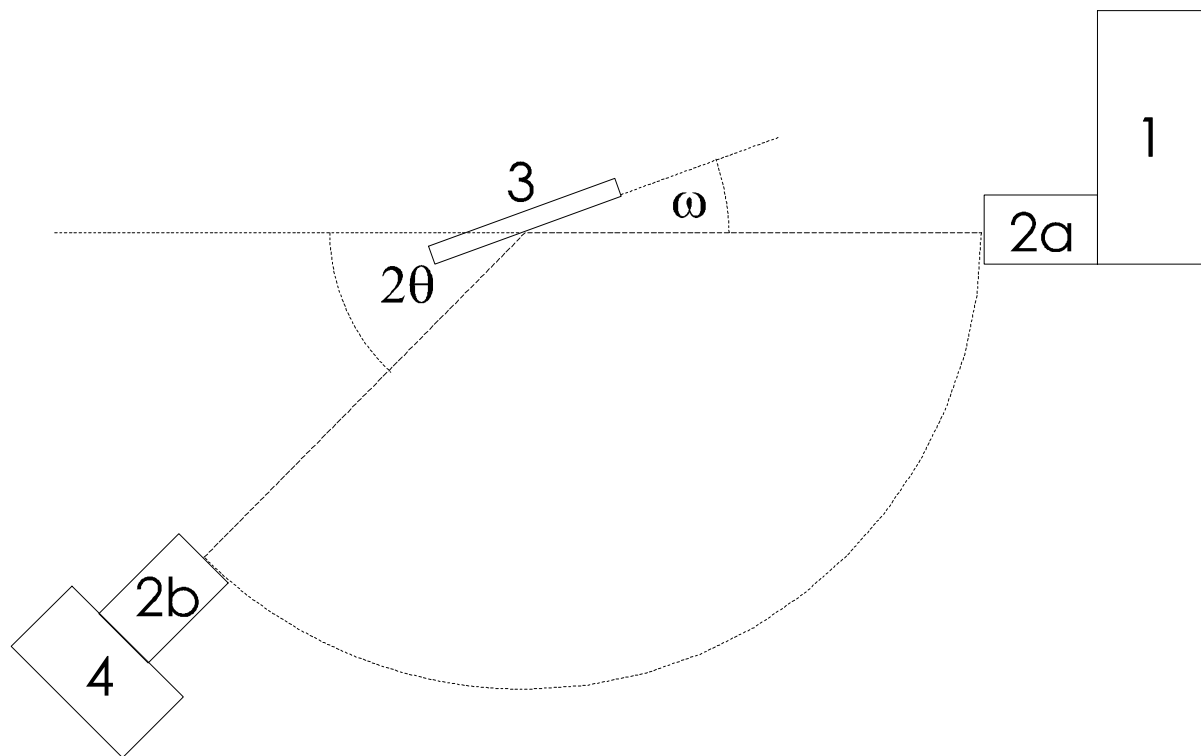


Abbildung 3-1: Skizze der geometrischen Anordnung der Meßvorrichtung

Die Röntgenbeugungsexperimente wurden auf dem Zweikreisdiffraktometer Iso debyeflex 2002 der Firma R. Seifert durchgeführt. Die Geometrie der Anordnung ist in Abbildung 3-1 skizziert. Die Röntgenröhre 1 ist an einen Röntgengenerator angeschlossen. An die Röntgenröhre schließen sich (ohne Abbildung) ein Nickelfilter zur Abtrennung der K_{β} -Linie und ein Strahlverschluss (Shutter) an. Im Verlauf des Strahls folgen die Primärstrahlblenden 2a, der Probenhalter mit Probe 3, die Sekundärstrahlblenden 2b und der Detektor 4. Das modifizierte Goniometer M VI läßt über die Kontrolleinheit C3000 eine getrennte Regelung der Winkel ω des Probenhalters und 2θ des Detektors zu. Die Röntgenröhre der Firma Seifert enthält eine Kupferanode, an die eine Beschleunigungsspannung von 40 kV angelegt ist und durch die ein Strom von 35 mA fließt. Die Wellenlänge der charakteristischen Cu- K_{α} -Strahlung beträgt 1,5405 Å. Nach

$$k = \frac{4p \cdot \sin(q)}{l} \quad (\text{Gl. 3-9})$$

ist der κ -Bereich mit einem theoretischen $\theta_{\max} = 90^\circ$ beschränkt auf $\kappa \in [0; 8,2 \text{ \AA}^{-1}]$. Obwohl mit einer Mo-Anode ($\lambda(\text{Mo-}K_{\alpha}) = 0,7107 \text{ \AA}$) ein größerer κ -Bereich zugänglich ist ($\kappa_{\max} = 17,68 \text{ \AA}^{-1}$), wurde auf ihren Einsatz verzichtet, da die Absorptionskoeffizienten bezüglich dieser Strahlung niedriger sind, so daß ein noch kleineres ω gewählt werden müßte. Auch die Berechnung der Kohärenzlänge von

Silberclustern würde nach (Gl. 2-34) durch das kleinere Verhältnis λ/β ungenauer. Die Röhrenkühlung erfolgte über das Stadtwassernetz und später über ein Kühlmobil der Firma V. d. Heyden. Die Blenden bestehen jeweils aus einem Paar von Blenden mit den Größen 0,1 mm und 0,2 mm und dazwischen einem Satz von Sollerblenden zur Beschränkung vertikaler Divergenz auf der Primärstrahlseite und 0,2 mm und 0,3 mm auf der Sekundärstrahlseite. Bei einem Goniometerradius von 240 mm entspricht dies einer Winkelschrittweite von $\Delta 2\theta = 0,2/240 = 8,333 \cdot 10^{-4} = 0,024^\circ$. Der Probenträger aus Messing wird mit einer Federhalterung vertikal in den Strahlengang eingebracht. Die Glasproben werden in die Vertiefung des Probenträgers mit hochviskosem Silikonfett eingeklebt, so daß die Oberfläche sich exakt an der Mittelachse des Goniometers befindet. Beim Detektor handelt es sich um einen Szintillationsdetektor der Firma Seifert, der über den Einkanaldiskriminator RAE an den als Meßrechner verwendeten PC angeschlossen ist. Die Einstellungen am Diskriminator wurden so gewählt, daß Photonenenergien zwischen 6,5 und 11,5 keV (Cu- K_α : 8,05 keV) detektiert werden; sie ergeben bei Probemessungen an Silicium eine maximale Reflexintensität bei minimalem Untergrund, also ein optimales Signal/Rausch-Verhältnis. Die Steuerung des Goniometers und der Empfang der Daten erfolgen mit einem PC, der über das Netz an die SUN-Rechner angeschlossen ist.

3.4 Meßbedingungen

Allgemein wurden die Meßzeiten pro Intervall so gewählt, daß die gesamte Meßzeit 12 Stunden nicht überstieg, damit längerfristiges Driften der Intensität des Primärstrahls z. B. durch Röhrenverschleiß sich nicht auf die Grundlinie des Diffraktogramms auswirkt. Mit ca. 25s Meßzeit pro Intervallschritt wurden also für eine Gesamtmeßzeit mit akzeptablem Signal-Rausch-Verhältnis ca. 8 Einzelmessungen durchgeführt.

Der Winkel ω des Probenträgers gegen den Primärstrahl wurde bei konstant 6° gehalten. Anfängliche Messungen unter symmetrischen Reflexionsbedingungen nach Bragg-Brentano erwiesen sich als nicht vorteilhaft, da sich bereits bei relativ kleinen Winkeln von maximal $\omega = 15^\circ$ deutliche Fluoreszenz des Probenträgers bemerkbar machte. Der zurückgelegte Weg s des ungebeugten Strahls durch eine Probe mit Dicke d beträgt $s = d/(\sin \omega)$. Beispielsweise beträgt die Probendicke von unausgetauschtem Weißglas $d = 0,014$ cm und der lineare Absorptionskoeffizient $\mu = 81 \text{ cm}^{-1}$, woraus man für $I/I_0 = e^{-\mu s} = 1,3 \%$ für $\omega = 15^\circ$ und $I/I_0 = 1,9 \cdot 10^{-3} \%$ für $\omega = 6^\circ$ berechnet.

3.5 Diffraktogramme

Die so erhaltenen Diffraktogramme sind aus Platzgründen im Anhang B aufgeführt.

4 Auswertung

4.1 Verlauf der Auswertung

Der typische Verlauf einer Auswertung von Diffraktogrammen ist hier für das Beispiel der Probe WG0000 gegeben. Die wichtigsten Diagramme aller Proben sind im Anhang aufgeführt.

4.1.1 Datenerfassung

Die Erfassung der Daten erfolgte mit dem Meßprogramm XDAL 3000 der Firma Seifert. Die Bedienung des Programms wird ausführlich in [3] beschrieben. Die so erhaltenen Daten werden ins ASCII - Format umgerechnet und mit ftp auf die SUN-Rechner übertragen. Abbildung 4-1 zeigt ein Beispiel für die so erhaltenen Rohdaten I_{roh} (hier wurde bereits von counts/s auf counts umgerechnet).

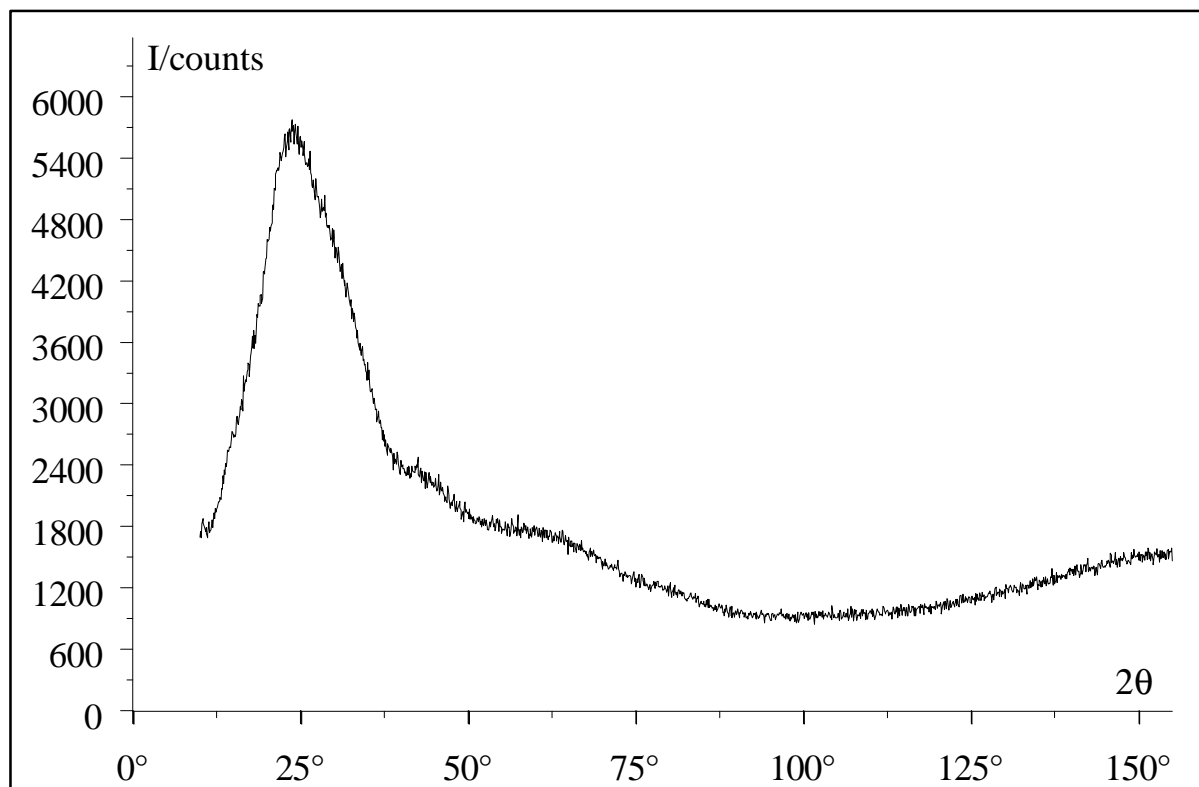


Abbildung 4-1: Diffraktogramm von WG0000 (Rohdaten)

4.1.2 Absorptions- und Polarisationskorrektur

Die Absorptions- und Polarisationskorrektur nach (Gl. 2-40) und (Gl. 2-41) wird mit dem Programm `seifert.for` von R. Merkle durchgeführt, wobei der winkelunabhängige Absorptionskoeffizient μ als Faktor vernachlässigt wird, der bei der Normierung ohnehin wieder herausfallen würde. Zugleich erfolgt eine Umrechnung von counts/s auf counts. Die korrigierten Intensitäten I_{orr} für die Probe

WG0000 sind in Abbildung 4-2 gegeben. Wird der gesamte Meßbereich in mehrere Intervalle unterteilt (z. B. zur Messung eines Teilbereichs unter symmetrischen Reflexionsbedingungen nach Bragg-Brentano), so müssen die Dateien noch durch das Programm `an.for` oder die neue Version von `cope.for` verknüpft werden.

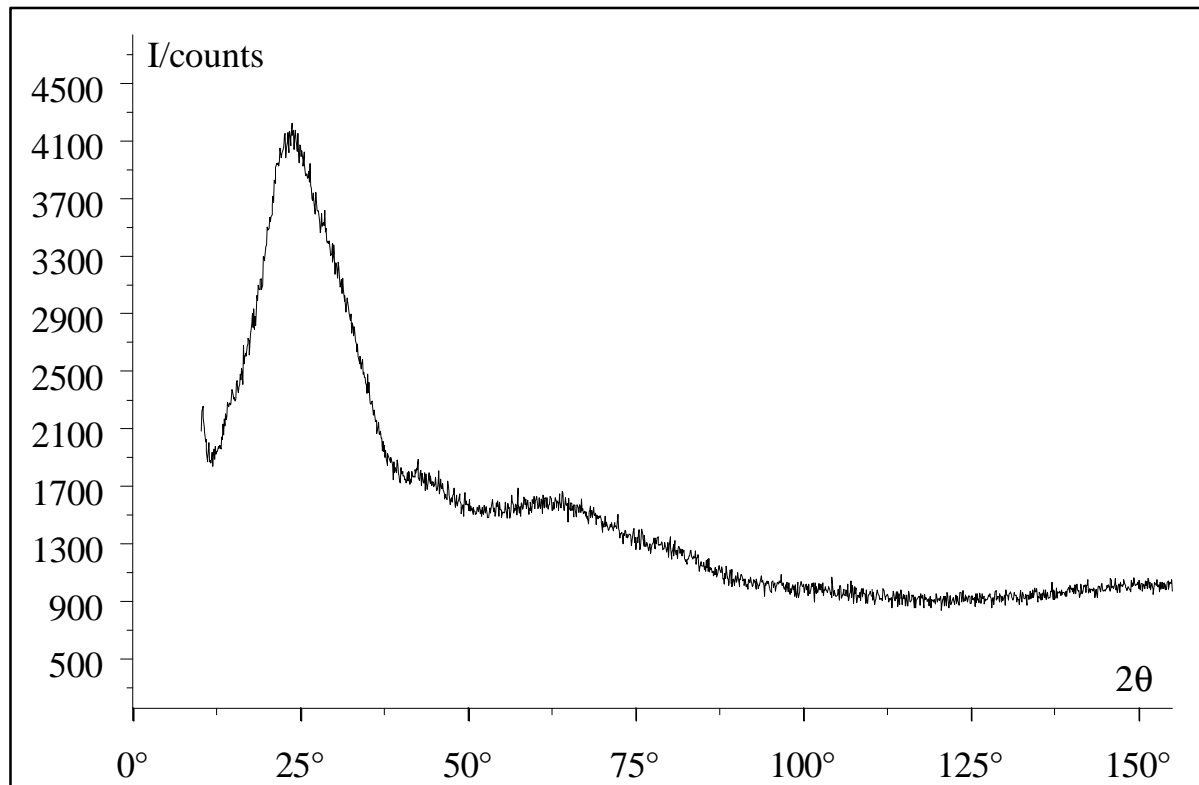


Abbildung 4-2: korrigierte Intensitäten I_{corr} von WG0000

4.1.3 Berechnung der Atom- und Comptonstreuung

Die Atom- und Comptonstreuung wurden mit dem Programm `acm.for` von B. Friedrich [36] und D. Gutwerk nach (Gl. 2-40) und (Gl. 2-41) berechnet. Das Programm enthält Parameter aus [18-22]. Die Steuerdatei `acm.ste` enthält die Zusammensetzung der Probe, die Wellenlänge der Strahlung und die mittlere Elektronenzahl. Das Programm erzeugt getrennte Dateien für Atom-, Compton und evtl. Mehrfachstreuung. Beispiele für die Atom- und Comptonstreuung in der Probe WG0000 wurden bereits im Theorieteil Abbildung 2-6 gegeben.

4.1.4 Extrapolation und Normierung

Extrapolation und Normierung der korrigierten Intensität werden mit dem Programm `norm.for` von M. Hoffmann, B. Friedrich [36], D. Gutwerk, R. Merkle und U. Eberhardinger durchgeführt. Das Programm liest folgende Dateien ein:

- `stammname.ikor`: korrigierte Intensitäten I_{corr}
- `stammname.cro`: Comptonstreuung

- `stammname.atom`: Atomstreuung
- `stammname.ikor`: Mehrfachstreuung (hier: 0)
- `stammname.av`: Absorptionsverhältnis (hier: 1)
- `stammname.fe`: mittlerer Atomformfaktor $f_e(\kappa)$

Nach Umrechnung der korrigierten Intensität I_{orr} auf die κ -Skala nach (Gl. 2-3) wird nach (Gl. 2-43) der Normierungsfaktor nach Krogh-Moe (alternativ ist Intervallnormierung möglich) bestimmt, mit dem die Werte für die korrigierte Intensität multipliziert werden. Durch die Methode von R. Merkle wird automatisch ein geeigneter Wert $\text{konst.} \cdot P(\theta)$ für Untergrundstrahlung aufgrund von Fluoreszenz abgezogen. Für die enthaltenen Atomsorten sind die Energien der K-Absorptionskanten [37]:

Element	E/keV	Element	E/keV
Si	1,838	Fe	7,112
Na	1,072	S	2,472
Ca	4,038	Mn	6,540
Mg	1,305	Ag	25,514
Al	1,559	O	0,531
K	3,607	Cu $K_{\alpha 1}$	8,046
Ba	37,441	Mo $K_{\alpha 1}$	17,476
Ti	4,965		

Tabelle 4-1: K-Absorptionskanten

Nach dem in Abschnitt 2.1.7 Gesagten tragen damit vor allem Calcium (hoher Gehalt) und Eisen, dessen K-Absorptionskante energetisch nur wenig unter der Cu- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung liegt, zur Fluoreszenz bei.

Die Extrapolation erfolgt anschließend nach (Gl. 2-42) gegen einen nach (Gl. 2-40) berechneten Wert für $\kappa \rightarrow 0$ und durch Anpassung an ein wählbares Intervall gemessener Werte. Durch die nachfolgende Extrapolation bleibt der Anfangsbereich der Daten unberücksichtigt, wodurch ein Fehler entsteht, der jedoch infolge der Multiplikation mit κ bzw. κ^2 relativ klein ist. Eine vorhergehende Extrapolation ist nicht ohne weiteres möglich, da die Intensität noch einen unbekanntem Anteil an Untergrundstrahlung enthält, so daß an dieser Stelle noch nicht gegen den berechneten Wert extrapoliert werden kann.

Anstelle der isothermen Kompressibilität, welche in $I_{\text{oh}}(0)$ eingeht, ist in [38] deren Kehrwert tabelliert, der als Kompressionsmodul K bezeichnet wird. Für vergleichbare Natriumsilikatgläser liegt er bei ca. 35-45 GPa. Er läßt sich nach

$$K = \mathbf{r} \cdot \left(v_p^2 - \frac{4}{3} v_s^2 \right) \quad (\text{Gl. 4-1})$$

aus Dichte ρ und longitudinalen und transversalen Schallgeschwindigkeiten v_p und v_s berechnet werden. Für eine Probe mit einer Zusammensetzung von 72,20% SiO_2 , 14,3% Na_2O , 6,40% CaO , 4,3% MgO und 1,2% Al_2O_3 , die derjenigen von WG0000 recht ähnlich ist, wurden $\rho = 2,379 \text{ g/cm}^3$, $v_s = 3,4538 \text{ km/s}$ und $v_p = 5,7260 \text{ km/s}$ bestimmt, womit man $K = 41,87 \text{ GPa}$ erhält. Mit einer mittleren Elektronenzahl von $\bar{Z} = 10,21$ und einer mittleren Molmasse von $20,56 \text{ g/mol}$ erhält man bei Raumtemperatur nach

$$I_{\text{coh}}(0) = \mathbf{r} \cdot \bar{M}^{-1} \cdot R \cdot K^{-1} \cdot T \cdot \bar{Z}^2 \quad (\text{Gl. 2-46})$$

für $I_{\text{coh}}(0) = 0,868/\text{N}^2(\text{El})$. Wie schon oben ausgeführt wurde, bleibt dieser Wert hier weitgehend ohne Einfluß auf die Gesamtkorrelationsfunktion. In der Auswertung wurde für alle Proben der Wert $I_{\text{coh}}(0) = 10/\text{N}^2(\text{El})$ als Kompromiß zwischen Theoriewert und denjenigen Werten gewählt, die sich durch automatische Extrapolation ohne festen Wert für $I_{\text{coh}}(0)$ ergeben.

Um die beim bisher verwendeten Programm gelegentlich auftretenden Sprungstellen zu vermeiden, wurde eine Routine aus [9] implementiert, welche nach der verallgemeinerten Methode kleinster Fehlerquadrate eine variable Anpassung zuläßt. Im allgemeinen wird dabei eine Funktion $g(x)$ als Summe von Basisfunktionen $f_k(x)$ mit zu bestimmenden Koeffizienten a_k angesetzt:

$$g(x) = \sum_k a_k f_k(x) \quad (\text{Gl. 4-2})$$

Anschließend wird versucht, das Fehlerquadrat χ^2 für einen gegebenen Satz von Datenpaaren (x_i, y_i) zu minimieren mit

$$c^2 = \sum_i \left(\frac{y_i - \sum_k a_k f_k(x_i)}{s_i} \right)^2 \quad (\text{Gl. 4-3})$$

und wählbarem Meßfehler (Standardabweichung) σ_i . Man bestimmt das Minimum von χ^2 durch Ableitung und erhält nach Umformen

$$\sum_j \mathbf{a}_{kj} a_j = \mathbf{b}_k \quad \text{mit} \quad \mathbf{a}_{kj} = \sum_i \frac{f_j(x_i) f_k(x_i)}{s_i^2} \quad \text{und} \quad \mathbf{b}_k = \sum_{i=1} \frac{y_i f_k(x_i)}{s_i^2}. \quad (\text{Gl. 4-4})$$

Dieses lineare Gleichungssystem kann mit den üblichen Verfahren z. B. dem Gauß-Jordan-Algorithmus gelöst werden. Zur Vermeidung der genannten Unstetigkeiten zwischen extrapolierte Kurve und Meßkurve wurde σ_i als Exponentialfunktion mit wählbarem Minimum ϵ für den kleinsten Wert von i gewählt, so daß die Anpassung zunehmend exakt wird für kleine Werte bezüglich k .

Abbildung 4-3 zeigt die normierte korrigierte Intensität $I_{norm} = C \cdot (I_{corr} - I_{acm})$ im Vergleich zur Atomstreuung I_{atom} :

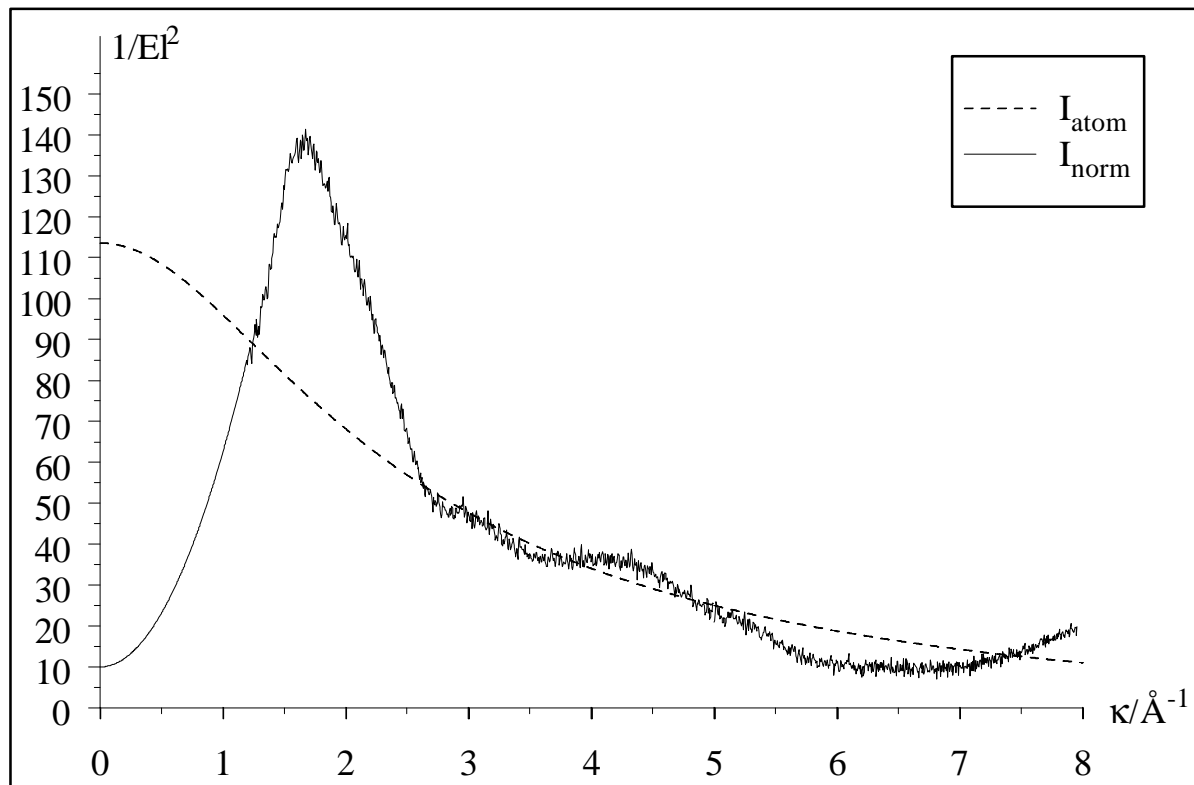


Abbildung 4-3: I_{atom} und I_{norm}

Mit

$$I_{kred} = \frac{I_{corr} - I_{acm}}{f_e^2} \mathbf{k} \quad (\text{Gl. 4-5})$$

wird die häufig vereinfachend als (kappa-gewichtete) Reduzierte I_{kred} bezeichnete Kurve berechnet, die in Abbildung 4-4 dargestellt ist. Man sieht, daß sich aufgrund der Multiplikation mit κ die schlechte Konvergenz der kohärenten Streuung $I_{corr} - I_{acm}$ gegen die Atomstreuung I_{atom} für große κ besonders störend bemerkbar macht, indem starke Abweichungen vom theoretischen Wert null auftreten.

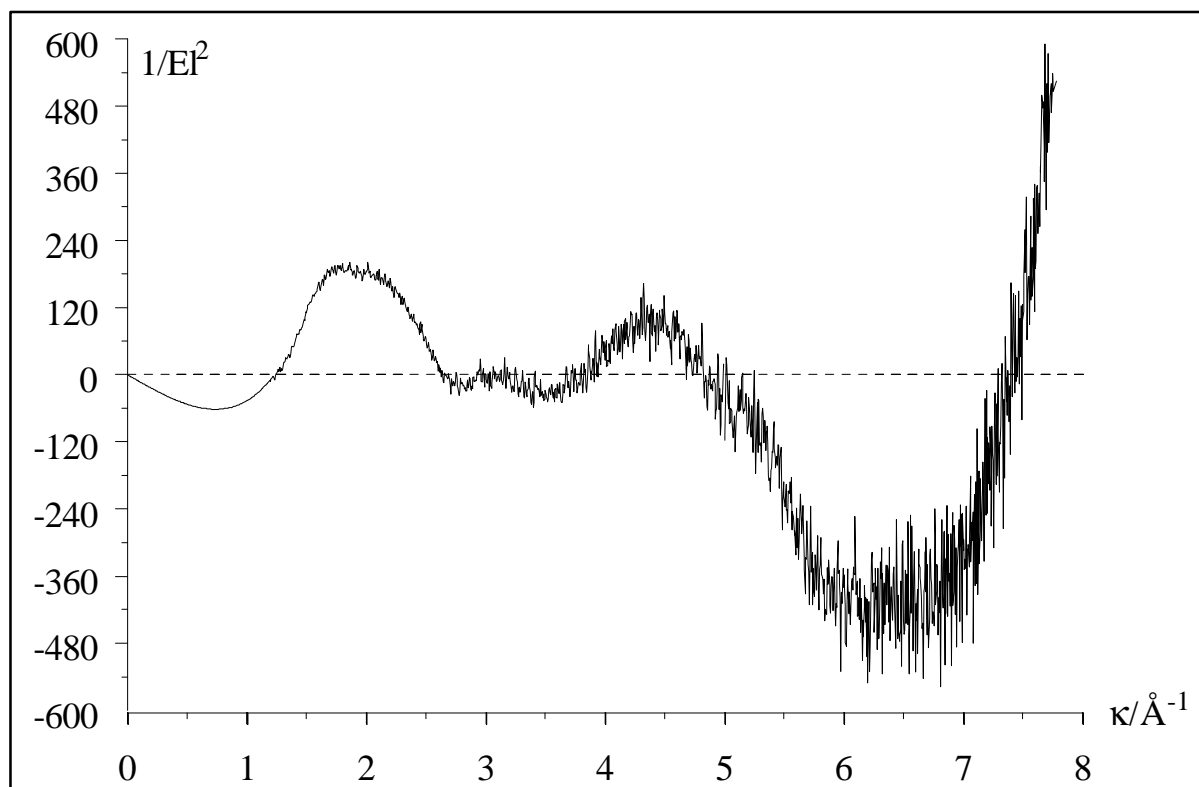
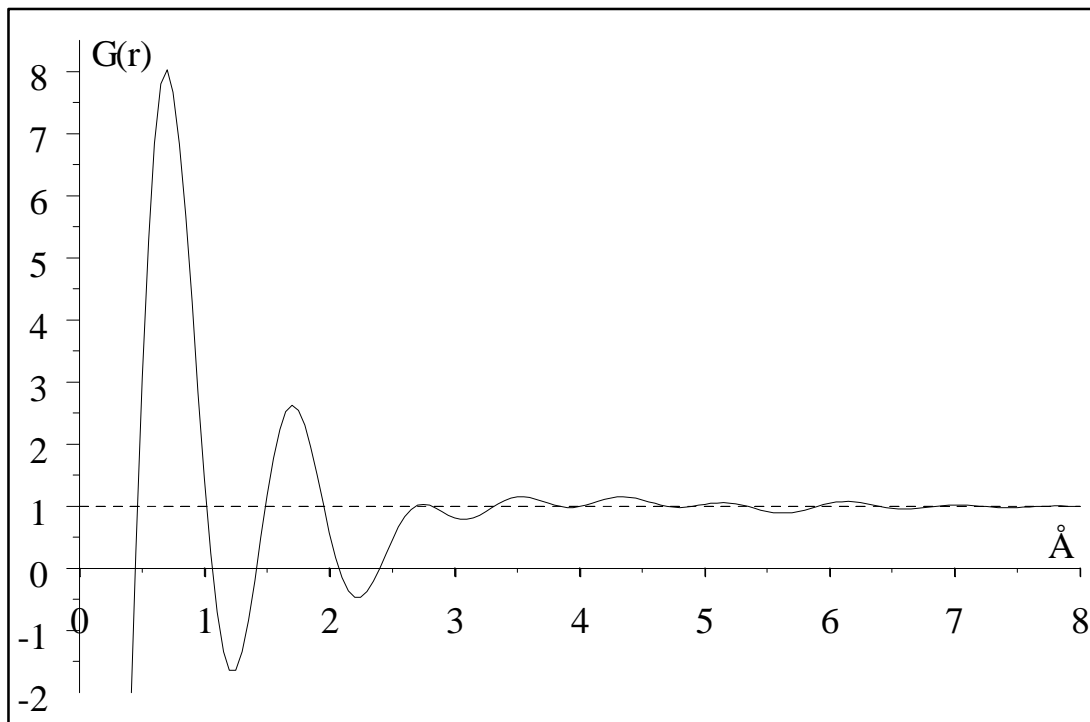


Abbildung 4-4: $I_{\text{kred}} = \kappa \cdot I_{\text{red}}$ für WG0000

Die Kurven I_{norm} und I_{kred} werden vom Programm als Dateien `stammname.enorm` und `stammname.red` abgespeichert.

