

DK 535.343.2-15:666.192:666.113.817'284:666.113.34'284:666.113.311'284:539.213.1

Defektinduzierte Absorption glasiger und kristalliner Silicate im fernen Infrarot *)

Von EVA-MARIA AMRHEIN, Marburg

(Mitteilung aus dem Institut für Polymere der Universität Marburg)

(Eingegangen am 1. August 1969)

Die dielektrische Absorption aller Gläser und partiell kristallinen Stoffe steigt im Mikrowellengebiet mit wachsender Frequenz an. Der Anstieg führt zu einem temperaturunabhängigen Maximum der Absorption im fernen IR, das als defektinduzierte Absorption durch die niederfrequenten („akustischen“) Gitterschwingungen gedeutet wird. Von Kristallen ist bekannt, daß Defekte, deren Kraftkonstanten ähnlich denen des Wirtsgitters sind, durch den Zusammenbruch der Translationssymmetrie (der Auswahlregeln) das ganze akustische Band optisch aktiv machen können. Der gleiche Mechanismus wird für das „defekte Gitter“ eines Glases angenommen.

Der Zusammenbruch der Auswahlregeln erklärt die starke Absorption aller amorphen Strukturen im fernen IR. Diese optisch aktiven Gitterschwingungen sind stark gedämpft, haben aber etwa die gleiche Frequenzverteilung wie die Schwingungen des entsprechenden Kristallgitters (gleiche Nahordnung!). Das bestätigten alle Messungen, bei denen die IR-Absorption mit dem durch Rechnung oder Neutronenstreuung bekannten Schwingungsspektrum verglichen werden konnte. Wo das nicht der Fall war, lassen die IR-Messungen die ersten Rückschlüsse auf die Frequenz des Maximums des Gitterschwingungs-Spektrums zu. Sie ist in Alkalisilicatgläsern niedriger als in Kieselglas (schwächere Bindung der „schwebenden Sauerstoffe“) und noch niedriger in Bleisilicatglas (Ankopplung größerer Massen an das Gitter).

Zwischen den dielektrischen Relaxationsgebieten und dem Bereich der Resonanzschwingungen der Moleküle, d. h. im Frequenzintervall von 10^{10} bis 10^{13} Hz, liegt für alle amorphen Stoffe ein breites Absorptionsgebiet. Die Absorption steigt mit der Zahl polarer Gruppen in der Struktur, aber auch mit der Zahl der Fehl- und Störstellen und dem Anteil amorpher Phase. Ein Beispiel ist in Bild 1 [1] dargestellt. Die Untersuchungen der letzten Jahre [1, 2] ermöglichen eine qualitative Deutung dieser Absorption: Sie wird durch die „Phononen“ des Festkörpers bestimmt, d. h. durch die gleichen langsamen Gitterschwingungen, die für den Wärmeinhalt eines Körpers wie auch für Energietransport und -übertragung (Wärmeleitfähigkeit, Neutronenstreuung usw.) verantwortlich sind [3].

Daß die zum Teil „akustischen“ Schwingungen mit dem elektrischen Feld wechselwirken und optisch sichtbar werden, ist eine typische Eigenschaft ungeordneter Strukturen. Nur bei Störung der Symmetrie brechen die Auswahlregeln für elektromagnetische Absorption zusammen, so daß man im gesamten Frequenzbereich eine „defektinduzierte Absorption“ erhält. Ihr Grundmechanismus soll im nächsten Kapitel kurz erläutert werden. Die Gesetzmäßigkeiten, die dabei auftreten, erlauben dann eine Deutung der gemessenen Spektren der Silicatgläser im Bereich zwischen 20 und $500 \mu\text{m}$, d. h. zwischen Wellenzahlen von 20 bis 500 cm^{-1} oder Frequenzen von $6 \cdot 10^{11}$ bis 10^{13} Hz.

1. Defektinduzierte Absorption

Bild 2 zeigt schematisch am Beispiel einer zweiatomaren linearen Kette, wie sich die Gitterschwingungen eines festen Körpers aufbauen: Jede „Dispersionskurve“ stellt für einen bestimmten Schwingungstyp, z. B. für eine transversale Auslenkung, die möglichen

Frequenzen in Abhängigkeit vom Wellenvektor k oder der Wellenlänge λ der Schwingung dar. Für eine endliche Kette mit N „Elementarzellen“ und der Gitterkonstanten „ a “ sind die möglichen Schwingungen auf der k -Skala äquidistant verteilt: $\lambda/2 = N a/n$; $n = 1, 2, \dots, N$. Bei einer unendlich langen Kette ist der Schwingungszweig „unendlich dicht“ belegt. Die Zahl der möglichen Schwingungen pro Frequenzintervall ergibt das Spektrum oder die „Dichteverteilung“ der Normalschwingungen (Bild 2b). Aus dem Integral über diese

*) Auszugsweise vorgetragen auf der Gemeinschaftstagung von DPG, DKG und DGG am 10. und 11. April 1969 in Mainz.