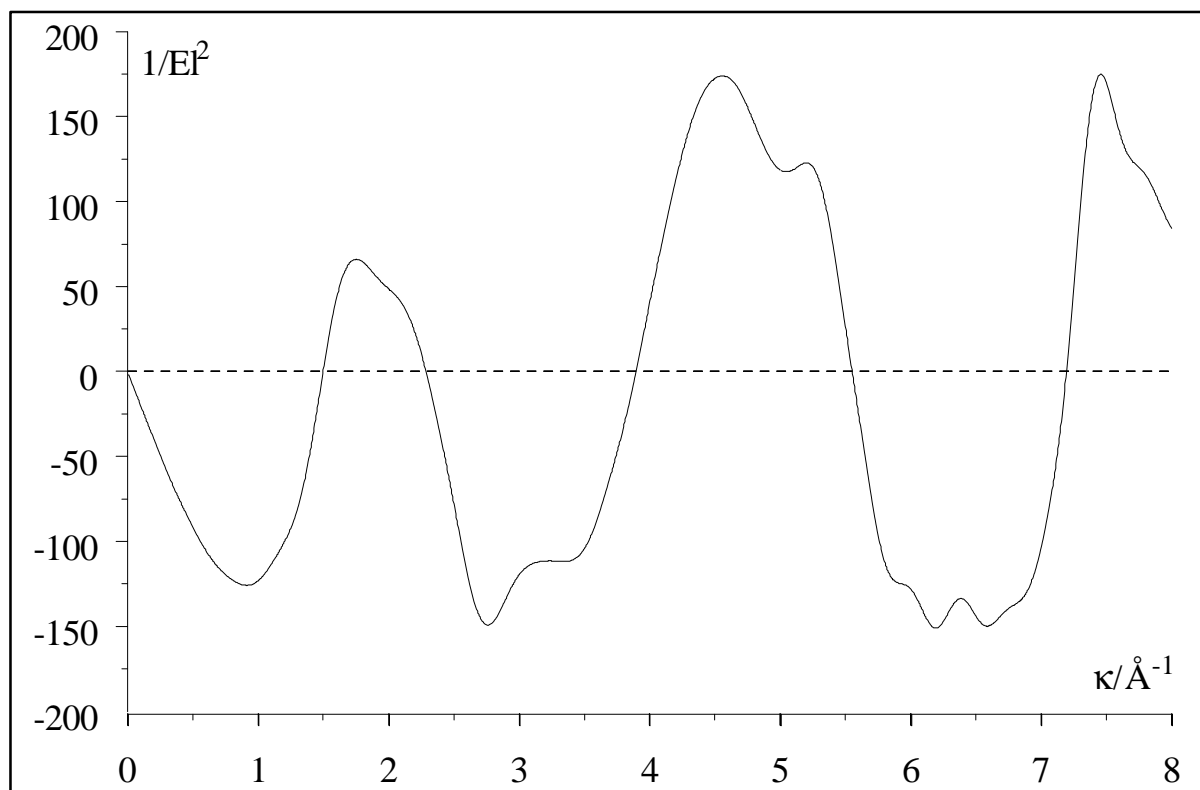
4.1.5 Fouriertransformation

Durch Fouriertransformation der Kurve I_{red} erhält man schließlich die gewünschte Gesamtkorrelationsfunktion $G(r)$. Das Programm `ft.for` von K. Goller führt dazu die Integration nach (Gl. 2-35) durch, wobei die obere Integrationsgrenze gewählt werden kann. Am besten geeignet sind dazu Nullstellen, wenn man annimmt, daß es sich um die Transformation einer abklingenden Schwingung $f(\kappa)$ handelt, für welche gilt $f(\kappa) \approx 0$ für $\kappa > \kappa_{\text{max}}$. Das Ergebnis für WG0000 ist in Abbildung 4-5 zu sehen:

Abbildung 4-5: Gesamtkorrelationsfunktion $G(r)$ für WG0000

4.1.6 Entfernung des ersten Maximums

Man sieht, daß sich im Bereich $k \in [0; 1,4 \text{ \AA}]$ ein Maximum befindet, das sicher nicht durch eine reale Bindungslänge (die kürzeste auftretende Bindungslänge ist $d(\text{Si-O}) \approx 1,6 \text{ \AA}$) im vorliegenden System verursacht wird. Es entspricht einer langwelligen Schwingung, die schon vor der Transformation in den Kurven zu sehen war und auf einen unbestimmbaren Untergrund und zum Teil auf Abbrucheffekte der Fouriertransformation zurückzuführen ist. Zur Beseitigung dieses Artefakts werden alle Werte $G(r)$ im Bereich vor dem gewünschten ersten Maximum bis zur davorliegenden Nullstelle null gesetzt. Dann wird die Gesamtkorrelationsfunktion zurücktransformiert, und man erhält eine (wegen $G(r) = 0$ für $r > r_{\text{max}}$) geglättete Kurve I'_{kred} , bei welcher der starke Anstieg für große κ fehlt:

Abbildung 4-6: I'_{kred} von WG0000

Zum Vergleich wurde daraus mit Hilfe des Programms `cope.for` von K. Goller (erweitert von U. Eberhardinger) nochmals die korrigierte Intensität I'_{corr} berechnet und wieder zusammen mit der Atomstreuung dargestellt:

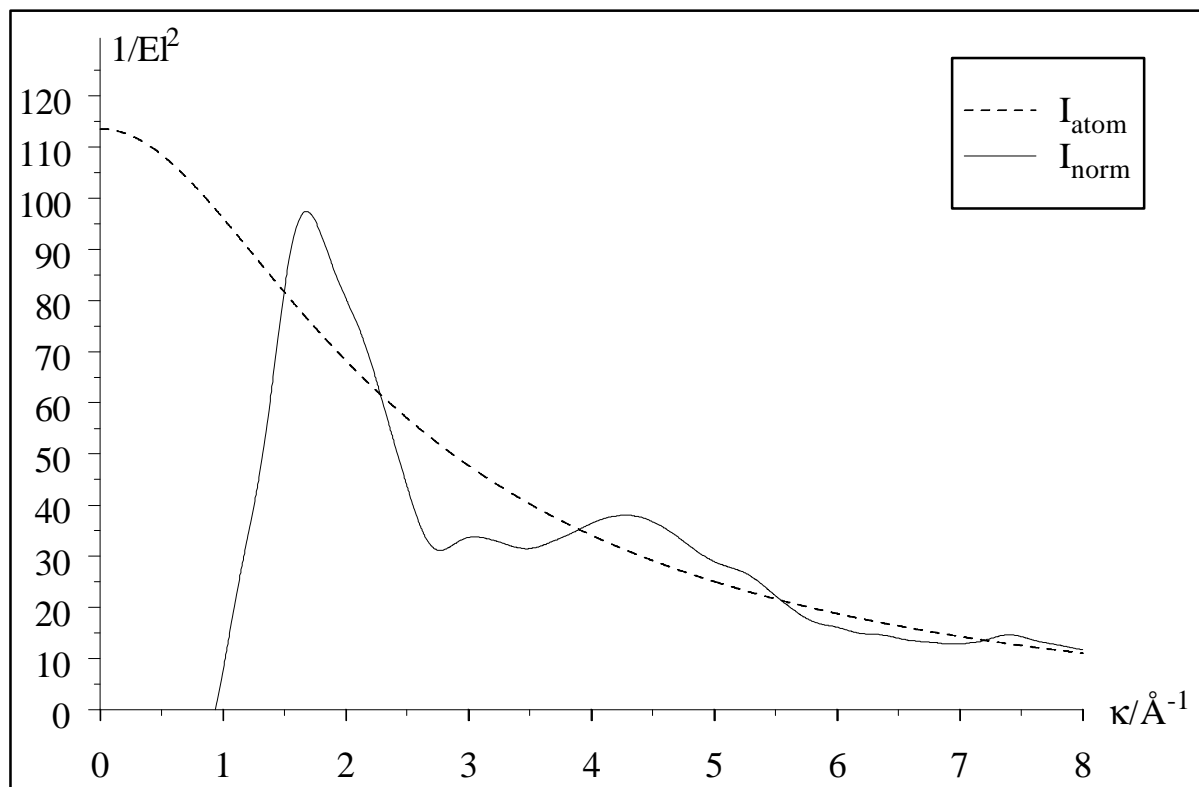


Abbildung 4-7: Atomstreuung und normierte korrigierte Intensität von WG0000 nach Korrektur

Man sieht, daß dadurch eine wesentlich bessere Normierung erreicht wird. Häufig wird die Kurve I'_{kred} erneut fouriertransformiert. Das Ergebnis ist:

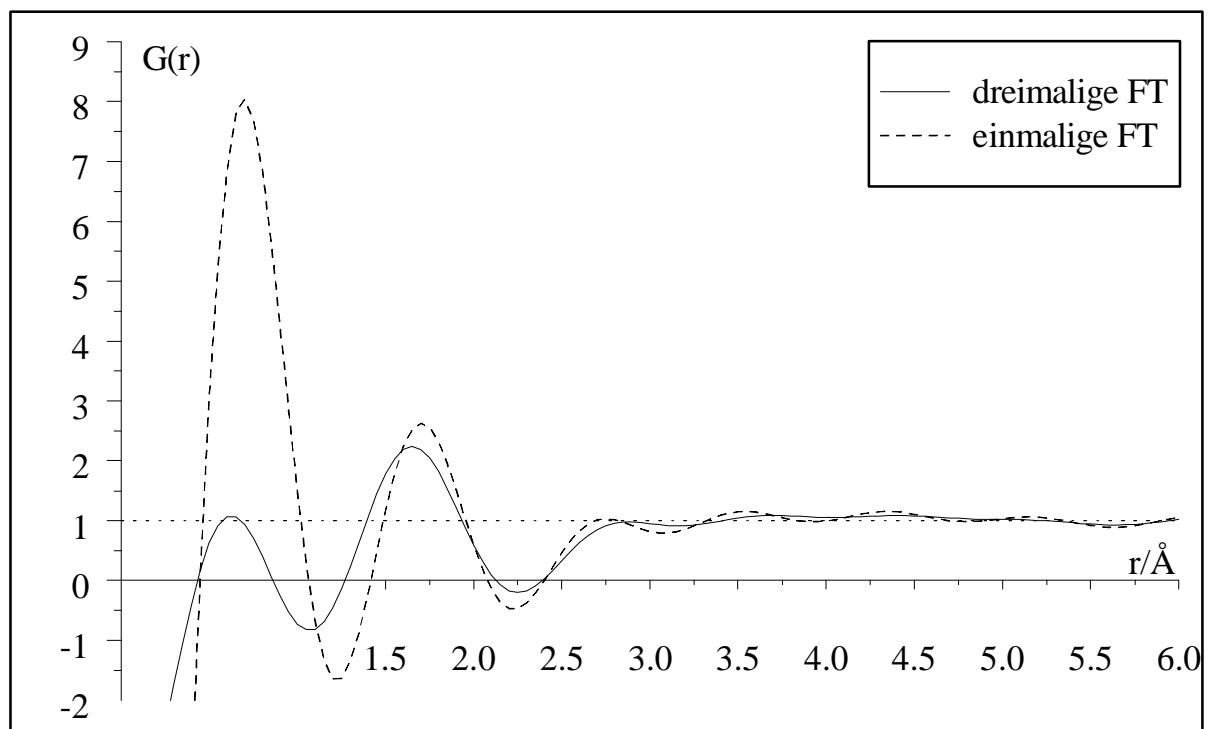


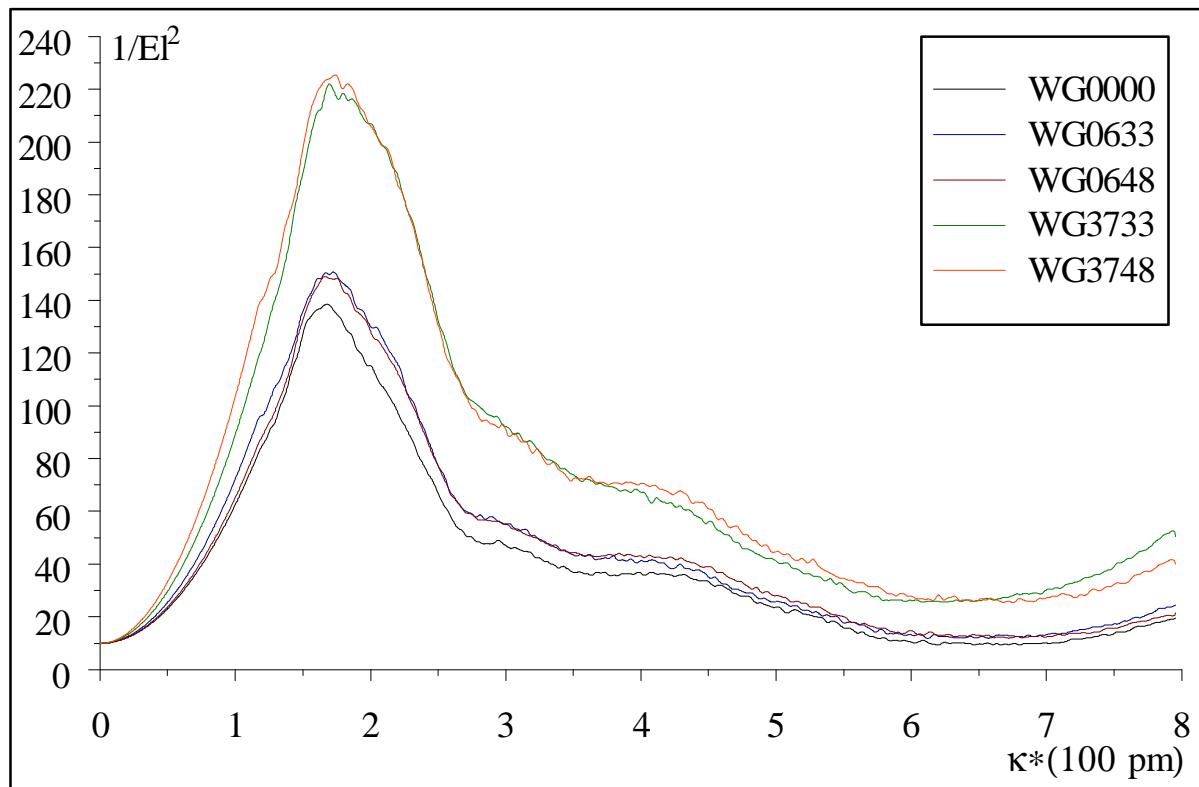
Abbildung 4-8: Gesamtkorrelationsfunktion nach dreimaliger FT

Man sieht, daß die Höhe des ersten Maximums deutlich abgenommen hat. Der κ -Wert der letzten Nullstelle von I'_{kred} , bis zu der transformiert wird, hat mit $\kappa_{\text{max}} = 7,195$ gegenüber $\kappa_{\text{max}} = 7,455$ von I_{kred} etwas abgenommen und ist aufgrund der Glättung besser zuzuordnen. Gleichzeitig verschieben sich die Maxima der Gesamtkorrelationsfunktion, und ihre Struktur wird weniger ausgeprägt. Obwohl das erste Maximum als unerwünschter Effekt durch dieses Verfahren abgeschwächt wird und der Abszissenwert des nächsten Maximums dem Literaturwert für den Si-O-Bindungsabstand näher kommt, ist die Anwendung dieses Verfahrens nicht unproblematisch, da die weiteren Fouriertransformationen keinen Gewinn an Information bringen und zu weiteren (geringeren) Abbrucheffekten führen. Ob die Verschiebung der Lage der Maxima der Gesamtkorrelationsfunktion im allgemeinen zu einer Verbesserung der Werte führt, kann nicht gesagt werden.

4.2 Vergleich der Diffraktogramme

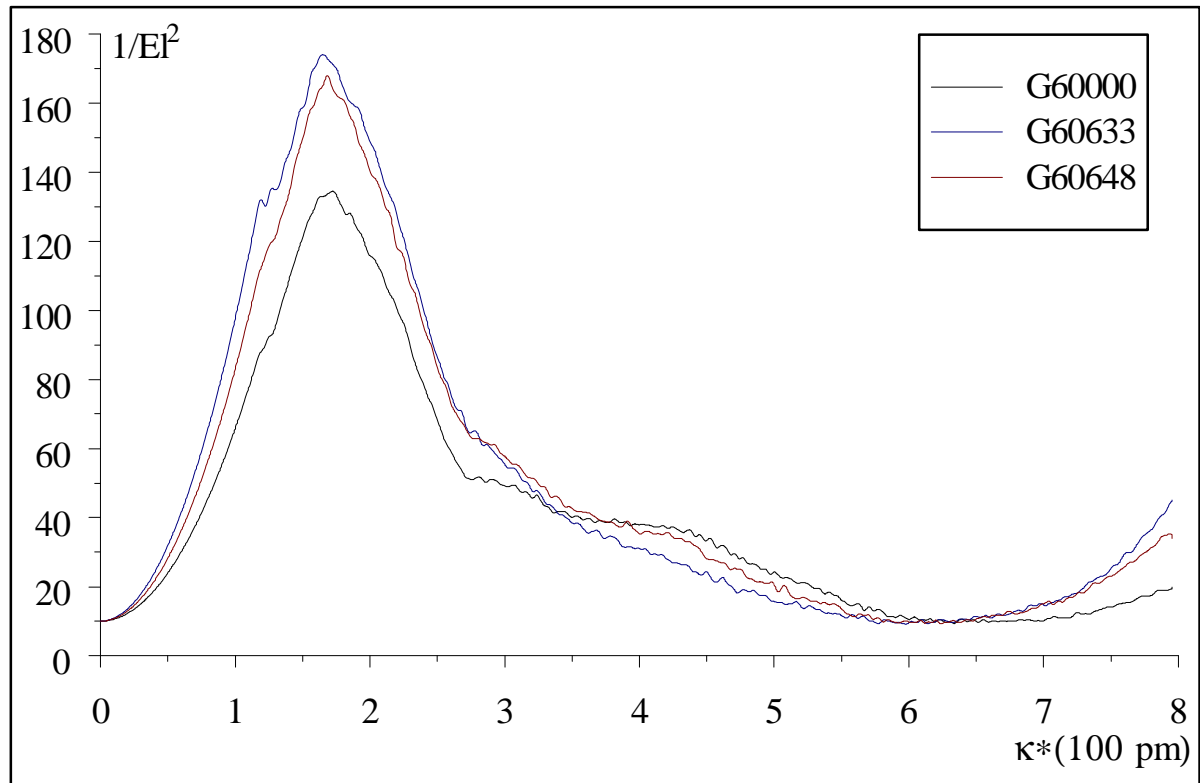
Um die Diffraktogramme besser vergleichen zu können, wurde das Rauschen mit dem Programm `exglat21.c` geglättet. Das Programm von U. Kolb stellt mehrere Glättungsroutinen zur Verfügung, von denen das variabelflankige (Bezeichnung von U. Kolb; der Anteil hochfrequenter Schwingungen wird in einem wählbaren Intervall linear auf null abgesenkt) Fouriertiefpaßfilter angewandt wurde. Zum Vergleich wurden anstelle der Rohdaten die normierten korrigierten Intensitäten verwendet, da hier keine Skalierung erforderlich ist.

4.2.1 Vergleich der Weißgläser

Abbildung 4-9: geglättete I_{norm} für die Weißgläser

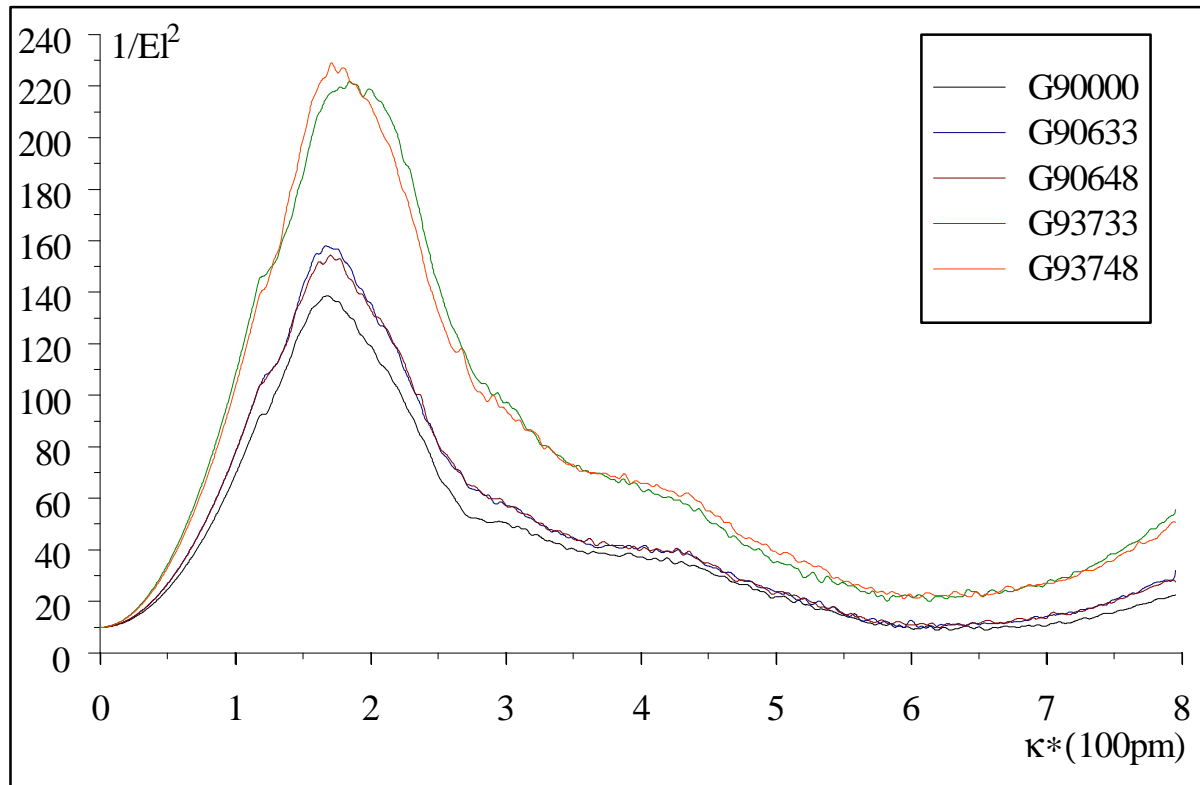
Erkennbar ist die große Ähnlichkeit von Gläsern mit jeweils dem gleichen Austauschgrad von 0%, 6% und 37%. Sie beruht zum einen auf den identischen Atomstreuungen, welche die Lage der Maxima bestimmt, zum anderen stimmt aber auch die Kurvenform stärker überein als im Vergleich mit den anderen Proben. Im rechten Bereich der Kurven ist ein paralleler Verlauf von Proben mit gleicher Behandlungstemperatur (0 °C, 330 °C und 480 °C) feststellbar.

4.2.2 Vergleich der Grüngläser 58

Abbildung 4-10: geglättete I_{norm} für Grüngläser 58

Es treten dieselben Erscheinungen auf wie für die Weißglasproben. Deutlich erkennbar ist der abweichende Verlauf der zu 6% ausgetauschten Proben gegenüber der unausgetauschten Probe.

4.2.3 Vergleich der Grünläser 90

Abbildung 4-11: geglättete I_{norm} für Grünläser 90

Hier gilt analog das schon für die anderen Glassorten Gesagte. Man erkennt hier besonders deutlich die unterschiedliche Form des ersten Maximum für Proben mit unterschiedlichem Austauschgrad. Die Verläufe für die unterschiedlichen Behandlungstemperaturen sind jedoch sehr ähnlich.

4.3 Vergleich der Gesamtkorrelationsfunktionen

4.3.1 Vergleich der unausgetauschten Gläser

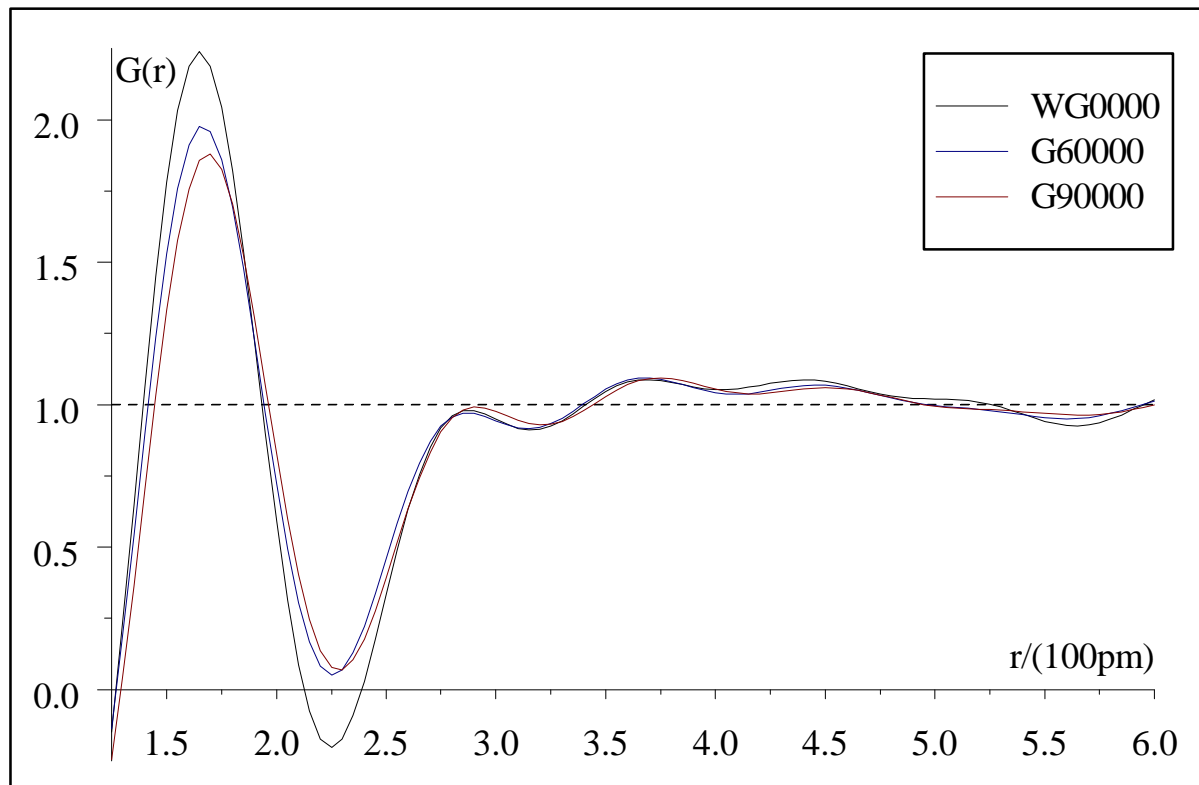


Abbildung 4-12: Gesamtkorrelationsfunktionen der unausgetauschten Gläser

Zwischen den unterschiedlichen unausgetauschten Glassorten bestehen erwartungsgemäß kaum Unterschiede bezüglich Lage (Ordinate und Abszisse) der Maxima, was durch die sich kaum unterscheidenden Zusammensetzungen erklärt werden kann. Das erste Maximum wird dabei durch Nebenmaxima (Abbrucheffekte) des Untergrundes beeinflusst

4.3.2 Vergleich der Weißgläser

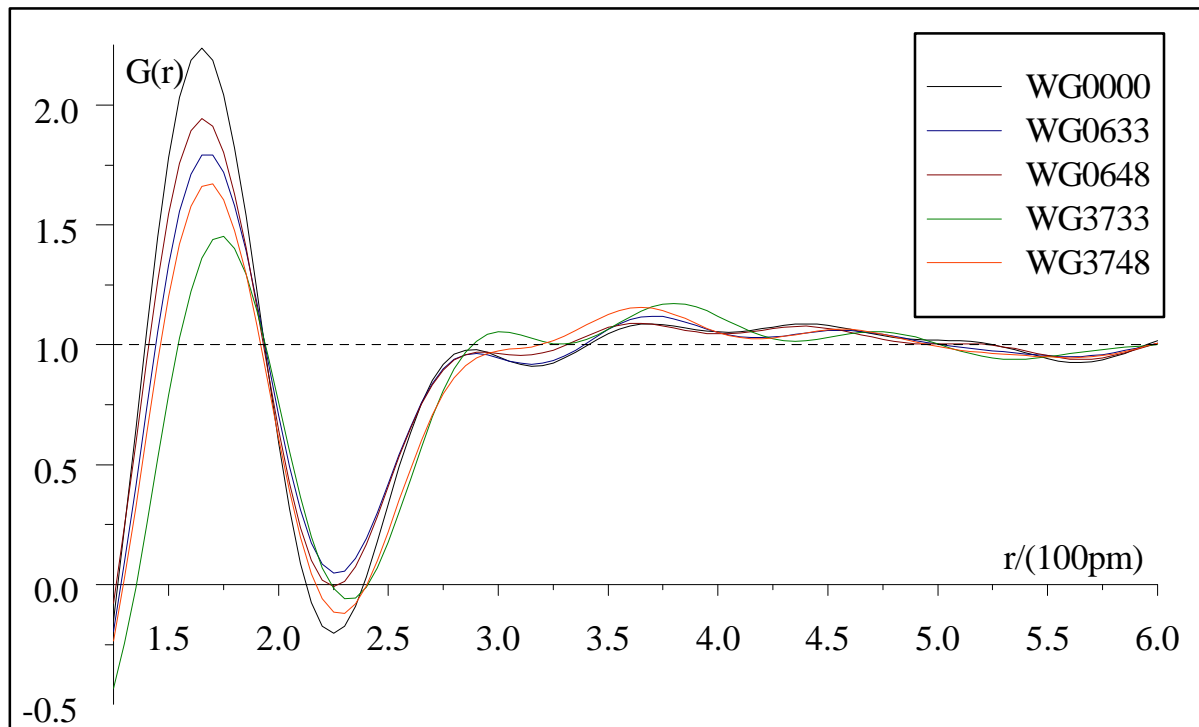


Abbildung 4-13: Gesamtkorrelationsfunktionen der Weißgläser

Wie schon die normierten korrigierten Intensitäten zeigen auch die Gesamtkorrelationsfunktionen der Proben mit gleicher Zusammensetzung erwartungsgemäß einen ähnlichen Verlauf, d. h. die Lage der Maxima stimmt hier im wesentlichen überein und die Anstiege zu ihnen verlaufen parallel bis deckungsgleich. Dies gilt besonders für die zu 6% ausgetauschten Gläser, während die Probe WG3733 deutliche Abweichungen aufweist. Insgesamt treten nur geringe Änderungen bei verschiedenen Zusammensetzungen auf.

4.3.3 Vergleich der Grünläser 58

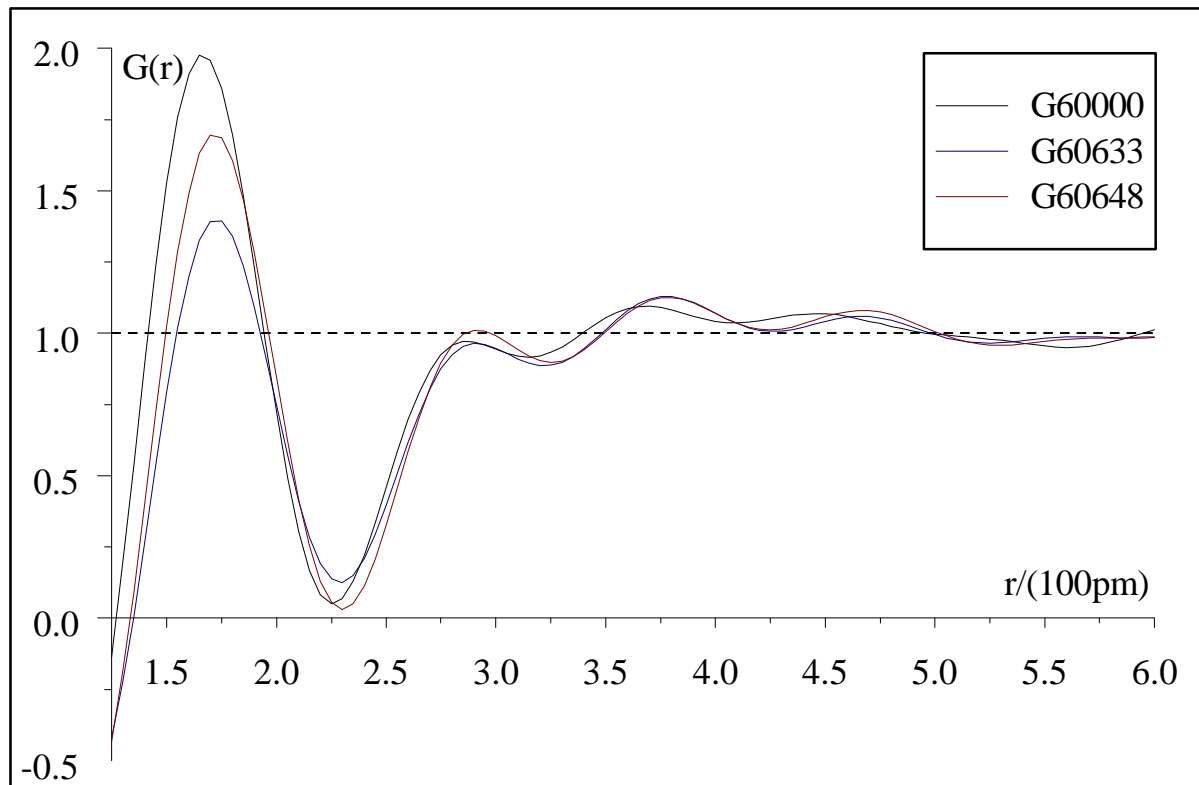


Abbildung 4-14: Gesamtkorrelationsfunktionen der Grünläser 58

Deutlich erkennbar ist wieder der sehr ähnliche Verlauf der zu 6% ausgetauschten Gläser. Insgesamt verschieben sich alle Maxima zu größeren Abständen, was durch eine Aufweitung der Struktur interpretiert werden kann, welche durch den Einbau der größeren Silberionen mit $r(\text{Ag}^+) = 1,26 \text{ \AA}$ im Austausch der kleineren Natriumionen mit $r(\text{Na}^+) = 0,97 \text{ \AA}$ [40] erklärt werden kann.

4.3.4 Vergleich der Grüngläser 90

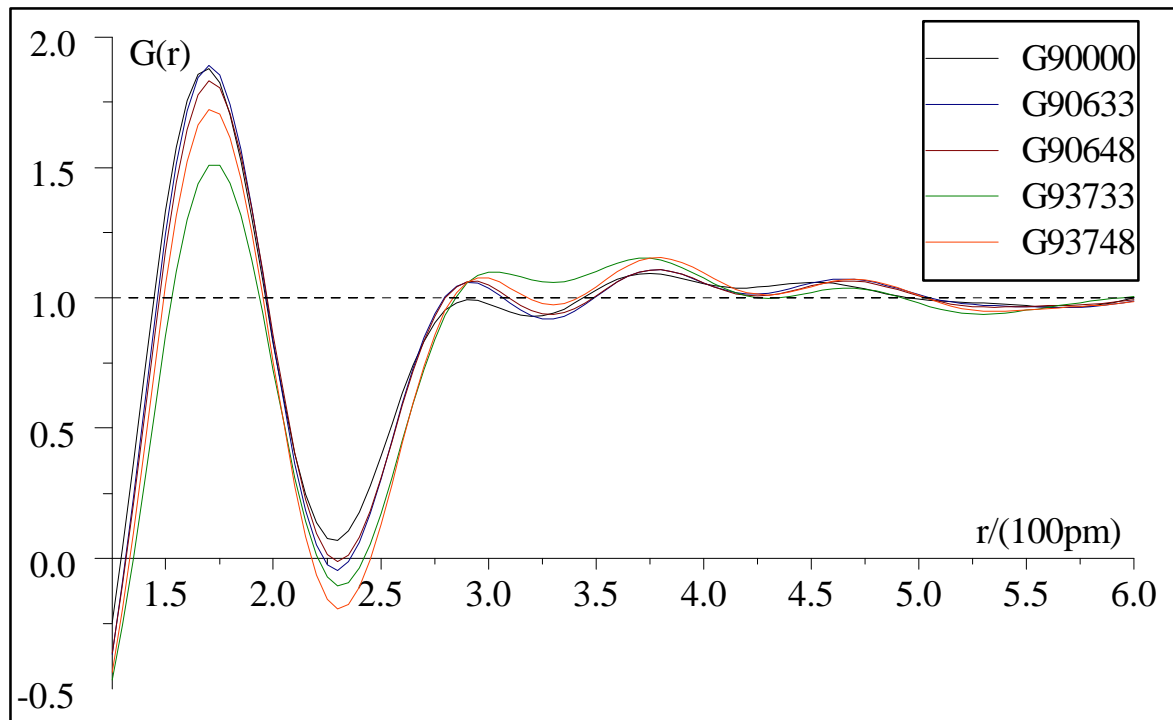


Abbildung 4-15: Gesamtkorrelationsfunktionen der Grüngläser 90

Zu den Grüngläsern 90 kann man dieselben Feststellungen machen wie zu den vorhergehenden Gläsern: Gläser mit gleicher Zusammensetzung ergeben unabhängig von der Temperaturbehandlung einen ähnlichen Verlauf der Gesamtkorrelationsfunktionen, was besonders deutlich bei den kaum unterscheidbaren zu 6% ausgetauschten Proben zutrifft. Auch hier sind die Maxima der ausgetauschten Proben zu größeren Radien verschoben, wobei sich die zu 6% und die zu 37% ausgetauschten Proben nur unwesentlich unterscheiden. Die Unabhängigkeit der Gesamtkorrelationsfunktionen von der Temperaturbehandlung aller Proben läßt sich damit erklären, daß diese mit 480 °C weit unter der nach [41] bei 535 °C liegenden Glastransformationstemperatur durchgeführt wurde, bei der strukturelle Umordnungen in erheblicherem Umfang zu erwarten wären.

4.4 Zuordnung von Atompaaaren

Die Gesamtkorrelationsfunktion ist nach (Gl. 2-35) eine gewichtete Summe der Atomparkorrelationsfunktionen. Der Gewichtungsfaktor

$$\frac{\sum_{i,j} z_i z_j N_i N_j}{\left(\sum_k z_k N_k \right)^2} = \frac{\sum_{i,j} z_i z_j x_i x_j}{\left(\sum_k z_k x_k \right)^2} \quad \text{mit Molenbrüchen } x_i \quad (\text{Gl. 4-6})$$

Auswertung

kann mit Hilfe des Programmes wicht.for von T. Mager (erweitert von U. Eberhardinger) berechnet werden. Anstelle der mittleren effektiven Elektronenzahl \bar{z} verwendet man in guter Näherung die Kernladungszahl Z .