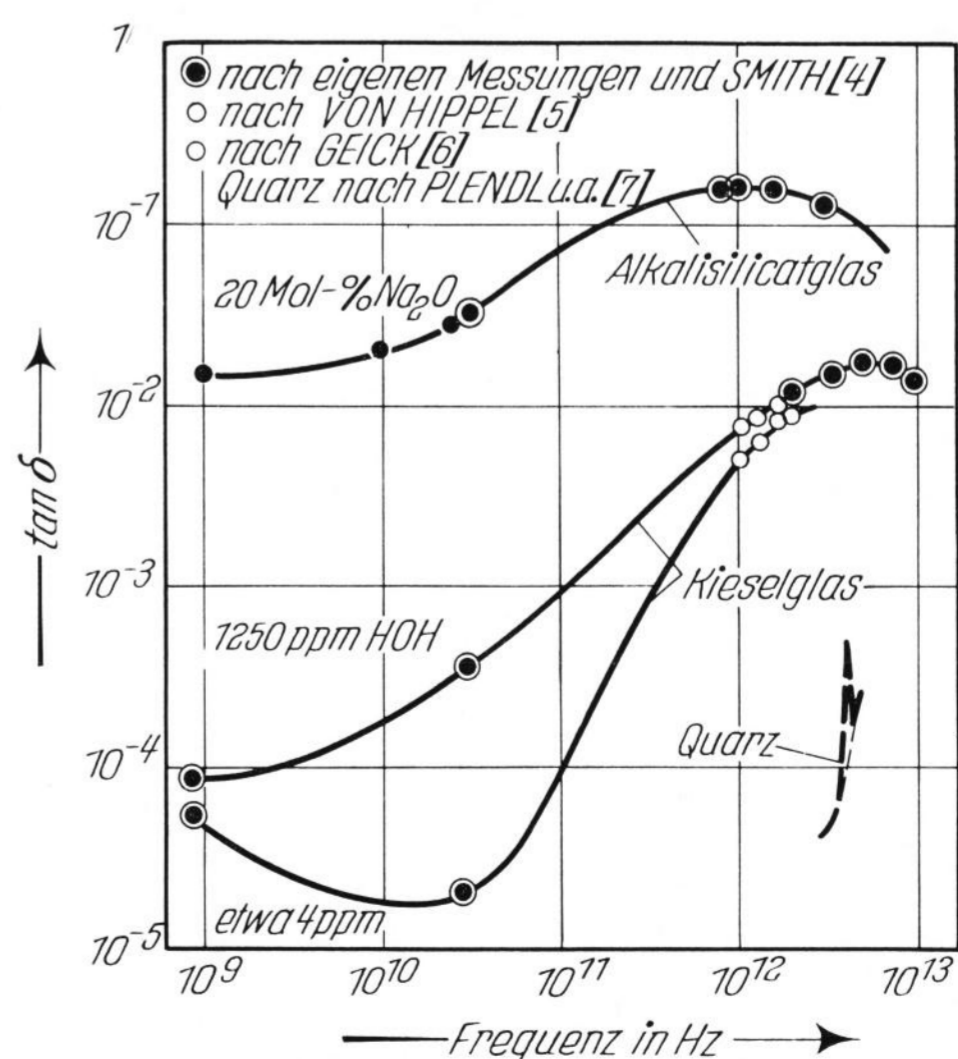
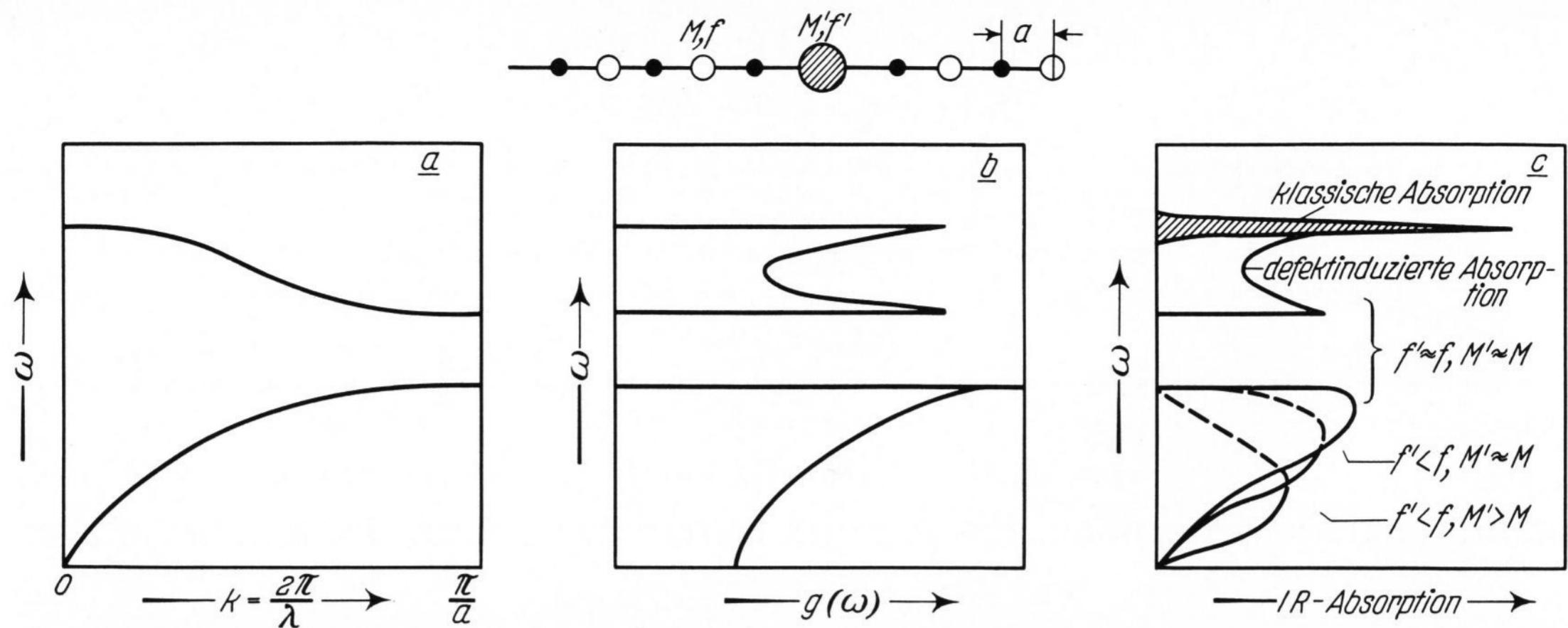


Bild 1. Dielektrische Verluste von Gläsern zwischen 10^{10} und 10^{13} Hz.



Bilder 2a bis c. Schematische Darstellung der Gitterschwingungen einer zweiatomaren Kette, a) Dispersionskurven, b) Schwingungsspektrum, c) Infrarotabsorption.

Dichteverteilung wird z. B. die spezifische Wärme des Stoffes berechnet. Die Infrarotabsorption ist davon abhängig, daß mit der anzuregenden Schwingung eine Änderung des gesamten resultierenden Dipolmoments der Kette verbunden ist. Für eine unendlich lange Kette folgt aus der Translationssymmetrie, daß nur die Schwingungen für $k = 0$ (oder $k = n \cdot \pi / Na$), bei denen einander entsprechende Atome in allen Elementarzellen in Phase schwingen, optisch aktiv sind. Für alle anderen Schwingungen kompensieren sich die Dipolmomentänderungen in den einzelnen Elementarzellen. Dies gilt nicht mehr, wenn die Translationssymmetrie gestört wird. Dann muß die „Auswahlregel“ zusammenbrechen, und alle Schwingungen, soweit überhaupt Dipolmomente beteiligt sind, werden „optisch aktiv“, und zwar in wachsendem Maße, je „gestörter“ die Symmetrie (vgl. das Beispiel von Bild 1).

Diese durch Defekte induzierte Absorption wurde in den letzten Jahren für viele Fälle, bei denen definierte Störungen in einfache Kristalle eingebaut waren, berechnet und gemessen [10]. Ihre allgemeinen Gesetzmäßigkeiten konnten GENZEL, RENK und WEBER [11] an Hand von Modellrechnungen mit der zweiatomaren Kette demonstrieren. Danach gilt: Defekte, z. B. Fremdatome, deren Gitter- und Kraftkonstanten stark abweichen von denen des Wirtsgitters, zeigen eigene „lokale“ Schwingungsmoden. Defekte ohne eigene „spektrale Struktur“ (z. B. Zwischengitterplätze) aber machen infolge der eingeführten Unsymmetrie das ganze Band der niederfrequenten Schwingungen optisch aktiv. Sie bewirken eine „Bandmodenabsorption“, bei der die Amplituden im akustischen Band stetig anwachsen bis kurz unterhalb ω_{\max} (vgl. Bild 2c). Dazwischen gibt es Übergänge: Liegt die charakteristische Frequenz des Defekts noch im Band der Gittereigenschwingungen, unterscheiden sich seine Masse, Ladung oder Federkonstante aber schon merklich vom eigentlichen Gitter, so werden einzelne Gitterfrequenzen selektiv angeregt. Je kleiner dabei die Federkonstante des Defekts, um so mehr sind die Schwingungsamplituden im Frequenzband lokalisiert („Resonanzbandmoden“), und zwar bei um so niedrigerer Frequenz, je größer die Defektmasse relativ zur Masse der übrigen Gitterbausteine ist. Bild 2c soll dieses Verhalten veranschaulichen.

Zur Deutung der Infrarotabsorption der Gläser wird angenommen, daß sich der Mechanismus der Bandmodenabsorption nicht wesentlich ändert, wenn man von den Einzeldefekten eines Kristalls zu dem „verwackelten“ Gitter einer Glasstruktur übergeht. Aus dem Zusammenbruch der Fernordnung (und damit der Auswahlregeln) erklärt sich so die starke Absorption aller amorphen Strukturen im fernen Infrarot. Wie weit man in der Glasstruktur noch von „Gitterschwingungen“ sprechen kann, ist umstritten [12]. Die einzelnen Schwingungen sind so stark miteinander gekoppelt und dadurch gedämpft, daß sie im Bereich einiger Atomabstände praktisch abgeklungen sind. Trotzdem scheint es plausibel, für ihre Frequenzverteilung eine große Analogie zum entsprechenden kristallinen Gitterspektrum anzunehmen. Übereinstimmung der Frequenzen am niederfrequenten Ende des Schwingungszweiges muß erwartet werden, weil Glas und Kristall sich in ihren makroskopischen Festkörpereigenschaften wenig unterscheiden: Ihre elastischen Konstanten und spezifischen Wärmen liegen in der gleichen Größenordnung. Auf eine ähnliche Frequenzverteilung auch der hochfrequenten Gitterschwingungen wurde zunächst aus den vorliegenden Messungen geschlossen. Die Spektren der Gläser zeigen im gesamten Frequenzbereich die gleiche Struktur wie die der entsprechenden kristallinen Verbindungen. Gleiche Frequenzverteilung bedeutet hier, daß sich die Nahordnung zwischen den Molekülen, d. h. die Kraftkonstanten zwischen nächsten Nachbarn, nicht wesentlich geändert haben. Das stimmt mit röntgenografischen Untersuchungen der Abstandsstatistik in Gläsern und organischen Polymeren überein [14, 15].

Im folgenden soll gezeigt werden, daß sich unter der Annahme einer „Bandmodenabsorption“ für die Quasigitterschwingungen der Gläser alle Züge ihrer Absorption im fernen Infrarot deuten lassen.

2. Meßergebnisse

2.1. Messung und Auswertung

Die Spektren verschiedener Silicatgläser wurden mit einem Fourier-Spektrometer (NPL-Cube-Interferometer der Firma Grubb-Parsons, England) gemessen. Die Berechnung der Spektren aus den Interferogrammen er-

folgte am Computer TR4 des Rechenzentrums der Universität Marburg. Um die Auflösung bei kleinen Werten zu verbessern, wurde der Logarithmus der absorbierten Intensität berechnet, der der Absorptionskonstanten κ bzw. dem Imaginärteil der Dielektrizitätskonstanten oder $\tan\delta$ entspricht. Um an die dielektrischen Messungen im Hochfrequenzgebiet anschließen zu können, wurde der dielektrische Verlust $\tan\delta$ aufgetragen.

$$I/I_0 = \exp(-\kappa d), \tag{1}$$

$$\kappa = \frac{2\pi n}{\lambda} \cdot \tan\delta, \tag{2}$$

mit I = Intensität, n = Brechungsindex und d = Probendicke.

Abweichend von der üblichen Auftragung der Absorptionskonstanten sind in den folgenden Abbildungen also alle Werte mit $1/\text{Wellenzahl}$ multipliziert. Sie fallen zu hohen Frequenzen hin ab.