	WG00	WG06	WG37	G600
Si-O	3,21E-01	3,09E-01	2,54E-01	3,16E-01
O-O	2,22E-01	2,14E-01	1,76E-01	2,19E-01
Si-Si	1,16E-01	1,11E-01	9,16E-02	1,14E-01
Na-O	9,72E-02	8,77E-02	4,84E-02	8,95E-02
Si-Na	7,02E-02	6,34E-02	3,50E-02	6,44E-02
Ca-O	4,14E-02	3,98E-02	3,27E-02	5,90E-02
Si-Ca	2,99E-02	2,87E-02	2,36E-02	4,24E-02
Mg-O	2,29E-02	2,20E-02	1,81E-02	2,37E-02
Ag-O	-	2,38E-02	1,22E-01	-
Ag-Si	-	1,72E-02	8,77E-02	-
Ag-Ag	-	< 1,0E-02	2,10E-02	-
$\left(\sum_k Z_k x_k\right)^2$	104,4	108,6	132,0	106,0

	G606	G900	G906	G937
Si-O	3,04E-01	3,16E-01	3,05E-01	2,54E-01
O-O	2,11E-01	2,20E-01	2,12E-01	1,77E-01
Si-Si	1,09E-01	1,14E-01	1,10E-01	9,14E-02
Na-O	8,11E-02	8,91E-02	8,07E-02	4,51E-02
Si-Na	5,83E-02	6,41E-02	5,80E-02	3,24E-02
Ca-O	5,68E-02	5,84E-02	5,63E-02	4,70E-02
Si-Ca	4,09E-02	4,20E-02	4,05E-02	3,38E-02
Mg-O	2,28E-02	2,33E-02	2,24E-02	1,87E-02
Ag-O	2,22E-02	-	2,19E-02	1,13E-01
Ag-Si	1,60E-02	-	1,57E-02	8,14E-02
Ag-Ag	< 1,0E-02	-	< 1,0E-02	1,81E-02
$\left(\sum_k Z_k x_k\right)^2$	110,0	106,0	110,0	131,8

Tabelle 4-2: Gewichtungsfaktoren (Auswahl wichtigster Beiträge)

Wie man in Tabelle 4-2 erkennen kann, liefern die Atompaare Si-O, O-O, Si-Si und Na-O in den unausgetauschten Gläsern (WG00, G600, G900) und den zu 6% ausgetauschten Gläsern (WG06, G606, G906) die größten Beiträge zur Gesamtkorrelationsfunktion. Atompaare mit Ag tragen unter 2,5% zur Gesamtkorrelati

onsfunktion bei. Bei den zu 37% ausgetauschten Gläsern folgen die Beiträge von Ag-O und Ag-Si an dritter und fünfter (WG37) bzw. vierter (G937) Stelle. Das Atompaar Ag-Ag ist hier noch mit ca. 2% beteiligt. Wie schon im Kapitel „Theoretische Grundlagen“ betont wurde, ist die Zuordnung von Maxima der Gesamtkorrelationsfunktion zu bestimmten Bindungsabständen insbesondere bei Mehrkomponentensystemen mit nicht-stöchiometrischer Zusammensetzung schwierig, da sich hier die Maxima zahlreicher Atompaaarkorrelationsfunktionen überlappen, wodurch sie nicht mehr auflösbar werden und sich ihre Lagen gleichzeitig verschieben können. Man ist in der Regel darauf angewiesen, Vergleiche mit Daten von Stoffen mit bekannter Struktur (am geeignetsten sind Reinstoffe) anzustellen. In den Gesamtkorrelationsfunktionen der untersuchten Proben treten vier Maxima auf, deren Lage weitgehend erhalten bleibt (die Angaben beziehen sich auf die durch dreimalige FT berechnete Gesamtkorrelationsfunktionen):

1. Maximum: Lage bei 1,65 Å (WG, G6) bis 1,70 Å (G9)
2. Maximum: Lage bei ca. 2,9 Å
3. Maximum: Lage bei 3,65 Å (WG) bis 3,75 Å (G9)
4. Maximum: Lage bei ca. 4,40 Å (WG) bis 4,65 Å (G9)

Aus der Literatur sind u. a. folgende Angaben bekannt:

Abstände in Quarzglas [4]:

$d(\text{Si}_0 - \text{O}_1) = 1,62 \text{ \AA}$, $d(\text{O}_1 - \text{O}_3) = 2,65 \text{ \AA}$, $d(\text{Si}_0 - \text{Si}_2) = 3,12 \text{ \AA}$ und $d(\text{Si}_0 - \text{O}_3) = 4,15 \text{ \AA}$ (die Indizes beziffern eine gedachte Folge von Koordinationssphären); vgl. [7]. Greaves et al. [42] bestimmten mit EXAFS-Messungen an der Na-K-Kante in Natronsilikatgläsern Na-O-Abstände von 2,30 Å, während Warren und Biscoe [43] mit Röntgenbeugung Bindungsabstände von 2,35 Å fanden. Wyckoff [zitiert in 6] fand für kristallines $\text{Na}_2\text{CaSiO}_4$ Abstände von 2,3 Å und 3 Å für (Na,O), die Koordinationszahlen von O um Na betragen übereinstimmend etwa 5, Dubiel et al. [44], [45] erhielten mit EXAFS-Messungen an vergleichbaren silberausgetauschten Proben Na-O-Abstände von 2,1(8) Å

Mit EXAFS bestimmten Binsted et al. [46] Ca-O-Abstände von etwa 2,41 Å. Porai-Koshits [47] ordnet dem Maximum bei 3,7 Å einer Differenzkorrelationsfunktion von Natriumsilikat- und Quarzglas die Korrelationen (Na,Si) und (Na,Na) zu.

Das erste Maximum wird also von Si-O-Korrelationen dominiert. Zum zweiten Maximum können die Korrelationen (O,O), (Si,Si), (Na,O) und (Ca,O) beitragen, deren mittlere Abstände in Referenzsubstanzen jedoch bereits weit von der Lage des gefundenen Maximums abweichen. Für weitere Maxima sind keine sinnvollen Aussagen mehr möglich.

Für Ag-O-Abstände erhielten Dubiel et al. [44] 2,04 Å und für d(Ag,Ag) 2,64 Å und 2,68 Å. Dalba et al. [48] bestimmten mit EXAFS in Boratgläsern Ag-O-Abstände von 2,3 Å.

Um Ag-O-Abstände zuordnen zu können, bildet man die Differenzkorrelationsfunktionen als gewichtete Differenzen der Gesamtkorrelationsfunktionen der un- und ausgetauschten G(r) von den ausgetauschten G'(r) Proben. Nach (Gl. 2-35) ist

$$G(r) = \frac{\sum_{i,j} z_i z_j x_i x_j g_{ij}(r)}{\left(\sum_k z_k x_k\right)^2} \quad \text{bzw.} \quad G'(r) = \frac{\sum_{i,j} z_i z_j x'_i x'_j g'_{ij}(r)}{\left(\sum_k z_k x'_k\right)^2}. \quad (\text{Gl. 4-7})$$

Auch die Atomparkorrelationsfunktionen g_{ij}(r) der bereits in der unausgetauschten Probe vorhandenen Atomsorten können sich ändern, werden jedoch vereinfachend als gleichbleibend betrachtet. Man bildet die Differenz

$$\Delta G(r) = \left(\sum_k z_k x'_k\right)^2 G'(r) - \left(\sum_k z_k x_k\right)^2 G(r) = \left(\sum_{i,j} z_i z_j (x_i x_j - x'_i x'_j)\right) g_{ij}(r). \quad (\text{Gl. 4-8})$$

Findet ausschließlich ein Austausch Na⁺ → Ag⁺ statt, so ändern sich nur die Molbrüche x_{Na} und x_{Ag}, daher ist

$$\Delta G(r) = 2\sum_i w_{Na,i} - 2\sum_i (w'_{Na,i} + w'_{Ag,i}) + w'_{Ag,Ag} + 2w'_{Na,Ag} + w'_{Na,Na} - w_{Na,Na} \quad (\text{Gl. 4-9})$$

mit $w_{i,j} = x_i x_j z_i z_j g_{ij}(r)$. Die Differenzkorrelationsfunktion stellt also eine relativ komplizierte Summe aller Terme dar, welche Korrelationen mit Natrium oder Silber enthalten. Die Annahme $g_{ij}(r) = g'_{ij}(r)$, d. h. eine ungestörte Überlagerung von Strukturen, schränkt die Aussagekraft der Differenzkorrelationsfunktionen weiter ein. Qualitativ kann man sagen, daß in den Darstellungen der Differenzkorrelationsfunktionen negative Abweichungen für Natriumkorrelationen und positive Abweichungen für Silberkorrelationen auftreten sollten, wobei die größten Beiträge für (Na,O), (Na,Si), (Ag,O) und (Ag,Si) zu erwarten sind.

Die Differenzkorrelationsfunktionen werden mit cope.for berechnet, wobei die Faktoren $\left(\sum_k x_k z_k\right)^2$ mit wicht.for berechnet werden. Die Differenzkorrelationsfunktionen sind im Anhang C abgebildet, die Faktoren sind in Tabelle 4-2 aufgeführt.

Probe	1. Minimum	1. Maximum	2. Minimum	2. Maximum
WG	1,45 Å - 1,6 Å	2,0 Å - 2,25 Å	2,5 Å - 2,8 Å	3,1 Å - 3,75 Å
G6	1,45 Å	2,0 Å - 2,15 Å	2,5 Å - 2,55 Å	2,95 Å - 3,0 Å
G9	1,25 Å - 1,35 Å	1,8 Å - 1,9 Å	2,35 Å - 2,4 Å	2,9 Å - 3,1 Å

Tabelle 4-3: Lage der Maxima der Differenzkorrelationsfunktionen

Das erste Minimum entspricht dem Si-O-Abstand, aufgrund der Beiträge von Nebenmaxima zum ersten Maximum der Gesamtkorrelationsfunktion handelt es sich hier jedoch um keine signifikante Aussage. Die Lage des ersten Maximums der Differenzkorrelationsfunktionen stimmt etwa überein mit den von Dubiel et al. bestimmten Ag-O-Abständen. Zum zweiten Minimum könnten evtl. teilweise abnehmende (Na,O)-Korrelationen beitragen.

4.5 Silbercluster

Bei genauerer Betrachtung stellt man fest, daß das Diffraktogramm in Abbildung 4-10 des zu 37% ausgetauschten und bei 480 °C getemperten Grünlasses (G93748) gegenüber demjenigen der unausgetauschten Probe (G9000) bei $2\theta \approx 38^\circ$ ($\kappa \approx 2,7 \text{ \AA}^{-1}$) ein zusätzliches Maximum aufweist.

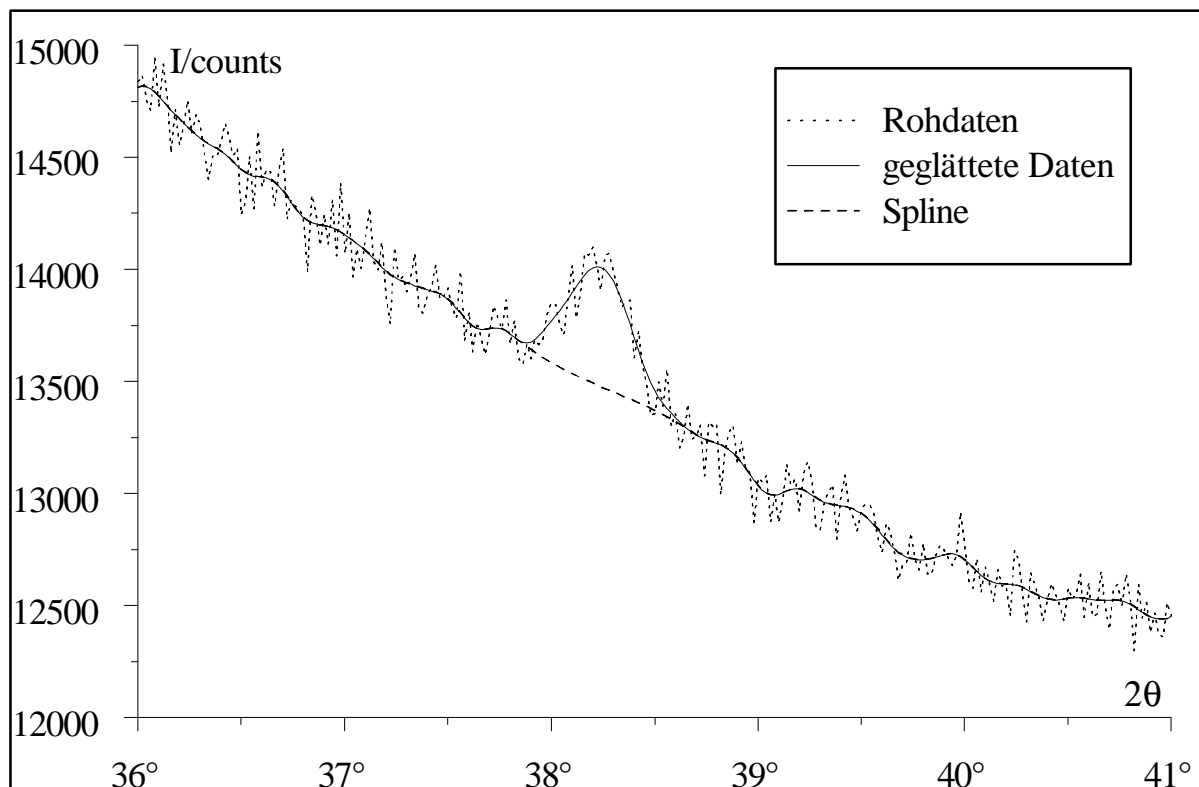


Abbildung 4-16: Silbercluster in G93748

Abbildung 4-16 zeigt das korrigierte Diffraktogramm im Bereich von $2\theta \approx 38^\circ$, die mit `exglat21.c` geglättete Kurve und einen Spline durch einige Punkte der geglätteten Kurve in der Umgebung des Maximums, der mit dem Programm `spli-`

ne.for (R. Merkle) berechnet wurde. Für Abbildung 4-17 wurde die Differenz der geglätteten Kurve und des Splines gebildet (durch x markierte Datenpaare, vgl. unten).

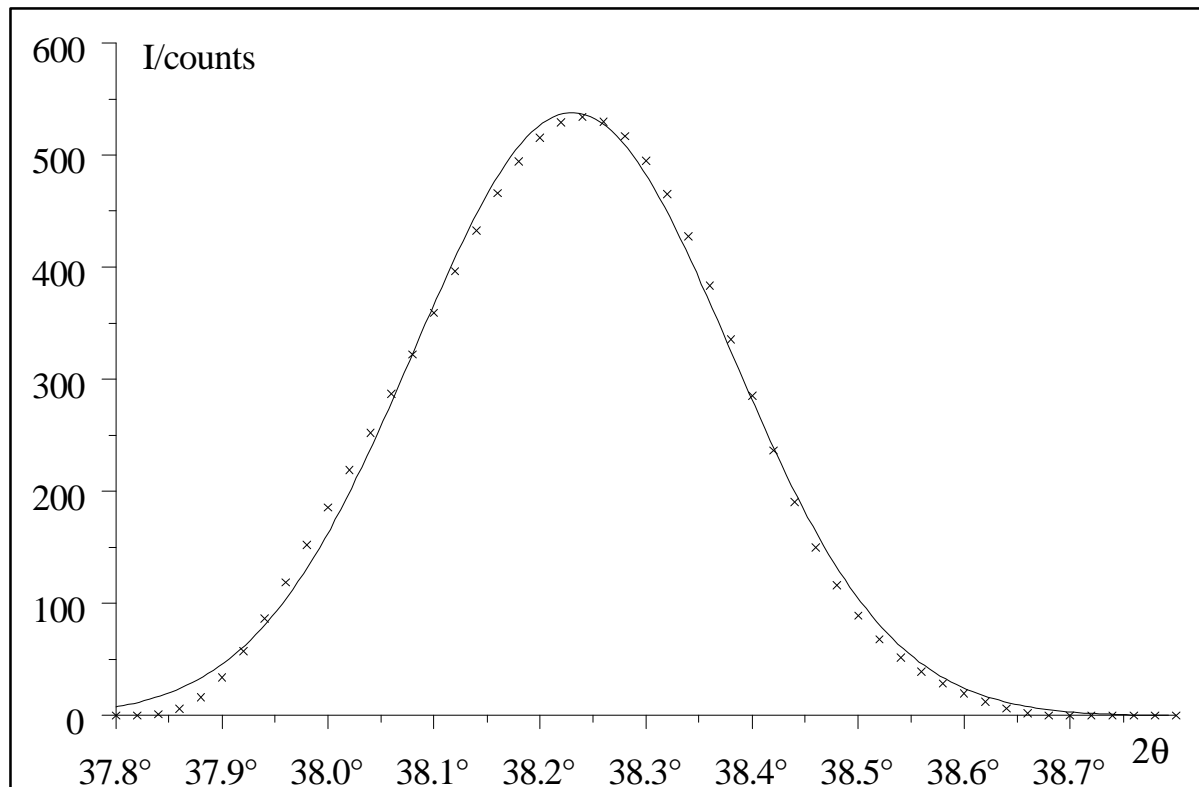


Abbildung 4-17: Silbercluster in G93748; Meßwerte und angepaßte Kurve

Das Maximum wird auf das Auftreten von Clustern elementaren Silbers zurück geführt. Für elementares Silber wurden folgende Reflexe gemessen [Quelle: Datenbank JCPDS-ICDD] mit Lage in Winkeln 2θ für Cu- K_{α} -Strahlung, den Miller'schen Indizes (h,k,l) und relativer Intensität I_{rel} bezüglich des Hauptreflexes (1,1,1).

2θ	h	k	l	I_{rel}
38,117	1	1	1	100
44,279	2	0	0	40
64,428	2	2	0	25
77,475	3	1	1	26
81,539	2	2	2	12
97,891	4	0	0	4
110,501	3	3	1	15
114,928	4	2	0	12
134,890	4	2	2	13

Tabelle 4-4: Reflexe elementaren Silbers

Silber kristallisiert nach [49] in einer kubisch dichtesten Packung, für die Reflexe auftreten, für welche h , k und l jeweils gerade oder ungerade sind. Die Gitterkonstante läßt sich aus den Reflexlagen mit der Braggschen Gleichung

$$2d \cdot \sin \vartheta = n \cdot l \quad (\text{Gl. 4-10})$$

und dem Netzebenenabstand für die kubisch dichteste Packung

$$d = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{Gl. 4-11})$$

berechnen zu $a_0 = 4,0862 \text{ \AA}$. Das Maximum obiger Differenzkurve liegt bei $\kappa = 2,685 \text{ \AA}^{-1}$ bzw. $38,4^\circ$, entspricht also dem Hauptreflex (1,1,1) kubischen Silbers. Neueste Messungen an der Probe G90648 ergaben, daß auch hier Silbercluster auftreten, die jedoch erst nach sehr langer Meßzeit nachweisbar werden. Für die übrigen Proben konnten Silbercluster nicht eindeutig nachgewiesen werden. Ursachen sind der geringere Austauschgrad bzw. Silbergehalt der Probe, der niedrigere Eisengehalt und/oder die niedrige Behandlungstemperatur. Nach [41] kann man annehmen, daß Silber in den bei 330°C behandelten Proben in ionischer Form vorliegt und erst beim Erhitzen auf 480°C eine Reduktion durch Eisen erfolgt. Alternativ könnte man sich vorstellen, daß die Reduktion schon früher erfolgt, die Silberatome aber erst bei einer höheren Temperatur die Beweglichkeit haben, um durch Diffusion Cluster zu bilden. Beide Modelle stehen mit den Ergebnissen der optischen Messungen von Hofmeister et al. [50] im Einklang. Nach Greenwood/Earnshaw [51] zersetzt sich Silber(I)oxid oberhalb von 170°C in die Elemente, diese Reaktion müßte jedoch auch für Weißglas auftreten, wo sie bisher nicht beobachtet wurde (reversibel). Bei den Glassorten Weißglas und Grün glas 58 reicht der Eisengehalt nicht aus, um eine genügende Menge elementaren Silbers reaktiv zu bilden. Unter der Annahme, die Reduktion von Ag^{\ddagger} zu Ag erfolge unter Oxidation von Fe^{2+} zu Fe^{3+} , so reicht der Eisengehalt aus, um den in Tabelle 4-5 gegebenen Anteil von Ag^{\ddagger} zu reduzieren.

	WG06	WG37	G606	G906	G937
x(Ag)	0,0057	0,0354	0,0054	0,0053	0,0329
x(Fe)	0,0003	0,0003	0,0016	0,0022	0,0022
x(Fe)/x(Ag)	5,3 %	0,8 %	29 %	42 %	6,7 %

Tabelle 4-5: Molenbrüche von Ag und Fe und deren Verhältnis

Die Nichtbeobachtbarkeit von Clustern in den übrigen Proben schließt jedoch nicht deren Bildung aus, da kleinere Cluster zu stark verbreiterten Reflex führen,

welche nicht mehr vom Untergrund durch Streuung der amorphen Umgebung unterschieden werden können. Die Bildung neutraler Silberatome wurde von Hofmeister et al. [50] durch Absorption im sichtbaren Bereich sowie mit hochauflösender Elektronenmikroskopie nachgewiesen und untersucht.

Zur Berechnung der Clustergröße muß zunächst die Apparateverbreiterung bestimmt werden. Dazu wird ein Reflex (Abbildung 4-18) des Messing-Probenhalters gewählt, der sich in der Nähe des zu untersuchenden Silberreflexes befindet. An die durch x gekennzeichneten Meßwerte wird eine Gaußkurve der allgemeinen Form

$$I = \frac{a}{s\sqrt{2p}} \exp\left(-\frac{(2q - m)^2}{2s^2}\right) + b \quad (\text{Gl. 4-12})$$

angepaßt, dabei sind σ die Standardabweichung ist, μ der Abszissenwert des Maximums, a die Höhe des Maximums über der Asymptote und b der Untergrund. Mit Hilfe einer nichtlinearen Optimierung nach Marquardt-Levenberg [52, 39] bestimmt man die Parameter zu $a = 9350$ °/counts, $b = 3770$ /counts, $\sigma = 0,138$ ° und $\mu = 42,4$ °. Die apparativ verursachte Halbwertsbreite ist also $\beta_{\text{app}} = 2\sigma_{\text{app}} = 0,276$ °.

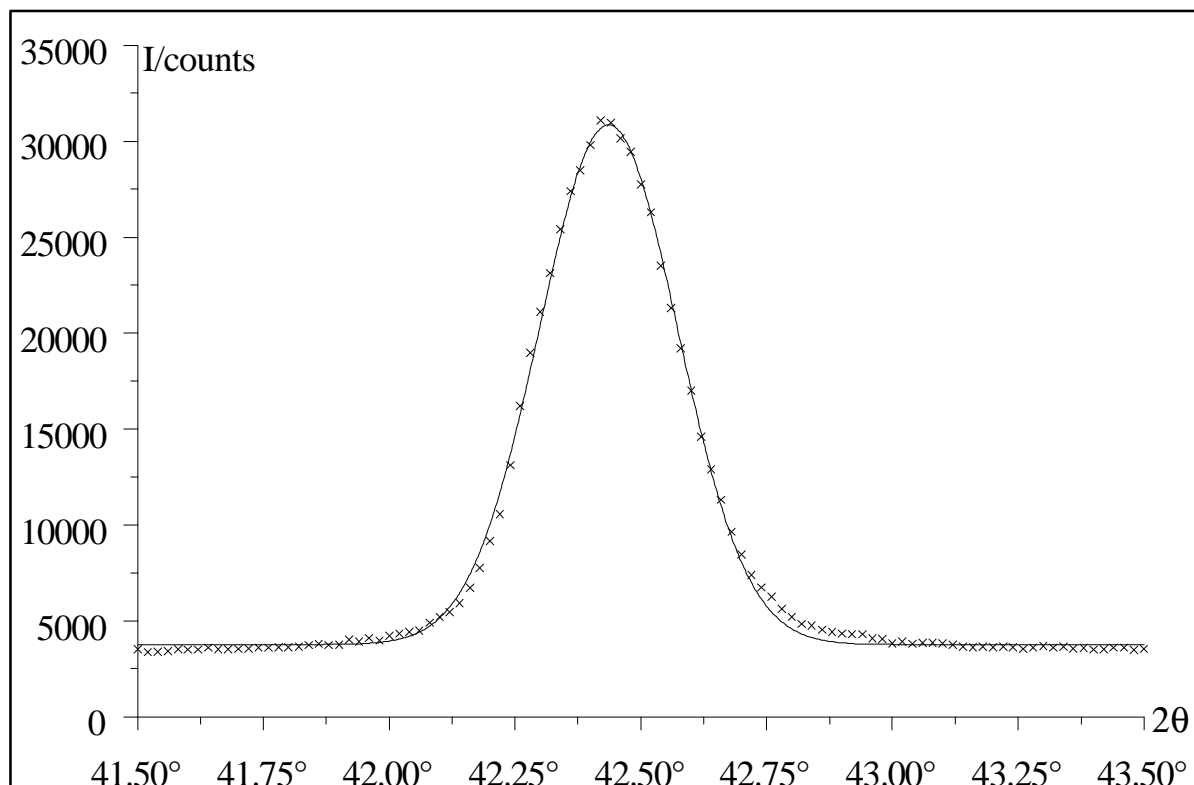


Abbildung 4-18: Reflex des Messing-Probenträgers

Für die Form des Reflexes des Silberclusters in Abbildung 4-17 müßte nach den Ausführungen im Theorieteil eine Lorentzkurve nach der allgemeinen Gleichung

$$I = \frac{a}{1 + \left(\frac{2q - m}{s}\right)^2} + b \quad (\text{Gl. 4-13})$$

oder genauer das Faltungsprodukt (Voigt-Funktion, [53]) aus einer Lorentz- und Gaußfunktion angenommen werden. Da die Apparateverbreiterung die Kurvenform stark dominiert, wird auch hier die Anpassung an eine Gauß-Funktion vorgenommen, womit die sinnvollsten Parameter erhalten werden: $a = 201$ °/counts, $b = -0,6$ /counts, $\sigma = 0,15$ ° und $\mu = 38,23$ °. Mit $\beta_{\text{exp}} = 2\sigma_{\text{exp}}$ erhält man $\beta_{\text{Korn}} = \beta_{\text{exp}} - \beta_{\text{app}} = 0,024^\circ$ und mit (Gl. 2-44) $b_{\text{Korn}} = \sqrt{b_{\text{exp}}^2 - b_{\text{app}}^2} = 0,0138^\circ$. Mit der Scherrer-Formel (Gl. 2-48) und $\theta = 19,1^\circ$ kann man die Clustergröße abschätzen, die nach dieser Rechnung 389 nm bzw. 677 nm beträgt. Diese Werte, von denen ersterer sicherlich sinnvoller ist (Lorentz-Verbreiterung), können nur als Abschätzung betrachtet werden, da sich die experimentellen und apparativen Halbwertbreiten nur wenig unterscheiden und sich in der Größenordnung der Auflösung befinden (Messungen mit kleinerer Blende blieben aufgrund der geringen Intensität ohne Erfolg). Hofmeister et al. [50] fanden mit optischen Methoden Cluster mit Ausdehnungen von 50-120 nm.

5 Zusammenfassung

Eine Reihe von Natronkalkglasproben, in denen ein unterschiedlicher Anteil von Natriumionen gegen Silberionen ausgetauscht wurde und die einer Temperaturbehandlung unterworfen wurden, wurde mit Hilfe der Röntgenbeugung untersucht. Die erhaltenen Diffraktogramme wurden korrigiert, mit der berechneten Atomstreuung normiert und fouriertransformiert, wodurch Gesamtkorrelationsfunktionen erhalten wurden. Dabei zeigte sich, daß die Gesamtkorrelationsfunktionen im wesentlichen durch die Zusammensetzung, nicht aber durch die Temperaturbehandlung bestimmt werden. Für Proben mit höherem Austauschgrad verschoben sich die verschiedenen Atompaarabständen entsprechenden Maxima zu etwas größeren Abständen, was als eine geringfügige Aufweitung der Struktur durch den Einbau der gegenüber den Natriumionen größeren Silberionen bzw. Silberatome gedeutet werden kann. Für eine Glasprobe mit relativ hohem Eisengehalt und hohem Silberaustauschgrad konnten nach einer längeren Temperaturbehandlung unterhalb der Glastransformationstemperatur Reflexe kristallinen Silbers vermessen werden, die sich im Glas nach Reduktion durch Eisen in Form kleiner Silbercluster bilden. Die Kohärenzlänge dieser Silbercluster wurde bestimmt.

6 Literatur

- [1] P. Debye, *Ann. D. Phys.* 46 [1915] 809
- [2] W. H. Zachariasen, *The Atomic Arrangement in Glass*, *J. Chem. Soc.* 54 [1932] 3841-3851
- [3] H. Scholze, *Glas - Natur, Struktur und Eigenschaften*, Springer Berlin 1988
- [4] A. K. Varshneya, *Fundamentals of Inorganic Glasses*, Academic Press Inc., San Diego 1994
- [5] W. Eitel, *Silicate Science, Vol. II*, Academic Press, New York 1965
- [6] D. R. Uhlmann, N. J. Kreidl, *Glass - Science and Technology, Vol. 4B* Academic Press Inc., Boston 1990
- [7] B. E. Warren, H. Krutter, O. Morningstar, *Fourier Analysis of X-Ray Patterns of vitreous SiO₂ and B₂O₃*, *J. Am. Ceram. Soc.* 19 [1936] 202
- [8] K.-H. Sun, *J. Am. Ceram. Soc.* 30 [1947] 277
- [9] A. Dietzel, *Z. Electrochem.* 48 [1942] 9-23
- [10] H. Rawson, *Proc. IV Intl. Cong. Glass, Paris*, S. 62-69, Imprimerie Chaix, Paris, 1956
- [11] J. Zarzycki, *Glasses and the vitreous state*, Cambridge University Press, Cambridge 1991
- [12] L. E. Alexander, *X-Ray-Diffraction Methods in polymer science*, New York 1969
- [13] H. P. Klug und L. E. Alexander, *X-Ray-Diffraction Procedures*, Wiley, 2. Auflage 1974
- [14] J. U. Weidner, H. Geisenfelder, H. Zimmermann, *Röntgenstrukturuntersuchungen der flüssigen absoluten Schwefelsäure*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 75 [1971] 800
- [15] C. J. Pings, *Physics of Simple Liquids*, H. N. V. Temperley, J. S. Rowlinson, G. S. Rushbrooke, Amsterdam 1968
- [16] I. N. Bronstein, K. A. Semendjajew, *Taschenbuch der Mathematik*, Harri Deutsch, Thun 1979
- [17] F. Zernike, I. A. Prins, *Z. Phys.* 41 [1927] 184
- [18] K. Sagel, *Tabellen zur Röntgenstrukturanalyse*, Berlin 1958
- [19] F. Hajdu, *Acta Cryst* A28 [1972] 250
- [20] G. Palinkas, *Acta Cryst.* A29 [1973] 10
- [21] C. Tavard, D. Nicolas, M. Roucault, *J. chimie phys.* 64 [1967] 540
- [22] D. T. Cromer, J. B. Mann, *Compton Scattering for Spherically Symmetric Free Atoms*, *J. Chem. Phys.* 47 [1967] 1892
- [23] P. Debye, H. Menke, *Phys. Z.* 31 [1930] 797
- [24] C. Gerthsen, H. O. Kneser, H. Vogel, *Physik*, korrigierter Nachdruck der 16. Auflage, Springer Berlin 1992

- [25] L. V. Azaroff, *Acta Cryst.* 8 [1955] 801
- [26] K. A. Kerr, J. P. Ashmore, *Acta Cryst.* A30 [1974] 176
- [27] B. E. Warren, R. L. Mozzi, *Acta Cryst.* A21 [1966] 459
- [28] C. W. Dwiggin, D. A. Park, *Acta Cryst.* A27 [1971] 264
- [29] J. Krogh-Moe, *Acta Cryst.* 10 [1957] 370
- [30] R. Merkle, *Dissertation in Vorbereitung* 1997
- [31] W. A. Steele, *J. chem. Physics* 39 [1963] 3197
- [32] B. E. Warren, *X-Ray Diffraction, Addison-Wesley, Reading (Massachusetts)* 1969
- [33] C. Brandt, *Röntgenstrukturuntersuchungen unter streifendem Einfall an keramischen Beschichtungen, Dissertation Universität Stuttgart* 1996.
- [34] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten* 11 [1978] 102
- [35] *International Tables for X-Ray Crystallography, Vol. IV, Kynoch Press, Birmingham* 1974
- [36] B. Friedrich, *Entwicklung von Programmen zur Erstellung einer Programm-bibliothek, Diplomarbeit Universität Würzburg* 1989.
- [37] B. K. Teo, *EXAFS - basic principles and data analysis, Springer Berlin* 1986
- [38] N. P. Bansal, R. H. Doremus, *Handbook of Glass Properties, Academic Press Inc., Orlando* 1986
- [39] W. H. Press, B. P. Flannery, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, *Numerical Recipes - The Art of Scientific Computing, Cambridge University Press* 1992
- [40] A. F. Hollemann, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91-100. Auflage, de Gruyter Berlin* 1985
- [41] M. Dubiel, private Mitteilung
- [42] G. N. Greaves, A. Fontaine, P. Lagarde, D. Raoux, S. J. Gurman, *Nature* 293 [1981] 611
- [43] B. E. Warren, J. Bischoe, *J. Amer. Ceram. Soc.* 21 [1938] 259
- [44] M. Dubiel, R. Schmitz, U. Kolb, D. Gutwerk, H. Bertagnolli, *X-Ray-Diffraction and Absorption Studies of Ion-Exchanged Glasses, Physica B,* 209 [1995] 349
- [45] M. Dubiel, G. Mosel, *Extended X-Ray-Absorption Fine-Structure Investigations at the Silver K-Edge of Ion-Exchanged Sodium-Silicate Glasses; Japanese Journal of Applied Physics Part 1-Regular Papers, Short Notes & Review Papers* 33 [1994] 5892
- [46] N. Binsted, G. N. Greaves, C. M. B. Henderson, *Contrib. To Mineral Petrology.* 89 [1985] 103
- [47] E. A. Porai-Koshits, *The Structure of Glass* 1, S. 29-31, Consultants Bureau, New York, 1958

- [48] G. Dalba, P. Fornasini, F. Rocca, *J. Phys. (Paris)* 46 [1985] C8-101
- [49] Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage 1970, Band Ag [A2] S. 161
- [50] H. Hofmeister, M. Dubiel, H. Goj, S. Thiel, *Microstructural Investigation of Colloidal Silver Embedded in Glass*, *Journal of Microscopy-Oxford* 177 [1995] 331.
- [51] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, 1. korrigierter Nachdruck der 1. Auflage 1990, Pergamon Press Ltd. Oxford 1988
- [52] D. W. Marquardt, *An algorithm for least squares estimation of nonlinear parameters*, *J. Soc. Ind. Appl. Math.* 2 [1963] 431
- [53] J. I. Langford, *J. Appl. Cryst.* 11 [1978] 10

Anhang A: Daten der einzelnen Glasproben

Probe:	WG00	WG06	WG37	G600	G606	G900	G906	G937
Zusammensetzung in Massenprozenten m%:								
SiO ₂	72,5	70,91	63,33	71,12	70,32	71,87	70,32	63,33
Na ₂ O	14,4	13,24	7,93	13,24	12,31	13,30	12,23	7,38
CaO	6,1	5,97	5,33	8,67	8,57	8,69	8,50	7,66
MgO	4,05	3,96	3,54	4,17	4,12	4,15	4,06	3,66
Al ₂ O ₃	1,5	1,47	1,31	0,60	0,59	0,59	0,58	0,52
K ₂ O	0,7	0,68	0,61	0,32	0,32	0,31	0,30	0,27
BaO	0	0,00	0,00	0,01	0,01	0,01	0,01	0,01
TiO ₂	0	0,00	0,00	0,08	0,08	0,08	0,08	0,07
Fe ₂ O ₃	0,13	0,13	0,11	0,60	0,59	0,87	0,85	0,76
SO ₃	0,37	0,36	0,32	0,16	0,16	0,15	0,14	0,13
MnO	0,13	0,13	0,11	0,00	0,00	0,00	0,00	0,00
Ag ₂ O	0	3,16	17,40	0,00	2,94	0,00	2,92	16,21
Zusammensetzung in Molenbrüchen der Atome $x_{i,at}$:								
Si	0,2484	0,2484	0,2484	0,2478	0,2478	0,2479	0,2479	0,2479
Na	0,0957	0,0899	0,0603	0,0894	0,0841	0,0890	0,0836	0,0560
Ca	0,0224	0,0224	0,0224	0,0324	0,0324	0,0321	0,0321	0,0321
Mg	0,0207	0,0207	0,0207	0,0217	0,0217	0,0213	0,0213	0,0213
Al	0,0061	0,0061	0,0061	0,0025	0,0025	0,0024	0,0024	0,0024
K	0,0031	0,0031	0,0031	0,0014	0,0014	0,0014	0,0014	0,0014
Ba	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ti	0,0000	0,0000	0,0000	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002	0,0002
Fe	0,0003	0,0003	0,0003	0,0016	0,0016	0,0022	0,0022	0,0022
S	0,0010	0,0010	0,0010	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004	0,0004
Mn	0,0004	0,0004	0,0004	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000	0,0000
Ag	0,0000	0,0057	0,0354	0,0000	0,0054	0,0000	0,0053	0,0329
O	0,6021	0,6021	0,6021	0,6027	0,6027	0,6030	0,6030	0,6030
weitere Angaben:								
μ	80,94	92,10	141,7	84,65	95,79	86,07	96,26	142,0
ρ	2,49	2,54	2,69	2,49	2,54	2,49	2,54	2,69
\bar{M}	20,56	21,05	23,57	20,71	21,17	20,73	21,18	23,53
$\bar{N}(El)$	10,21	10,42	11,49	10,29	10,49	10,30	10,49	11,48
$\bar{\rho} \cdot \bar{N}^2(El)$	7,606	7,902	9,070	7,668	7,94	7,672	7,947	9,035