2.2. Deutung der Einphononenabsorption

In den Bildern 3 bis 6 sind die so berechneten Spektren aufgetragen. Alle Spektren zeigen ein Maximum der dielektrischen Verluste bzw. ein Plateau im Verlauf der Absorptionskonstanten. Mit Ausnahme der niederfrequenten Flanke ist die Absorption praktisch temperaturunabhängig. Daraus läßt sich schließen, daß wirklich „Einphononenabsorption“, d. h. direkte Wechselwirkung des elektrischen Feldes mit dem Schwingungsspektrum vorliegt. Diese Wechselwirkung muß defektinduzierte Bandabsorption sein. Die Frequenzabhängigkeit der Absorption sollte also die Frequenzabhängigkeit der Quasi-Gitterschwingungen widerspiegeln. Bild 3 zeigt, daß dies für Kieselglas tatsächlich der Fall ist. Die von BELL, BIRD und DEAN [8] berechnete Dichteverteilung hat ihre Maxima bei den gleichen Frequenzen wie die gemessene Absorption. Bild 3 zeigt auch, daß sich die Frequenzverteilung gegenüber dem kristallinen Gitter nicht stark geändert hat. Weitere Evidenz für die Übereinstimmung der Infrarotabsorption mit dem Gitterschwingungsspektrum ergaben die Messungen an Polymeren [13], Polyäthylen und Polyoxymethylen, wo die Absorption sehr gut mit den berechneten oder aus inelastischer Neutronenstreuung abgeleiteten Spektren übereinstimmt. Für die übrigen untersuchten Gläser liegen noch keine berechneten Spektren vor, doch ist auch hier eine weitgehende Analogie zum Schwingungsspektrum des Netzwerkes anzunehmen. Die Abhängigkeit der Spektren von der jeweiligen Glasstruktur läßt sich dann, entsprechend den Gesetzmäßigkeiten der Bandabsorption, folgendermaßen deuten:

2.2.1. Kieselglas (Bild 3)

Die Absorption ist kontinuierlich und spiegelt in etwa das Einphononenspektrum wieder. Da die Anordnung der $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder in der Kieselglasstruktur sich nur durch kleine Variation der Bindungswinkel von der im Kristall unterscheidet, liegen hier „Eigenstörungen ohne geänderte spektrale Struktur“ vor: Das gesamte Band wird mit etwa gleicher Intensität angeregt. Die Absorption ist entsprechend dem geringen Dipolmoment der $[\text{SiO}_4]$ -Gruppen sehr klein. Wie stark geringe Anteile fremder Defekte sofort die Absorption erhöhen, zeigen die $\tan\delta$ -Messungen an den Kieselgläsern mit verschiedenem Wassergehalt (Bild 1).

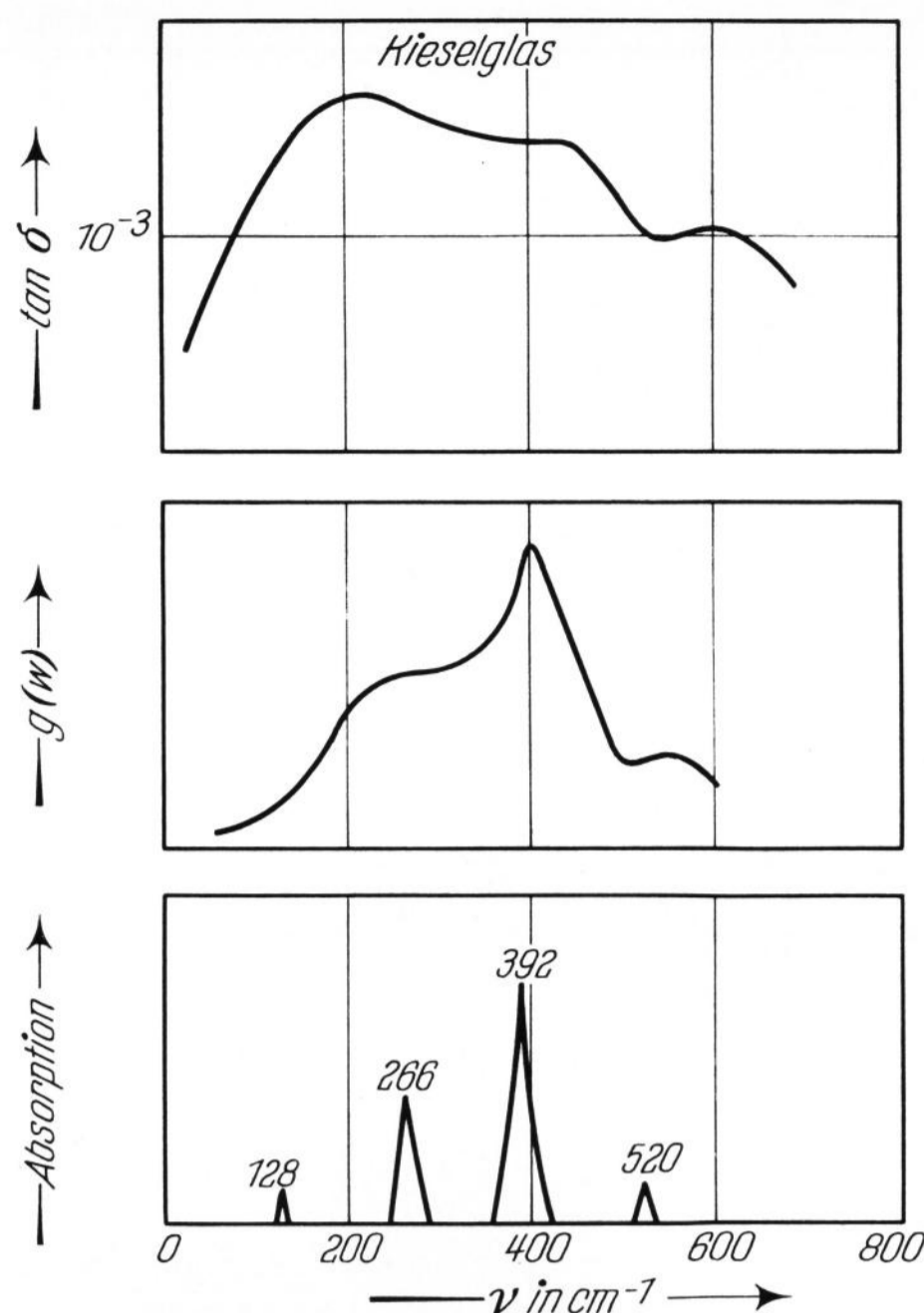


Bild 3. Dielektrischer Verlust von Kieselglas im fernen Infrarot. Vergleich mit dem berechneten Spektrum [8] und mit den IR-aktiven Banden in Quarz [9].

2.2.2. Alkalisilicatgläser

Bild 4 ist repräsentativ für alle an Na-, K- und Li-Silicatgläsern gemessenen Spektren. Das Maximum der Absorption ist stark ausgeprägt und liegt unabhängig von der Alkaliart bei etwa 100 cm^{-1} . Die maßgebenden „Defekte“ scheinen also nicht die Alkaliionen zu sein. Da man im wesentlichen die Schwingungen des Netzwerkes sieht, liegt es nahe, die durch den Alkali einbau entstehenden „schwebenden“ Sauerstoffe als die wesentlichen Defekte zu betrachten. Ihre Bindung an die Alkaliionen ist wesentlich schwächer als die an Si^{4+} ; hier liegt etwa der Fall $f' = 0,5 f$ vor: Ein bestimmter Frequenzbereich im Band ist ausgezeichnet. Dem entspricht das ausgeprägte Maximum in der Absorption.

2.2.3. Bleisilicatglas

Im Gegensatz zu den Alkaliionen kann das zweiwertige Pb sehr wohl mit seinen Schwingungen an das Si-O-Si-Netzwerk angekoppelt sein. Als Maß für die

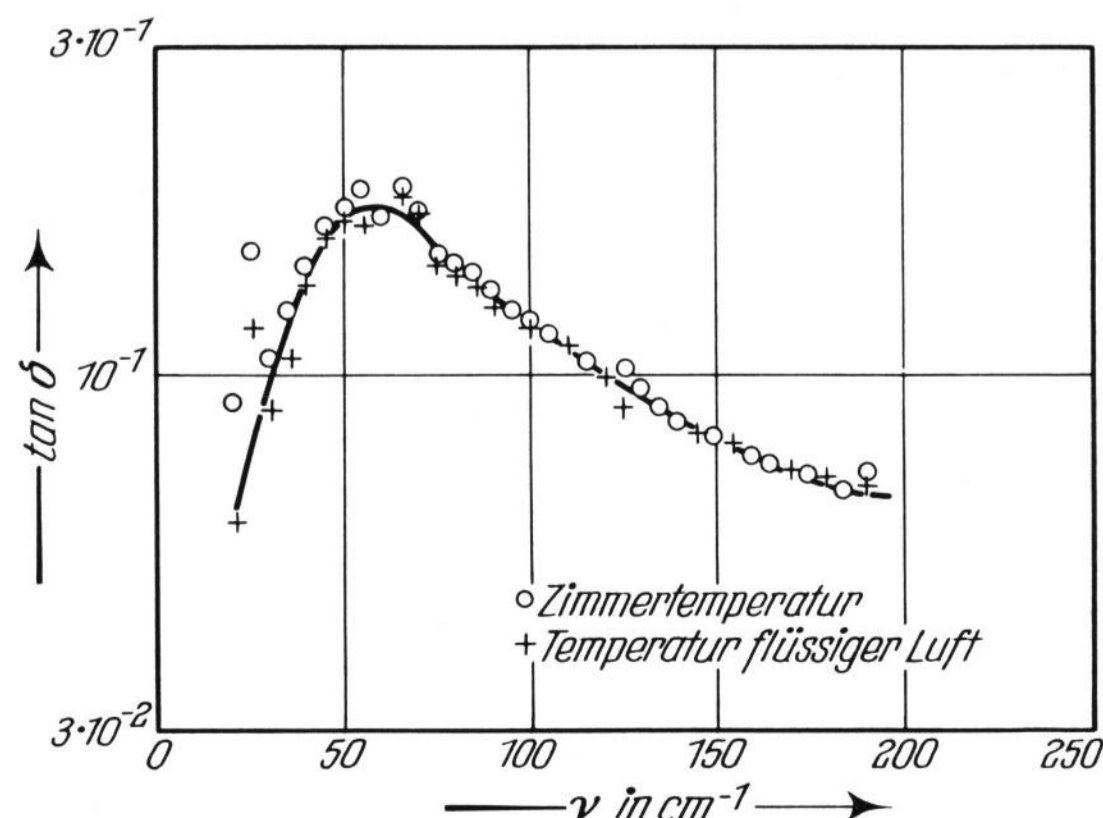


Bild 4. Dielektrischer Verlust von Natron-Kalk-Silicatglas im fernen Infrarot (repräsentativ für alle Alkalisilicatgläser).