Einheiten:

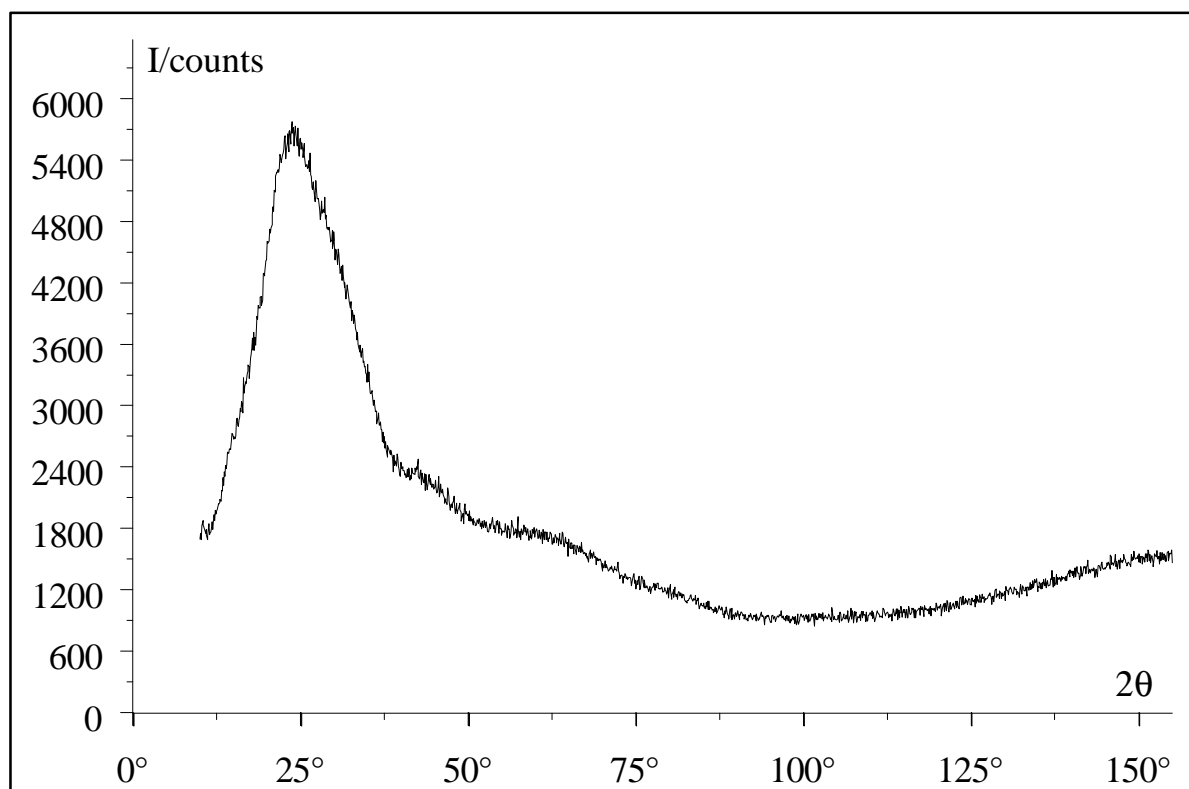
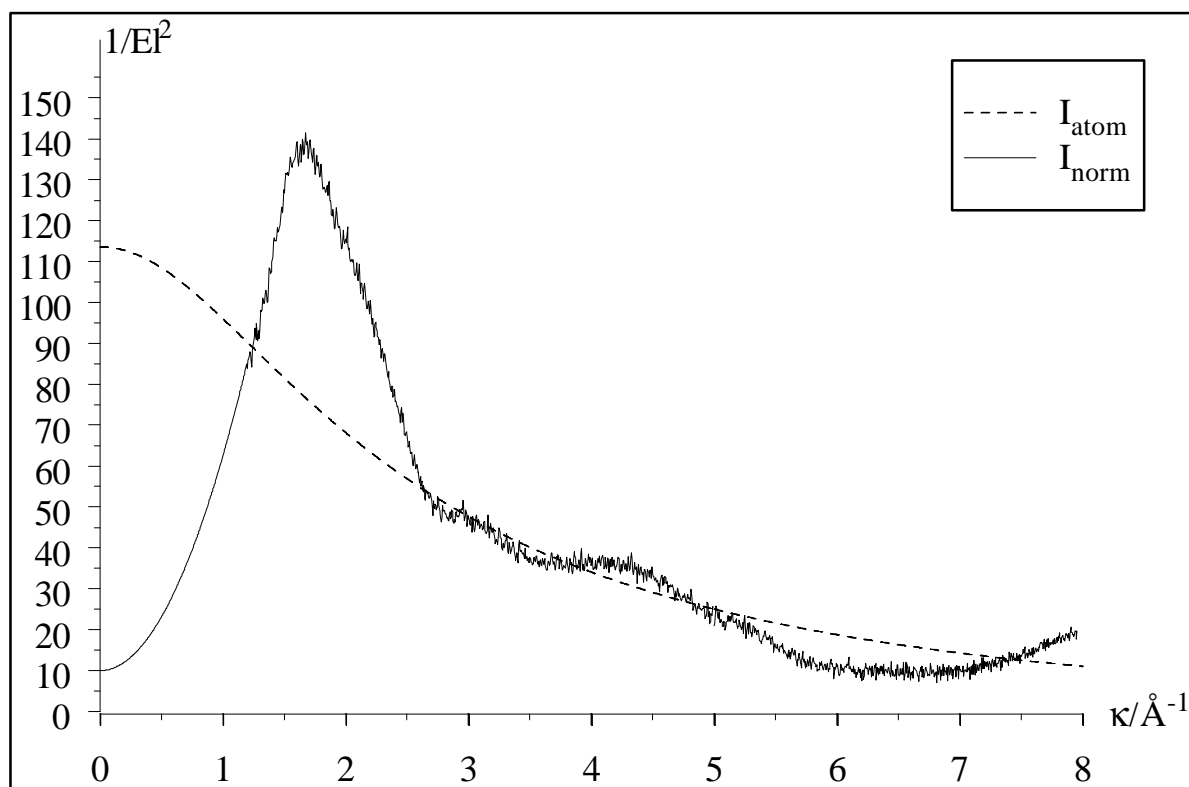
Massen- und Molenbrüche, mittlere Elektronenzahl $\bar{N}(El)$: ohne Einheiten $[\rho] = \text{g/cm}^3$; $[\bar{M}] = \text{g/mol}$; $[\bar{\rho} \cdot \bar{N}^2(El)] = \text{\AA}^{-3}$

Tabelle 7-1: Daten der einzelnen Glasproben

Anhang B: Diagramme der Auswertung

Für die einzelnen Glasproben sind auf einer Doppelseite jeweils die Rohdaten I_{roh} , die normierten korrigierten Intensitäten I_{norm} , die kappagewichteten reduzierten Intensitäten I_{kred} und die Gesamtkorrelationsfunktionen nach dreimaliger Fouriertransformation abgebildet. Um einen größtmöglichen Teil der Zeichenfläche für aussagekräftige Daten nützen zu können, wurde bei der Darstellung der Gesamtkorrelationsfunktionen auf die Abbildung des ersten auf Fehlern beruhenden Maximums verzichtet, weshalb der Achsenschnittpunkt nicht dem Ursprung entspricht. Ein Vergleich von Gesamtkorrelationsfunktionen nach einmaliger Fouriertransformation befindet sich im Anhang D.

Diagramme für WG0000

Abbildung 7-1: I_{roh} von WG0000Abbildung 7-2: I_{atom} und I_{norm} von WG0000

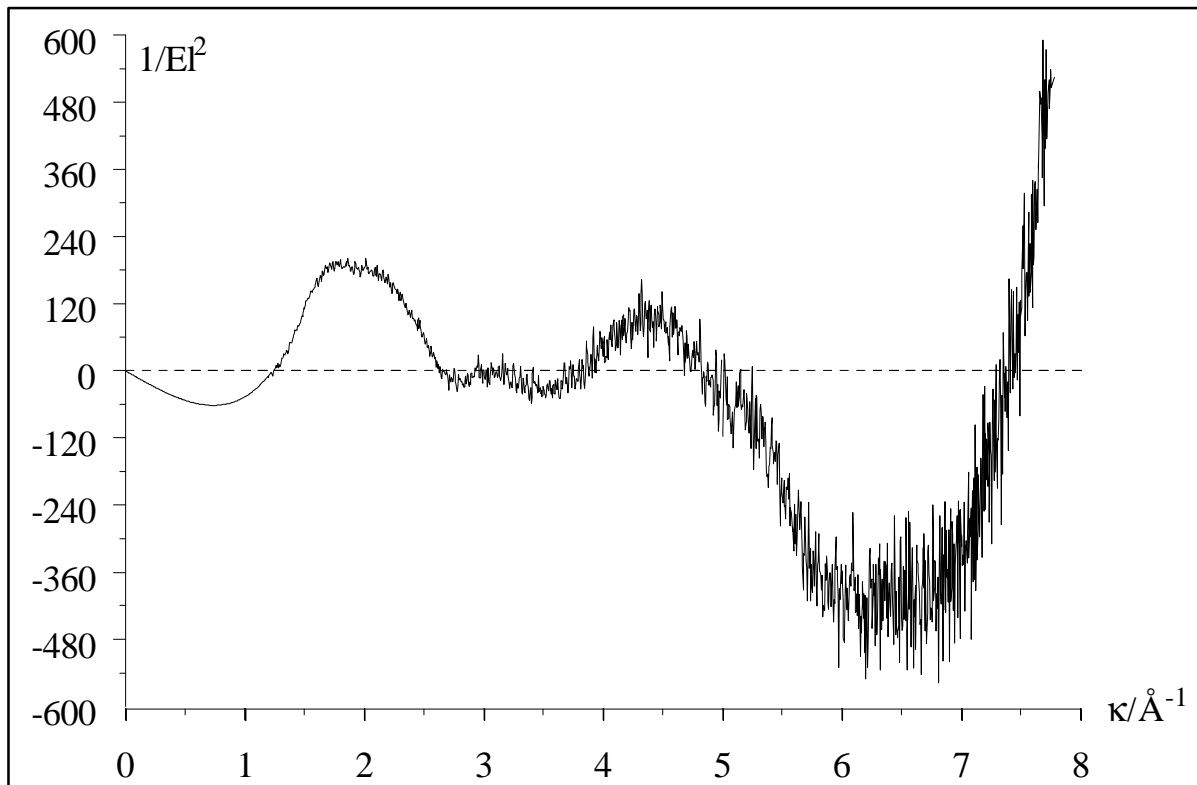


Abbildung 7-3: $\kappa \cdot I_{\text{red}}$ von WG0000

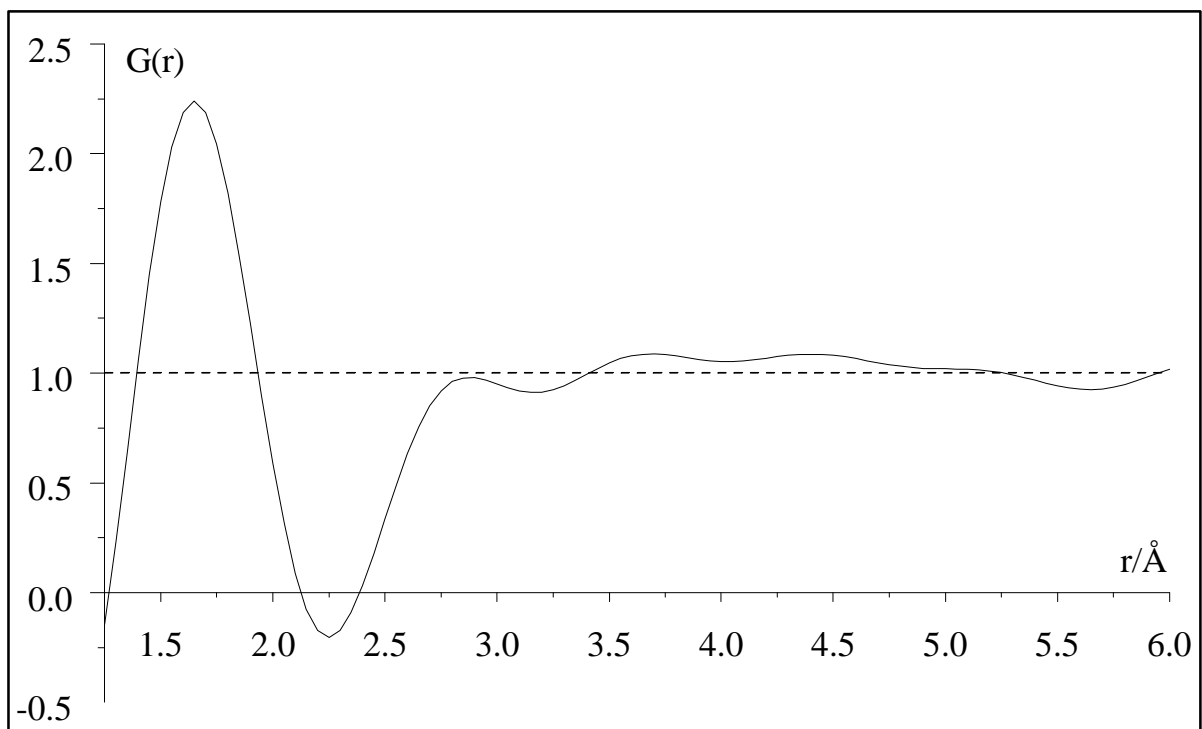
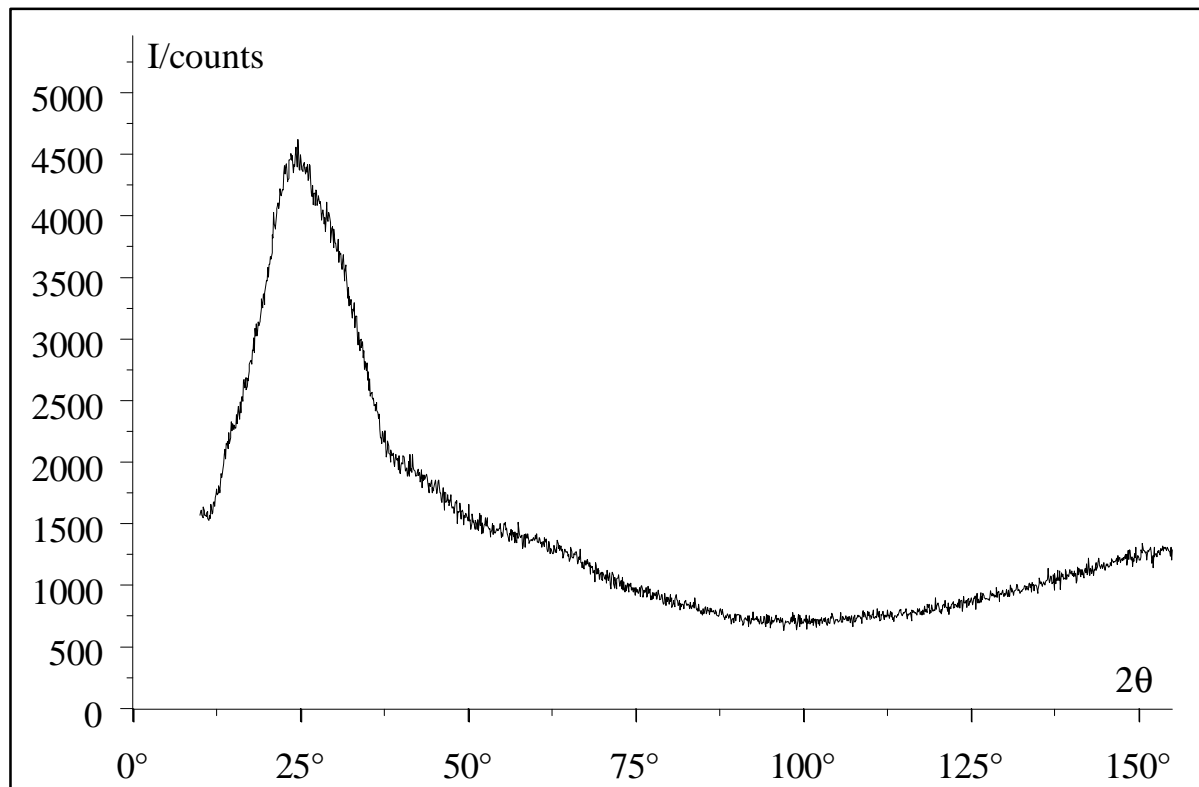
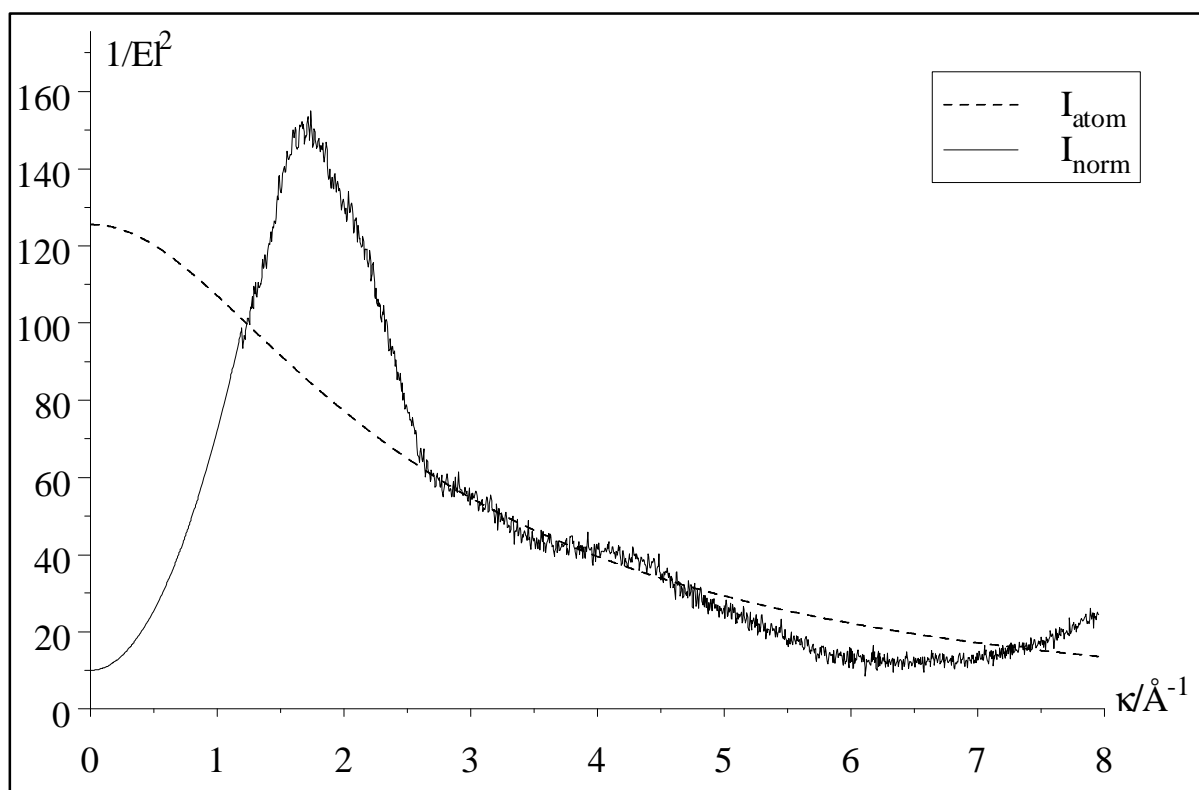


Abbildung 7-4: $G(r)$ von WG0000

Diagramme für WG0633

Abbildung 7-5: I_{roh} von WG0633Abbildung 7-6: I_{atom} und I_{norm} von WG0633

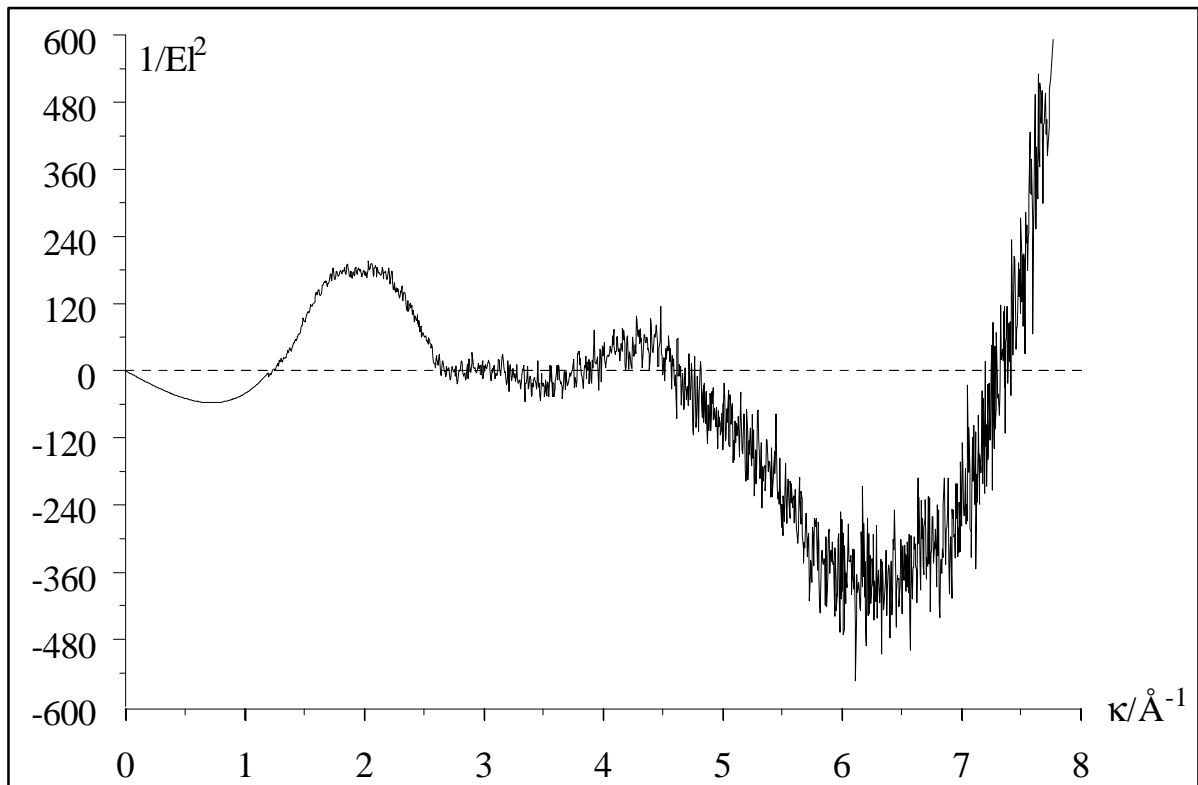


Abbildung 7-7: $\kappa \cdot I_{\text{red}}$ von WG0633

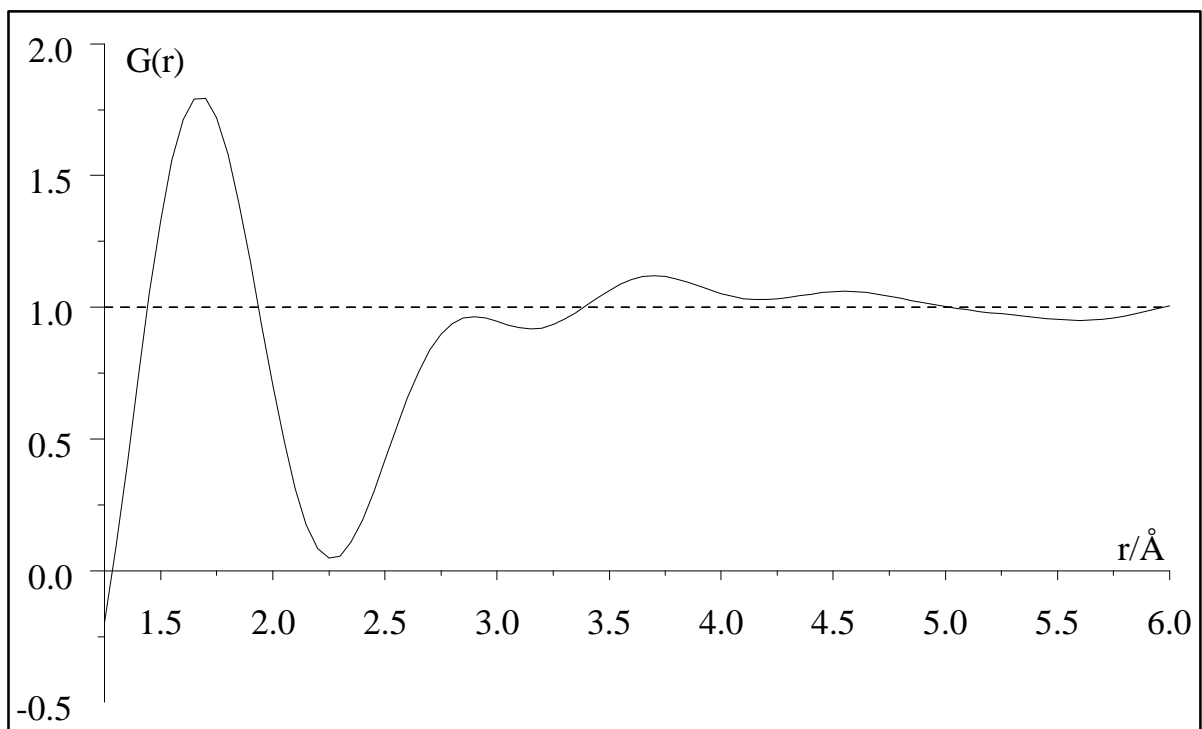
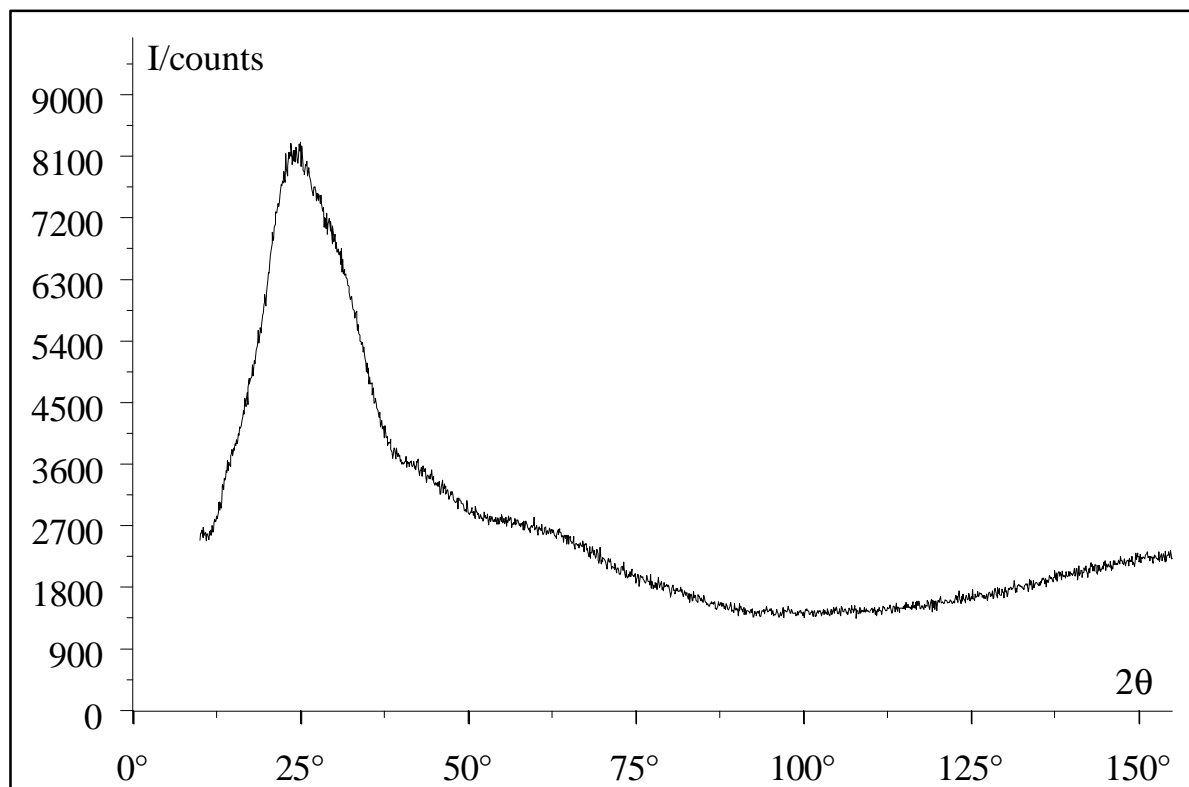
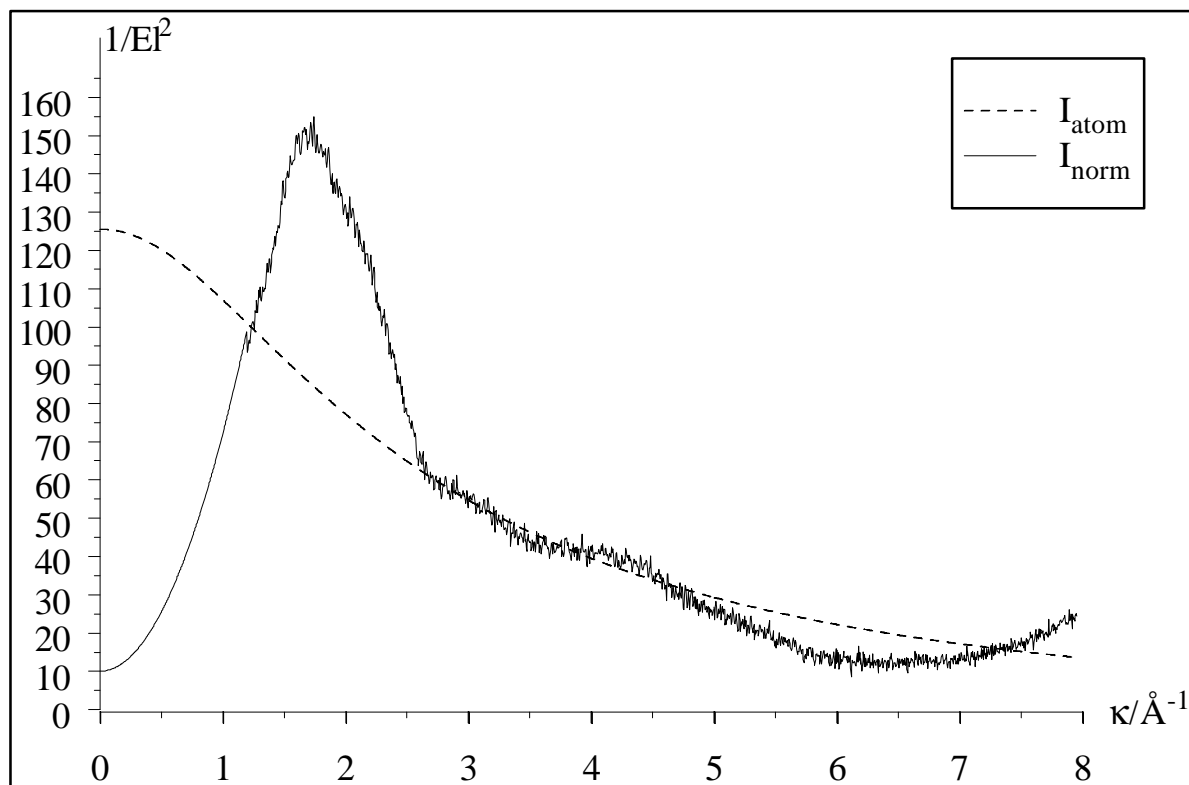


Abbildung 7-8: $G(r)$ von WG0633

Diagramme für WG0648

Abbildung 7-9: I_{roh} von WG0648Abbildung 7-10: I_{atom} und I_{norm} von WG0648