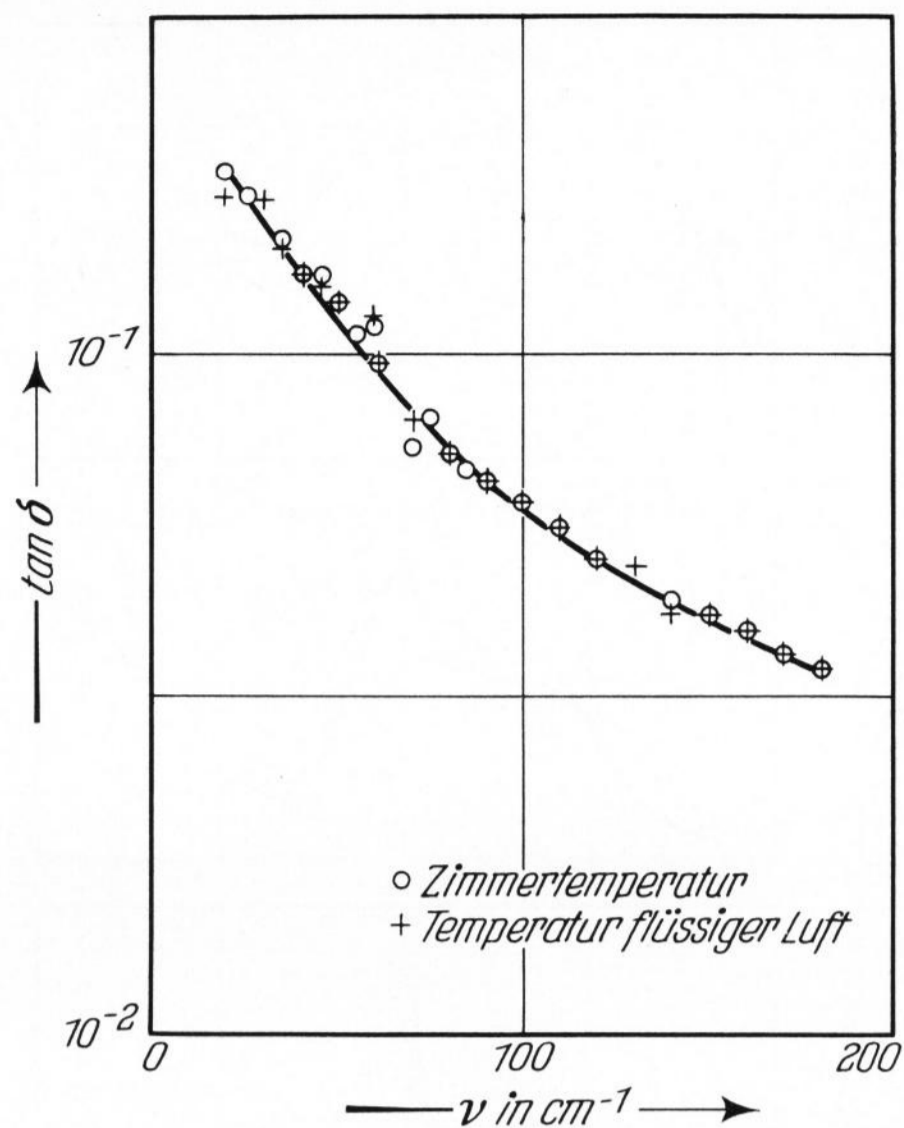


Bild 5. Dielektrischer Verlust von Bleisilicatglas im fernen Infrarot.

Bindungskraft soll auch hier die „Feldstärke“ z/r^2 nach DIETZEL (z = Ladung, r = Ionenradius) dienen. Dann liegt etwa der Fall $m' > m$, $f' < f$ vor. Das zeigt sich in der zu viel niedrigeren Frequenzen verschobenen „Bandmodenabsorption“ dieses Glases (Bild 5).

2.2.4. Lithiumsilicat

Daß die beobachtete Absorption im fernen IR tatsächlich typisch für die Glasstruktur ist, zeigen die beiden Absorptionskurven von glasigem und kristallinem Lithiumsilicat: Obwohl die Probe sehr schlecht kristallisiert war, ist die Absorption um eine Zehnerpotenz zurückgegangen (Bild 6).

2.3. Temperaturabhängigkeit bei niedrigen Frequenzen

Die starke Wechselwirkung der „Gitter“-Schwingungen in einem Glas-Netzwerk (Phonon-Phonon-Stöße im Teilchenbild) macht sich deutlich in der temperaturabhängigen Mehrphononenabsorption bemerkbar, die sich zu niedrigen Frequenzen hin an die eigentliche Infrarotabsorption anschließt. Es ist aus Messungen im Mikrowellengebiet bekannt [1], daß die Ausläufer der Infrarotabsorption schließlich einem Potenzgesetz folgend temperaturabhängig werden, daß mit wachsender Annäherung an das Resonanzgebiet aber auch ein Tieftemperaturmaximum anwächst, welches im Hochfrequenzbereich als „Deformationsverlust-Maximum“ charakterisiert worden war. Die vorliegenden Untersuchungen geben einen Anhaltspunkt für die Frequenzverteilung der hier beteiligten Phononen und erlauben damit eine vollständige Deutung der „Deformationsverluste“ als Wechselwirkung niederfrequenter Photonen mit zum Teil thermisch angeregten „Gitter“-phononen. Die Temperaturabhängigkeit dieser Verluste läßt neben dem