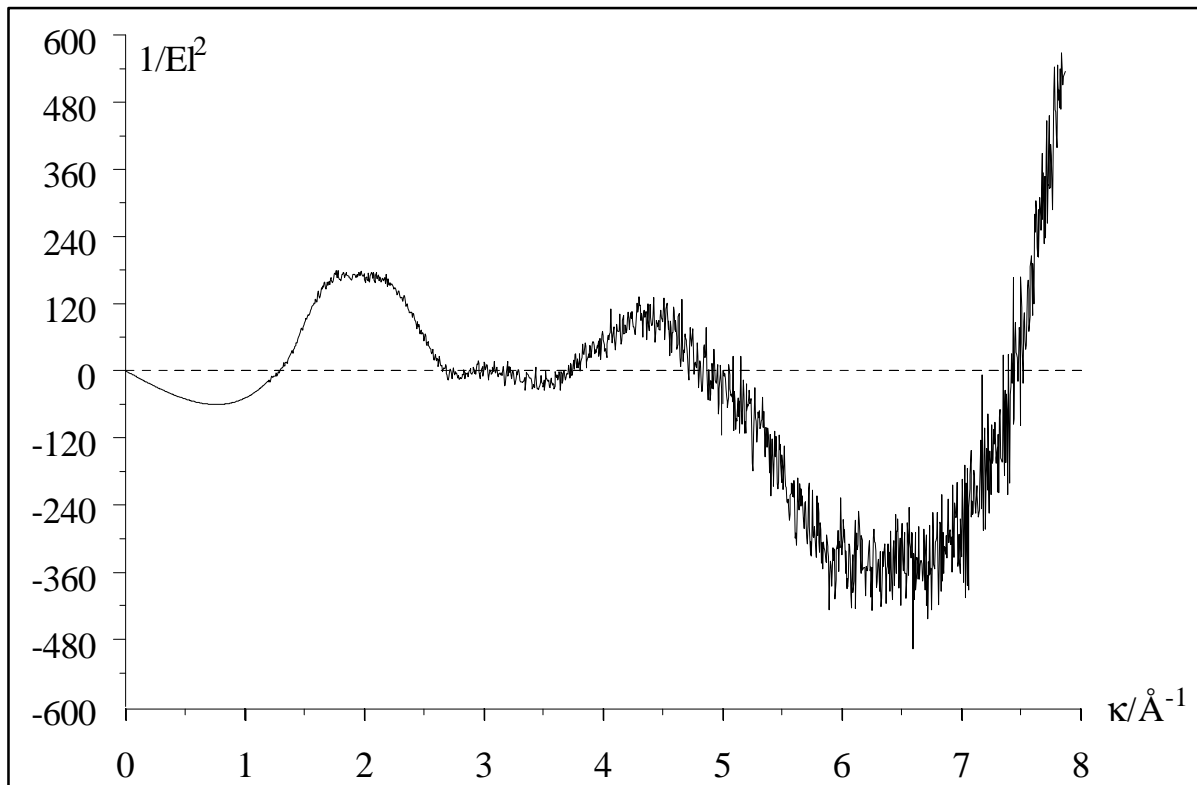


Abbildung 7-11: $\kappa \cdot I_{\text{red}}$ von WG0648

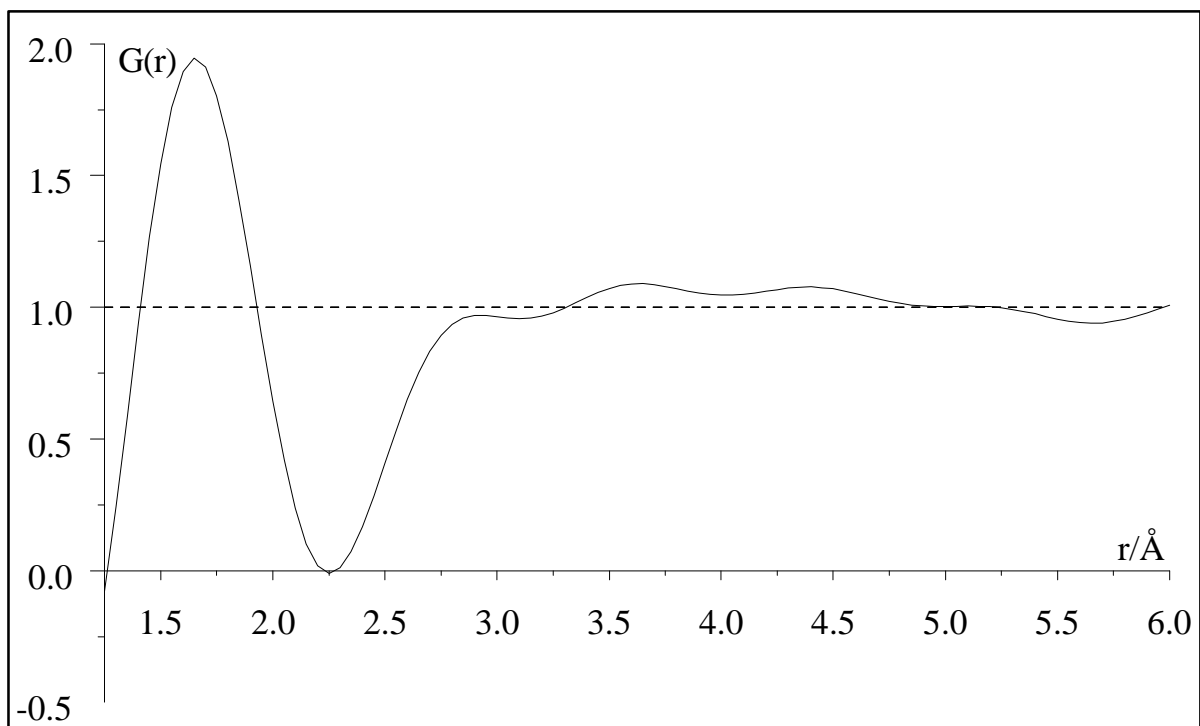


Abbildung 7-12: $G(r)$ von WG0648

Diagramme für WG3733

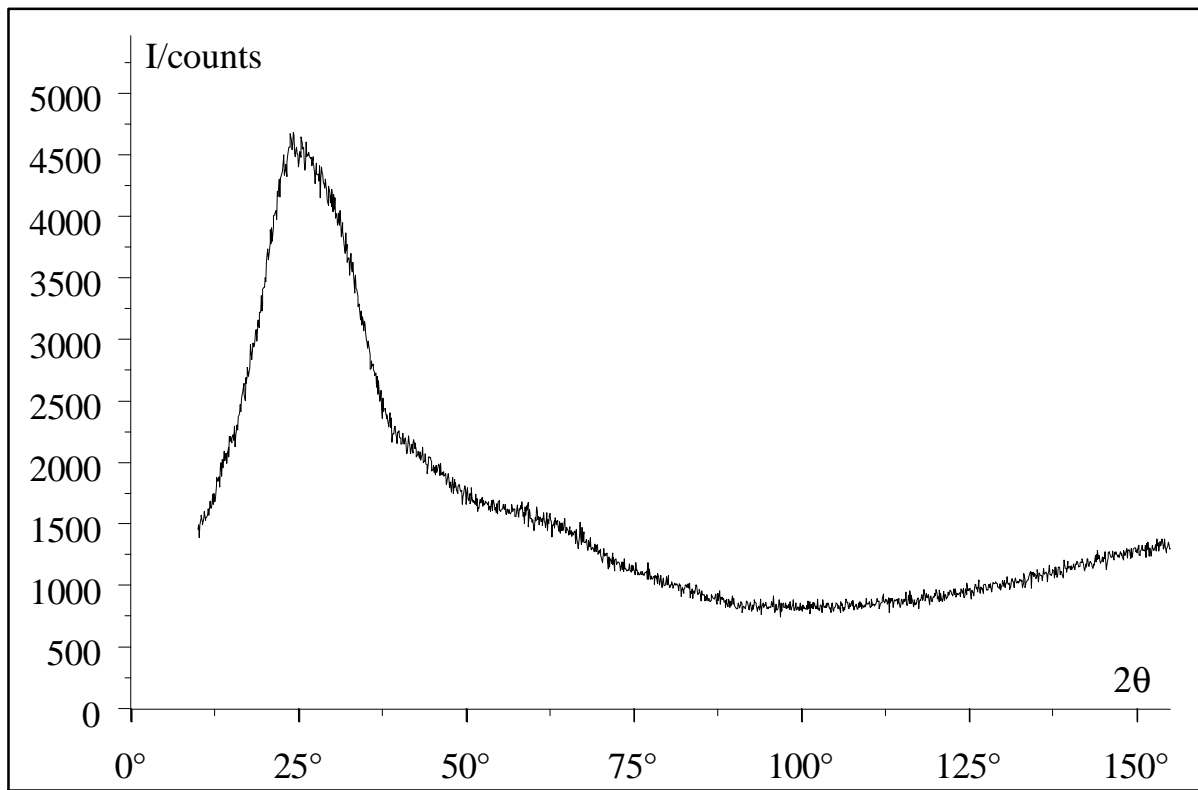


Abbildung 7-13: I_{roh} von Wg3733

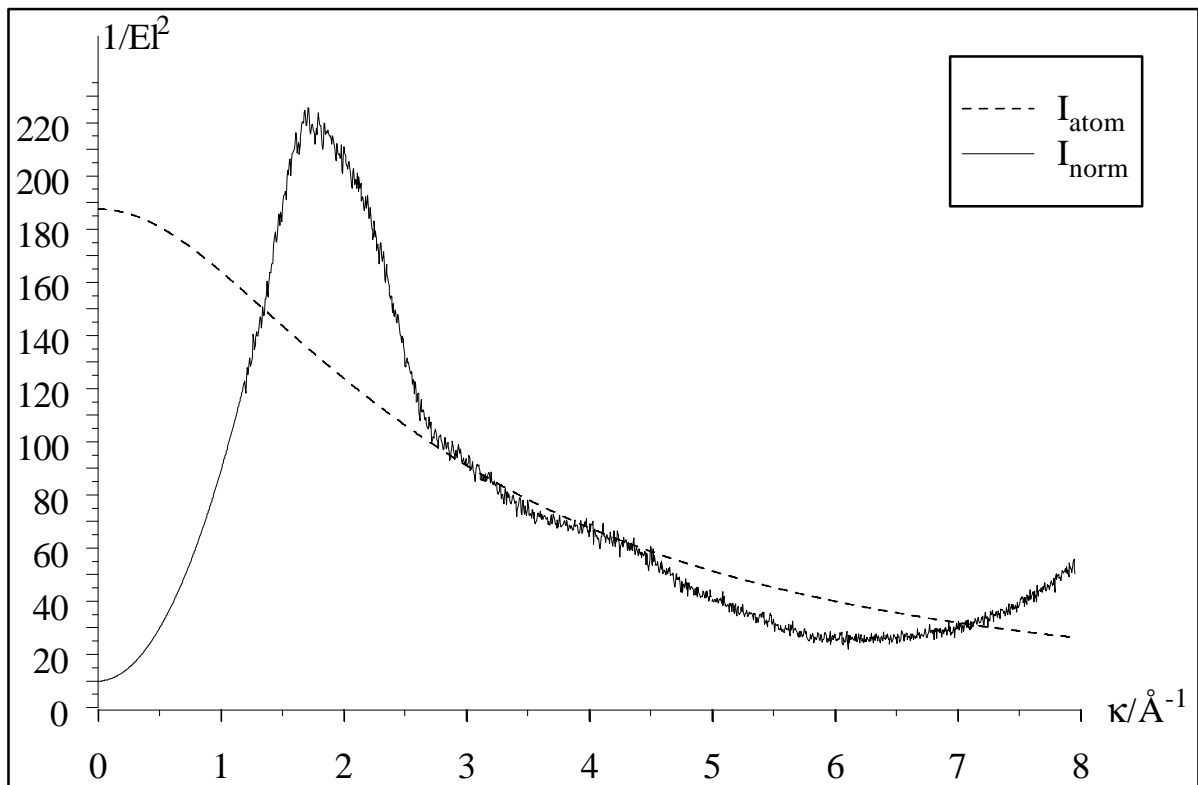


Abbildung 7-14: I_{atom} und I_{norm} von Wg3733

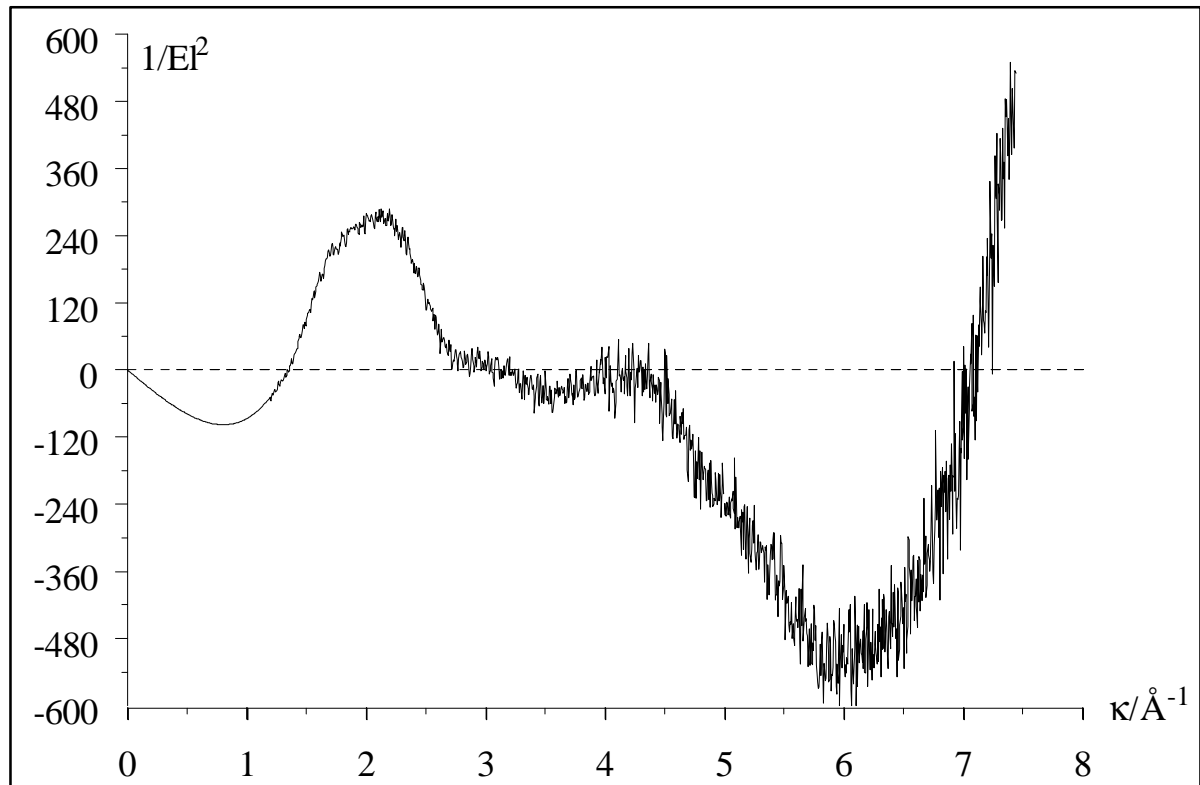


Abbildung 7-15: $\kappa \cdot I_{\text{red}}$ von WG3733

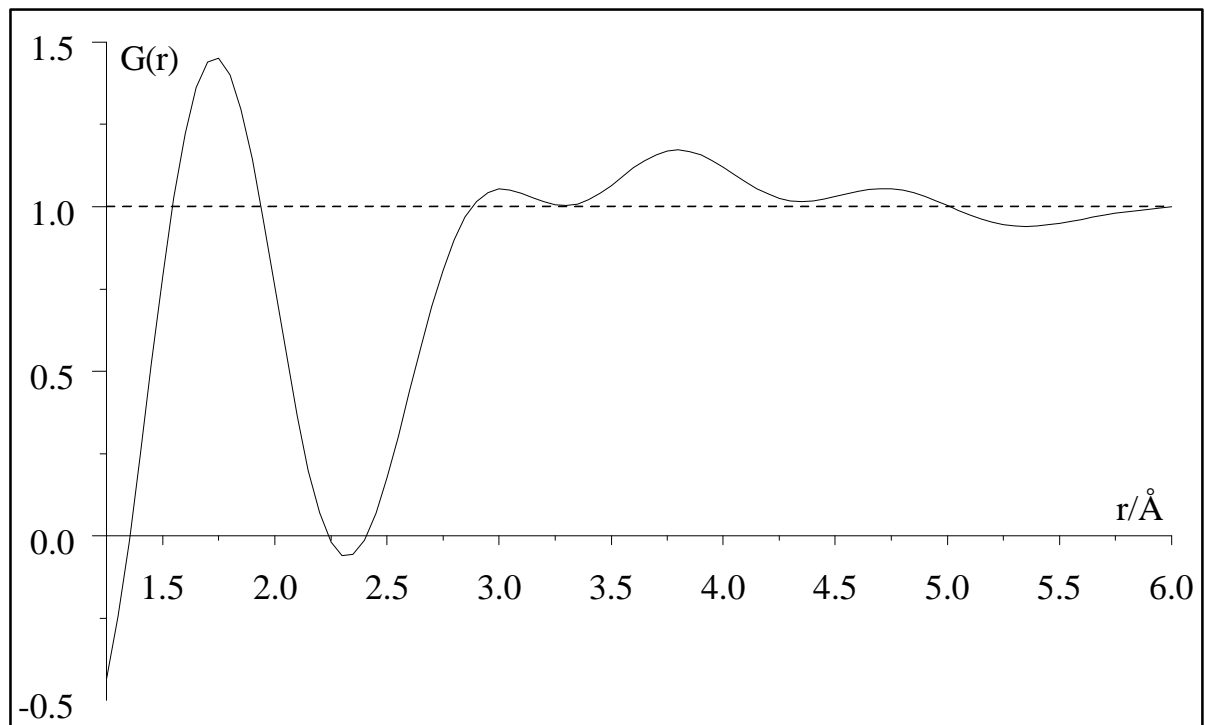
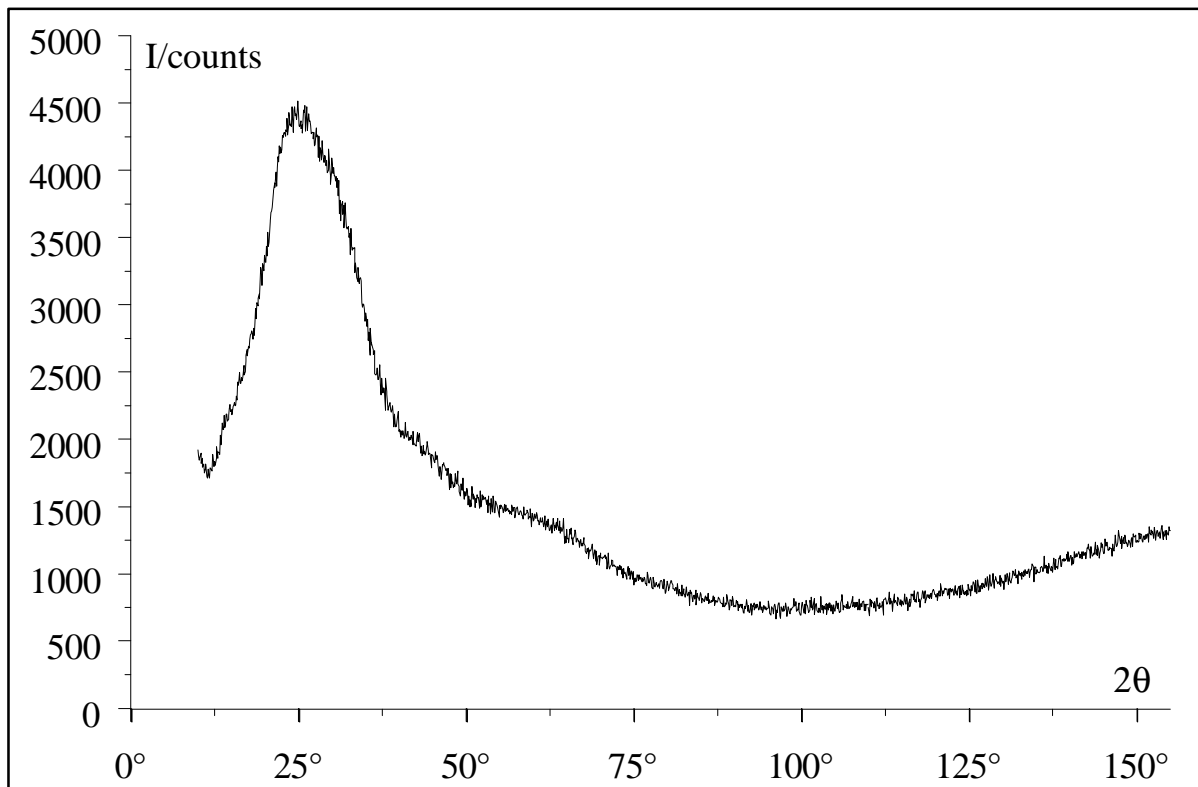
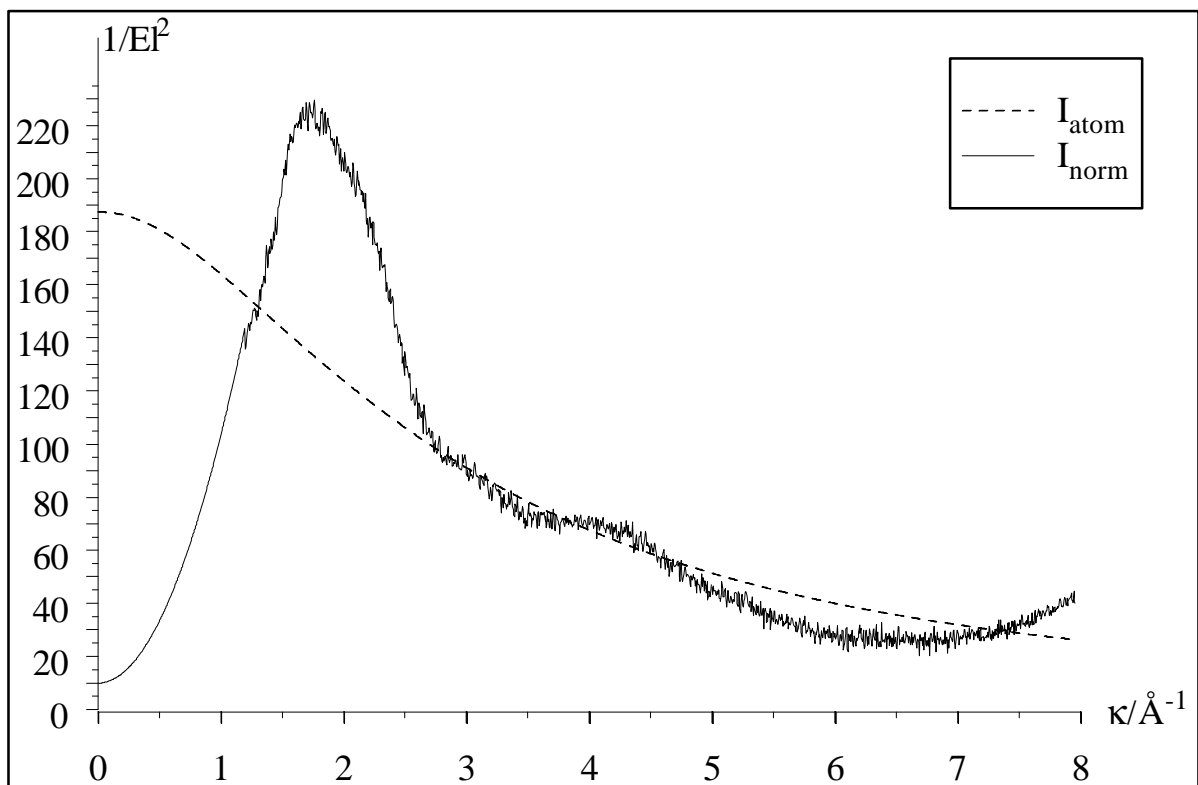


Abbildung 7-16: $G(r)$ von Wg3733

Diagramme für WG3748

Abbildung 7-17: I_{roh} von WG3748Abbildung 7-18: I_{atom} und I_{norm} von WG3748

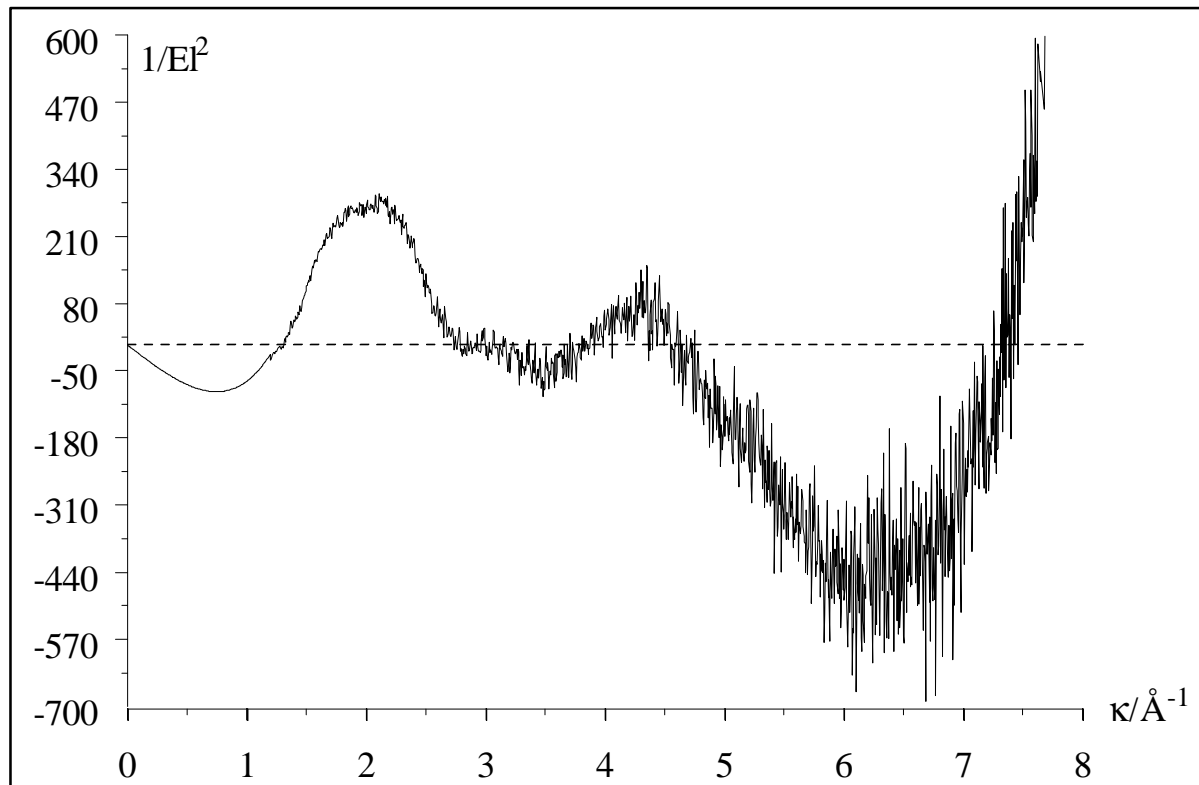


Abbildung 7-19: $\kappa \cdot I_{\text{red}}$ von WG3748

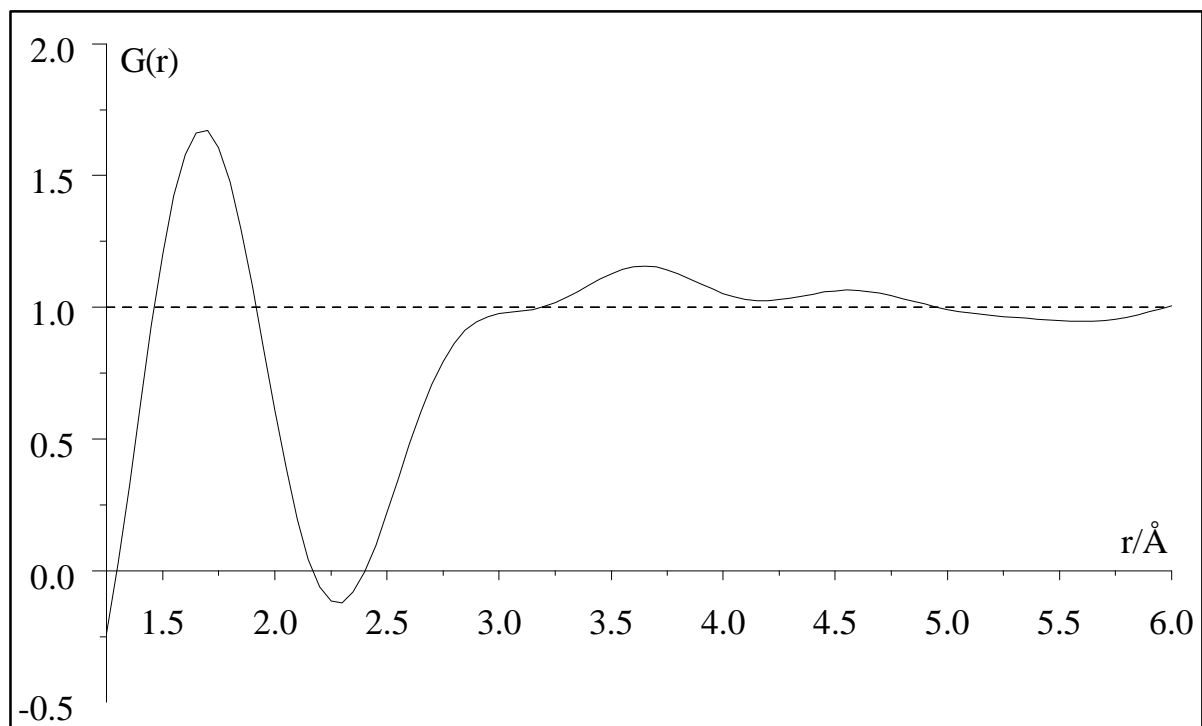


Abbildung 7-20: $G(r)$ von WG3748

Diagramme für G60000

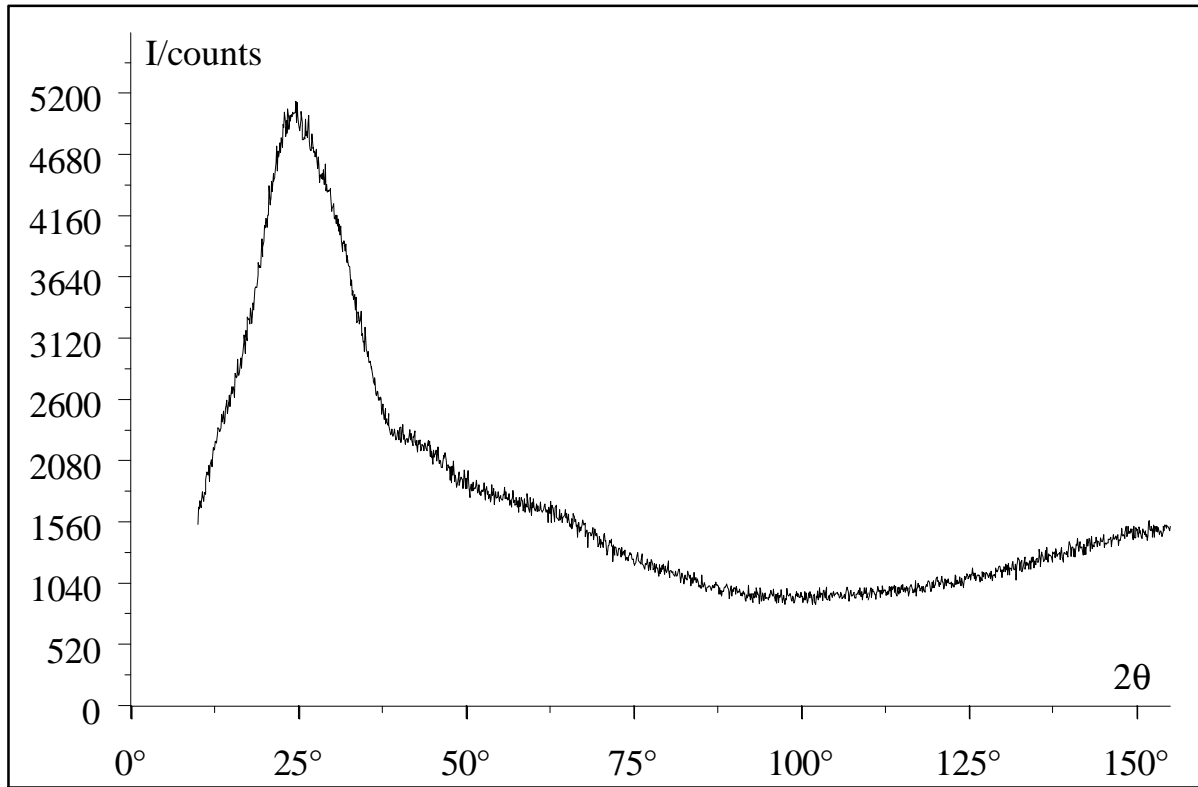


Abbildung 7-21: I_{roh} von G60000

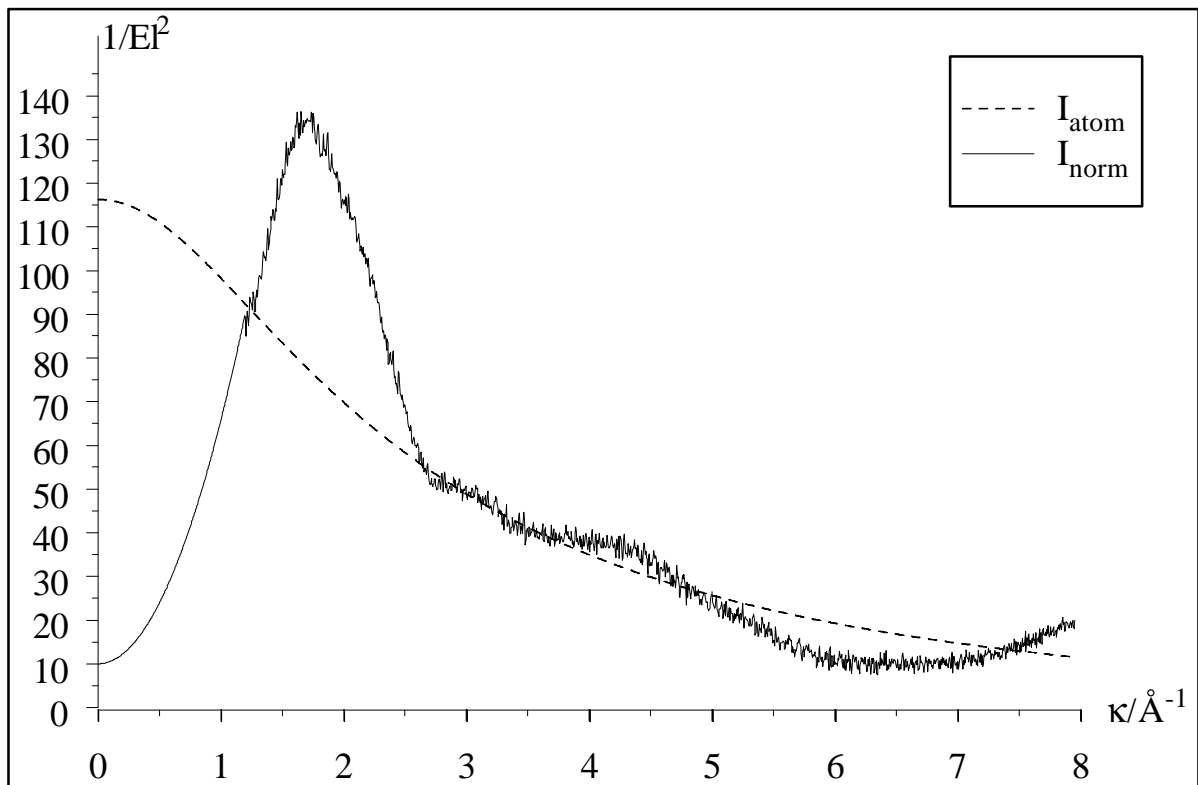


Abbildung 7-22: I_{atom} und I_{norm} von G60000

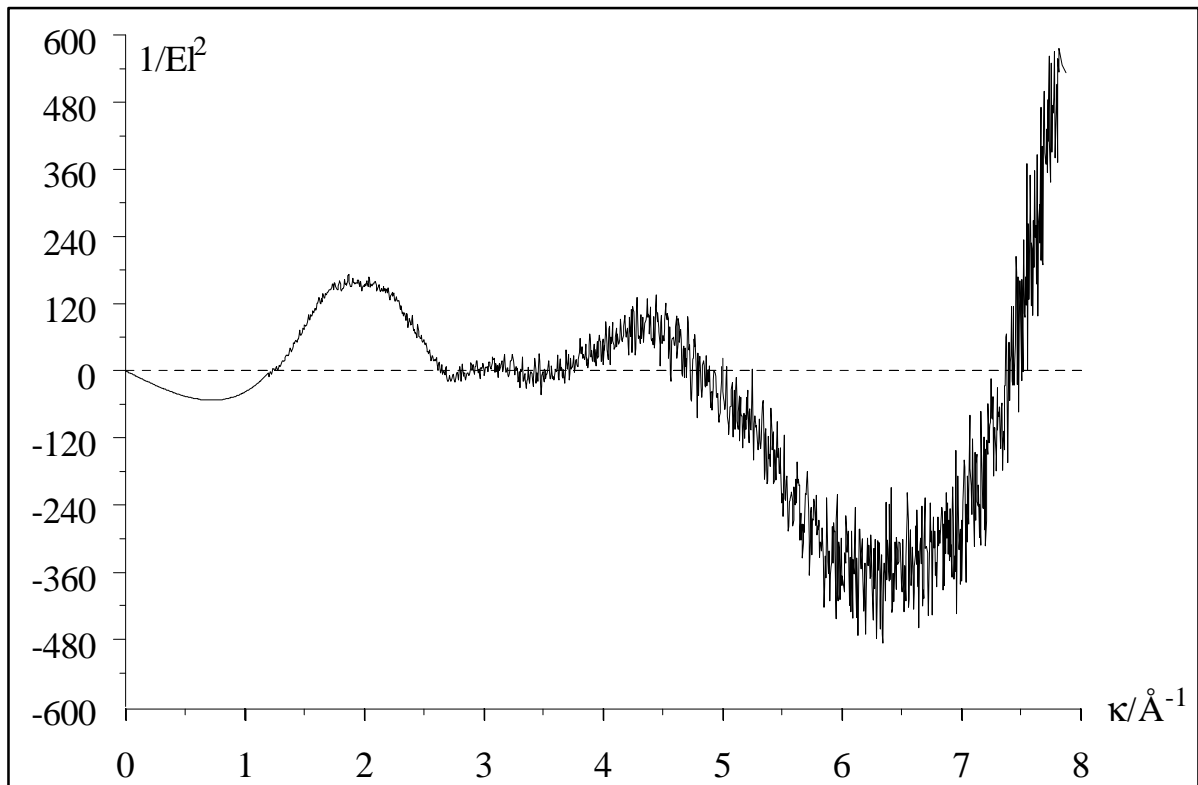


Abbildung 7-23: $\kappa \cdot I_{\text{red}}$ von G60000

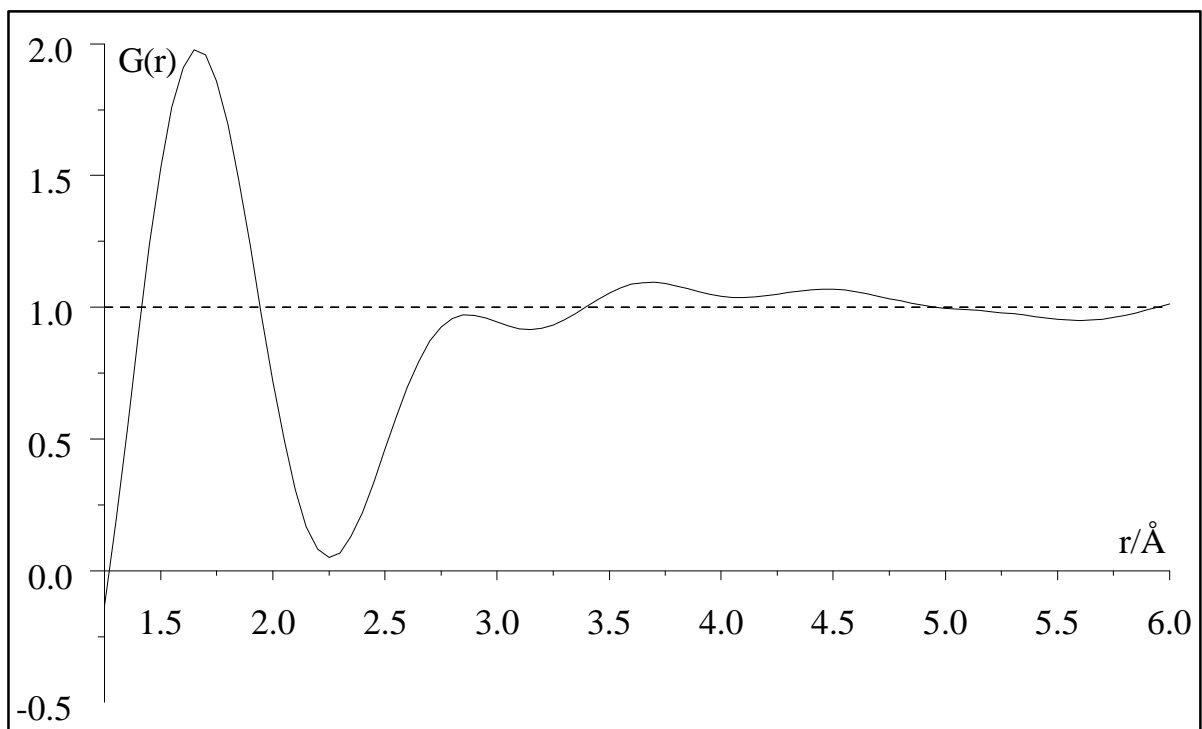


Abbildung 7-24: $G(r)$ von G60000

Diagramme für G60633

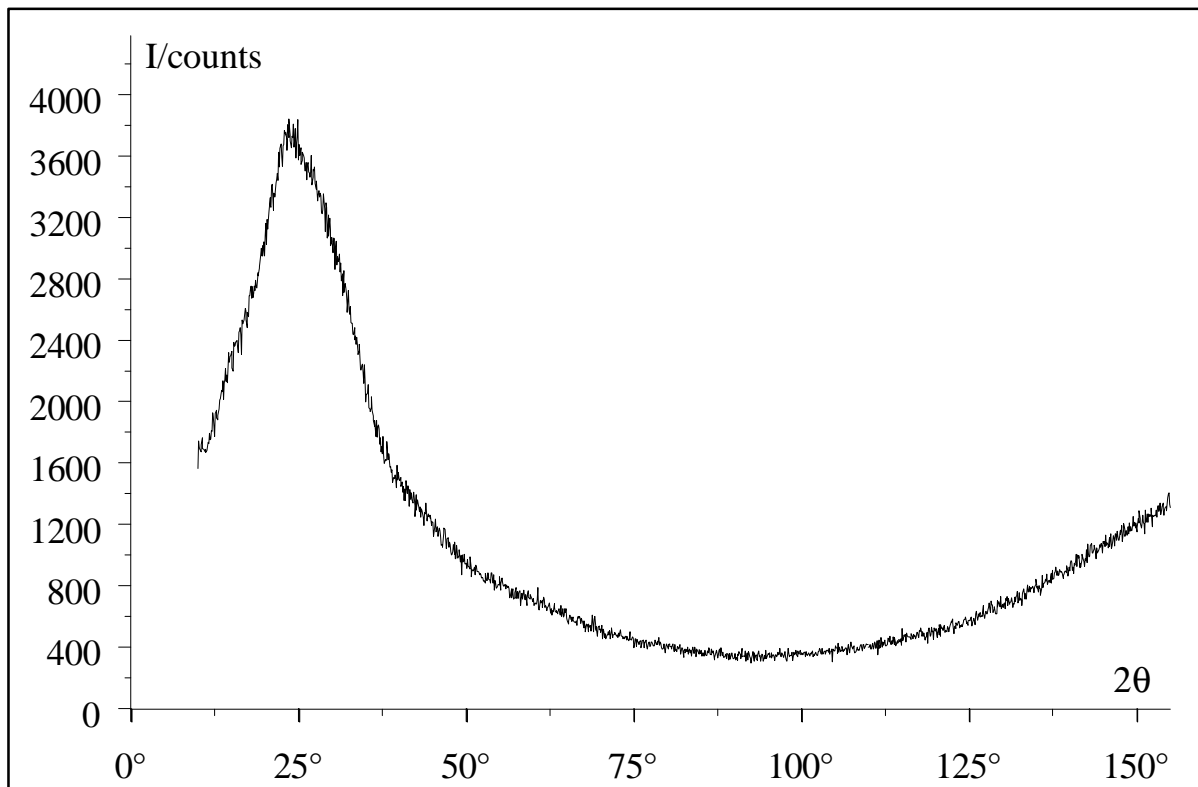


Abbildung 7-25: I_{roh} von G60633

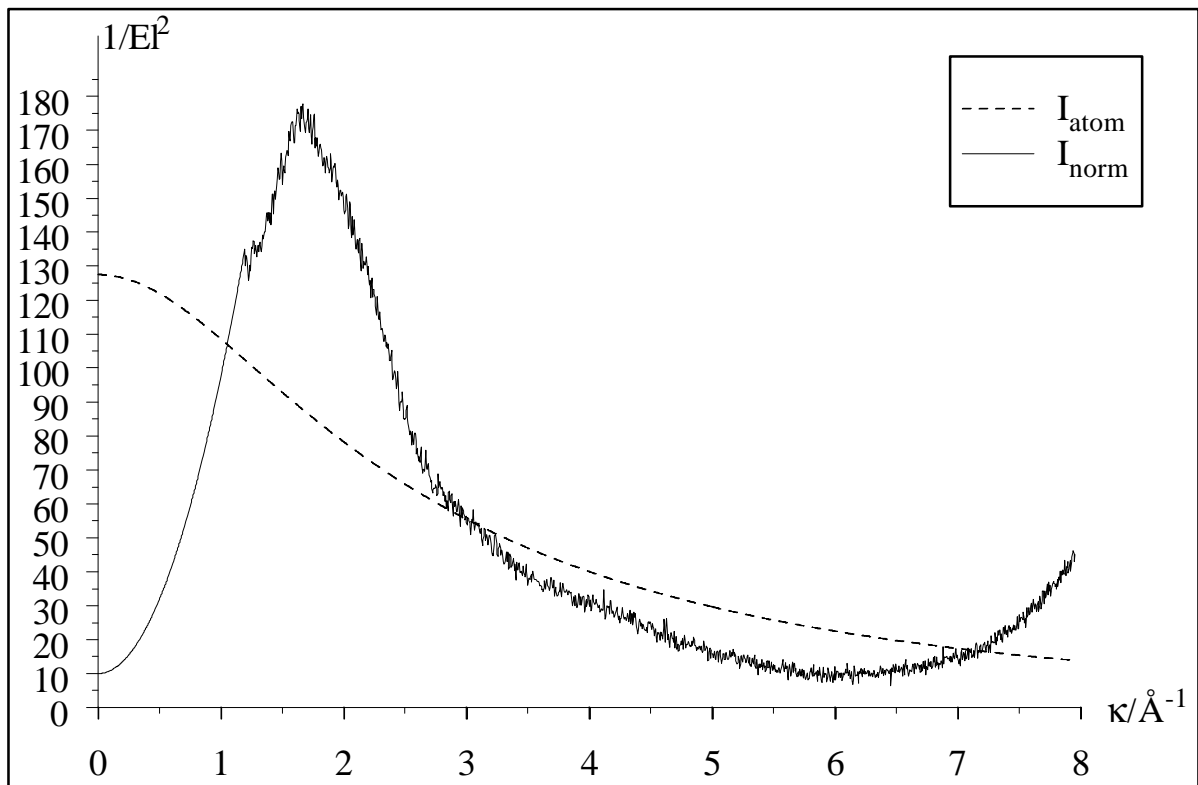


Abbildung 7-26: I_{atom} und I_{norm} von G60633

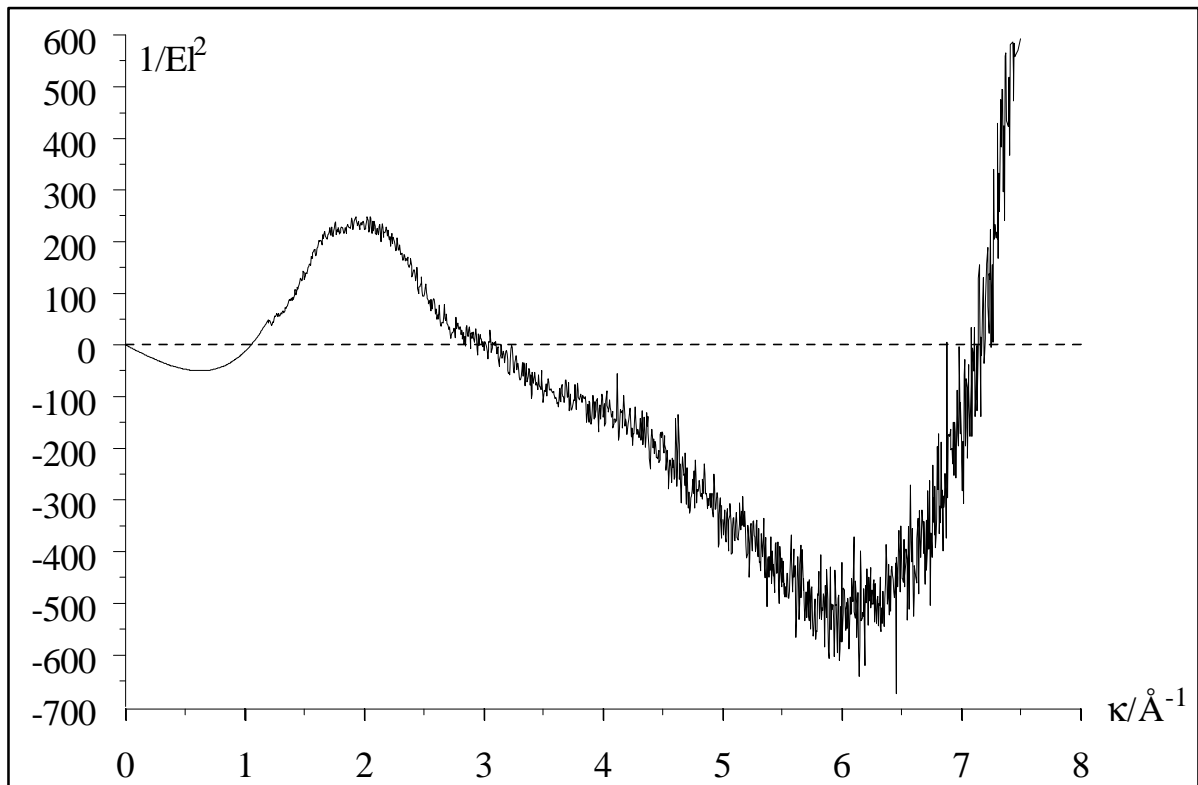


Abbildung 7-27: $\kappa \cdot I_{\text{red}}$ von G60633

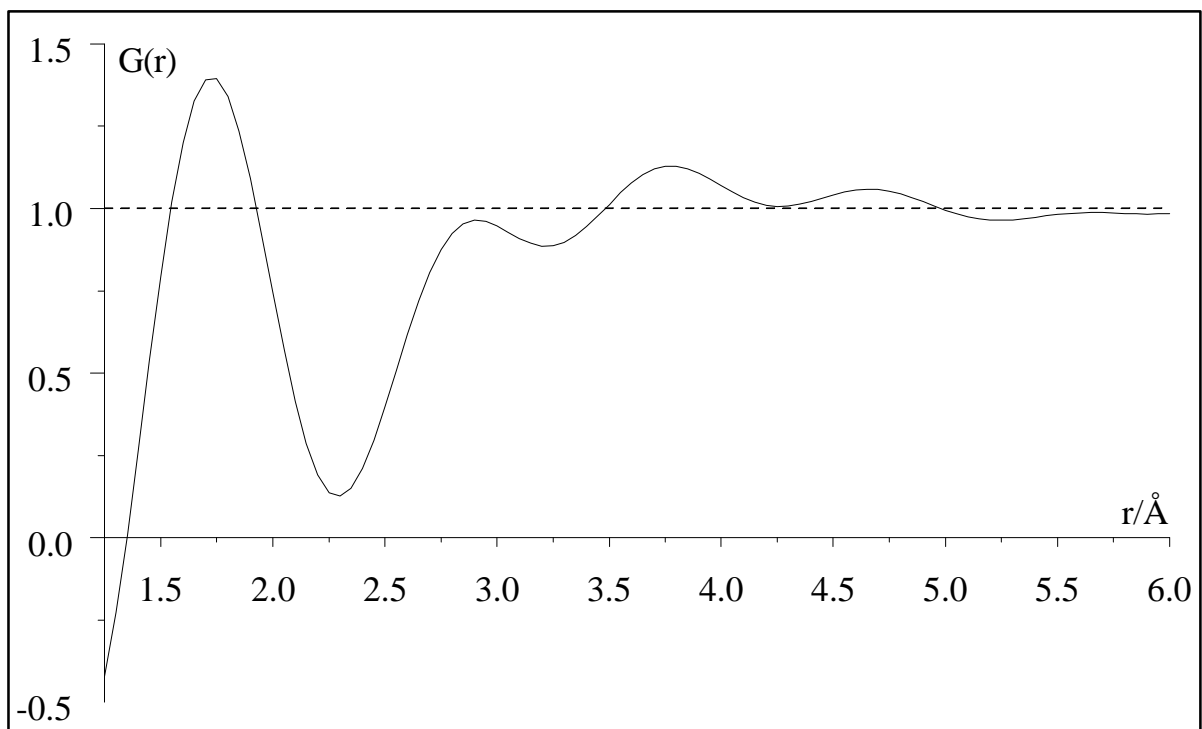
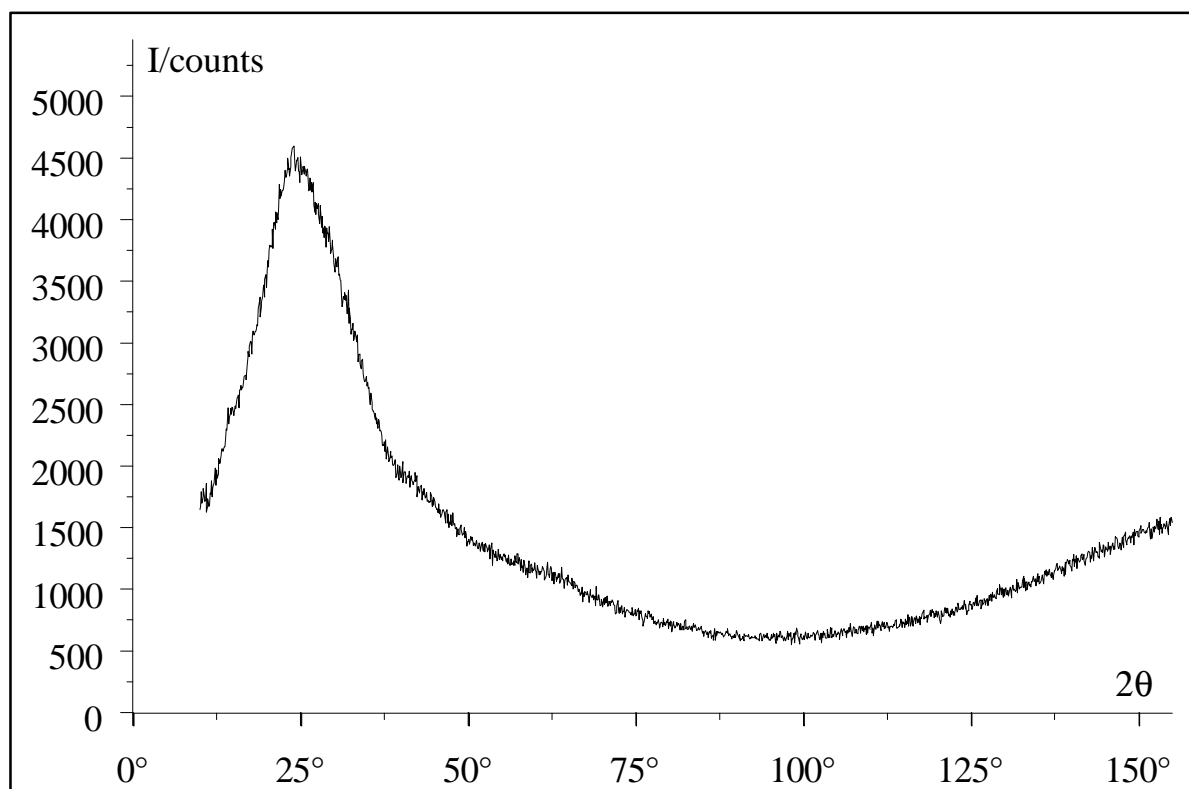
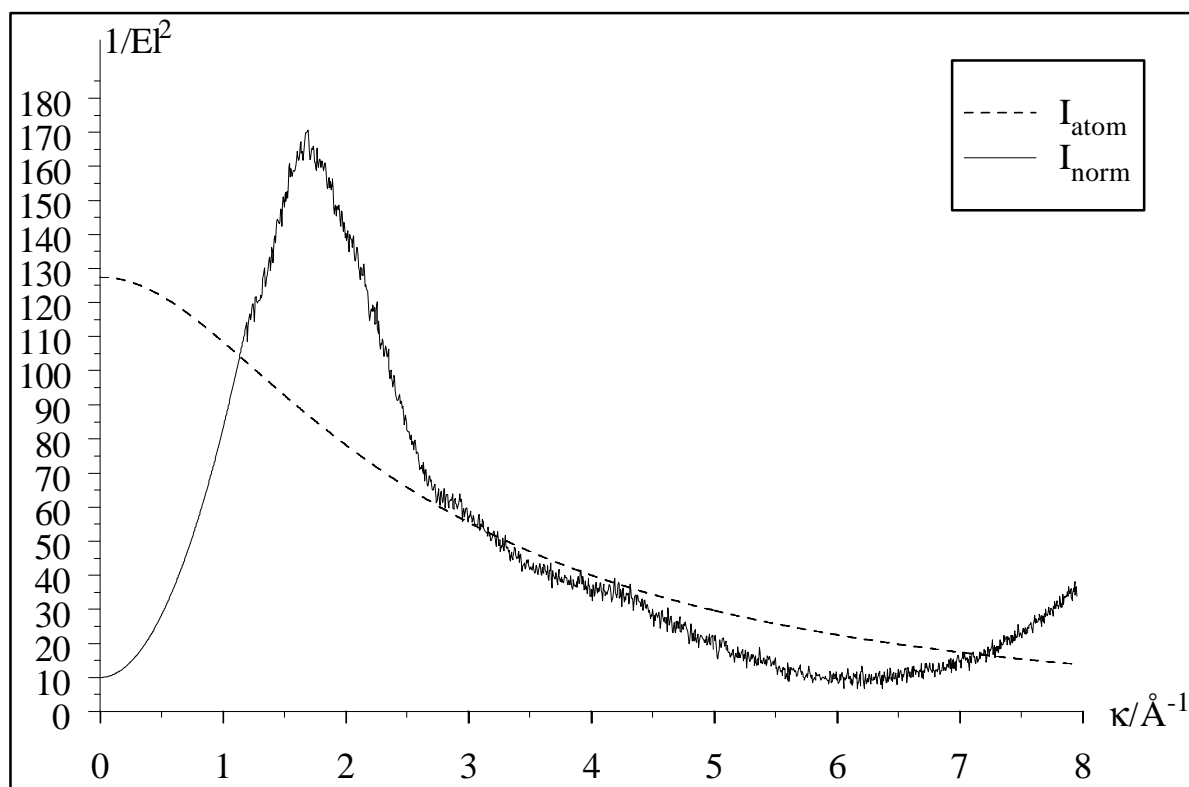


Abbildung 7-28: $G(r)$ von G60633

Diagramme für G60648

Abbildung 7-29: I_{roh} von G60648Abbildung 7-30: I_{atom} und I_{norm} von G60648