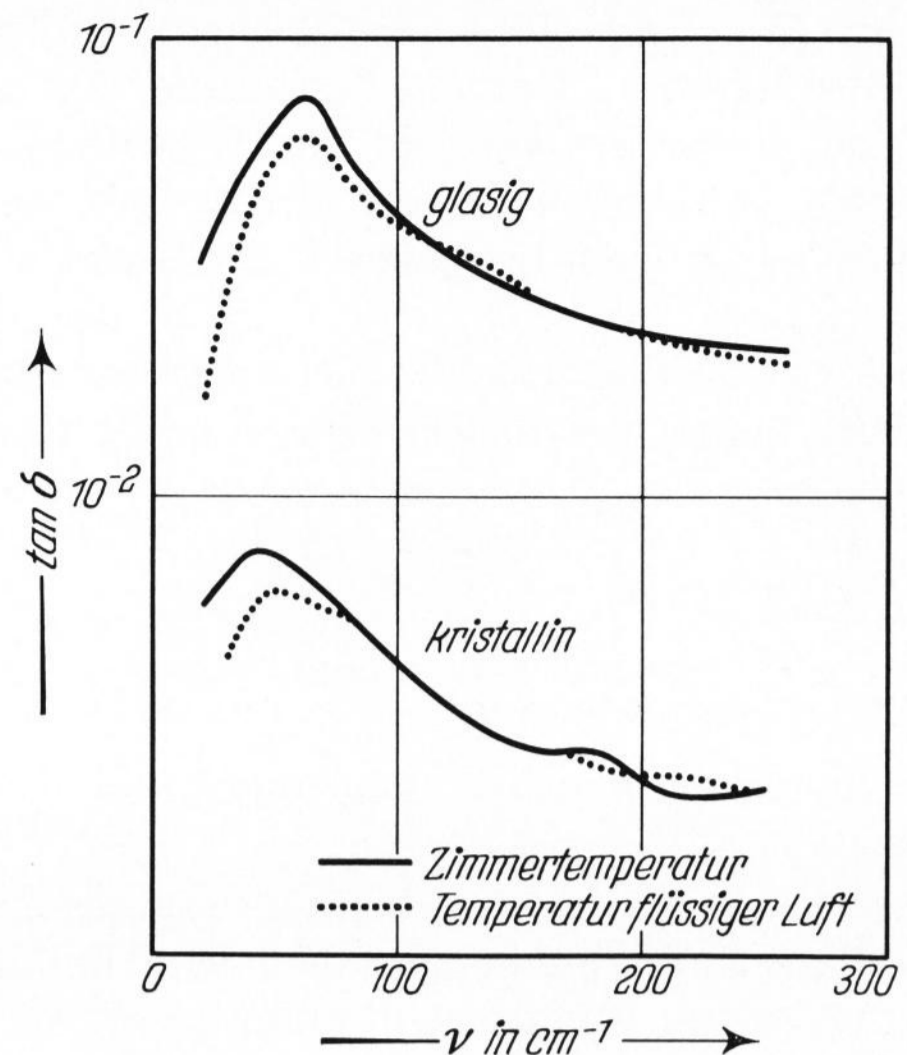


Bild 6. Dielektrischer Verlust von Lithiumsilicatglas im fernen Infrarot und Absorption der gleichen Probe nach (schlechter) Kristallisation (einige Stunden bei 750 °C).

Spektrum der Gitterschwingungen auch Aussagen über ihre Lebenszeiten erwarten (wie man sie indirekt aus der endlichen Wärmeleitfähigkeit erhält). Quantitative Untersuchungen hierzu sind im Gang.

3. Zusammenfassung

Die dielektrische Absorption aller Gläser und partiell kristallinen Stoffe steigt im Mikrowellengebiet mit wachsender Frequenz an. Der Anstieg führt zu einem Maximum des Grundverlustes im Infrarotgebiet bzw. zu einem Plateau der Absorptionskonstanten (des Extinktionskoeffizienten) zwischen 10^{11} und 10^{14} Hz. Das Maximum der Verluste ist temperaturunabhängig und wird als defektinduzierte Bandmodenabsorption gedeutet. Darunter wird Absorption infolge der niederfrequenten Gitterschwingungen verstanden, welche bei Einführung von Gitterdefekten durch Zusammenbruch der Auswahlregeln infrarotaktiv werden können. Die Grundzüge dieser Bandmodenabsorption können an Hand des Modells der zweiatomaren Kette mit einzelnen Defekten veranschaulicht werden. Von hier wird extrapoliert auf das Verhalten eines „Gitters von Defekten“, wie es der Glasstruktur entspricht. Damit lassen sich Höhe und Frequenzlage der Absorption von Quarz-, Alkalisilicat- und Bleisilicatgläsern und, soweit vorhanden, der entsprechenden kristallinen Verbindungen im fernen Infrarot qualitativ deuten. Die niederfrequenten Ausläufer der Bandmodenabsorption, die bis ins Hochfrequenzgebiet reichen, zeigen eine starke Temperaturabhängigkeit, die für anharmonische Mehrphononenprozesse charakteristisch ist. Sie lassen zusätzlichen Aufschluß über die Frequenz und die Lebensdauer der Phononen erwarten.

Die Autorin dankt Herrn Professor Dr. F. H. MÜLLER für sein förderndes Interesse und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

4. Literatur

- [1] AMRHEIN, E.-M.: Dielektrische Verluste von Gläsern im Mikrowellengebiet. Glastechn. Ber. **42** (1969) S. 52 bis 57.
- [2] GENZEL, L.: Optische Absorption von Festkörpern durch Gitterschwingungen. Festkörperprobleme **6** (1967) S. 32–65.
- [3] COENEN, M.: Energietransport in teildurchlässigen Medien. Vortrag auf der Gemeinschaftstagung von DPG, DKG und DGG am 10. und 11. April 1969 in Mainz.
- [4] SMITH, G. C. und MÜLLER, F. H.: Messungen im Mikrowellengebiet an Polymeren. Kolloid-Z. **206** (1965) S. 137 bis 142.

- [5] HIPPEL, A. VON: Dielectric materials and applications. New York: Wiley 1954.
- [6] GEICK, R.: Der Brechungsindex von kristallinem und geschmolzenem Quarz im Spektralbereich um 100 μm . Z. Phys. **161** (1961) S. 116–122. [Ref. Glastechn. Ber. **35** (1962) S. 252.]
- [7] PLENDL, J. N., MANSUR, L. S., HADNI, A. und andere: Low temperature far infrared spectra of SiO_2 polymorphs. J. Phys. Chem. Solids **28** (1967) S. 1589–1597.
- [8] BELL, R. J., BIRD, N. F. und DEAN, P.: The vibrational spectra of vitreous silica, germania and beryllium fluoride. J. Phys. C (Proc. Phys. Soc.) **1** (1968) S. 299 bis 303.
- [9] SIMON, I.: Infrared studies of glass. In: MACKENZIE, J. D.: Modern aspects of the vitreous state. Vol. I. London: Butterworths 1960. S. 120–151.
- [10] SZIGETI, B.: Impurity activated IR absorption in valency crystals. J. Phys. Chem. Solids **24** (1963) S. 225–231.
- [11] GENZEL, L., RENK, K. F. und WEBER, R.: Calculation of the impurity induced lattice mode absorption. Phys. Status Solidi **12** (1965) S. 639–648.
- [12] KLEMENS, P. G.: The thermal conductivity in glass. In: Non-crystalline solids. New York: Wiley 1960. S. 508 bis 530.
- [13] AMRHEIN, E.-M. und MÜLLER, F. H.: Zur Absorption von Polymeren im fernen Infrarot. Kolloid-Z. **234** (1969) S. 1078–1082.
- [14] OBERLIES, F. und DIETZEL, A.: Über die Struktur des Quarzglas. Glastechn. Ber. **30** (1956) S. 37–42.
- [15] KILIAN, H. G.: Universität Ulm, private Mitteilung. (50436)