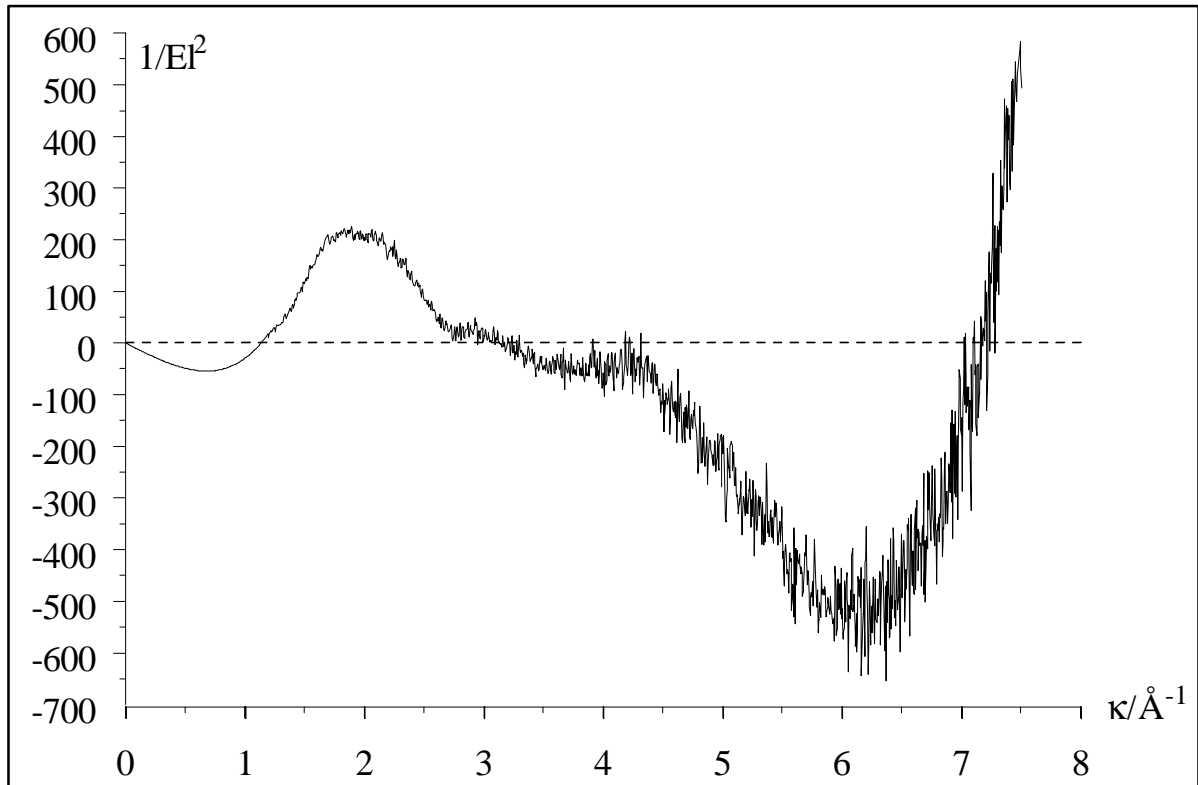


Abbildung 7-31: $\kappa \cdot I_{\text{red}}$ von G60648

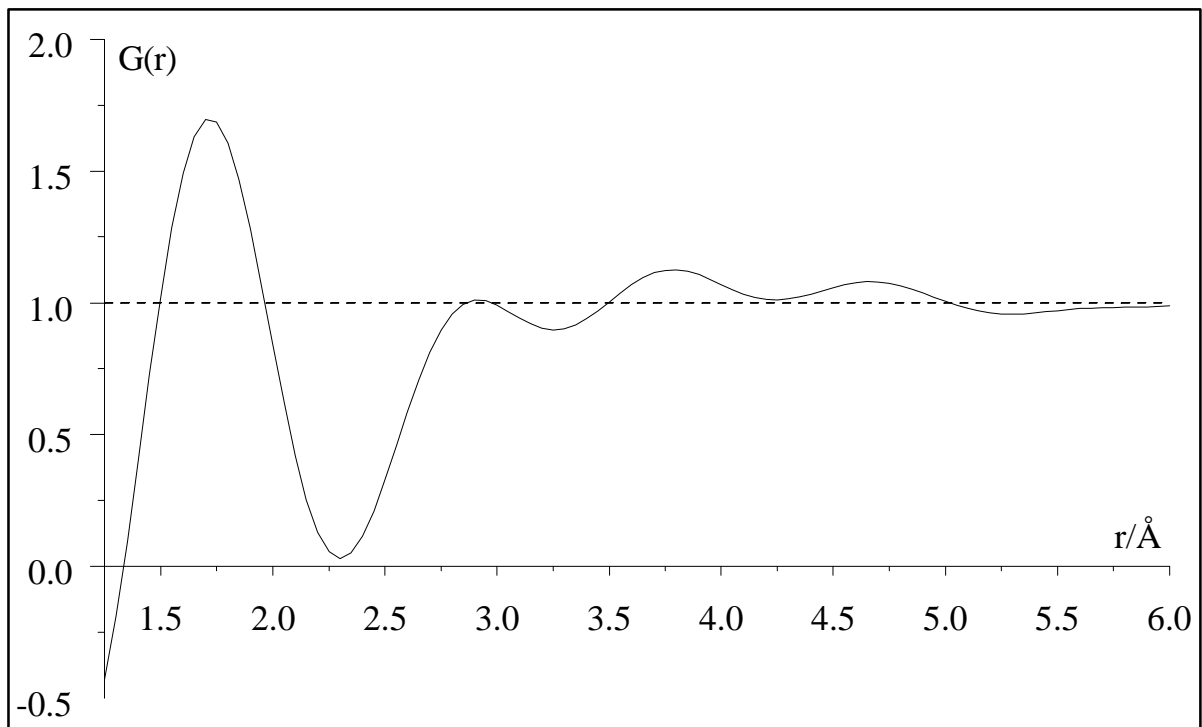


Abbildung 7-32: $G(r)$ von G60648

Diagramme für G90000

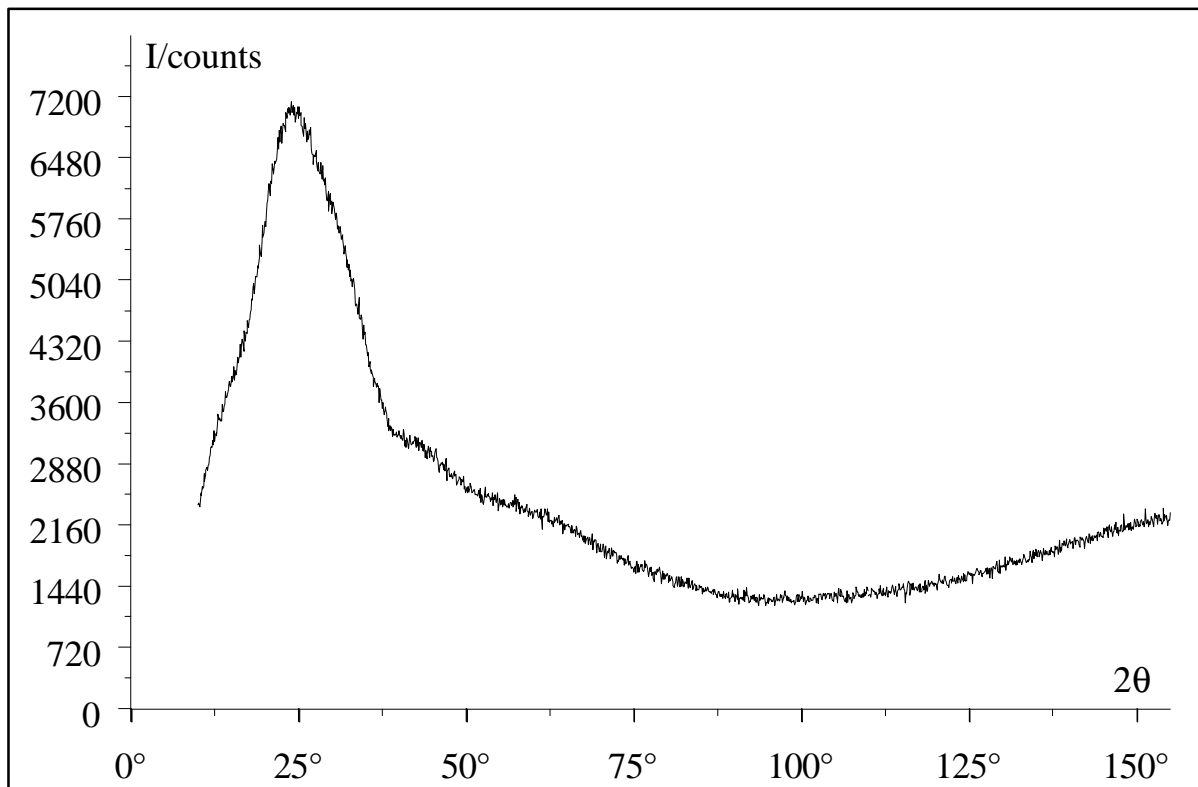


Abbildung 7-33: I_{roh} von G90000

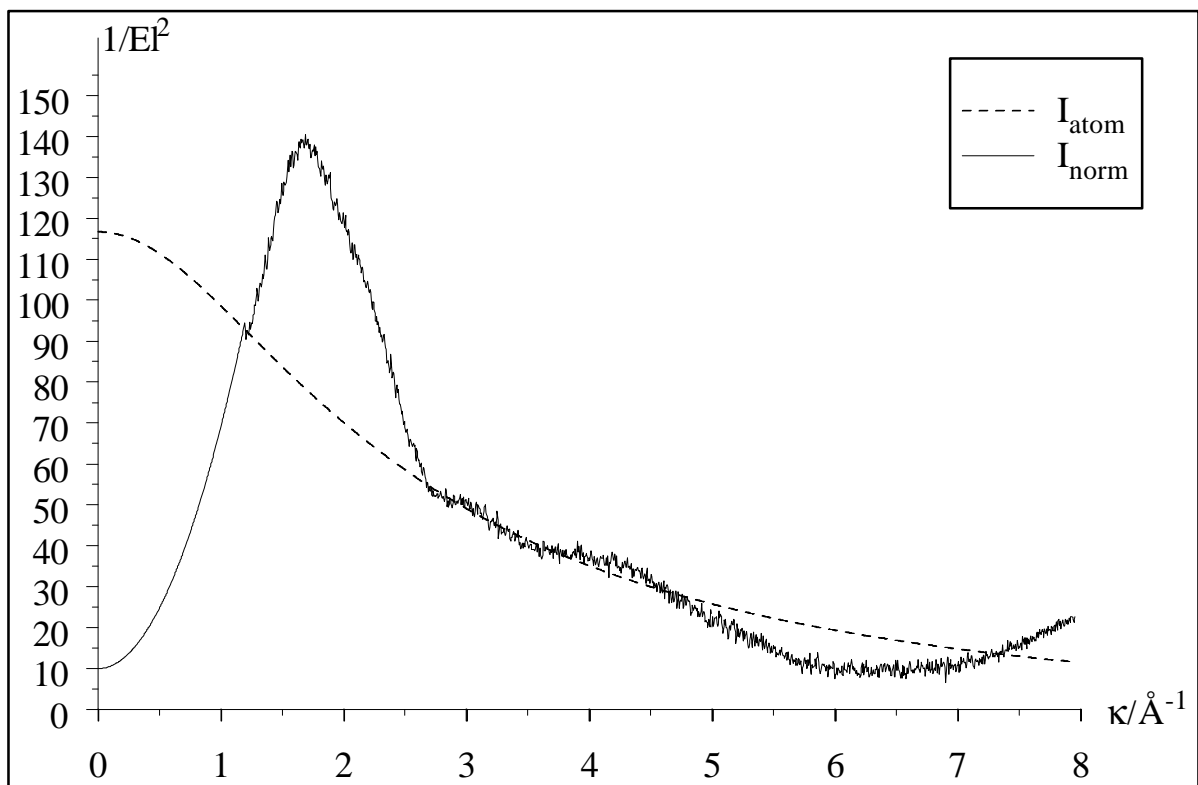


Abbildung 7-34: I_{atom} und I_{norm} von G90000

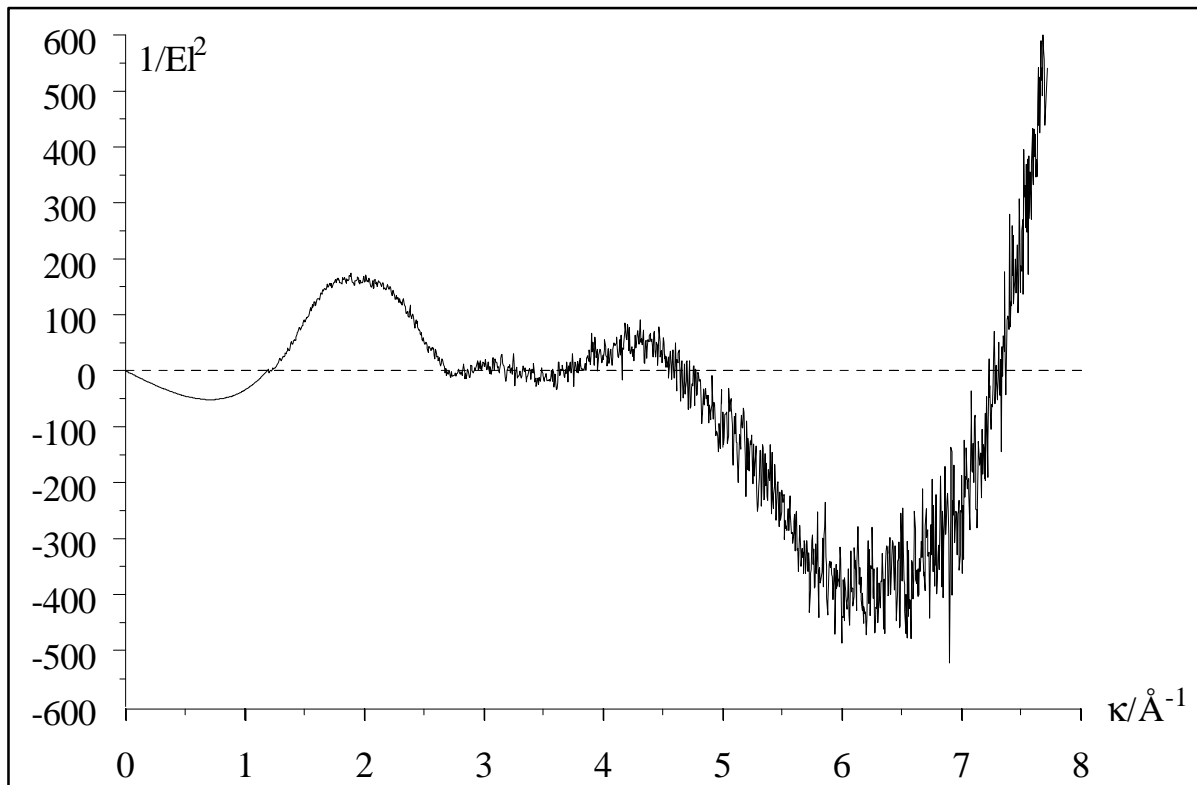


Abbildung 7-35: $\kappa \cdot I_{\text{red}}$ von G90000

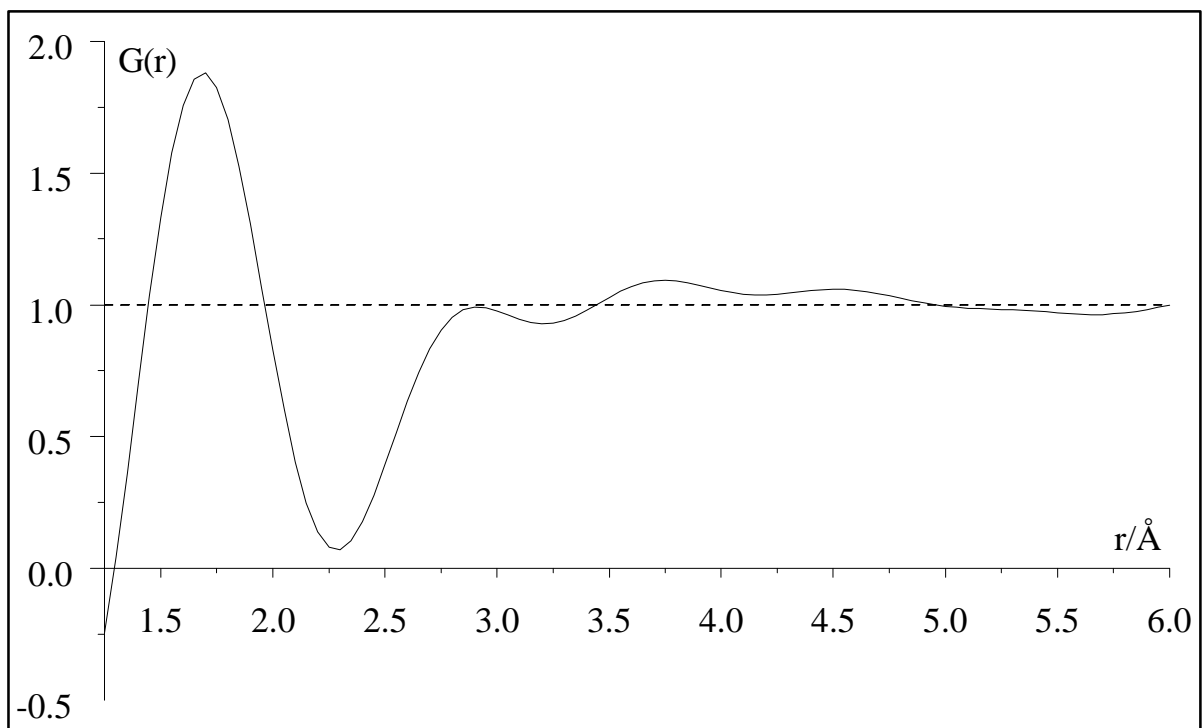
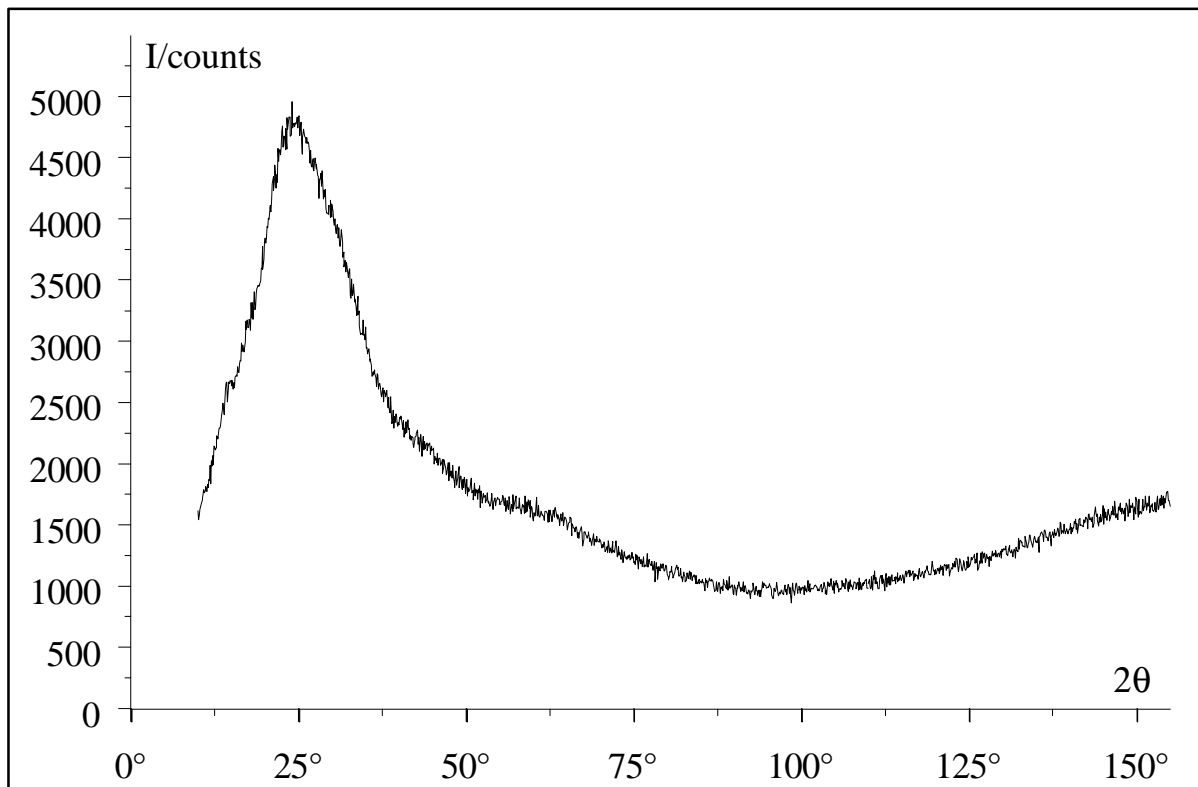
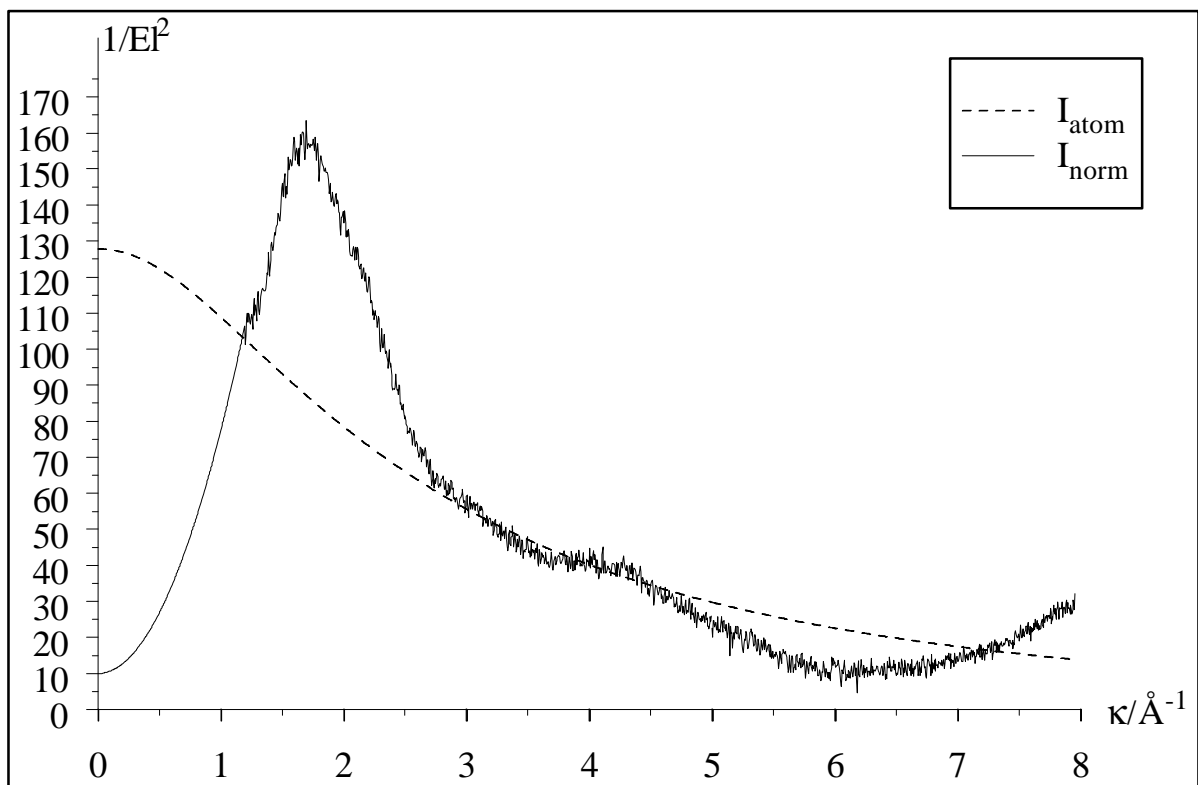


Abbildung 7-36: $G(r)$ von G90000

Diagramme für G90633

Abbildung 7-37: I_{roh} von G90633Abbildung 7-38: I_{atom} und I_{norm} von G90633

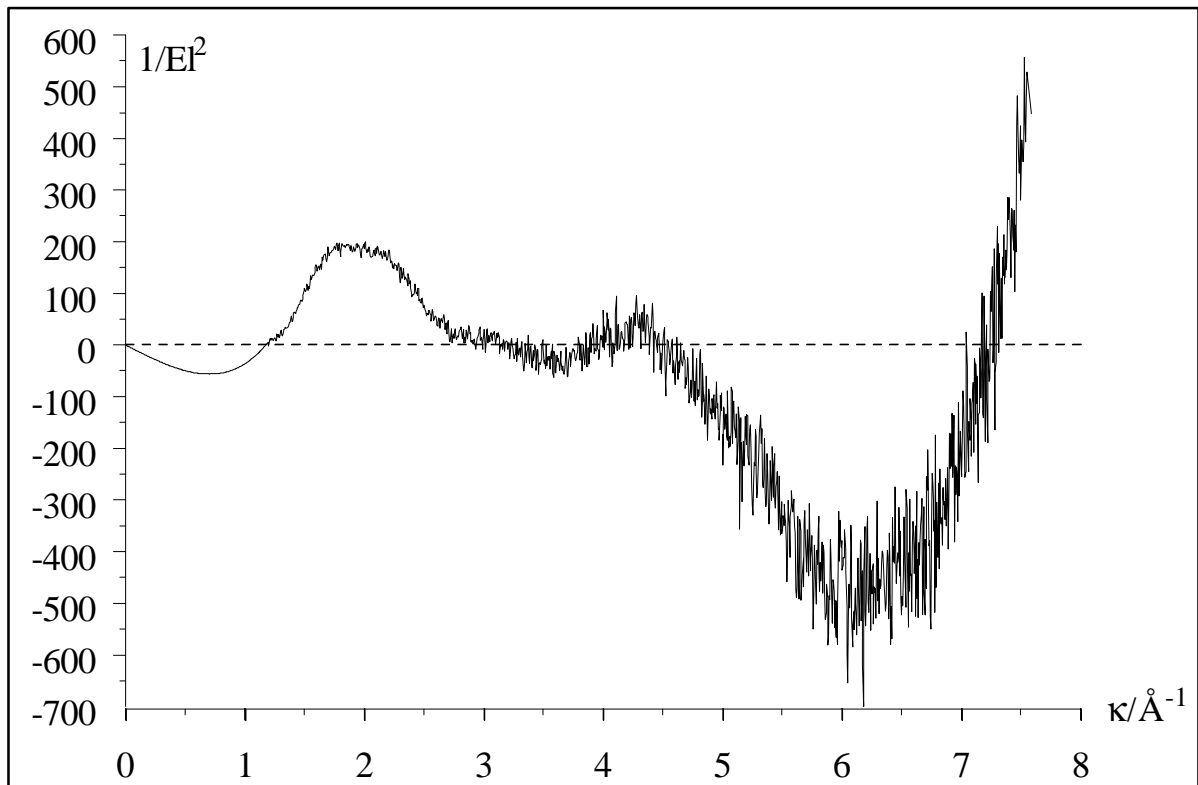


Abbildung 7-39: $\kappa \cdot I_{\text{red}}$ von G90633

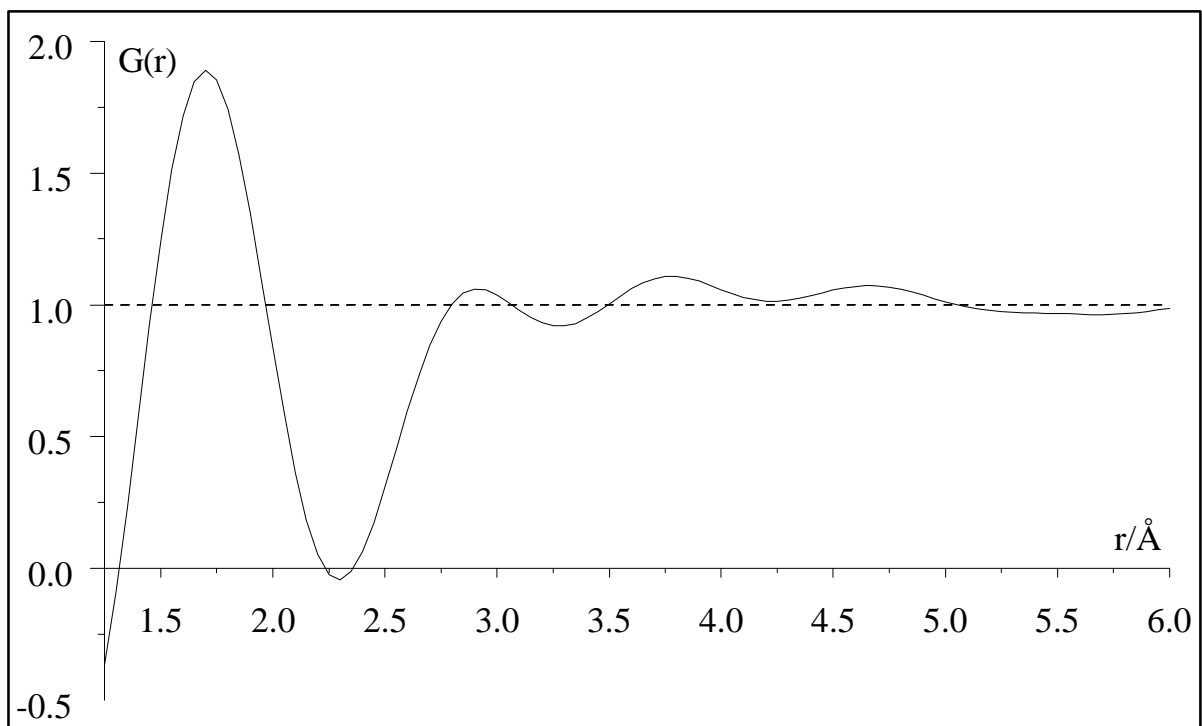
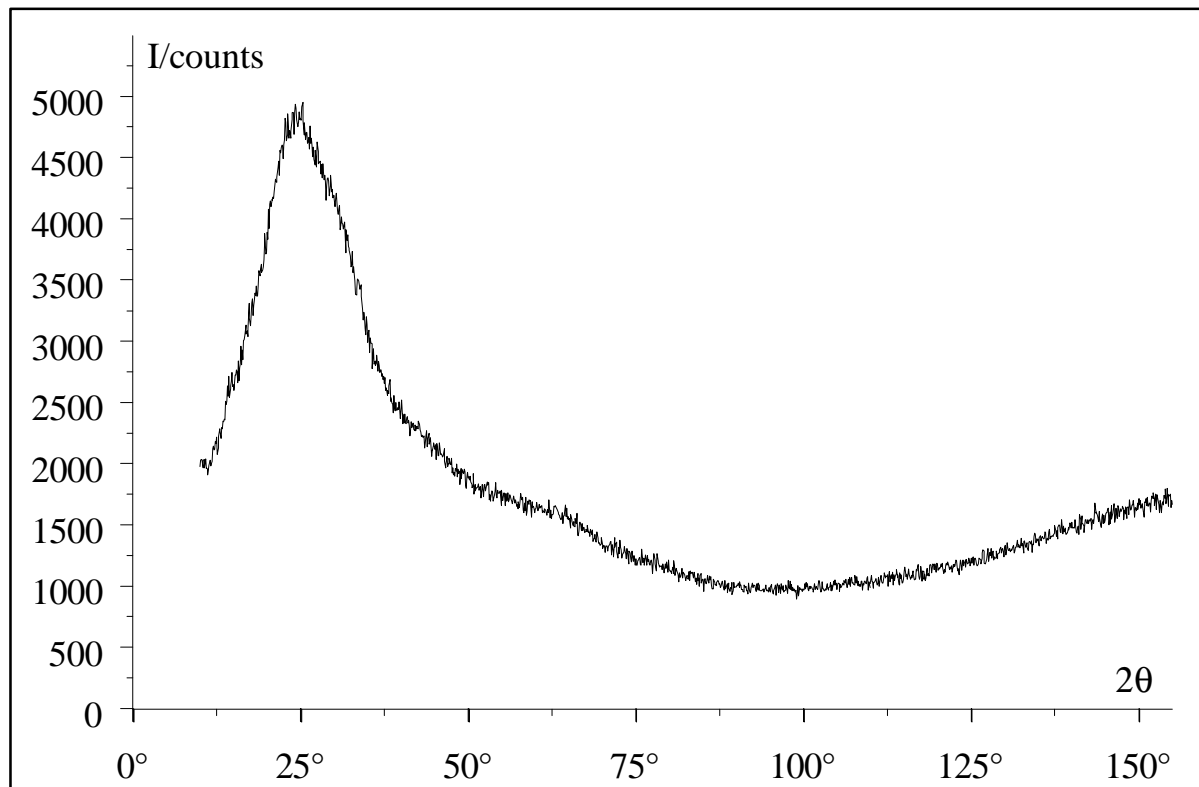
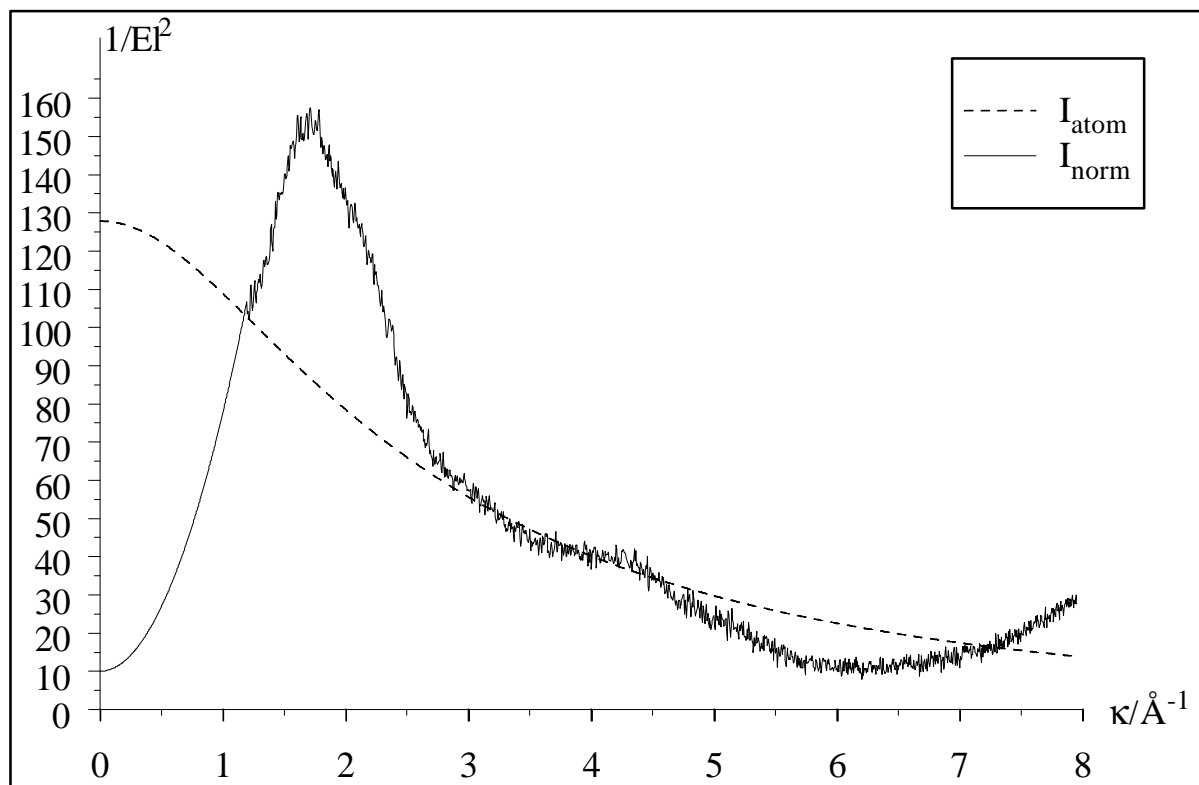


Abbildung 7-40: $G(r)$ von G90633

Diagramme für G90648

Abbildung 7-41: I_{roh} von G90648Abbildung 7-42: I_{atom} und I_{norm} von G90648

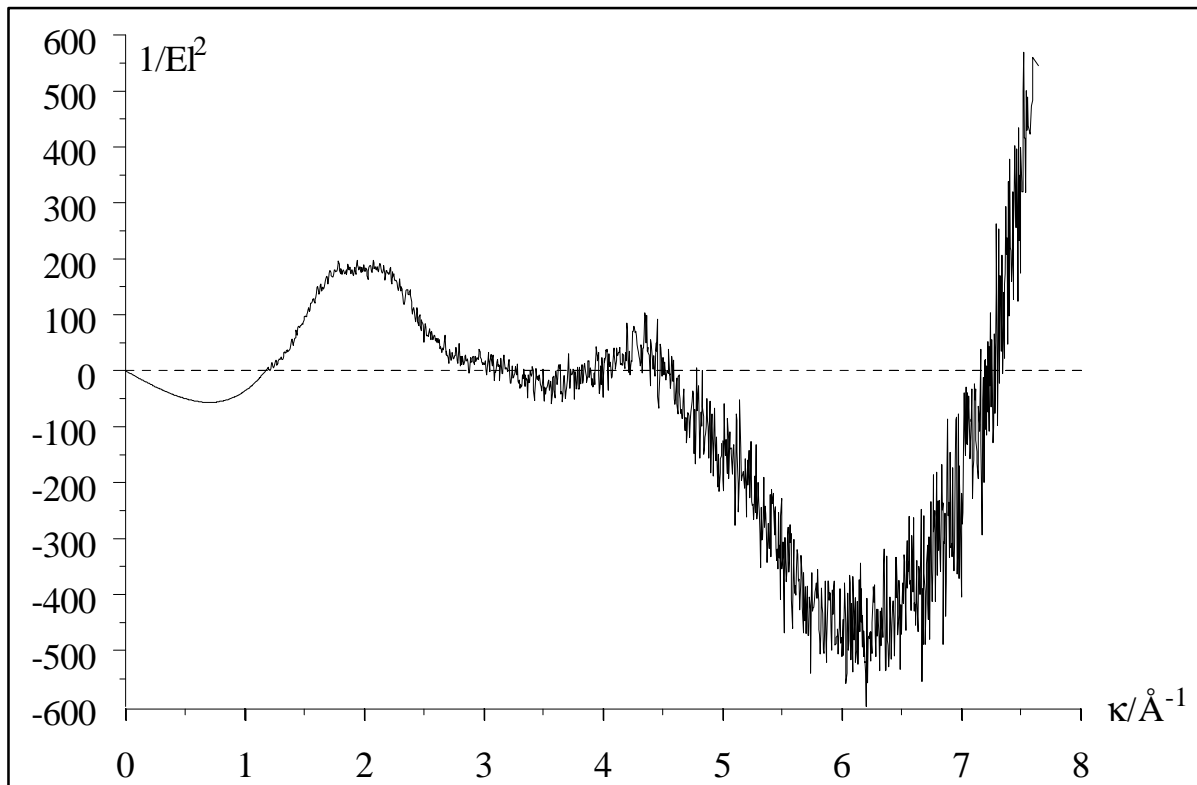


Abbildung 7-43: $\kappa \cdot I_{\text{red}}$ von G90648

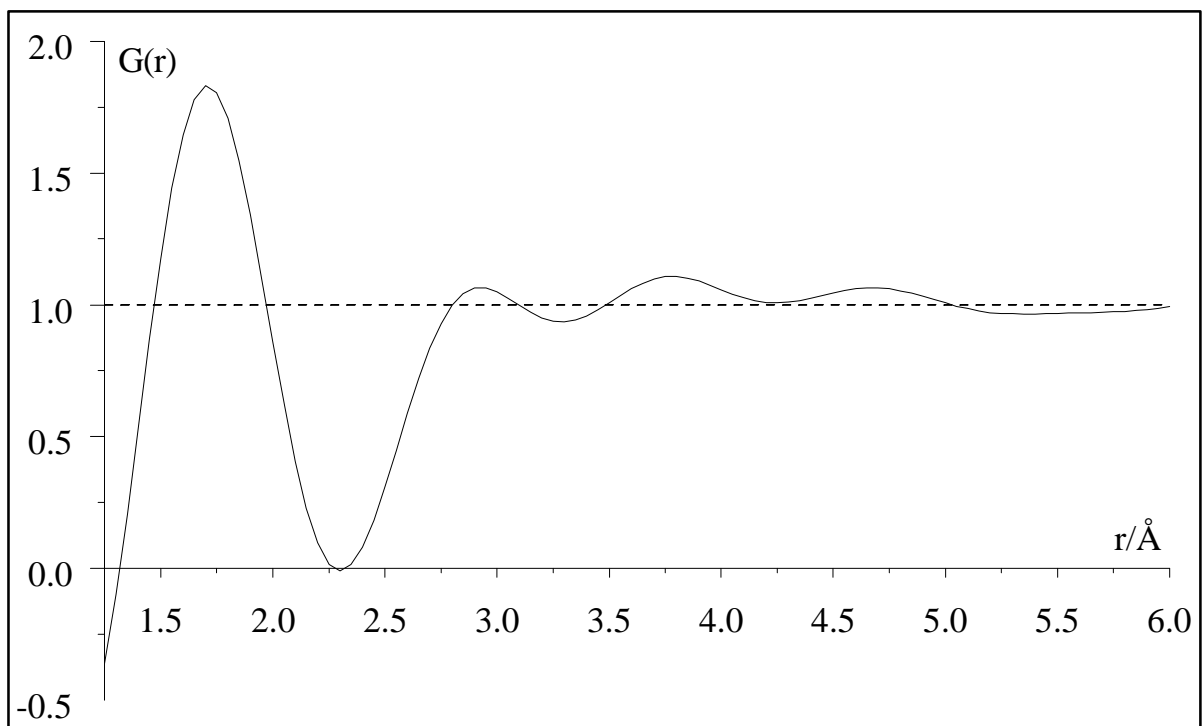


Abbildung 7-44: $G(r)$ von G90648

Diagramme für G93733

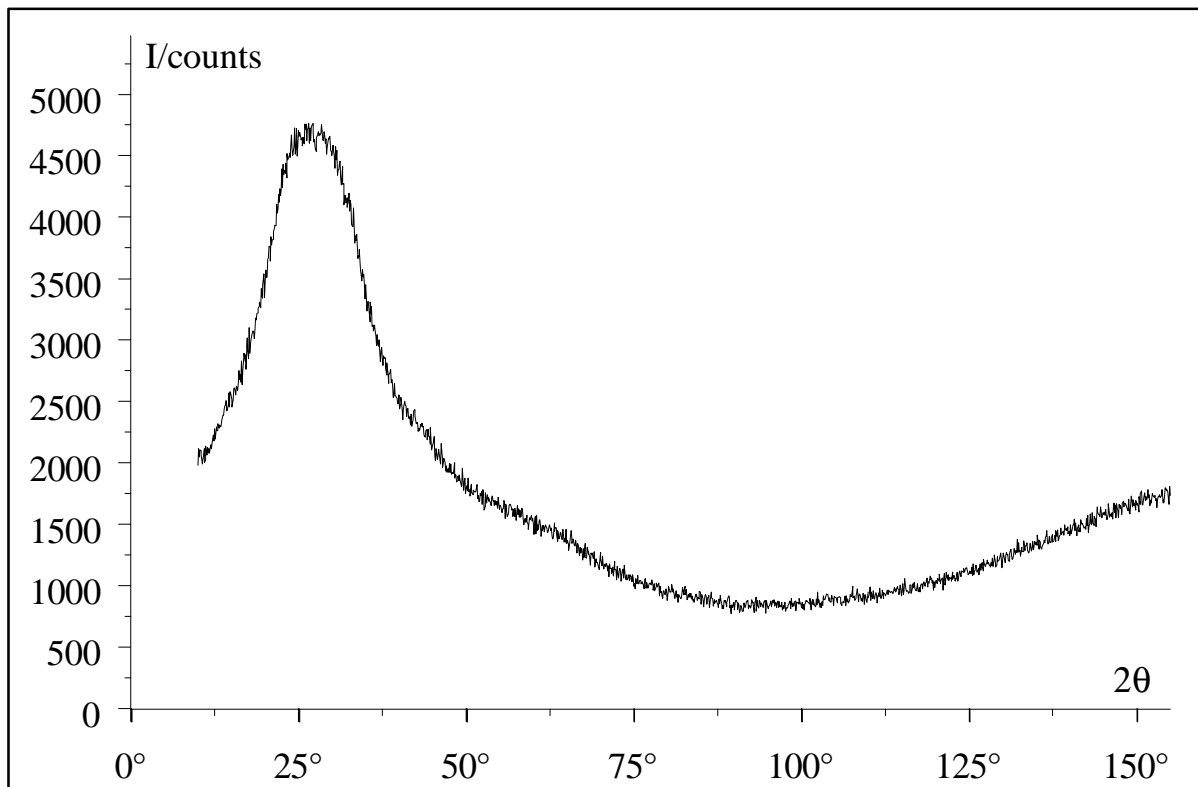


Abbildung 7-45: I_{roh} von G93733

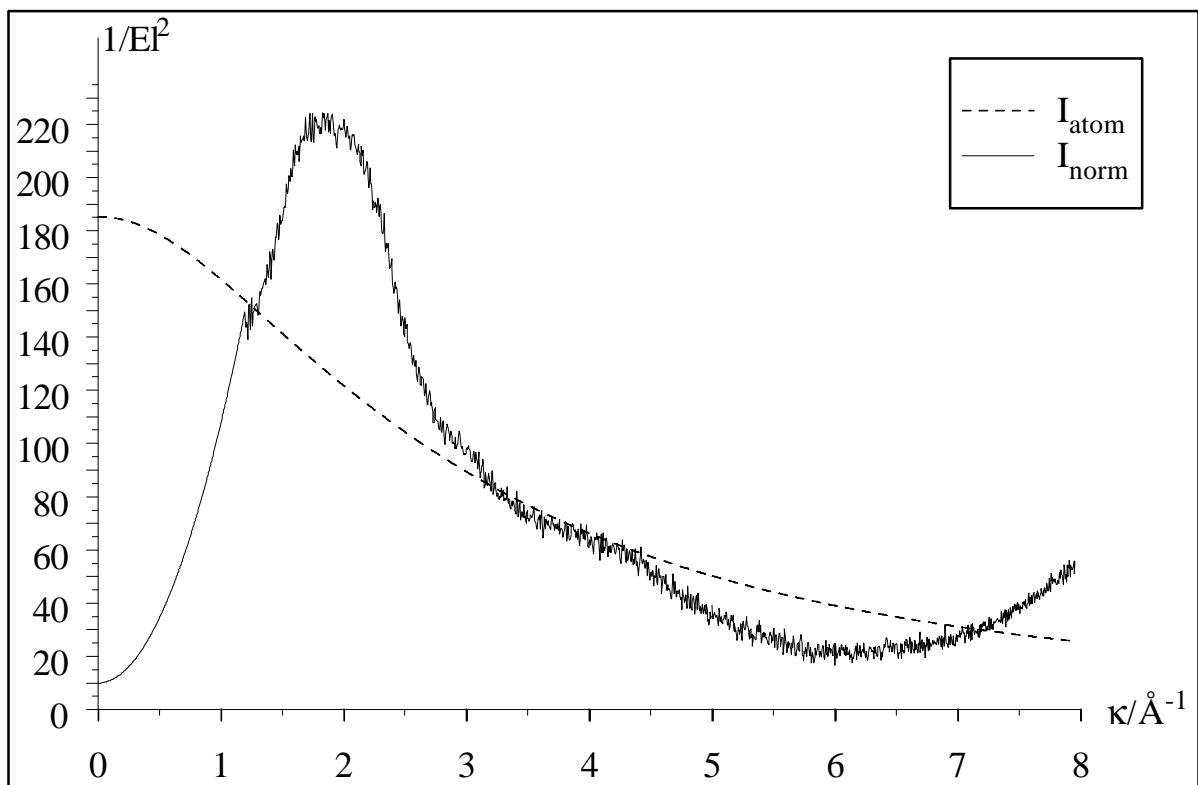


Abbildung 7-46: I_{atom} und I_{norm} von G93733

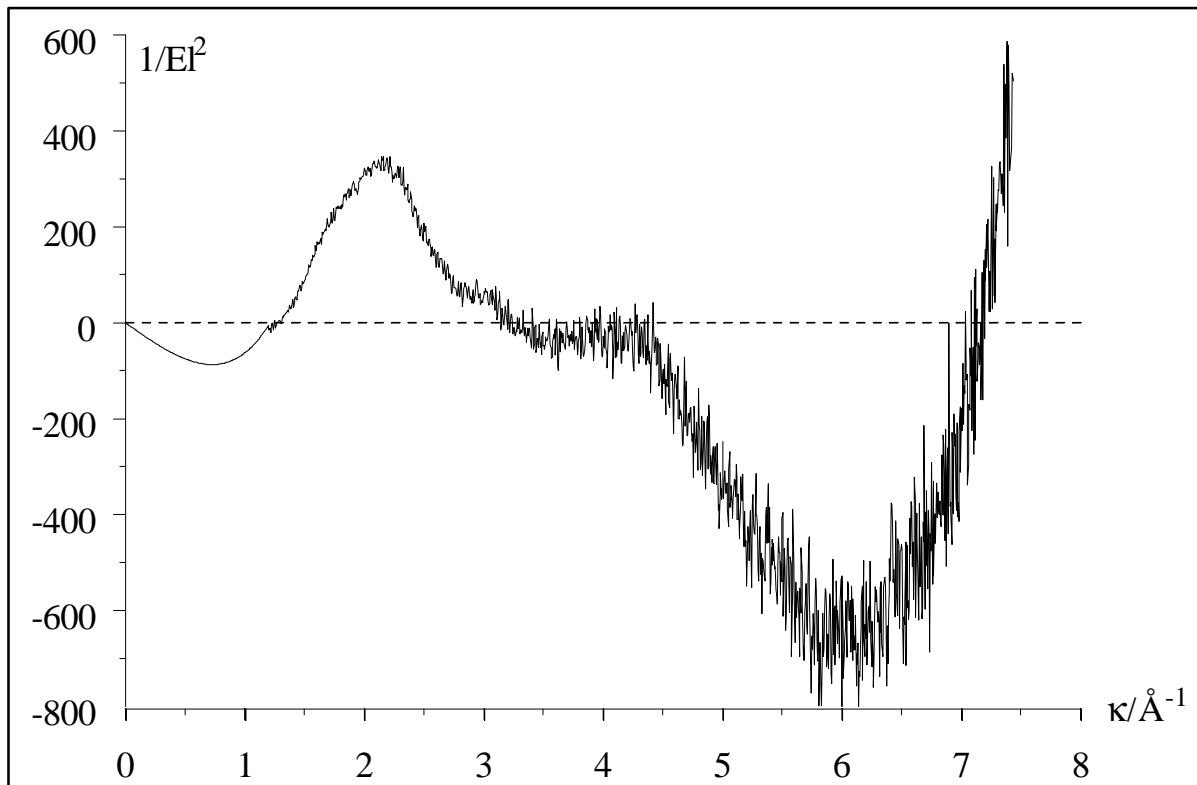


Abbildung 7-47: $\kappa \cdot I_{\text{red}}$ von G93733

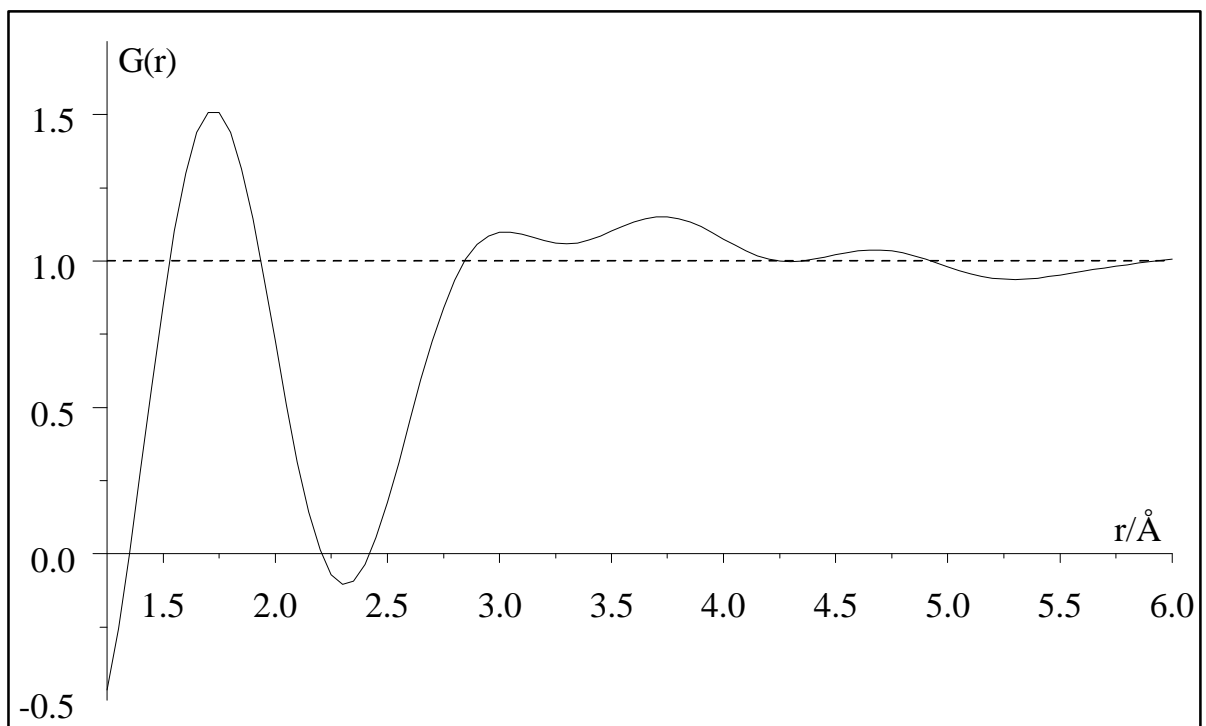
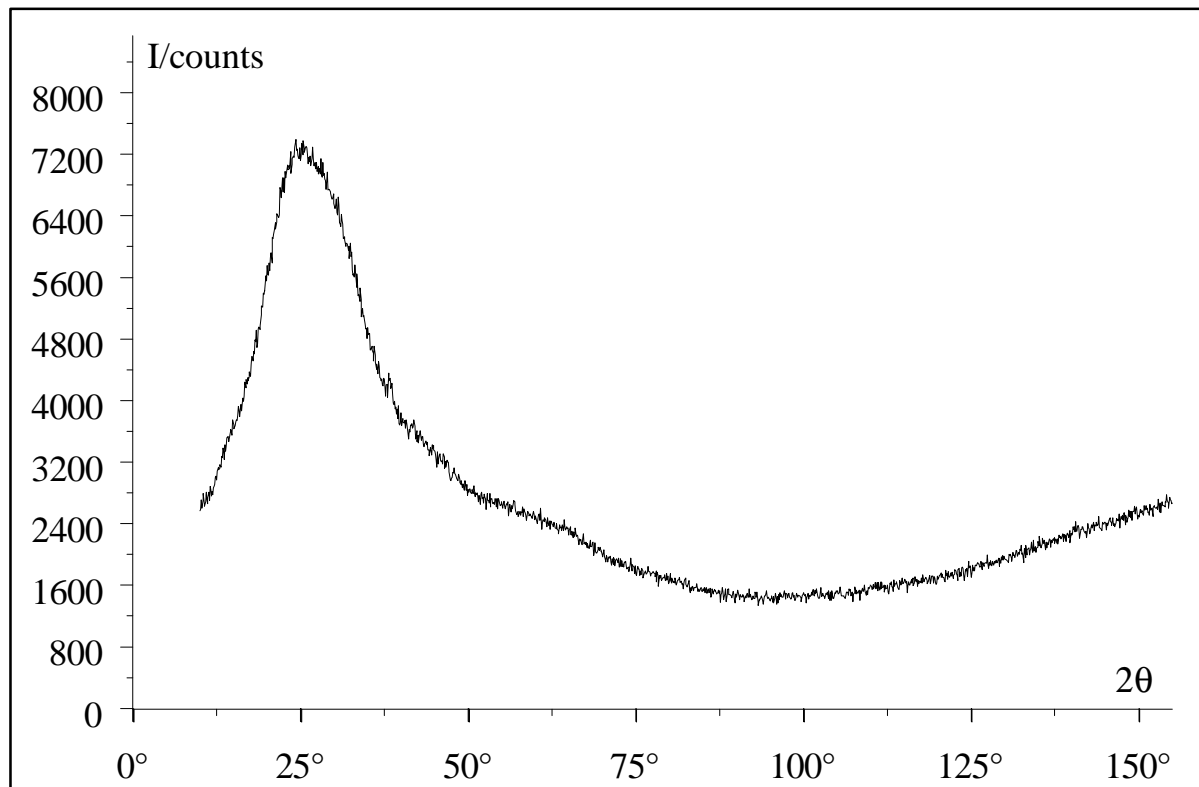
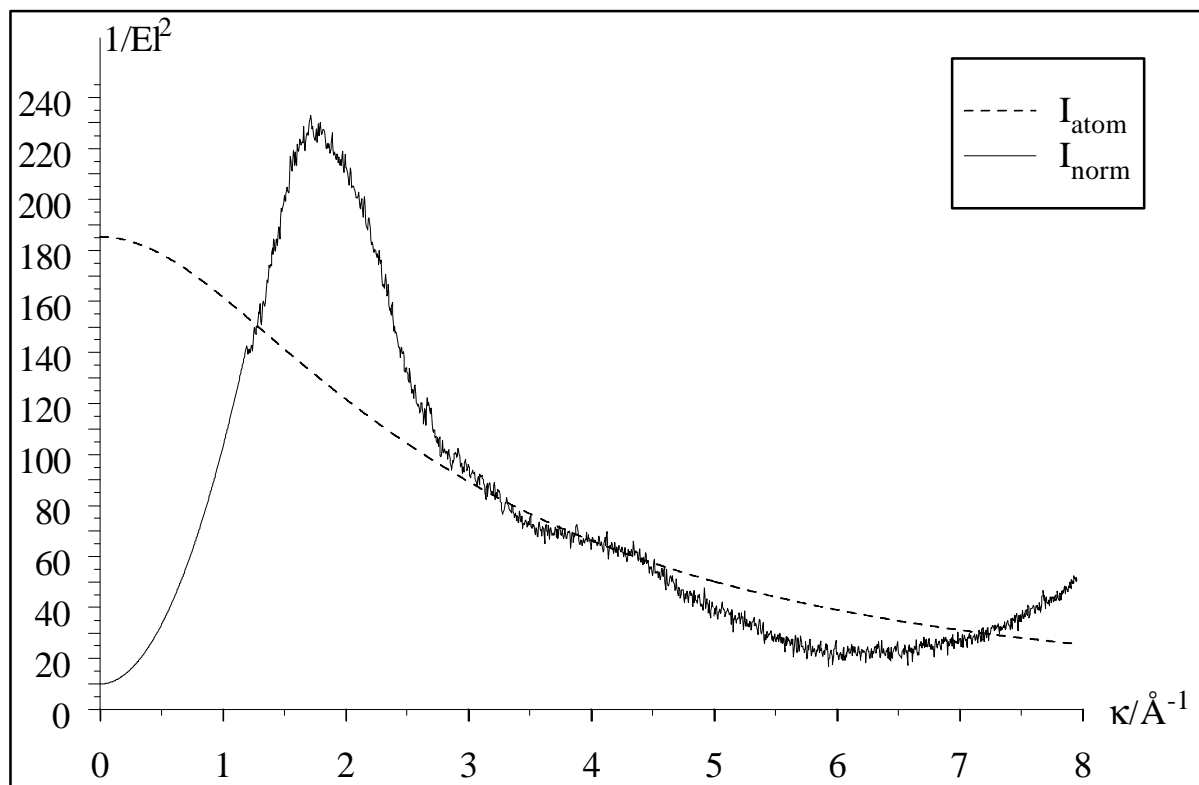


Abbildung 7-48: $G(r)$ von G93733

Diagramme für G93748

Abbildung 7-49: I_{roh} von G93748Abbildung 7-50: I_{atom} und I_{norm} von G93748

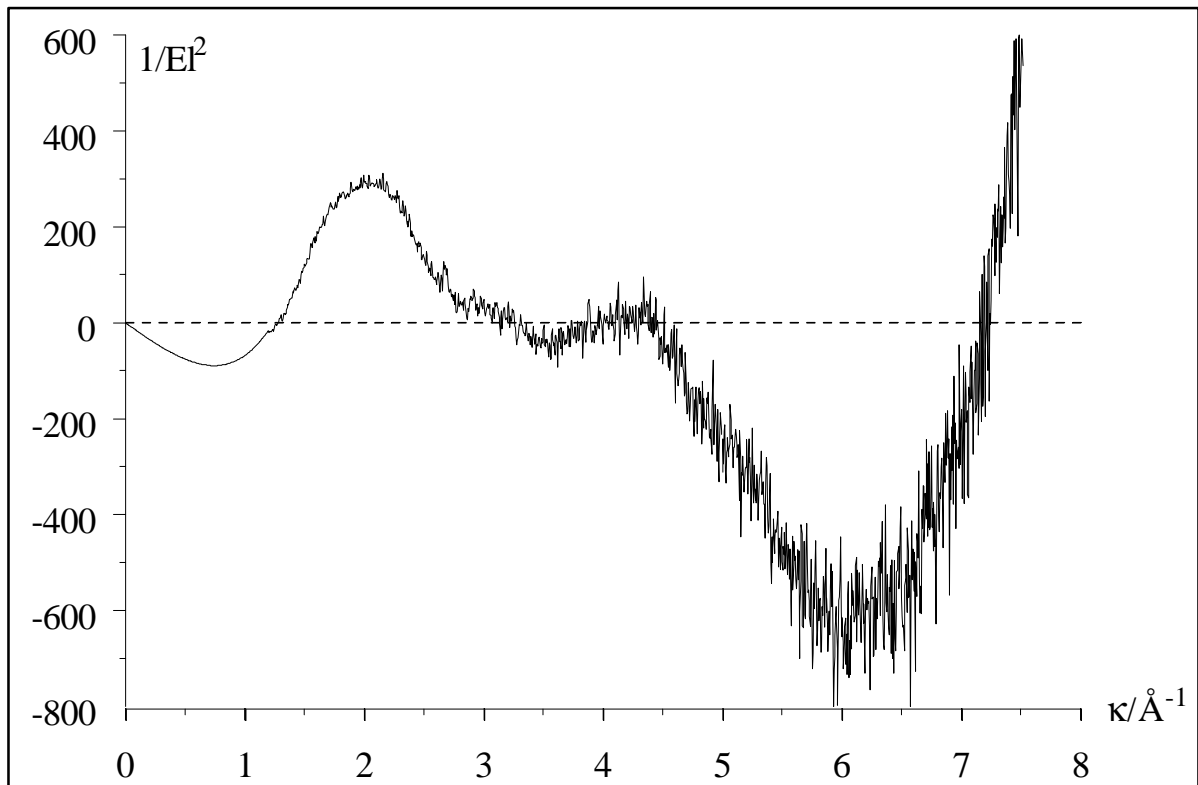


Abbildung 7-51: I_{kred} von G93748

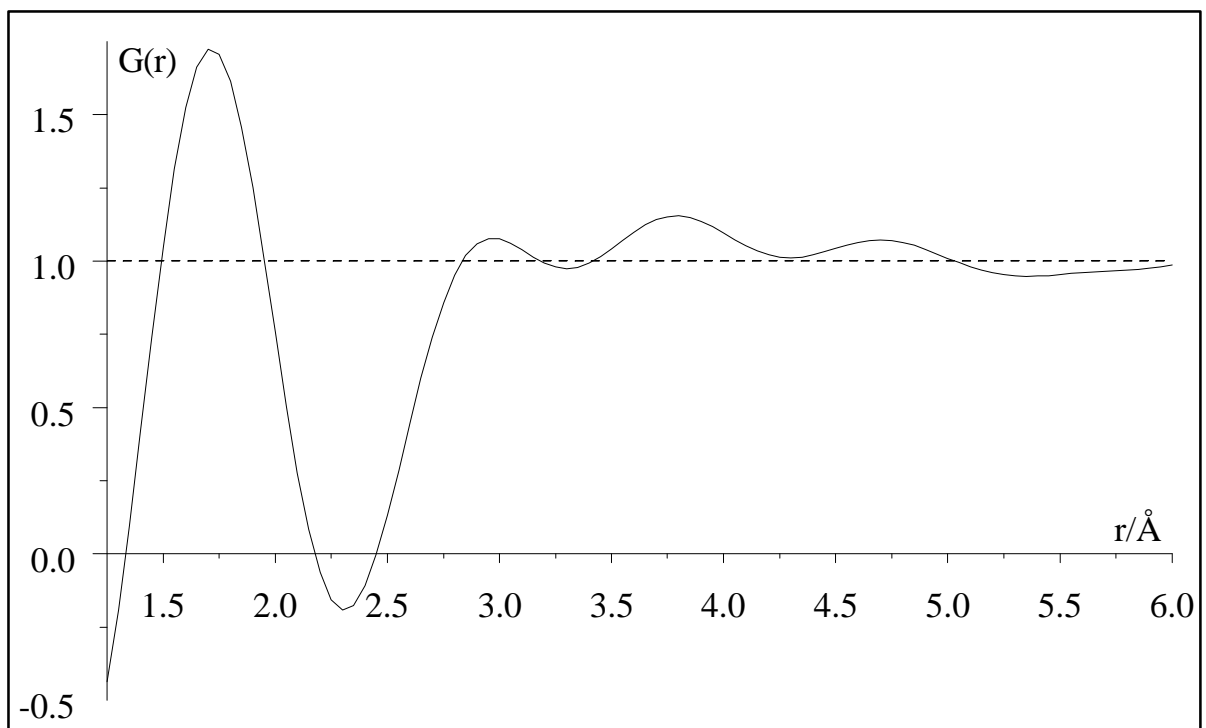


Abbildung 7-52: $G(r)$ von G93748

Anhang C: Differenzkorrelationsfunktionen

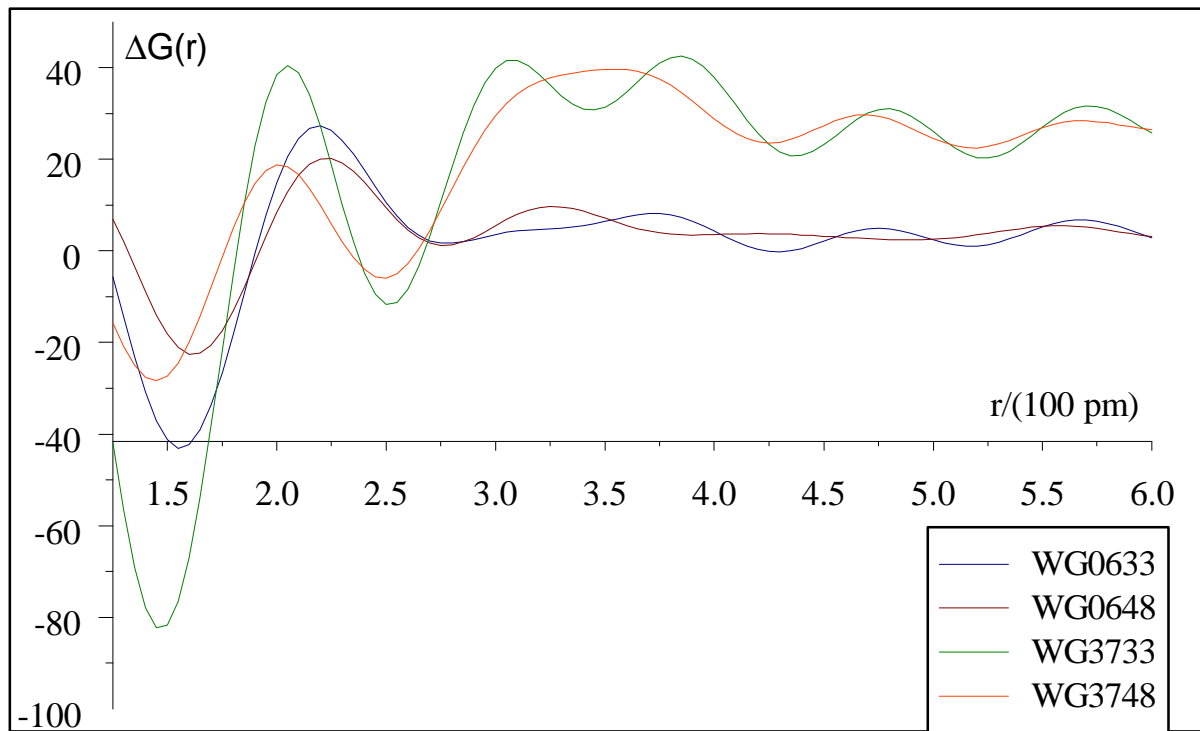


Abbildung 0-1: Differenzkorrelationsfunktionen der Weißgläser

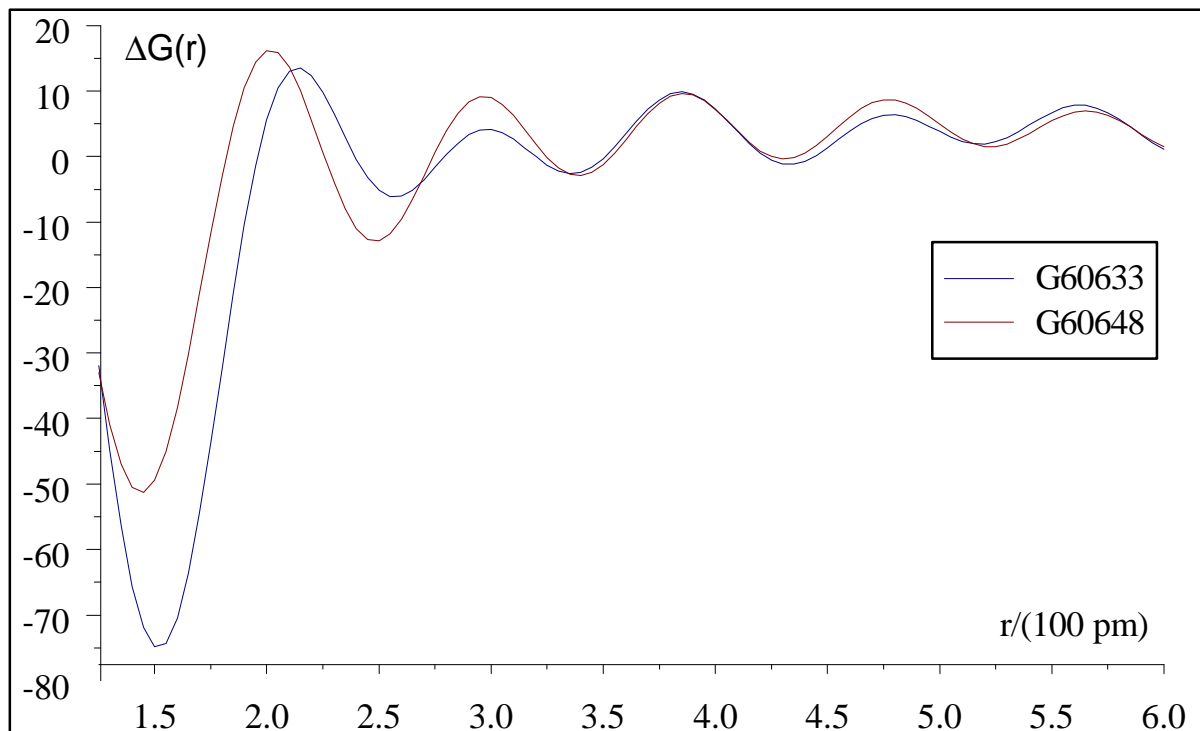


Abbildung 0-2: Differenzkorrelationsfunktionen der Grüngläser 58

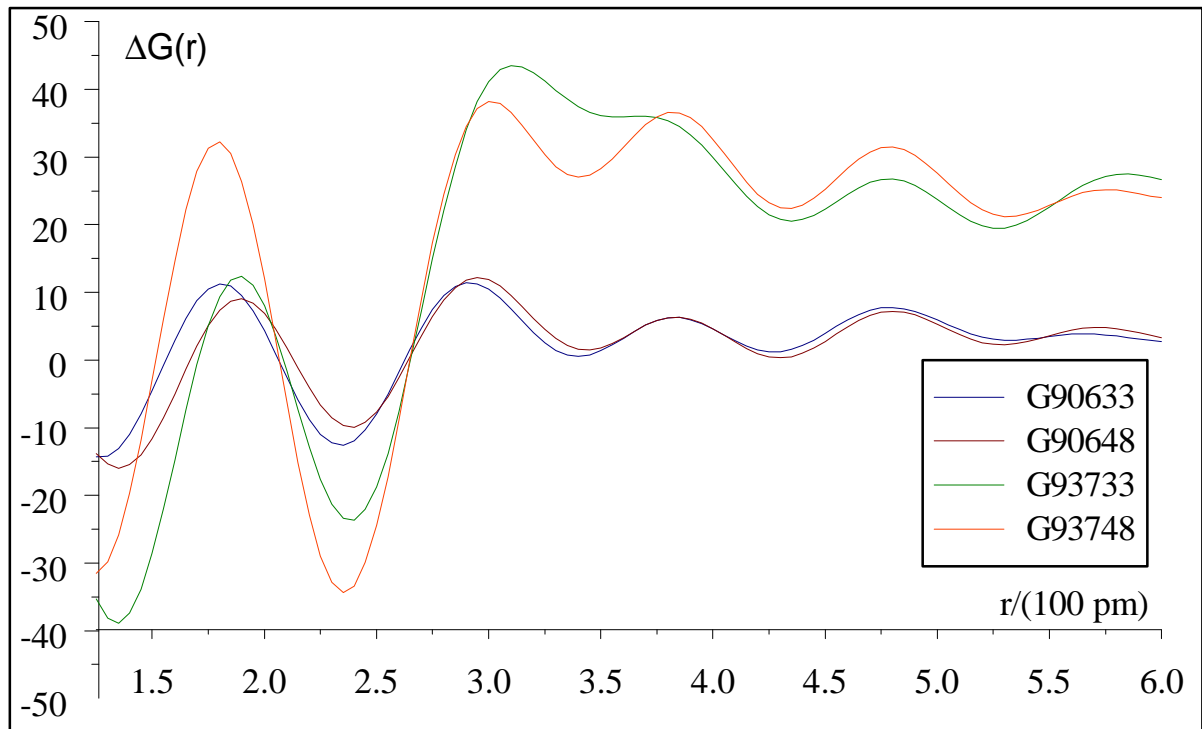


Abbildung 0-3: Differenzkorrelationsfunktionen der Grüngläser 90

Anhang D: Vergleich der Gesamtkorrelationsfunktionen nach einmaliger Fouriertransformation

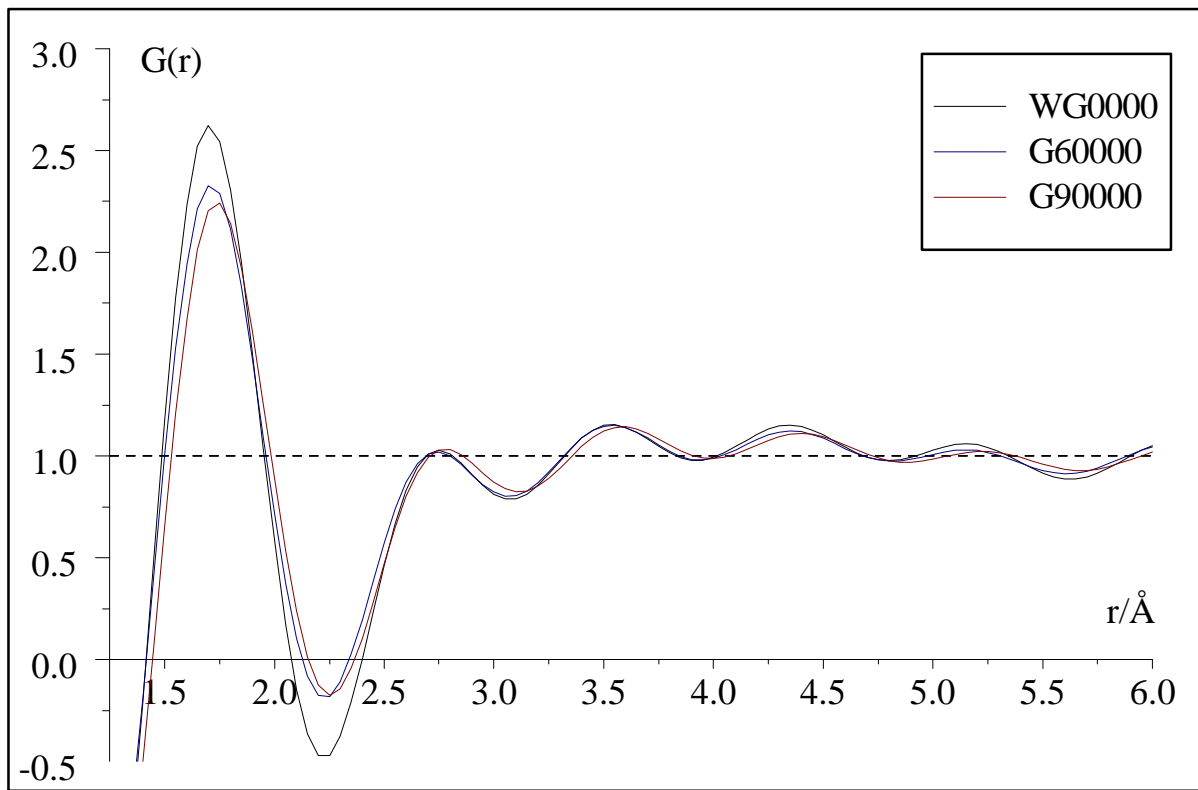


Abbildung 0-1: Vergleich der unausgetauschten Proben

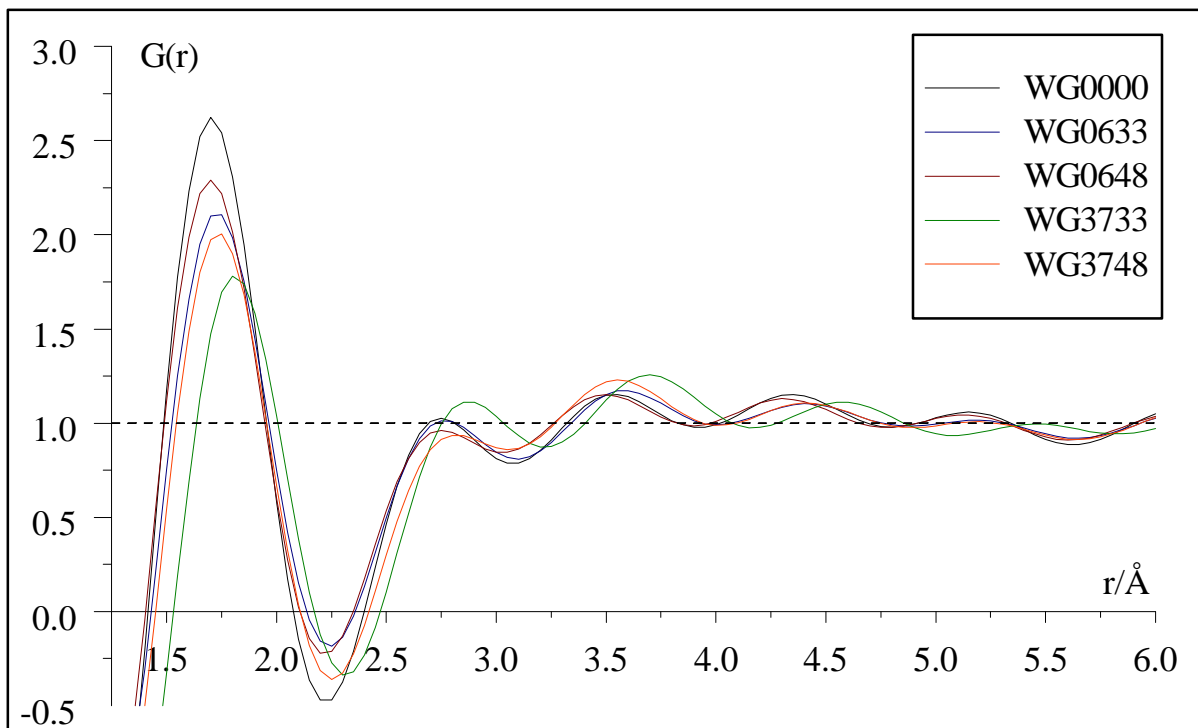


Abbildung 0-2: Vergleich der Weißglasproben

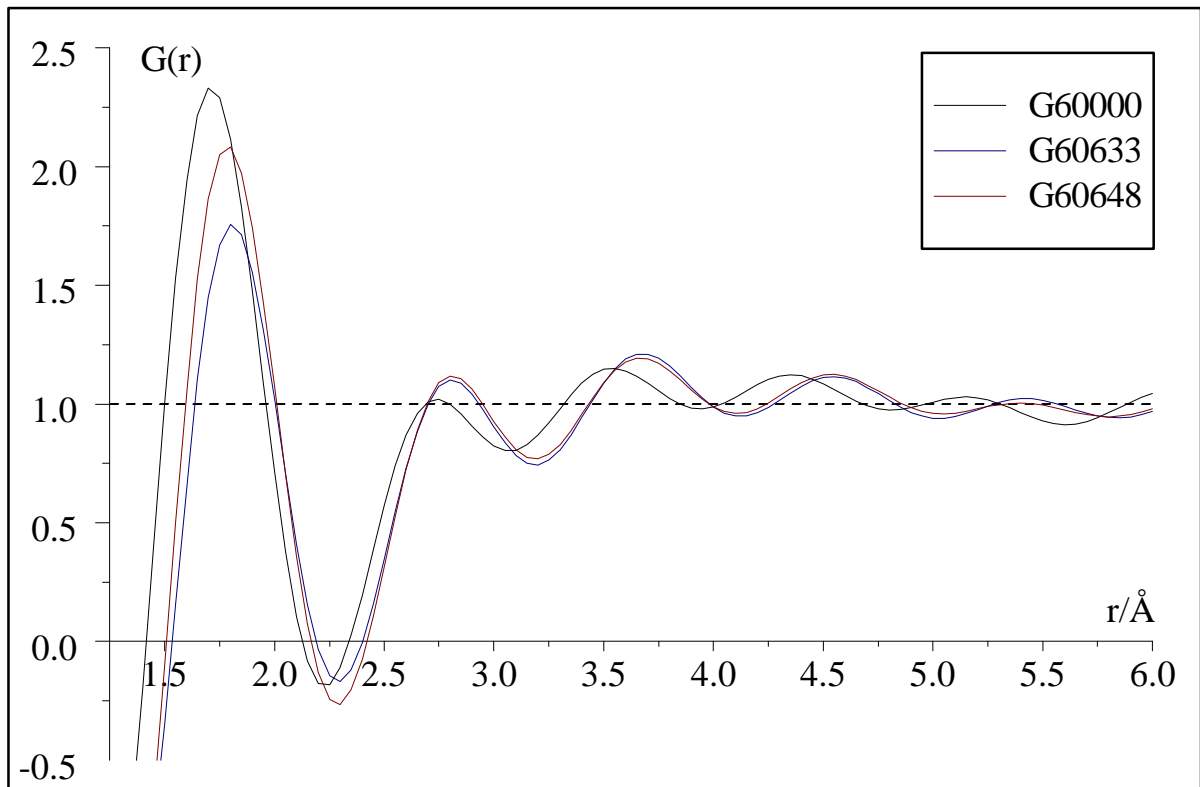


Abbildung 0-3: Vergleich der Grüngläser 58

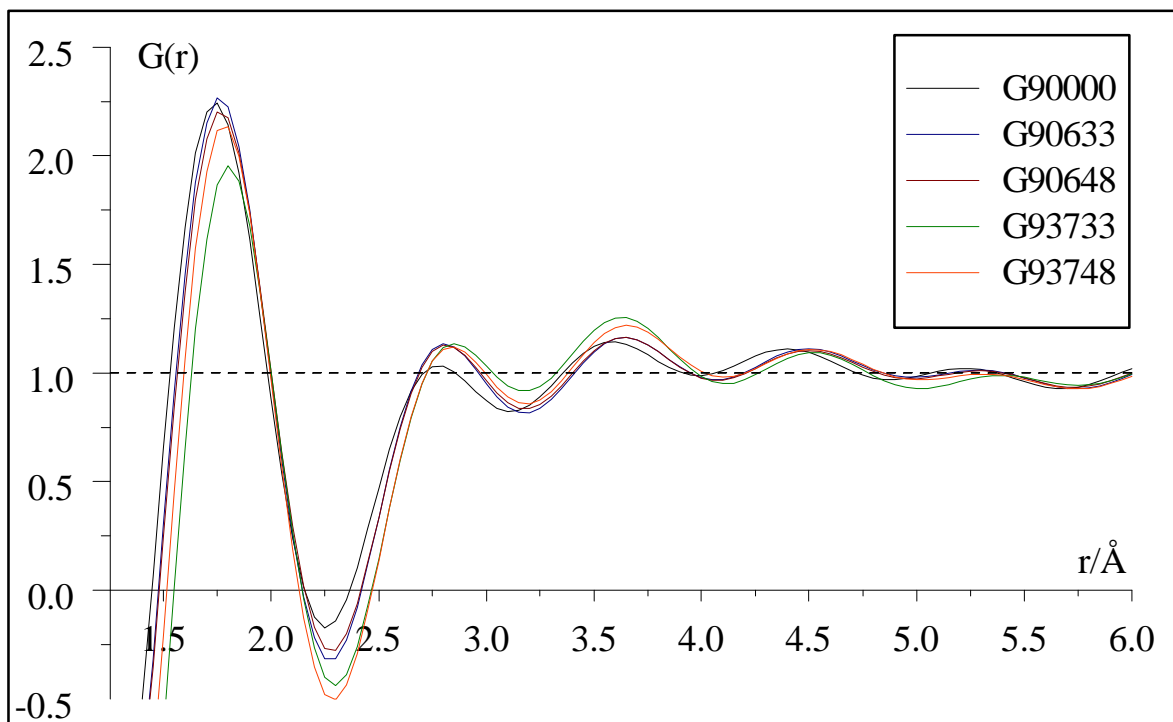


Abbildung 0-4: Vergleich der Grüngläser 90