DK 541.54:546.27:666.113.32'27'16:543.422.25:539.143.43:539.213.1

Bestimmung der mittleren Koordinationszahl des Bors in $\text{KF-B}_2\text{O}_3$ -Gläsern aus dem ^{11}B -Kernresonanzspektrum

Von WERNER MÜLLER-WARMUTH*), Mainz, WINGOLF POCH, Iphofen, und GÜNTER SIELAFF, Köln

(Mitteilung aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz, und dem Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg)

(Eingegangen am 17. November 1969)

Die nach zwei verschiedenen Verfahren durchgeführte quantitative Auswertung der ^{11}B -KMR-Spektren von Gläsern mit 0 bis 50 Mol-% KF ergab, daß durch jedes in das B-O-Netzwerk eingeführte F^- eine $\text{B}(\text{O},\text{F})_4$ -Gruppe gebildet wird. Das Verhältnis $N_4 = z[\text{B}(\text{O},\text{F})_4] / \{z[\text{B}(\text{O},\text{F})_3] + z[\text{B}(\text{O},\text{F})_4]\}$ nimmt dementsprechend mit wachsendem KF-Gehalt nach dem Gesetz $N_4 = S / [2(100 - S)]$ zu ($S = \text{Mol-\% KF}$). Die im Oxosystem bei steigendem Anion/Bor-Verhältnis ab etwa 1,7 einsetzende Depolymerisierung des Netzwerkes, angezeigt durch eine Abnahme von N_4 , wurde im Fluoro-oxoboratsystem im untersuchten Konzentrationsbereich mit einem maximalen Anion/Bor-Verhältnis = 2,0 nicht beobachtet. Der Grund ist die relativ zu Sauerstoff höhere Elektronegativität des Fluors. Das eine der beiden Auswerteverfahren zur Bestimmung der KZ aus den Kernquadrupolaufspaltungen der Spektren wurde neu entwickelt. Es liefert, ohne eine Absoluteichung, die gesuchte Kennzahl N_4 über eine von der elektronischen Rechenmaschine ausgeführte Iterationsrechnung.

1. Einführung und Problemstellung

Die Vielfalt der Koordinationsmöglichkeiten für Bor — gegeben durch die KZ des Bors von 3 und 4 sowie durch das Angebot an zwei verschiedenen Anionensorten als Koordinationspartner — machen die $\text{KF-B}_2\text{O}_3$ -Gläser zu einem interessanten Gegenstand für strukturelle Untersuchungen. Eine frühere Bearbeitung dieser Fluoro-oxoboratgläser [1] hatte jedoch nur Anhaltspunkte und keinen direkten Einblick in die Nahordnung des Systems gebracht.

Das aussichtsreichste Verfahren zur Klärung dieser Frage dürfte die magnetische Kernresonanzspektroskopie (KMR) sein, die in dieser Zeitschrift bereits ausführlich dargestellt wurde [2]. Bor-11 besitzt ein Kernquadrupolmoment, dessen Wechselwirkungen mit dem lokalen elektrischen Feldgradienten außerordentlich empfindlich von den Symmetrieverhältnissen der Nahumgebung abhängen. Die Form der ^{11}B -Kernresonanzspektren ist weitgehend durch diese Quadrupolwechselwirkungen bestimmt. Umgekehrt bietet das $\text{KF-B}_2\text{O}_3$ -System fast ideale Voraussetzungen, um die Leistungsfähigkeit der magnetischen Resonanz zur Aufklärung von Koordinationsverhältnissen in amorphen Stoffen zu demonstrieren. ^{11}B und ^{19}F haben relativ große magnetische Momente und liefern daher hohe Signalintensität. Demgegenüber beeinflussen die noch verbleibenden Atomkerne die Spektren überhaupt nicht.

Das Problem der Koordinationsbestimmung von ^{11}B mit Kernresonanz wurde in der Literatur im Zusammenhang mit Untersuchungen der üblichen Boratgläser

wiederholt behandelt [3, 4, 5]. Das Wesentliche der Methode liegt darin, daß Bor in Dreier- und Viererkoordination zwei verschiedene, sich im Spektrum überlagernde, aber trennbare Resonanzsignale liefert. Die Flächen unter den beiden Absorptionskurven sind der Anzahl der Boratome mit der betreffenden Koordinationszahl proportional. Die quantitative Auswertung nach den Flächeninhalten setzt unabhängig von den Verfahren voraus, daß in der schmalen Resonanzlinie die Intensitäten aller $\text{B}(\text{O},\text{F})_4$ -Gruppen und in dem breiten Teilspektrum die aller $\text{B}(\text{O},\text{F})_3$ -Gruppen enthalten sind.

Zur Charakterisierung der Borkoordination hat sich bei den einfachen Boratgläsern die Verhältniszahl N_4 eingebürgert, die den relativen Anteil der Boratome mit Viererkoordination angibt und die hier ebenfalls verwendet wird,

$$N_4 = \frac{z[\text{B}(\text{O},\text{F})_4]}{z[\text{B}(\text{O},\text{F})_4] + z[\text{B}(\text{O},\text{F})_3]} \quad (1)$$

2. Angaben zur Aufnahme der Spektren und deren Auswertung

Das Kernresonanzspektrometer arbeitete bei einer konstanten Frequenz von 10,7 MHz. Der zeitlinearen Änderung der Magnetfeldstärke war eine sinusförmige 280-Hz-Modulation mit einer kleineren Amplitude als üblich überlagert. Auf diese Art erhält man eine möglichst naturgetreue Kurvenform. Um trotzdem zu einem guten Signal-Rausch-Verhältnis zu gelangen, wurden der betreffende Feldbereich mehrfach durchfahren und die einzelnen Signale in einem Vielkanalspeicher aufsummiert. Das derart gemittelte Signal konnte auf einen

*) Euratom CCR, Ispra, (Lab. Magnetische Resonanz), und Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz.