

FAKULTÄT FÜR PHYSIK DER TECHNISCHEN UNIVERSITÄT MÜNCHEN
INSTITUT FÜR KERNPHYSIK UND NUKLEARE FESTKÖRPERPHYSIK
TEILINSTITUT E 15

Mößbauerspektroskopische Untersuchungen an Goldrubinglas

Siegfried Haslbeck

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Physik der Technischen Universität
München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Naturwissenschaften

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. M. Kleber

Prüfer der Dissertation:

1. Univ.-Prof. Dr. F.E. Wagner, i.R.
2. Univ.-Prof. Dr. F.G. Parak

Die Dissertation wurde am 19.4.2004 bei der Technischen Universität München eingereicht
und durch die Fakultät für Physik am 7.3.2005 angenommen.

Zusammenfassung

Goldrubinglas ist ein rotgefärbtes Glas, dessen Farbe durch kolloidale, metallische Goldteilchen erzeugt wird. Diese Goldteilchen entstehen beim Tempern der zunächst farblosen Gläser bei Temperaturen um 600°C innerhalb von Minuten oder Stunden.

In dieser Arbeit werden die Eigenschaften von Gold, Zinn und weiteren Zusätzen, sowie deren Färbungsmechanismen und Einfluss auf die Färbung in Goldrubinglas untersucht, und zwar hauptsächlich mittels der Mößbauerspektroskopie an ^{197}Au , ^{119}Sn und ^{121}Sb . Zusätzlich wurden die Gläser mittels optischer Spektroskopie und Röntgenbeugung untersucht.

In einer ersten Messserie wurden Goldrubingläser mit unterschiedlichen Gold- und Zinngehalten auf der Basis eines Natriumsilikatglases hergestellt. Diese Proben waren nach dem Abschrecken meist farblos und wurden durch Temperung bei unterschiedlichen Temperaturen und Zeiten in den Zustand der Rotfärbung übergeführt. Sie wurden vor und nach der Temperung untersucht.

In einer zweiten Messserie wurden Goldrubingläser mit jeweils gleichen Goldgehalten und Zusätzen von Zinn, Blei, Antimon und Selen sowie ohne sonstige Zusätze untersucht. Diese Glasproben wurden ebenfalls im ungetemperten, farblosen Zustand nach dem Abschrecken sowie im getemperten Zustand untersucht.

Aus dem Vergleich der Mößbauerspektren der Goldrubingläser mit Mößbauerdaten (Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung) verschiedener Auride, Aurate und Goldoxide, sowie der chemischen Zusammensetzung des Glases, konnte gezeigt werden, dass das Gold in den ungetemperten farblosen Gläsern einwertig in einer linearen Bindungssituation mit zwei Sauerstoffliganden vorliegt.

In den getemperten Goldrubingläsern konnte erwartungsgemäß ein starker Zuwachs an metallischen Gold bei gleichzeitiger Verringerung des einwertigen Goldoxidanteils im Vergleich zu den Mößbauerspektren der ungetemperten Gläser festgestellt werden. Die im getemperten Zustand meist gefärbten Gläser erscheinen in verschiedenen Rottönen. Während des Temperns wandelt sich das oxidische Gold in Goldteilchen von 3 bis 60 nm Durchmesser um, die aufgrund ihrer Wechselwirkung mit Licht in sichtbaren Spektralbereich durch Plasmonenanregung und Interbandübergänge hauptsächlich den grünen und teilweise auch den blauen Spektralbereich absorbieren. Allerdings wird die Bildungsgeschwindigkeit der Goldteilchen stark von den Zusatzstoffen wie Zinn oder Blei beschleunigt bzw. verzögert. Dies konnte mittels der Mößbauerspektroskopie im Detail verfolgt werden.

Eine dritte Komponente in den Gold-Mößbauerspektren wird Gold in der Oberflächenschicht der Goldpartikel zugeordnet. Nach Bestimmung der Lamb-Mößbauer-Faktoren der drei Komponenten der Spektren konnte aus den Flächenanteilen der drei Zustände des Goldes in den Mößbauerspektren eine Beziehung zur Berechnung der Goldpartikelgröße aus den Mößbauerspektren angegeben werden.

Die Zinn-Mößbauerspektren zeigen, dass vor wie nach der Temperung der Goldrubingläser der größte Anteil des Zinns als vierwertiges Zinnoxid vorliegt. Nur ein kleiner Teil des Zinns ist in den farblosen Gläsern zweiwertig. Er verschwindet meist beim Tempern. Der Anteil ist jedoch so klein, dass Sn^{2+} als Reduktionsmittel zur Reduktion des einwertigen Goldes zum Metall nicht ernsthaft in Frage kommt. In einigen Zinn-Mößbauerspektren tritt eine dritte Komponente auf, die aufgrund ihrer Isomerieverschiebung einer Gold-Zinn-Legierung zugewiesen werden kann. Die daraus gewonnenen Werte für das Gold-Zinn-Verhältnis dieser Legierung stimmen überein mit der Auswertung der Isomerieverschiebung der metallischen Komponente aus den Gold-Mößbauerspektren der zinnhaltigen Gläser. Zinn könnte daher als Keimbildner im Färbungsprozess eine Rolle spielen und während des Temperns in die Goldpartikel eingebaut werden.

In Temperversuchen wurde festgestellt, dass zinnhaltige Goldrubingläser im Vergleich zu Goldrubin ohne Zinn um etwa den Faktor zehn schneller anlaufen. In den Gold-Mößbauerspektren ist in der ersten Phase ein schnelles Anwachsen des Oberflächenanteils zu erkennen. Dies deutet auf viele kleine, neugebildete Goldpartikel hin. In einer zweiten Temperphase, wird diese Komponente wieder kleiner und der kristalline, metallische Teil nimmt stark zu. Die Partikelzahl bleibt konstant, während die Partikelgröße zunimmt.

Die genaue Lage des Absorptionsmaximums im grünen Spektralbereich der optischen Spektren der Goldrubingläser ist vom Durchmesser der Goldteilchen abhängig. Es zeigte sich, dass es einen direkten Zusammenhang zwischen der zugegebenen Menge an Zinn zur Schmelze und der Partikelgröße gibt. Je größer der Zinngehalt ist, desto kleiner werden die Goldpartikel. Weiterhin konnte die Richtigkeit der Berechnung der Goldpartikelgrößen aus den Komponenten der Mößbauerspektren durch direkten Vergleich mit der Lage der Absorptionsmaxima bestätigt werden.

Werden rotgefärbte Goldrubingläser wieder unter gleichen Bedingungen wie bei der Erstschmelze eingeschmolzen, so sind sie nach schnellem Abkühlen erneut farblos. Die Gold-Mößbauerspektren zeigen das Verschwinden der metallischen Komponente und die Bildung der einwertigen Goldoxidkomponente. Die Spektren gleichen denen der anfangs an den ungetemperten Gläsern gemessenen Spektren. Dies zeigt, dass bei der Schmelztemperatur der thermodynamische Gleichgewichtszustand Au^+ ist, bei Temperaturen um 600°C jedoch metallische Goldcluster.

In den Mößbauerspektren an Antimon zeigt sich im getemperten Goldrubinglas im Vergleich zum ungetemperten Glas ein geringer Zuwachs an fünfwertigen Antimon gegenüber dem dreiwertigen Antimon. Die Gold-Mößbauerspektren des Glases mit Antimonzusatz zeigen einen außerordentlich geringeren Anteil an metallischem Gold im ungetemperten Glas, während nach der Temperung der metallische Anteil sehr hoch ist und eine starke Färbung des Glases erreicht wird.

Der Zusatz von einigen Prozent Blei zum Glas bewirkt eine hohe Löslichkeit des Goldes beim Schmelzen, das heißt, das Gold liegt im abgeschreckten Glas vollständig als einwertiges Gold vor. Jedoch war es nahezu unmöglich das Glas zu färben, also das Gold in den metallischen Zustand überzuführen, wie sowohl die optischen als auch die Mößbauerspektren zeigen.

Aus den Röntgenbeugungsdiagrammen konnte anhand des $[111]$ -Reflexes des metallischen Goldes festgestellt werden, dass metallisches Gold, das im abgeschreckten Glas bereits vorhanden ist und auch im Mößbauerspektrum beobachtet wurde, in Form großer Goldteilchen mit Durchmessern zwischen 100 und 300 nm Durchmesser vorliegt. Solche Teilchen liefern keinen Beitrag zur Färbung, binden jedoch einen Teil des Goldes und sind deshalb bei der industriellen Herstellung von Goldrubinglas durch geeignete Schmelzbedingungen oder Zusätze zu vermeiden.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Mößbauerspektroskopie	3
2.1	Mößbauereffekt	3
2.2	Lamb-Mößbauer-Faktor	4
2.3	Mößbauer-Quellen	8
2.3.1	77.4 keV-Resonanz von ^{197}Au	8
2.3.2	23.9 keV-Resonanz von ^{119}Sn	10
2.3.3	37.2 keV-Resonanz von ^{121}Sb	10
2.4	Hyperfeinwechselwirkungen	12
2.4.1	Isomerieverschiebung	12
2.4.2	Elektrische Quadrupolwechselwirkung	14
2.4.3	Magnetische Dipolwechselwirkung	15
2.5	Linienform	16
2.6	Mößbauerspektrometer	18
3	Die Geschichte des Rubinglases	23
4	Glas	27
4.1	Struktur	27
4.2	Schmelze	30
4.3	Färbung des Glases	33
4.4	Färbung durch Partikel	36
4.4.1	Interbandübergänge	37
4.4.2	Plasmonen	37
5	Probenherstellung	47
5.1	Grundglasherstellung zur ersten Probenreihe	48
5.2	Goldrubinglas der ersten Probenreihe	50
5.3	Goldrubinglas der zweiten Probenreihe	53

6	Messergebnisse	55
6.1	Mößbauerspektroskopie	55
6.1.1	Mößbauermessungen an ^{197}Au	56
6.1.2	Mößbauermessungen an ^{119}Sn	67
6.1.3	Antimon	69
6.2	Optische Spektroskopie	70
6.3	Röntgenbeugung	73
7	Diskussion	77
7.1	Gold	77
7.1.1	Interpretation der Mößbauerspektren	77
7.1.2	Lamb-Mössbauer-Faktoren	85
7.1.3	Interpretation der Röntgenbeugungsspektren	94
7.1.4	Interpretation der optischen Spektren	96
7.2	Mechanismen des Partikelwachstums	100
7.3	Zusätze	102
7.3.1	Zinn	102
7.3.2	Blei	104
7.3.3	Antimon	105
7.3.4	Selen	106
8	Ausblick	107
	Literaturverzeichnis	109
	Danksagungen	115

1 Einleitung

Man datiert die Erfindung der Glasherstellung auf etwa 3000 v. Chr. Es heißt, ein phönizisches Frachtschiff sei mit einer Ladung Salpeter an Bord an der syrischen Küste vor Anker gegangen. Am sandigen Strand versuchten die Seeleute ein Feuer anzuzünden. Da die Phönizier aber keine Steine für die Feuerstelle in ihrer Nähe fanden, benutzten sie dafür Salpeter aus der Schiffsladung. Als das Holz brannte bemerkten sie, daß Salpeter und Sand zur einer durchsichtigen Substanz verschmolzen, die aus der Feuerstelle herausfloß.

Diese Geschichte ist keine wissenschaftlich fundierte Tatsache, aber sie zeigt, wie die Entdeckung von Glas durch Zufall hätte passiert sein können.

Der erste Beweis für die Benutzung von Glaswaren im östlichen Mittelmeerraum wurde im Frachtraum eines Handelsschiffes entdeckt, das um 1400 v.Chr. in der Nähe einer Stadt im Südwesten der Türkei mit Namen Uluburun bei Kas gesunken war. Die Handelsware an Bord beinhaltete blaue Glasbarren, die durch Ausgießen des Glases in eine Form entstanden waren (Bass 1996).

Die Verwendung von Gold zur Herstellung von Goldrubinglas geht vermutlich - aber nicht ganz unbestritten - bis ins frühe Altertum zurück. In Keilschrifttexten, die auf ca. 600 bis 700 v. Chr. datiert sind, finden sich unter anderen Rezepten zur Herstellung farbiger Gläser auch eines, dessen Zusammensetzung eine geringe Menge Gold enthält (Gmelin 1950).

Die Kenntnis der Tatsache, dass mit Gold eine rote Färbung von Glas zu erzielen ist, hat sich bei den Alchemisten erhalten. Es war die Überzeugung aller Alchemisten, daß zur Herstellung des Elixiers bzw. des Steins der Weisen Gold verwendet werden müsse. Es zeigt sich eine auffallende Ähnlichkeit zwischen den Vorschriften für die Herstellung des Steins der Weisen und die Herstellung künstlicher Rubine mit Hilfe von Gold. Vom Stein der Weisen wurde angenommen, dass er heilende Wirkung habe und einige Zeit in ein Glas Wein gelegt, diese Wirkung auf den Wein übertrage. So lag der Gedanke nahe, Goldrubinglas herzustellen (Ganzenmüller 1937, Teil I).

Die Farbe des metallischen Goldes wird im allgemeinen als "goldfarben" bezeichnet, da es an einem anderen beschreibendem Farbausdruck mangelt. Gelb liegt noch am nächsten, wobei der metallisch-glänzende Charakter unterschlagen wird. Die Färbung des Glases, die mittels Gold erreicht wird, ist Rot, bzw. Rubinrot, was einem leicht bläulichen Rot entspricht.

Die Wertschätzung, die das Rubinglas genoss und immer noch genießt, ist aus der Schönheit und kunstgewerblichen Brauchbarkeit allein nicht zu erklären. Sie muss vielmehr mit in der alchemistischen besonderen Bedeutung des Goldes wurzeln, mit dem die Glasmasse gefärbt ist, sowie im Zusammenhang damit in der dem echten Rubin zugeschriebenen Wunderkraft.

Dem Goldrubinglas hat sowohl wegen seiner Schönheit als auch wegen der Schwierigkeit seiner Herstellung seit langem das Interesse der Praktiker wie der Theoretiker des Glases gegolten, wobei noch viele Fragen ungeklärt sind. Die Rotfärbung des Goldrubinglases geht auf kleine Ausfällungen aus metallischem Gold zurück (Stookey 1949, Frank 1984, Fukumi 1994), die sich aber meist erst beim Tempern des Glases bilden (Badger 1939, Dietzel 1945, Doremus 1962). Über den Zustand des Goldes in der nach dem schnellen Abkühlen noch farblosen Glasmasse und den Einflüssen auf den Färbungsmechanismus der üblichen Zusätze wie Zinn, Antimon und andere zur Schmelze ist kaum etwas bekannt.

Der physikalisch-chemische Zustand des Goldes läßt sich mittels der Mößbauerspektroskopie untersuchen. Das einzige stabile Goldisotop, ^{197}Au , besitzt einen dafür geeigneten Gammaübergang bei 77.3 keV. Mit einer Lebensdauer von 1.88 ns hat das 77.3 keV-Mößbauerniveau eine nicht allzugroße Linienbreite von 1.89 mm/s und somit können Isomerieverschiebungen und Hyperfeinaufspaltungen gut aufgelöst werden.

Diese Arbeit befasst sich mit chemischen und physikalischen Vorgängen, die während der Herstellung von Goldrubinglas ablaufen und die schließlich zur Rotfärbung führen. Mittels Mößbauerspektroskopie in Kombination mit optischer Spektroskopie und Röntgenbeugung wird versucht, die Bindungszustände des Goldes, des zugesetzten Zinns und anderer Zusätze, die üblicherweise zur Herstellung des Goldrubins verwendet werden, zu bestimmen. Daraus soll sich der Einfluss und die Wirkungsweise der verschiedenen Zusätze erklären lassen.

2 Mößbauerspektroskopie

Die Mößbauerspektroskopie wird heute auf den verschiedensten Gebieten eingesetzt, um festkörperphysikalische Eigenschaften der Materie zu untersuchen. Im Folgenden werden die für diese Arbeit wesentlichen Aspekte der Methode erläutert.

2.1 Mößbauereffekt

Trifft ein γ -Quant auf einen Atomkern, so kann dieses Quant nur dann absorbiert werden, wenn seine Energie der des Anregungszustandes plus der mit dem Impulsübertrag an den Kern übertragenen kinetischen Energie entspricht. Der gleiche Effekt tritt bei der Emission eines γ -Quants auf, bei der die Anregungsenergie in die Rückstoßenergie des emittierenden Kerns und die Energie des Quants aufgeteilt wird. Ein freier Kern kann aufgrund des Rückstoßenergieverlusts also nicht ein vom gleichen Kernübergang emittiertes γ -Quant resonant absorbieren.

R.L. Mößbauer hat im Frühjahr 1958 erstmals berichtet (Wegener 1966), dass diese Energieverschiebung vermieden werden kann, indem man die emittierenden bzw. absorbierenden Atome in Kristallgitter einbaut. Impulsüberträge bei Emission und Absorption werden dann an den ganzen Kristall abgegeben. Wenn dabei keine Phononen erzeugt oder vernichtet werden, so wird der Energieverlust wegen der großen Masse des Kristalls in einen Energiebereich gerückt, der gegenüber der natürlichen Breite des angeregten Zustandes verschwindend klein ist. Ein solcher Prozess wird dann rückstoßfrei genannt, was eigentlich rückstoßenergieverlustfrei bedeutet. Die rückstoßfreie Emission und Absorption von γ -Strahlung wird als Mößbauereffekt bezeichnet. Abbildung 2.1 zeigt den prinzipiellen Vorgang beim Mößbauereffekt.

Bei einer γ -Quelle mit einer Masse von ca. 200 mg ist der Energieübertrag an den Kristall für einen γ -Übergang zwischen ca. 10 keV und 100 keV etwa im Bereich von 10^{-25} eV und 10^{-23} eV, während die üblichen Linienbreiten in der Mößbauerspektroskopie bei etwa 10^{-9} bis 10^{-7} eV liegen.

Der angeregte Absorberkern emittiert seinerseits nach der mittleren Lebensdauer des jeweiligen Mößbauerniveaus ohne Vorzugsrichtung ein γ -Quant oder gibt seine Anregungsenergie E_γ durch innere Konversion ab. Innere Konversion bedeutet, dass E_γ auf ein Hüllenelektron übertragen wird, dessen Bindungsenergie kleiner als die Anregungsenergie des Kerns ist. Das Elektron verlässt dann das Atom mit einer kinetischen Energie, die sich aus der Differenz der γ -Energie und der Bindungsenergie des herausgeschlagenen Elektrons ergibt.

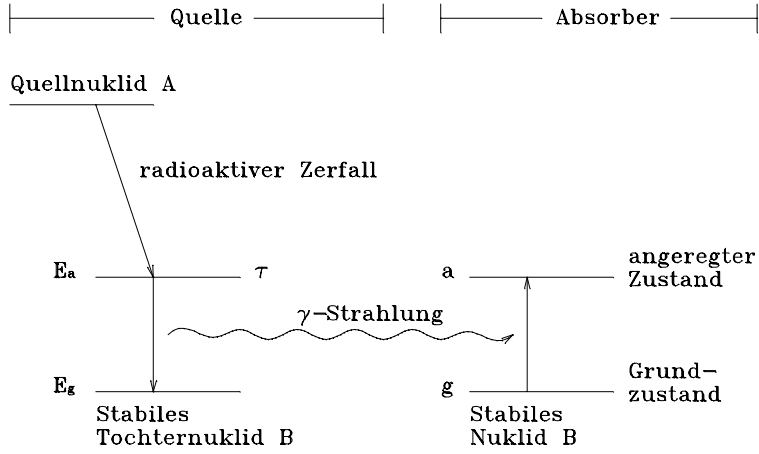


Abbildung 2.1: Emission und Absorption eines γ -Quants beim Mößbauereffekt.

2.2 Lamb-Mößbauer-Faktor

Der Lamb-Mößbauer-Faktor, auch als f -Faktor bekannt, gibt in Abhängigkeit von der Temperatur an, mit welcher Wahrscheinlichkeit ein γ -Quant im Festkörper rückstoßfrei emittiert bzw. absorbiert wird, das heißt, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, dass dabei keine Phononen erzeugt oder vernichtet werden. Das zu erwartende Emissions- bzw. Absorptionsspektrum wird in Abbildung 2.2 gezeigt.

Die allgemeine Energiebilanz emittierter bzw. absorbierter γ -Quanten sieht wie folgt aus:

$$E_i = E_a + \frac{\mathbf{p}^2}{2M} \quad (2.1)$$

$$E_f = E_g + \frac{(\mathbf{p} - \hbar \mathbf{k})^2}{2M} \quad (2.2)$$

mit (2.1) und (2.2) folgt

$$E_i - E_f = \underbrace{E_a - E_g}_{\hbar \omega_0 = E_0} + \hbar \mathbf{v} \mathbf{k} - \underbrace{\frac{\hbar^2 \mathbf{k}^2}{2M}}_{E_R} \quad (2.3)$$

Dabei ist E_i die Anfangsenergie des Kerns, E_f seine Endenergie, $\mathbf{p}$ sein Anfangsimpuls, M seine Masse, $\mathbf{v}$ seine Anfangsgeschwindigkeit und $\mathbf{k}$ der Impuls des Photons. Der Term $\hbar \mathbf{v} \mathbf{k}$ stellt die Dopplerverschiebung der Energie der von einem sich bewegendem Kern emittierten γ -Strahlung dar. Bei den Gitterschwingungen ausführenden Kernen in einem Festkörper mittelt sich dieser Term infolge der hohen Frequenz der Gitterschwingungen weg.

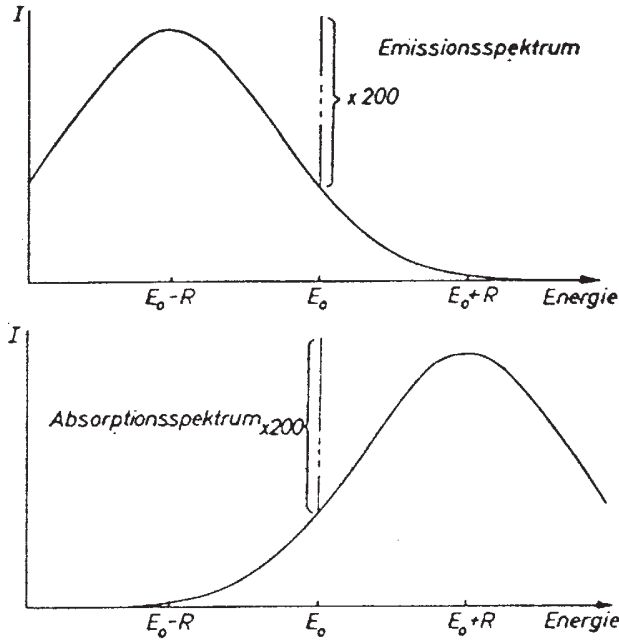


Abbildung 2.2: Form der Emissions- und Absorptionsspektren am Beispiel des 129 keV - Überganges in ^{191}Ir (Mößbauer 1959).

Für die Rückstoßenergie E_R ergeben sich Werte im Bereich von 10^{-3}eV bis 10^{-2}eV . Sie ist damit um drei bis vier Größenordnungen kleiner als die typischen Bindungsenergien von Atomen in Kristallen. Das bedeutet, dass Atome durch den γ -Rückstoß bei γ -Energien in der Gegend von 10 bis 100 keV nicht aus ihren Gitterplätzen herausgeschlagen werden können. Es ist allerdings mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit möglich, Phononen anzuregen und damit den Schwingungszustands des Festkörpers zu ändern.

Während der Emission können qualitativ drei verschiedene Prozesse ablaufen. Im ersten wird ein Phonon erzeugt und somit die Emissionsenergie verkleinert bzw. in Abbildung 2.2 oben nach links verschoben ($E_\gamma < E_0$). Die Zustandsdichte des Phononenspektrums ist so groß, dass es quasi ein Kontinuum darstellt. Der zweite Fall beschreibt die Vernichtung eines Phonons, wobei die Phononenenergie an das γ -Quant abgegeben wird. Dieser Prozess ist umso wahrscheinlicher, je wärmer der Festkörper ist. Die Emissionsenergie wird dabei vergrößert. In Abbildung 2.2 oben ist dies der rechte Ausläufer der breiten Kurve ($E_\gamma > E_0$). Der dritte Fall ist der für die Mößbauerspektroskopie interessante Fall der Emission von γ -Quanten ohne Erzeugung oder Vernichtung eines Phonons, der als rückstoßfrei bezeichnet wird.

Im umgekehrten Sinne verlaufen die Prozesse im Absorber. γ -Quanten mit Energien $E_\gamma < E_0$ können nur bei gleichzeitiger Vernichtung eines existierenden Phonons, Quanten mit $E_\gamma > E_0$ unter Erzeugung eines Phonons absorbiert werden (vgl. Abbildung 2.2 unten).

Der Lamb-Mößbauer-Faktor lässt sich aus

$$f(T) = \exp\left(-\frac{k^2 \langle u^2 \rangle}{3}\right) \quad (2.4)$$

berechnen, wobei $\langle u^2 \rangle = \langle x^2 \rangle + \langle y^2 \rangle + \langle z^2 \rangle = 3\langle x^2 \rangle$ dem mittleren Auslenkungsquadrat des harmonischen Oszillators im dreidimensionalen isotropen Fall und k^2 dem Quadrat des Wellenvektor der emittierten Strahlung entspricht. Für die mittlere Auslenkung $\langle x^2 \rangle$ ergibt sich nach dem Einsteinmodell (Schatz 1992)

$$\langle x^2 \rangle_E = \frac{\hbar}{2M\omega} \left[1 + \frac{2}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \right]. \quad (2.5)$$

Eine Verallgemeinerung mit der Funktion der Phononenzustandsdichte $Z(\omega)$ mit der Normierung $\int Z(\omega) d\omega = 3N$ (N gleich der Anzahl der Gitterbausteine), ergibt

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\hbar}{6MN} \int_0^\infty \frac{Z(\omega)}{\omega} \left[1 + \frac{2}{\exp(\hbar\omega/k_B T) - 1} \right] d\omega. \quad (2.6)$$

Die Zustandsdichte im Debye-Modells lautet

$$Z(\omega) = \frac{9N\hbar^3}{k_B^3} \frac{\omega^2}{\Theta_D^3}, \quad (2.7)$$

wobei $\Theta_D = \frac{\hbar\omega_D}{k}$ ist (siehe Abbildung 2.3). Aus den Gleichungen 2.4, 2.6 und 2.7 ergibt sich für den Lamb-Mößbauer-Faktor

$$f_D(T) = \exp\left\{-\frac{\hbar^2 k^2}{2M} \cdot \frac{3}{2k_B \Theta_D} \left[1 + 4 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^2 \int_0^{\Theta/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right] \right\}. \quad (2.8)$$

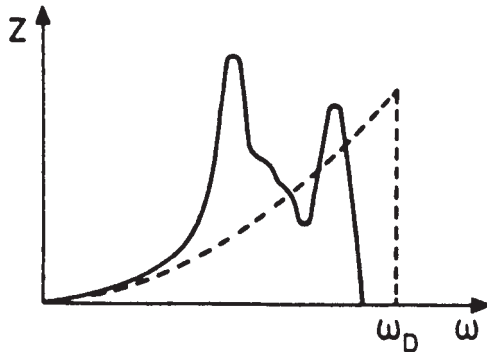


Abbildung 2.3: Zustandsdichte $Z(\omega)$ im Phononenspektrum am Beispiel Wolfram nach der Gittertheorie (durchgezogene Kurve) und in der Debyeschen Näherung (gestrichelte Kurve) (Kopitzki 1992).

Aus der Beziehung 2.4 lässt sich unmittelbar entnehmen, dass der f -Faktor auch für $T = 0$ wegen der Nullpunktsbewegung nicht gleich eins werden kann. Weiterhin ist zu sehen, dass für größtmögliche Werte von f eine kleine Wellenzahl bzw. eine kleine γ -Energie sowie eine große Kernmasse M von Vorteil sind. Andererseits bekommt man durch Messung des Lamb-Mößbauer-Faktors und mit Hilfe der Gleichungen 2.4 und 2.6 bzw. 2.8 eine zumindest globale Information über das Gitterschwingungsspektrum $Z(\omega)$. Der Ausdruck 2.8 gilt jedoch nur für Mößbauerkerne in arteigenem Gitter. Für chemische Verbindungen und für Legierungssysteme kann Gleichung 2.8 dennoch verwendet werden, wenn Θ_D als eigenständiger Parameter angesehen wird, der nicht mit der etwa aus der spezifischen Wärme bestimmten Debye-Temperatur identisch sein muss.

In Abbildung 2.4 werden experimentell bestimmte Werte für f -Faktoren verschiedener Goldverbindungen mit den aus Gleichung 2.8 errechneten Kurven verglichen. Aus dem Diagramm ist ebenfalls ersichtlich, dass zur Erreichung eines hohen f -Faktors bei sehr niedriger Temperatur gearbeitet werden muss. In der Praxis kühlt man dazu Quelle und Absorber in einem Badkryostaten auf eine Temperatur $T = 4.2$ K (siehe dazu Kapitel 2.5).

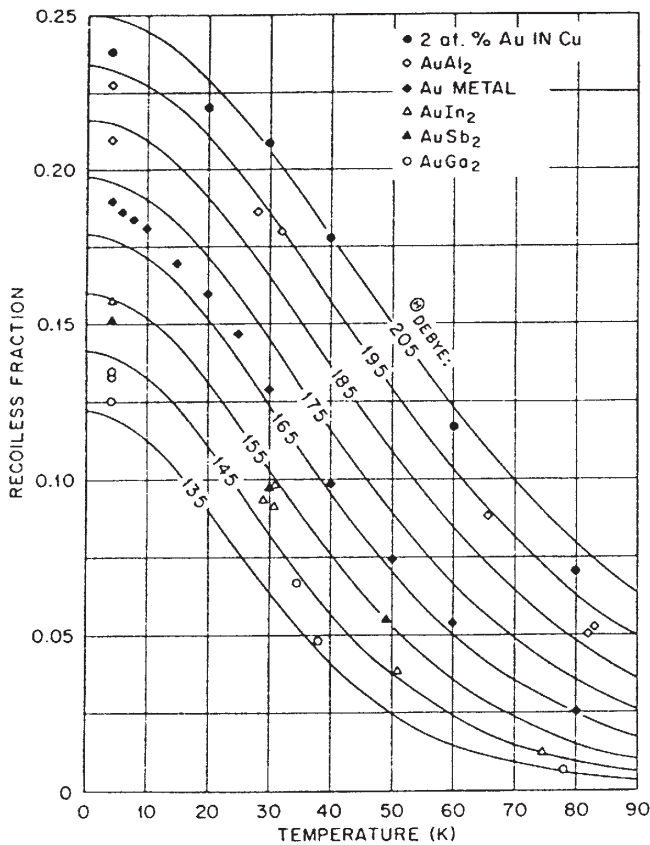


Abbildung 2.4: f -Faktor als Funktion der Temperatur T im Vergleich zu experimentell ermittelten Daten für metallisches Gold und einige Goldverbindungen (Thomson et al. 1974).

2.3 Mößbauer-Quellen

Kernübergänge müssen - damit sie zur Mößbauerspektroskopie nutzbar sind - bestimmte Kriterien erfüllen:

- Der emittierende Kern muss einen geeigneten γ -Übergang in den Grundzustand aufweisen, da die Absorption wiederum aus dem Grundzustand stattfindet.
- Der Lamb-Mößbauer-Faktor muss ausreichend groß, das heißt, die γ -Energie hinreichend klein sein.
- Damit die Energieauflösung genügend gut wird, darf die Lebensdauer des Mößbauerniveaus nicht zu kurz sein.

An die radioaktiven Quellen für die Mößbauerspektroskopie sind folgende Forderungen zu stellen:

- Möglichst hohe Halbwertszeit.
- Herstellbarkeit durch eine einfache Kernreaktion, am besten durch Neutroneneinfang.
- Einfache Präparation und Handhabung nach der Bestrahlung.
- Keine Hyperfeinaufspaltung des Übergangs, so dass nur eine Einzellinie emittiert wird.

Die in dieser Arbeit verwendeten Isotope sind ^{197}Au , ^{119}Sn und ^{121}Sb . In den nächsten Kapiteln werden deren Übergänge und Eigenschaften besprochen.

2.3.1 77.4 keV-Resonanz von ^{197}Au

Die Quellen für die Mößbauerspektroskopie an Goldkernen werden aus ^{196}Pt hergestellt.

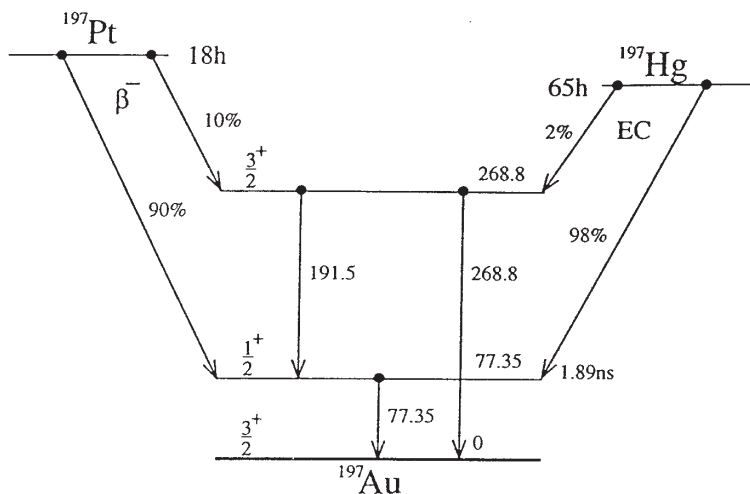


Abbildung 2.5: Bevölkerung und Zerfall des $1/2^+$ -Zustandes von ^{197}Au .

Für diese Arbeit wurden anfänglich etwa 200 mg schwere Pt-Folien mit einem Durchmesser von ca. 8 mm aus zu etwa 90% angereichertem ^{196}Pt genutzt. Diese wurden im Forschungsreaktor München etwa zwei Tage einem thermischen Neutronenfluss von ca. $2 \cdot 10^{13} \text{ n}/(\text{cm}^2\text{s})$ ausgesetzt. Das so erhaltene ^{197}Pt besitzt eine Anfangsaktivität von etwa $3 \cdot 10^9 \text{ Bq}$ und eine Halbwertszeit $T_{1/2} = 18.3 \text{ h}$, was eine praktische Verwendbarkeit von etwa drei bis vier Tagen ermöglicht. Die Quellen konnten danach beliebig oft wiederbestrahlt werden. Zu den letzten Messungen dieser Arbeit wurden ca. 60 mg schwere, gewalzte ^{196}Pt -Stücke im Forschungsreaktor Jülich einem thermischen Neutronenfluss von ca. $1.2 \cdot 10^{14}$ ausgesetzt. Das so erzeugte, radioaktive ^{197}Pt hatte in Bezug auf Aktivität und Verwendungsdauer vergleichbare Eigenschaften.

Eine Zusammenfassung der für die Mößbauerspektroskopie wichtigen Angaben zeigt Tabelle 2.1. Abbildung 2.5 zeigt unter anderem das Zerfallsschema des β^- -Zerfalls von ^{197}Pt zu ^{197}Au .

Tabelle 2.1: Zusammenfassung wichtiger Daten des Mößbauerüberganges von ^{197}Au . Werte aus Stevens 1978, Schatz 1992 und Prosser et al. 1975.

Mößbauerisotop		^{197}Au
Isotopenhäufigkeit	[%]	100
Mößbauerübergang	$I_a^\pi \rightarrow I_g^\pi$	$1/2^+ \rightarrow 3/2^+$
Zerfallsenergie E_γ	[keV]	77.345(8)
Halbwertszeiten $T_{1/2}$ des Quellisotops ^{197}Pt des Mößbauerniveaus	[h] [ns]	18.3 1.879(10)
natürliche Linienbreite Γ	[eV] [mm/s]	$2.428(13) \cdot 10^{-7}$ 0.941(5)
Wellenzahl k	[$\text{\AA}^{-1}$]	39.196
Multipolcharakter		M1 + 14.2(5)%E2
magn. Moment $\mu(1/2)$ $\mu(3/2)$	$[\mu_N]$ $[\mu_N]$	+0.4163(23) +0.1448(7)
el. Quadrupolm. $Q(3/2)$	[b]	+0.594(10)
$\Delta\langle r^2 \rangle$	[10^{-3} fm^2]	+8.6
Konversionskoeffizient α		4.30(7)
Bindungsenergien K -Kante L_I -Kante L_{II} -Kante L_{III} -Kante M-Kante	[keV] [keV] [keV] [keV] [keV]	80.7 14.3 13.7 11.9 2.9

Eine Besonderheit lässt sich aus der Tabelle erkennen: Die Bindungsenergie der K -Schale ist größer als die Zerfallsenergie E_γ . Das bedeutet, dass bei Abgabe der γ -Energie an ein Konversionselektron kein Elektron aus der K -Schale herausgeschlagen werden kann, sondern erst ab der L -Kante die Energie dazu ausreicht.

2.3.2 23.9 keV-Resonanz von ^{119}Sn

Um Mößbauerspektroskopie an Zinn durchführen zu können, wird die ^{119m}Sn -Quelle aus ^{118}Sn durch Einfang von thermischen Neutronen hergestellt. Anders als bei den meisten anderen Mößbauer-Quellen sind der Mutterkern und der Mößbauerkern vom gleichen Element. Die Quelle enthält Zinn also im langlebigen isomeren Zustand ^{119m}Sn . Das Zerfallsschema ist Abbildung 2.6 zu sehen. Als Matrix für die Quelle wird der kubische Perovskit CaSnO_3 verwendet.

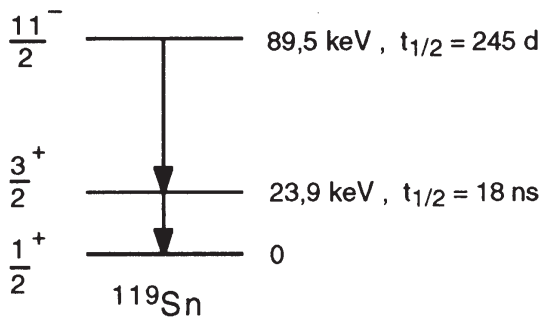


Abbildung 2.6: Bevölkerung und Zerfall des $3/2^+$ -Zustandes von ^{119}Sn .

^{119}Sn ist nach ^{57}Fe das mit Abstand beste Isotop, um die Forderungen an einen guten Mößbauerübergang zu erfüllen. Die Daten des ^{119}Sn -Isotops sind der Tabelle 2.2 zu entnehmen.

2.3.3 37.2 keV-Resonanz von ^{121}Sb

Als Quelle für die Mößbauereffektmessungen am ^{121}Sb wurde das metastabile Isotop ^{121m}Sb in einer Matrix von CaSnO_3 verwendet. Es wird durch (n, γ) -Reaktion aus isotopenangereichertem ^{120}Sn hergestellt und bevölkert mit einer Halbwertszeit von 50 Jahren durch β^- -Zerfall zu 100% das 37.15 keV Niveau des ^{121}Sb (Abb. 2.7).

Der 37.15 keV Übergang vom angeregten $I = 7/2^+$ Zustand zum $I = 5/2^+$ Grundzustand ist ein reiner Übergang der Multipolarität M1. Sein Konversionskoeffizient wurde zu $a \approx 10$ bestimmt. Bei elektrischer Quadrupolwechselwirkung sind acht Linien zu erwarten; sie können jedoch aufgrund der recht großen natürlichen Halbwertsbreite von 2.1 mm/s meist nicht aufgelöst werden. In Tab. 2.3 werden die wesentlichen Kerndaten des ^{121}Sb -Überganges wiedergegeben.

Tabelle 2.2: Zusammenfassung wichtiger Daten des Mößbauerüberganges von ^{119}Sn . Die Werte stammen aus der Zusammenstellung von Große 1998

Mößbauerisotop		^{119}Sn
Isotopenhäufigkeit	[%]	8.58
Mößbauerübergang	$I_a^\pi \rightarrow I_g^\pi$	$3/2^+ \rightarrow 1/2^+$
Zerfallsenergie E_γ	[keV]	23.87
Halbwertszeiten $T_{1/2}$ des Quellisotops ^{119m}Sn des Mößbauerniveaus	[d] [ns]	250 25.77
Linienbreite Γ	[eV] [mm/s]	$2.56 \cdot 10^{-8}$ 0.32
Multipolcharakter		100% M1
magn. Moment $\mu(3/2)$ $\mu(1/2)$	$[\mu_N]$ $[\mu_N]$	+0.681 -1.0462
el. Quadrupolm. $Q(3/2)$ $Q(1/2)$	[b] [b]	-0.13 0
$\Delta\langle r^2 \rangle$	$[10^{-3} \text{ fm}^2]$	+3.3
Konversionskoeffizient α		5.1

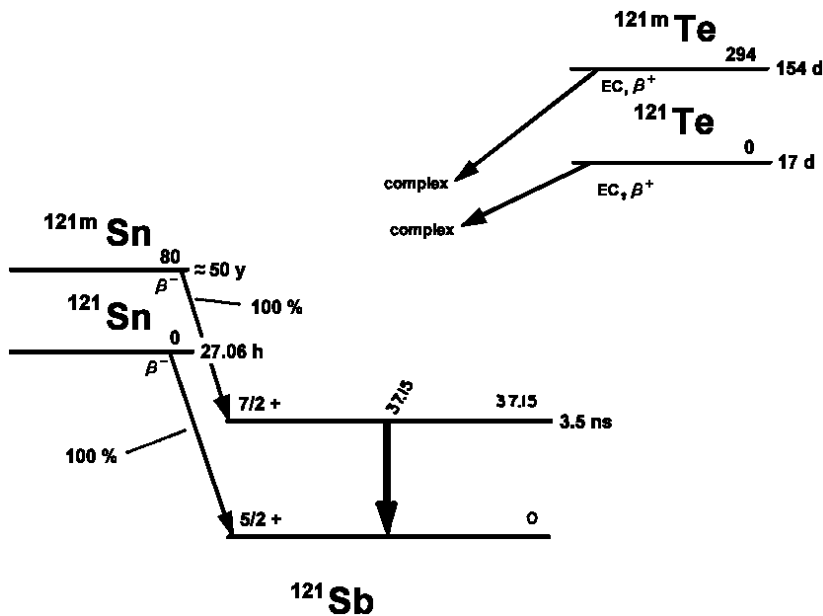


Abbildung 2.7: Bevölkerung und Zerfall des $7/2^+$ -Zustandes von ^{121}Sb .

Tabelle 2.3: Zusammenfassung wichtiger Daten des Mößbauerüberganges von ^{121}Sb . Die Werte stammen aus der Zusammenstellung von Friedl 1993

Mößbauerisotop		^{121}Sb
Isotopenhäufigkeit	[%]	57.25
Mößbauerübergang	$I_a^\pi \rightarrow I_g^\pi$	$7/2^+ \rightarrow 5/2^+$
Zerfallsenergie E_γ	[keV]	37.15
Halbwertszeiten $T_{1/2}$ des Quellisotops ^{121m}Sn des Mößbauerniveaus	[y] [ns]	76 3.5
Linienbreite Γ	[eV] [$\mu\text{m/s}$]	$1.30 \cdot 10^{-10}$ 1.05
Multipolcharakter		100% M1
magn. Moment $\mu(3/2)$ $\mu(1/2)$	$[\mu_N]$ $[\mu_N]$	+2.35 +3.359
el. Quadrupolm. $Q(3/2)$ $Q(1/2)$	[b] [b]	-0.36 -0.26
Konversionskoeffizient α		≈ 10

2.4 Hyperfeinwechselwirkungen

Als Hyperfeinwechselwirkungen werden allgemein die Wechselwirkungen von elektrischen und magnetischen Feldern am Kernort mit Kernladungs- und Kernstromverteilungen bezeichnet. Die Kernzustände der Mößbaueratome können daher nach Aufhebung der Richtungsentartung aufspalten und zudem abhängig von der lokalen Umgebung Verschiebungen des Schwerpunkts der Energien erfahren. Sind die entsprechenden Energiedifferenzen von der gleichen Größenordnung wie die Linienbreite des Übergangs oder größer, so können diese mit Hilfe der Mößbauerspektroskopie beobachtet werden.

2.4.1 Isomerieverschiebung

Die elektrostatische Hyperfeinwechselwirkung wird verursacht durch die Wechselwirkung der endlich ausgedehnten Kernladung mit der Ladungsverteilung der Elektronenhülle. Die Wechselwirkungsenergie der Kernladungsverteilung $\rho(\mathbf{x})$ mit dem elektrischen Feld der umgebenden Elektronen ist gegeben durch (Jackson 1974)

$$E = \int \Phi(\mathbf{x}) \rho(\mathbf{x}) d^3x. \quad (2.9)$$

Nach der Entwicklung des Potentials $\Phi(\mathbf{x})$ der Elektronenverteilung in eine Taylorreihe erhalten wir

$$E = \Phi_0 \int \rho(\mathbf{x}) d^3x + \Phi_{,i} \int x^i \rho(\mathbf{x}) d^3x + \frac{1}{2} \Phi_{,ij} \int x^i x^j \rho(\mathbf{x}) d^3x + \dots \quad (2.10)$$

Dabei bezeichnet man $\Phi, \dots$ partielle Ableitungen nach den Koordinaten und es ist über doppelte Indizes zu summieren.

Der Φ_0 -Term in 2.10 trägt nur zur potentiellen Energie des Kristallgitters bei und spielt für die Mößbauerspektroskopie keine Rolle, da dieser Term im Grundzustand und im angeregten Zustand des Kerns gleich ist. Der lineare Term verschwindet, da Atomkerne kein elektrisches Dipolmoment $\int x^i \rho(\mathbf{x})$ besitzen. Dies lässt sich aus Symmetrieargumenten begründen.

Der dritte Summand wird unter Benutzung der Poisson-Gleichung

$$\sum_i \Phi_{,ii} = -\frac{\rho_e(0)}{\epsilon_0} = \frac{e}{\epsilon_0} |\Psi_e(0)|^2 \quad (2.11)$$

und der Identität

$$x^i x^j = \frac{1}{3} (3x^i x^j - r^2 \delta^{ij}) + \frac{1}{3} r^2 \delta^{ij} \quad (2.12)$$

weiter in zwei Anteile E_I und E_Q aufspalten:

$$E_I = \frac{e}{6\epsilon_0} |\Psi_e(0)|^2 \int d^3x r^2 \rho(\mathbf{x}) =: \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} |\Psi_e(0)|^2 \langle r^2 \rangle \quad (2.13)$$

$$E_Q = \frac{1}{6} \Phi_{,ij} \int d^3x (3x^i x^j - r^2 \delta^{ij}) \rho(\mathbf{x}) =: \frac{1}{6} \Phi_{,ij} Q^{ij} \quad (2.14)$$

$\langle r^2 \rangle$ ist dabei der mittlere quadratische Kernladungsradius und Q^{ij} der spurlose Tensor des Kernquadrupolmomentes.

Die Isomerieverschiebung (siehe Abbildung 2.8) ist gegeben durch den Anteil E_I . Wenn nun die mittleren quadratischen Kernladungsradien von Grundzustand und Mößbauerniveau, $\langle r^2 \rangle_G$ und $\langle r^2 \rangle_A$, verschieden sind, bzw. $\Delta \langle r^2 \rangle \equiv \langle r^2 \rangle_A - \langle r^2 \rangle_G \neq 0$, und sich die Elektronendichten am Kernort von Quelle und Absorber unterscheiden, $|\Psi_Q(0)|^2 \neq |\Psi_A(0)|^2$, so ist die Energie der Isomerieverschiebung zwischen Quelle und Absorber

$$E_{IS} = \frac{Ze^2}{6\epsilon_0} \left(|\Psi_A(0)|^2 - |\Psi_Q(0)|^2 \right) \Delta \langle r^2 \rangle \quad (2.15)$$

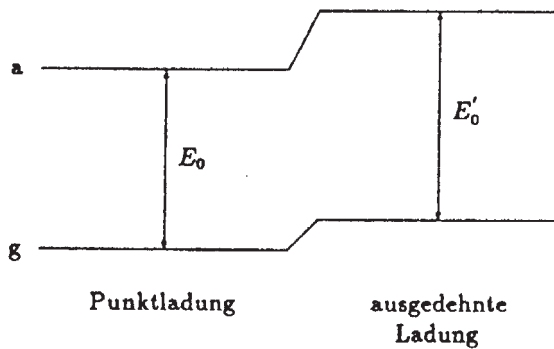


Abbildung 2.8: Schematische Darstellung der Entstehung der Isomerieverschiebung. E_0 ist die Energie des Mößbauerniveaus.

Die Elektronendichte am Kernort $\Psi(0)$ wird durch den chemischen Bindungszustand, also unter anderem durch die chemische Wertigkeit des Mößbaueratoms, beeinflusst. Durch Messung der Isomerieverschiebung lassen sich dadurch Aussagen über den Bindungszustand des Mößbaueratoms im Festkörper machen.

2.4.2 Elektrische Quadrupolwechselwirkung

Die elektrische Quadrupolwechselwirkung ist neben der Isomerieverschiebung der zweite Anteil in Gleichung (2.14), E_Q , der sich aus dem dritten Summanden der Multipolentwicklung (2.10) ergibt. Zur weiteren Behandlung der Quadrupolenergie E_Q wird die Spur von $\Phi_{,ij}$, die wegen der Spurfreiheit von Q^{ij} nicht in die Berechnung eingeht, durch die Definition

$$V_{ij} := \Phi_{,ij} - \delta_{ij} \text{Sp} \Phi_{,kl} \quad (2.16)$$

absepariert und der Tensor des elektrischen Feldgradienten V_{ij} durch eine geeignete Hauptachsentransformation diagonalisiert. Der Ausdruck für die Quadrupolenergie lautet dann

$$E_Q = \frac{1}{6} \sum_i V_{ii} Q^{ii}. \quad (2.17)$$

Offensichtlich verschwindet die Quadrupolenergie E_Q für Gitterplätze mit kubischer Symmetrie, denn dann ist aus Symmetriegründen $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz}$ und wegen der Spurfreiheit weiter $V_{ii} \equiv 0$, was nur für $V_{xx} = V_{yy} = V_{zz} = 0$ erfüllbar ist.

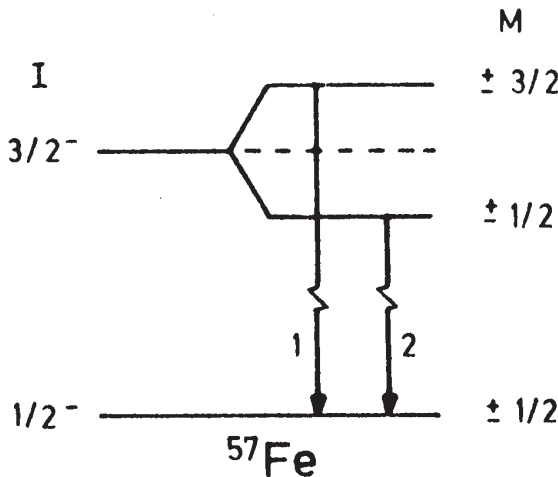


Abbildung 2.9: Quadrupolaufspaltung im Fall des Mößbauerübergangs ^{57}Fe (Schatz 1992).

Die elektrische Quadrupolwechselwirkung führt dann im axialsymmetrischen Fall ($V_{xx} = V_{yy} \neq V_{zz}$) zu einer Aufspaltung des Kernzustandes mit Spin $I \geq 1$ in $I + 1$ (I ganzzahlig) bzw. $(2I + 1)/2$ (I halbzahlig) Unterzustände, die im Vergleich zur Energie im ungestörten Zustand um

$$E_Q(m) = \frac{eQV_{zz}}{4} \frac{3m^2 - I(I + 1)}{I(2I - 1)} \quad (2.18)$$

verschoben sind. Hierbei ist $m = I, I - 1, \dots, -I$ die magnetische Quantenzahl des Kerns und das elektrische Quadrupolmoment Q ist definiert als

$$Q := \frac{1}{e} \langle I, M = I | \hat{Q}^{zz} | I, M = I \rangle. \quad (2.19)$$

Im physikalischen Sinne betrachtet ist die elektrische Quadrupolaufspaltung der Unterschied der Energiezustände des Kerns, die für einen zigarren- oder linsenförmig deformierten Kern infolge der verschiedenen Ausrichtungen in einem inhomogenen elektrischen Feld erzeugt werden. Für den Fall des 14.4 keV-Übergangs von ^{57}Fe ist die Quadrupolaufspaltung der Kernzustände in Abbildung 2.9 dargestellt. Dieselben Verhältnisse herrschen für den Fall des ^{119}Sn . Für ^{197}Au sind lediglich der angeregte und der Grundzustand vertauscht.

2.4.3 Magnetische Dipolwechselwirkung

Liegt am Kernort ein Magnetfeld $\mathbf{B}$ vor, welches entweder durch atomare magnetische Momente und magnetische Ordnung oder durch ein externes Feld erzeugt wird, und besitzen der Grundzustand oder das angeregte Niveau ein magnetisches Moment μ_a bzw. μ_g , so führt die Wechselwirkung von μ und $\mathbf{B}$ zu einer Aufhebung der Richtungs-entartung. Zwischen den aufgespaltenen Zuständen sind Übergänge entsprechend den Auswahlregeln für Δm möglich. Wenn $\mathbf{B}$ so groß ist, daß die Niveauabstände größer als die natürliche Linienbreite werden, dann spaltet die Mößbauerlinie in voneinander getrennte Linien auf. Die Linienlagen sind durch folgende Gleichung bestimmt:

$$E = E_0 - \left(\frac{\mu_a m_a}{I_a} - \frac{\mu_g m_g}{I_g} \right) B. \quad (2.20)$$

Abbildung 2.10 zeigt schematisch die magnetische Dipolaufspaltung für den Fall des 14.4 keV-Übergangs im ^{57}Fe .

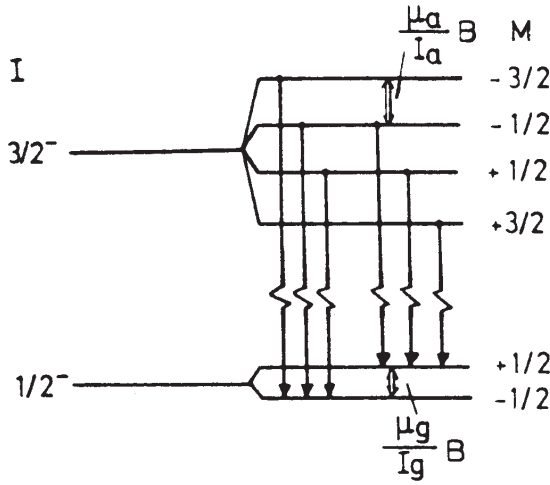


Abbildung 2.10: Aufspaltung des Kernniveaus in einem $\mathbf{B}$ -Feld am Beispiel von ^{57}Fe . Die eingezeichneten γ -Übergänge genügen den Auswahlregeln für M1-Strahlung: $\Delta m = -1, 0, +1$ (Schatz 1992).

2.5 Linienform

Der Grundzustand und der angeregte Zustand des Mößbauerkerns kann durch die Wellenfunktionen

$$\Psi_g(t) \sim e^{-i\omega_g t} \quad \text{und} \quad \Psi_a(t) \sim e^{-i(\omega_a - \frac{i}{2\tau})t} \quad (2.21)$$

beschrieben werden (Wegener, 1966). Dabei ist τ die mittlere Lebensdauer des angeregten Kernzustandes. Die Übergangsenergie E_0 ist gegeben durch $\omega_a - \omega_g = \omega_0 = \frac{E_0}{\hbar}$.

Die Übergangsladungsdichte ist $\rho(t) = \Psi_g^* \cdot \Psi_a$. Das elektrische Feld $E(t)$ der γ -Strahlung des Kernübergangs wird durch $\rho(t)$ erzeugt und hat daher die gleiche Zeitabhängigkeit wie $\rho(t)$. Es folgt aus den Gleichungen 2.21 mit der Heisenbergschen Unschärferelation der Form $\tau \cdot \Gamma = \hbar$

$$E(t) \sim e^{-i(\omega_a - i\frac{\Gamma}{2\hbar})t + i\omega_g t} \quad (2.22)$$

Das elektrische Feld läßt sich aber als

$$E(t) \sim \int d\omega F(\omega) \cdot e^{-i\omega t} \quad (2.23)$$

darstellen. Die Fouriertransformierte $F(\omega)$ ergibt sich dann aus

$$F(\omega) \sim \int dt E(t) \cdot e^{i\omega t} = \int d\omega e^{i[(\omega - \omega_0) + i\frac{\Gamma}{2\hbar}]t} = \frac{1}{i[(\omega - \omega_0) + i\frac{\Gamma}{2\hbar}]} \quad (2.24)$$

Damit erhält man das Frequenzspektrum $I(\omega)$

$$I(\omega) = |F(\omega)|^2 \sim \frac{1}{(\omega - \omega_0)^2 + \left(\frac{\Gamma}{2\hbar}\right)^2}. \quad (2.25)$$

Das Frequenzspektrum $I(\omega)$ hat also Lorentzform und Γ als natürliche Linienbreite.

Das Energiespektrum $S(E)$ ergibt sich aus Gleichung 2.25 unter Benutzung der Identität $E = \hbar\omega$. Da die Quelle bewegt wird, ergibt sich unter Einbeziehung der Dopplerverschiebung der Emissionsenergie $E(v) = E_0 \cdot (1 + v/c)$ und der Normierung $\int S(E, v) dE = 1$ das Spektrum zu

$$S(E, v) = \frac{\frac{\Gamma}{2\pi}}{(E - E_0 \cdot (1 + v/c))^2 + \left(\frac{\Gamma}{2}\right)^2}. \quad (2.26)$$

Dabei ist v die Dopplergeschwindigkeit der Quelle in Richtung auf den Absorber hin. Diese Energieverteilung $S(E, v)$ hat wie $I(\omega)$ die Form einer Lorentzkurve mit dem Schwerpunkt $E_0 \cdot (1 + v/c)$.

Der Wirkungsquerschnitt für Resonanzabsorption von monoenergetischen γ -Quanten der Energie E besitzt ebenfalls die Lorentzform (Wegener, 1966):

$$\sigma(E) = \sigma_0 \frac{(\Gamma/2)^2}{(E - E_0)^2 + (\Gamma/2)^2}, \quad (2.27)$$

mit

$$\sigma_0 = \frac{2\pi c^2 \hbar^2}{E_0^2} \cdot \frac{2I_a + 1}{2I_g + 1} \cdot \frac{1}{1 + \alpha}. \quad (2.28)$$

Γ ist die volle Halbwertsbreite der Absorptionslinie und σ_0 der maximale Wirkungsquerschnitt der Resonanzabsorption. I_a und I_g sind die Kernspins des angeregten bzw. des Grundzustandes des Kerns und α ist der totale Konversionskoeffizient des Übergangs. Abbildung 2.11 zeigt Beispiele für die Formen von Emissions- und Absorptionslinien.

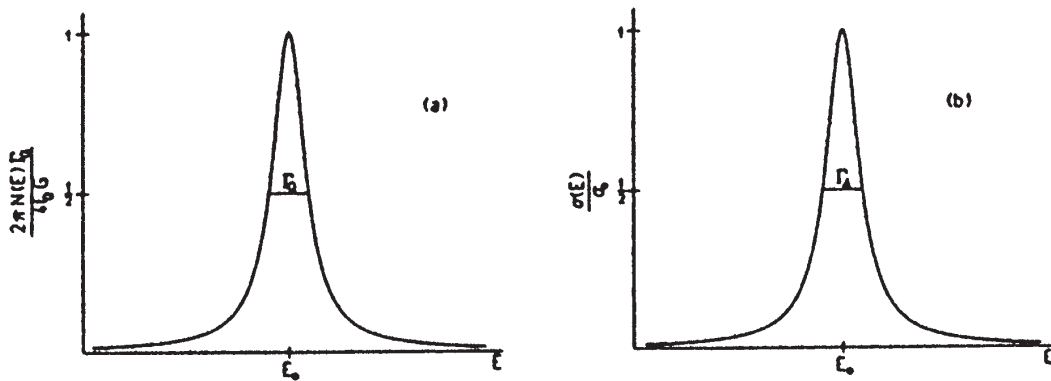


Abbildung 2.11: Emissionslinie (a) und Absorptionslinie (b)

Für die Zählrate $R(v)$ der Mößbauerstrahlung hinter einem Absorber ergibt sich durch Faltung des Resonanzquerschnitts $\sigma(E)$ des Absorbers und des Emissionsspektrums $Q(E, v)$ der Quelle folgende Form (Lang 1963, Shenoy et al. 1974, Cranshaw 1974):

$$R(v) = R_\infty \left\{ 1 - \frac{f_Q S_0}{B + S_0} \left[1 - \int_{-\infty}^{\infty} S(E, v) \exp(-n d_A f_A \sigma(E)) dE \right] \right\} \quad (2.29)$$

R_∞ ist die Zählrate weit außerhalb der Resonanz. Weiterhin ist S_0 die Zählrate der Mößbauerlinie im für die Messung benutzten Energiefenster, B die Zählrate des Untergrunds in diesem Energiefenster, n die Volumendichte der Mößbauerkerne, d_A die Absorberdicke und f_Q bzw. f_A die Lamb-Mößbauer-Faktoren für Quelle und Absorber.

Im Fall $n d_A f_A \ll 1$ lässt sich die Exponentialfunktion in Gleichung 2.29 in eine schnell konvergierende Taylorreihe entwickeln und man kann die Entwicklung nach dem linearen Term abbrechen.

$$R(v) = R_\infty \left\{ 1 - \frac{n f_Q f_A S_0}{B + S_0} \int_{-\infty}^{\infty} S\left(E - \frac{v}{c} E_0\right) \sigma(E) dE \right\} \quad (2.30)$$

Dieses Integral lässt sich im Gegensatz zu dem Integral in 2.29 analytisch lösen, wenn der Absorptionsquerschnitt $\sigma(E)$ als Überlagerung von Lorentzlinien darstellbar ist. Man erhält dann für das Transmissionsspektrum ebenfalls eine Überlagerung von Lorentzlinien, deren Breite sich additiv aus den Lorentzbreiten von Emissionsspektrum und Absorptionsquerschnitt zusammensetzt.

2.6 Mößbauerspektrometer

Der Aufbau zur Beobachtung des Mößbauereffektes besteht aus einer Quelle Q, die ein radioaktives Isotop enthält, das in das zu messende Mößbauerisotop zerfällt, und einem Absorber A mit eben diesem Isotop. Die von Q emittierten γ -Quanten besitzen die entsprechende Energie, um vom Absorberisotop resonant absorbiert zu werden. Der dadurch angeregte Absorberkern kehrt anschließend durch Reemission eines γ -Quants oder durch innere Konversion in den Grundzustand zurück.

Jedoch ist die zur Absorption nötige Energie auch bei rückstoßfreien Prozessen nicht unbedingt gleich der Energie des von der Quelle emittierten Quants. Die am Mößbauerübergang beteiligten Kernniveaus können durch Hyperfeinwechselwirkungen aufgespalten und verschoben sein. Die Quelle wird daher relativ zum Absorber bewegt, um das so entstehende Spektrum abtasten zu können (siehe Abbildung 2.12). Um mit Hilfe des Dopplereffektes das Mößbauerspektrum zu durchfahren, genügen meistens technisch gut realisierbare Geschwindigkeiten von bis zu 20 mm/s.

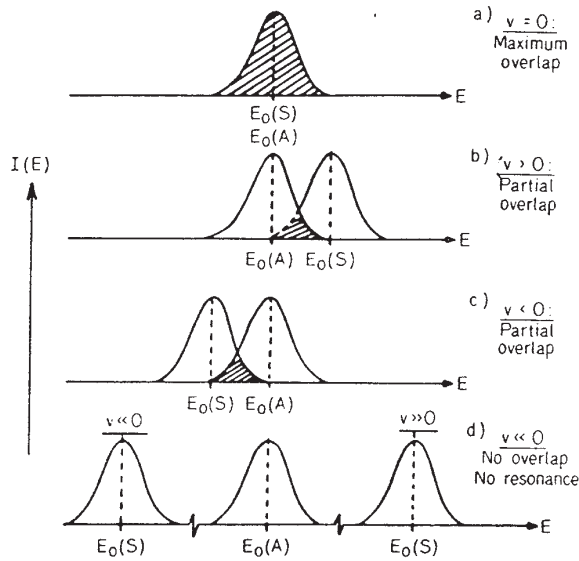


Abbildung 2.12: Beeinflussung der Resonanzbedingung durch Dopplerverschiebung der Emissions- gegen die Absorptionslinie (Gütlich et al. 1978).

Der Aufbau des Antriebs ähnelt dem eines Lautsprechersystems. Es besteht aus einer Antriebsspule zur Kraftübertragung auf das Antriebsgestänge und einer Aufnehmerspule zur Messung des exakten Geschwindigkeitsverlaufs. Der in der Zeit periodische Geschwindigkeitsverlauf wird meist sinusförmig oder dreiecksförmig gewählt. Der Strahlungsdetektor liefert die Zählrate in Abhängigkeit von der Geschwindigkeit. Der Detektor kann in der Apparatur verschiedene Positionen einnehmen (vgl. Abbildung 2.13) und somit Resonanzabsorption durch verschiedene Mechanismen nachweisen.

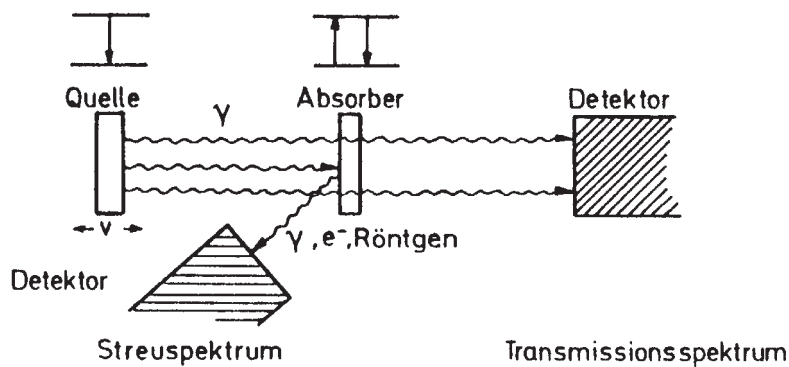


Abbildung 2.13: Schematischer Aufbau einer Mößbauer-Apparatur (Schatz 1992).

Bei dem in Transmission gemessenen Spektrum nimmt die Zählrate im Detektor bei Resonanz ab. Die vom Absorber reemittierten γ -Quanten werden weitgehend ohne Vorzugsrichtung wieder abgegeben und gelangen daher praktisch nicht mehr in den in Transmissionsgeometrie angeordneten Detektor.

In Streugeometrie nimmt die Zählrate im Detektor im Resonanzfall zu. Hier werden nur die reemittierten γ -Quanten, Konversionselektronen oder die nach Konversionsprozessen emittierte Röntgenstrahlung im Detektor nachgewiesen.

In Abbildung 2.14 ist die Anordnung von Antrieb, Quelle und Absorber in Transmissionsgeometrie zusammen mit elektronischen Peripherie dargestellt.

- Der digitale Funktionsgenerator liefert zum einen ein analoges, sinusförmiges Ausgangssignal für den Antrieb und dazu korrelierte Kanalfortschaltimpulse für den Vielkanalanalysator, der nach jeder vollen Bewegungsperiode wieder bei Kanal 0 startet.
- Die Antriebseinheit steuert zusammen mit dem Regelverstärker den sinusförmigen Bewegungsablauf. Die Eichung des Antriebs erfolgt meist mittels der bekannten magnetischen Aufspaltung des α -Eisens bei Zimmertemperatur. Die Amplitude der Wechselspannung, die in der Aufnehmerspule des Antriebs induziert wird, ist direkt proportional zur Maximalgeschwindigkeit. Daher können verschiedene Maximalgeschwindigkeiten durch einfaches Einstellen der Antriebsspannung erreicht werden.
- Die Art des Detektors ist abhängig von der zu messenden Strahlung. Für den Nachweis von 77 keV- γ -Quanten verwendet man beispielsweise am besten einen Ge-Halbleiterdetektor.
- Der Einkanaldiskriminator trennt durch Setzen eines Energiefensters die zu messenden Signale vom restlichen Gammaspektrum.
- In dem der Geschwindigkeit entsprechenden Kanal des Vielkanalanalysators wird die Zählrate des Einkanalfensters in den Vielkanalanalysator eingezählt.

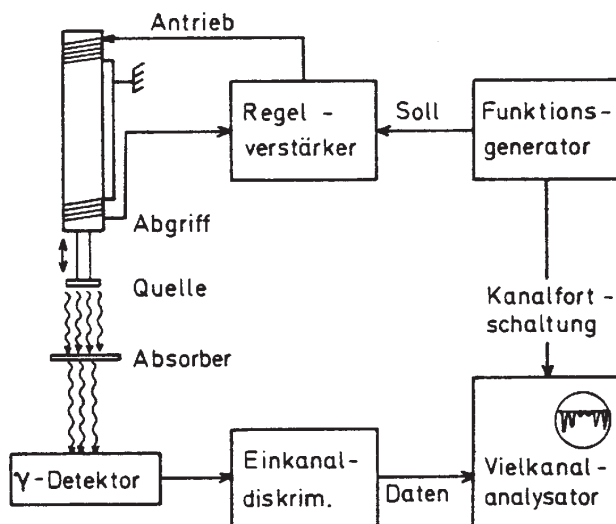


Abbildung 2.14: Schematische Anordnung der Mößbauerapparatur

Um einen hinreichend großen Lamb-Mößbauer-Faktor f zu erhalten, ist es häufig erforderlich Quelle und Absorber zu kühlen, denn niedrige Temperaturen wirken sich

nach Gleichung 2.8 günstig auf den f -Faktor aus. Häufig wird zur Kühlung flüssiges Helium mit einer Temperatur von 4.2 K verwendet. In Abbildung 2.15 ist ein Helium-Badkryostat, wie er in dieser Arbeit verwendet wurde, dargestellt.

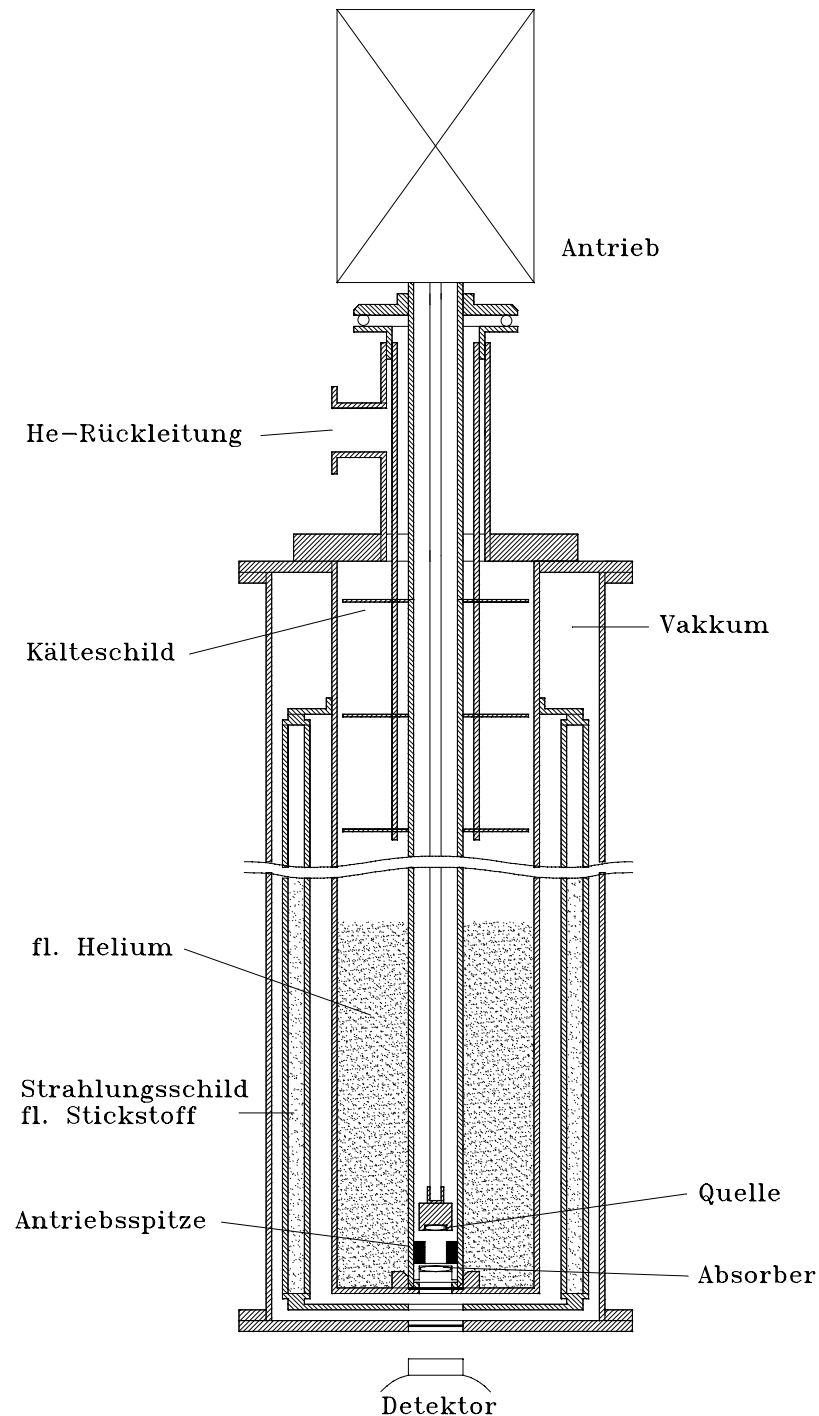


Abbildung 2.15: Querschnitt eines Helium-Badkryostat zur Aufnahme von Transmissionspektren (Kyek 1996).

3 Die Geschichte des Rubinglases

Die Meinungen, von wem und wann zum ersten Mal Goldrubinglas hergestellt wurde, gehen weit auseinander. R.C. Thompson (Ganzenmüller 1937) ist es gelungen eine Reihe assyrischer Tontafeln aus dem 7. Jahrhundert v. Chr. zu entziffern. Auf diesen Tafeln befinden sich außerordentlich wertvolle Angaben über die Glasmacherei jener Zeit. Eins dieser Rezepte beschreibt nach Thompsons Überzeugung die Herstellung künstlicher, "roter Korallen": 7200 Teile zuku (Glas), 32 Teile tusku (Zinnoxid?), 20 Teile abaru (Antimon), ? Teile milu (Salpeter), 1 Teil Gold. Bei diesen "roten Korallen" würde es sich aber wohl nicht um durchsichtiges Rubinglas, sondern eher um ein opakes Glas handeln. Klaproth 1798 und Pettenkofer 1857 jedoch halten auf Grund von Analysen dieses Glas nicht für Goldrubinglas, sondern für opaken Kupferrubin.

Der älteste existierende Beweis für die Herstellung von Goldrubin ist der sogenannte "Lycurgus Cup" (siehe Abbildung 3.1 und 3.2), der vom Britischen Museum in London verwahrt wird. Er wird auf Grund der Stilistik der Darstellungen auf dem Pokal auf das 4. Jahrhundert nach Christus datiert (Barber und Freestone, 1990). Der Fundort und nähere Fundumstände sind allerdings unbekannt (Harden et al 1987). Das erste Mal schriftlich erwähnt wird dieser Becher im Jahr 1845 von J. de Witte (Harden et al 1987). Kurz darauf wurde der Lycurgus Cup von der Familie Rothschild erworben. Der Lycurgus Cup besitzt außer seiner frühen Herstellungsdatierung eine zweite außergewöhnliche Eigenschaft: Er weißt nicht nur die klassische Goldrubinrotfärbung in Transmission auf, sondern erscheint in Reflexion grün. Versuche am Britischen Museum bzw. von beauftragten Glasherstellern und -künstlern, diesen Dichroismus nachzuahmen, misslangen bisher. Das ist um so verwunderlicher, als die chemische Zusammensetzung des Bechers aufgrund einer Analyse eines abgebrochenen Glasstücks bekannt ist (Brill 1965, Chirnside 1965, Chirnside und Proffit 1963). Die chemische Zusammensetzung ist der Tabelle 3.1 zu entnehmen. Man sieht, dass außer etwa 40 ppm Gold noch 300 ppm Silber vorhanden sind, das alleine eine Gelbfärbung im Glas erzeugt.

Tabelle 3.1: Chemische Zusammensetzung des Lycurgus Cup nach Brill 1965, Chirnside 1965, Chirnside und Proffit 1963. Die Angaben sind in Gewichtsprozent.

SiO ₂	73,5	Fe ₂	1,5	SnO ₂	0,01
Na ₂ O	13-15	P ₂ O ₅	0,2	B ₂ O ₃	0,1
CaO	6,5	MnO	0,45	TiO ₂	0,07
K ₂ O	0,9	Sb ₂ O ₅	0,3	Ag	0,03
MgO	0,5-0,6	CuO	0,03	Au	0,004
Al ₂ O ₃	2,5	PbO	0,3		



Abbildung 3.1: Der Lycurgus Cup mit der schematischen Darstellung der künstlerischen Formgebung. Es handelt sich um ein sogenanntes Diatretglas, bei dem die bildlichen Darstellungen an dünnen Stegen vor der Glaswand des Bechers stehen.



Abbildung 3.2: Der Lycurgus Cup im Vergleich: links im reflektierten, rechts in transmittierten Licht.

Schriften zur Glasmacherkunst des Mittelalters und der Neuzeit gehen zurück bis zum 8. Jahrhundert n. Chr. Dies sind meist Abhandlungen über die Herstellung und Färbung von Glas, sowie über die Herstellung von künstlichen Edelsteinen. Es wird jedoch nie ein Goldrubinglas erwähnt. Bekannt jedoch waren Färbemittel wie "Zinnober" oder "gebranntes Kupfer" zur Rotfärbung des Glases.

Die erste sichere Erwähnung des Goldrubin findet man in italienischen Schriften aus dem 14. Jahrhundert, die sich im besonderen mit der Herstellung von farbigen Kirchenfenstern befassten (Ganzenmüller 1937). In einer auf die erste Hälfte des 15. Jahrhunderts datierte Schrift "Segreti per Colori", stehen zahlreiche Anweisungen zur Herstellung farbigen Glases, darunter auch folgende:

"Um rotes Mosaikglas zu machen. Nimm 3 Teile des genannten weißen Stoffes und 1 Teil Goldkalk (calcis letitie i. e. solis) und 1 Teil Brasilasche und 3 Teile pulverisiertes sal gemmae, mische alles gut untereinander auf dem Reibstein und setz es in einem Glashafen zum Schmelzen in den Glasofen und dort soll es 4-6 Stunden stehen. Dann nimm es heraus und du hast rotes Mosaik (Merrifield 1847)".

Der weiße Stoff ist ein aus Kristall und Bleiweiß hergestelltes Bleiglas (Merrifield 1847). In der Literatur wird auch erwähnt, dass die sogenannte Brasilasche ein vermutlich nutzloser Zusatz war.



Abbildung 3.3: Zwei rubinrote Gefäße: Ob sie von Johann Kunckel hergestellt worden sind, ist nicht eindeutig gesichert, jedoch sehr wahrscheinlich.

Der italienische Priester Antonio Neri veröffentlichte als erster 1612 Schriften, die sachlich das Thema der Glasmacherkunst beschrieben haben. Johann Kunckel (ca. 1638-1703), Sohn des Glasmachers Jürgen Kunckel, hat die sieben Bücher von Antonio Neri nicht nur selbst übersetzt, sondern die Angaben und Christopher Merretts Anmerkungen dazu auch überprüft und Kommentare zu den Büchern verfasst. So war es Kunckel, der als erster Goldrubinglas in größeren Mengen und im industriellen Maßstab in Glashütten herstellen konnte (siehe Abbildung 3.3). Ihm standen wie auch anderen Glasmachern ins deutsche übersetzte Schriften der Italiener zur Verfügung, doch konnte man meist nichts damit anfangen, da die Zusätze für die deutschen Glashersteller fremdartige oder nicht zugängliche Materialien waren. So mußte sich auch Kunckel sein Wissen um die Goldrubinglasherstellung weitestgehend selber erarbeiten. Er

konnte die Kenntnisse aus dem Laboratorium mit der langjährigen Praxis des Glasmachers verbinden. Kunckel war seiner Zeit als Alchemist in der Hinsicht voraus, dass er seine Rezepturen und Untersuchungen frei von mystisch-magischen Aspekten ließ und in der Herangehensweise aus damaliger Sicht mehr dem Verhalten des heutigen Naturwissenschaftlers entsprach. So glaubte er nicht an die heilende und vor Zauber und Pest schützende Wirkung einer "roten Tinktur", gibt aber gleichzeitig Rezepte an, wie das Gold in Lösung zu bringen sei (Maurach 1933). Dieser roten Tinktur wurden die gleichen Zauberkräfte zugeschrieben wie dem echten Rubin und so versuchte man mit Goldlösungen einen künstlichen Rubin herzustellen.

Andreas Cassius (1605-1673) gelang es eine brauchbare Farblösung zu finden. Sein Sohn, der ebenfalls Andreas hieß, veröffentlichte die Rezeptur für den nach ihnen benannten Cassiusschen Goldpurpur, der auf Adsorption von kolloidalem Gold an Zinnsäure basiert. In der Geschichte des Goldrubin gibt es jedoch viele Hinweise und Fakten, die darauf hinweisen, dass Johann Rudolf Glauber (1604-1670) der Schöpfer dieser Rezeptur ist (Hunt 1976).

Während Cassius diese Rezeptur jedem zugänglich gemacht hatte, beschränkte sich Kunckel bei den Angaben über sein Herstellungsverfahren soweit, dass ohne weitere Kenntnisse eine Goldrubinglasherstellung nahezu unmöglich war. Erst durch Abwerben von Glasmachern aus der Glashütte am Hackendamm bei Potsdam, deren Oberleitung Kunckel im Auftrag von Kurfürst Friedrich Wilhelm übernommen hatte, wurde im Zusammenhang mit dem bekannten Cassiusschem Goldpurpur die Goldrubinglasherstellung allgemein möglich. Jedoch blieb die Glashütte am Hackendamm marktführend (Spiegl 1988 1.Teil).

Die Goldrubinglasproduktion breitete sich aus. Die Michlhütte - von Michael Müller betrieben - war eine der ersten oder vielleicht die erste Hütte in Böhmen, die Goldrubin ab dem Jahr 1683 herstellte. Im böhmischen Schlackenwerth war einer von Kunckels abgeworbenen Glasmachern beim Herzog von Sachsen-Lauenburg anscheinend ebenfalls erfolgreich tätig (Spiegl 1988 3.Teil).

Im süddeutschen Raum gilt die Herstellung von Goldrubin in Freising – unter Albert Sigismund, Herzog in Bayern und Bischof von Freising zusammen mit Christian Murr – und in München/Lehel – in der kurfürstlichen Glashütte unter Leitung von Christoph Fidler – als sehr wahrscheinlich. Es gibt Stellen in zeitgenössischen Aufzeichnungen, die vom "schönen Rubin-Fluß zu Freysingen" berichten. Abgesehen davon gibt es viele Indizien, die für eine Herstellung im süddeutschen Raum sprechen. Schon allein die Nähe zu den Augsburger Silberschmieden, die die Berliner Goldrubingläser montierten, unterstützt diese Annahme. Zwischen Augsburg und Berlin müssen enge Geschäftsbeziehungen bestanden haben, da in Berlin und Umgebung nur Rubingläser mit Augsburger Fassungen zu finden sind (Spiegl 1988 2.Teil).

Die heutigen Rezepturen zur Herstellung von Goldrubinglas basieren zumeist immer noch auf empirischen Daten. Was als gesichert gilt, ist der kolloidale Zustand des Goldes im gefärbten Zustand. Weitestgehend unbekannt sind der Zustand im farblosen Zustand und der Einfluss beziehungsweise die chemische oder physikalische Wirkungsweise der verschiedenen Zusätze zur Schmelze.

4 Glas

4.1 Struktur

Glas - und damit ist hier speziell Glas auf Silikabasis gemeint - ist ein Werkstoff mit einer komplizierten, nichtkristallinen Struktur. Im allgemeinen wird Glas als Festkörper bezeichnet, und trotzdem hat es mehr als Flüssigkeit zu gelten. So existiert eine Definition für Glas nach Simon 1930: "Im physikochemischen Sinne ist Glas eine eingefrorene unterkühlte Flüssigkeit".

Die deutsche Norm DIN 1 259 gibt eine andere Definition für Glas, welche von der American Society for Testing Materials übernommen wurde: "Glas ist ein anorganisches Schmelzprodukt, das im wesentlichen ohne Kristallisation erstarrt."

Glas besitzt also keinen kristallinen Zustand. Abbildung 4.1 zeigt das Volumenverhalten beim Abkühlen einer Schmelze bzw. Flüssigkeit einmal zu Glas (gestrichelte Linie) und einmal zu einem Kristall (durchgezogene Linie). Das Volumen der Schmelze nimmt ab und im Normalfall tritt am Schmelzpunkt T_s die Kristallisation ein, die unter Volumenabnahme erfolgt. Bei weiterer Temperaturabnahme wird das Volumen weiterhin kleiner, jedoch mit geringerem Ausdehnungskoeffizienten.

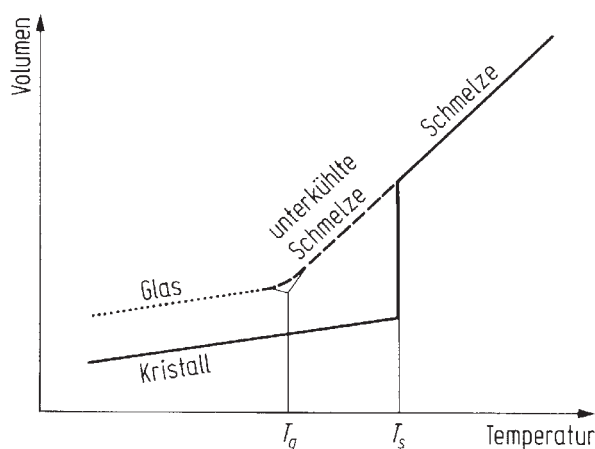


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Volumens (Scholze 1988).

Im Fall des Glases setzt bei T_g keine Kristallisation ein. Das Volumen verringert sich entlang der gestrichelten Kurve, wobei die unterkühlte Schmelze im - allerdings metastabilen - thermodynamischen Gleichgewicht bleibt (Scholze 1988). Bei der Temperatur bzw. im Bereich der Temperatur von T_g knickt die $V - T$ -Kurve ab und verläuft dann etwa parallel zu der des Kristalls. Die Ursache hierfür liegt in der steigenden Viskosität der Flüssigkeit. Das hat zur Folge, dass eine Gleichgewichtseinstellung nicht mehr möglich ist und die Flüssigkeit in einen festen Zustand übergeht. Der Einfriervorgang erfolgt in Silikatgläsern bei einer Viskosität von etwa 10^{13} P ($1\text{P} = 0,1\text{ Pa}\cdot\text{s}$).

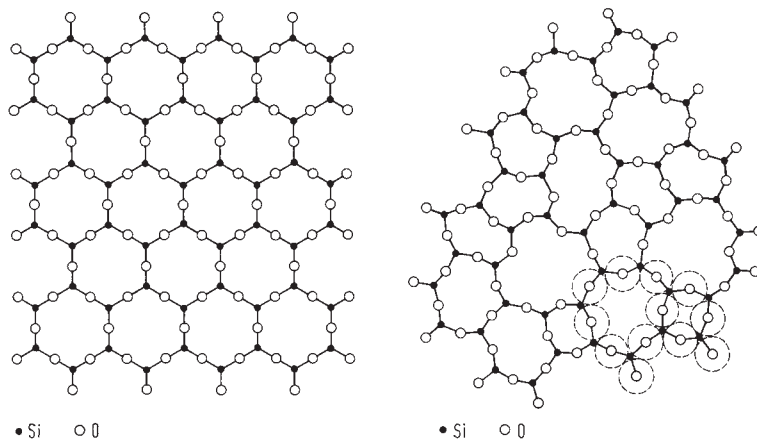


Abbildung 4.2: Ebene Darstellung eines SiO_2 -Netzwerkes. Links: regelmäßig; rechts: unregelmäßig. (Die vierten Valenzen der Si-Atome sind nicht dargestellt und ragen nach oben oder unten aus der Zeichenebene heraus.)

Eine Hypothese für die Glasbildung wurde erstmals von W.H. Zachariasen (Zachariasen 1932) entwickelt. Demnach liegen dieselben Bindungszustände und Struktureinheiten wie im Kristall zugrunde, in Silikatgläsern also $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder. Während diese Tetraeder im Kristall regelmäßig angeordnet sind, bilden sie im Glas ein unregelmäßiges Netzwerk (vgl. Abbildung 4.2). Nach Zachariasen gibt es vier Bedingungen für die Bildung von Oxidgläsern:

- Die Koordinationszahl des Kations muss klein sein.
- Ein Sauerstoffion darf an nicht mehr als zwei Kationen gebunden sein.
- Die Sauerstoffpolyeder dürfen nur gemeinsame Ecken, nicht gemeinsame Kanten oder Flächen haben.
- Mindestens drei Ecken jedes Sauerstoff-Polyeders müssen mit anderen Polyedern gemeinsam sein.

Unter diesen Bedingungen kann eine Nahordnung bestehen, aber wegen der ungeordneten Verknüpfungen muss keine Fernordnung vorliegen. Die Oxide vom Typ R_2O_3 , RO_2 und R_2O_5 erfüllen diese Bedingungen. Beispiel hierfür ist das hier behandelte Siliziumdioxid SiO_2 . Glas aus reinem SiO_2 wird als Kieselglas oder Quarzglas bezeichnet.

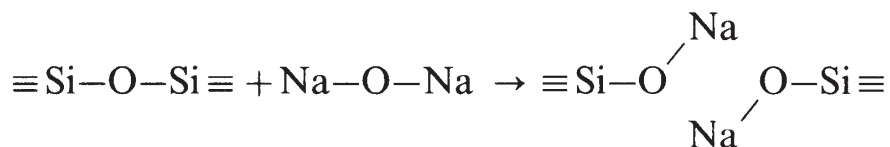


Abbildung 4.3: Strukturänderung unter Beimischung von Alkalioxiden am Beispiel eines SiO_2 - Na_2O -Systems.

Es können aber auch Systeme mit mehreren Komponenten zur Glasbildung führen, so z.B. Mischungen von SiO_2 mit Alkalioxiden, im speziellen Fall dieser Arbeit mit Na_2O . Dies bewirkt eine Veränderung der Struktur des $[\text{SiO}_2]$ -Netzwerkes. Die Netzwerkbindung der Ecken zweier benachbarter $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder wird, wie in Abbildung 4.3 dargestellt, aufgetrennt. Die Grenze der Glasbildung ist erreicht, wenn alle $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder nur noch über drei Ecken verknüpft sind, also bei einer Zusammensetzung $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$. Bei einem höheren Na_2O -Anteil löst sich das dreidimensionale Netzwerk auf. Bei einer Zusammensetzung der Art $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ sind die Tetraeder nur noch an zwei Ecken verknüpft, was zu theoretisch unendlich langen Ketten aneinanderhängender $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder führt. Da die Verknüpfungen jedoch nicht einheitlich sind, werden die Ketten untereinander vernetzt sein, so dass Glasbildung doch noch möglich ist. Der Vorteil dieser Zusammensetzungen ist eine für Mischungen übliche Herabsetzung der Schmelztemperatur des Gemischs gegenüber den reinen Einzelsubstanzen.

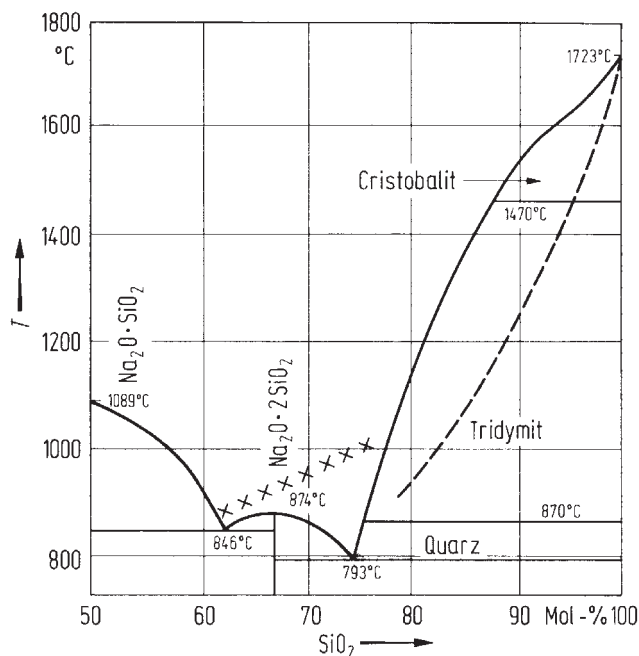


Abbildung 4.4: System Na_2O - SiO_2 nach Kracek (1930) (x = Punkte gleicher Viskosität $\log \eta = 3.6$)

In Abbildung 4.4 ist der SiO_2 -reiche Teil des Phasendiagramms Na_2O - SiO_2 dargestellt. Man sieht, dass Natriummetasilikat $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$ und vor allem Natriumdisilikat

$\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$ einen wesentlich niedrigeren Schmelzpunkt besitzen als reines SiO_2 .

Dabei gibt es eine Vielzahl von Variationsmöglichkeiten in den Zusammensetzungen. So gibt es zum einen andere Grundbausteine als SiO_2 , wie etwa B_2O_3 , As_2O_3 , GeO_2 und P_2O_5 , die alle die Bedingungen von Zachariasen erfüllen und daher in glasiger Form auftreten. Diese Grundbausteine werden auch Netzwerkbildner genannt. Zum anderen wäre eine Anzahl anderer möglicher Alkalioxide und Erdalkalioxide zu nennen, wie z.B. Li_2O oder CaO . Sie verändern die Netzwerkstruktur und werden deshalb als Netzwerk-wandler bezeichnet. Weiterhin gibt es die Möglichkeit, von binären Systemen zu Gläsern aus drei oder mehr verschiedenen Komponenten überzugehen.

4.2 Schmelze

Die in einem Kristall bestehende Ordnung geht mit steigender Temperatur verloren. Bausteine diffundieren und besetzen Zwischengitterplätze oder verdrehen sich, bis das Gitter bei einer bestimmten Temperatur zusammenbricht. Damit ist der Schmelzpunkt erreicht. Dieser hängt von der Stärke der Bindung im Kristall ab. Da Glas eine ungeordnete Struktur aufweist und daher verschiedene starke Bindungen vorliegen, schmilzt Glas nicht bei einer bestimmten Temperatur, sondern erweicht langsam (Scholze 1988).

Die quantitative Behandlung fasst den Schmelzvorgang als Umkehrung der Kristallisation bzw. die Schmelzgeschwindigkeit als Analogon zur Kristallisationsgeschwindigkeit KG auf. Eine Gleichung für die Schmelzgeschwindigkeit SG lässt sich nach Uhlmann (1971) schreiben als

$$SG = \frac{c}{\eta} \left[1 - \exp \left(\frac{-\Delta H_s \Delta T}{RTT_s} \right) \right]. \quad (4.1)$$

Dabei ist c eine materialspezifische Konstante, η die Viskosität, ΔH_s die Schmelzwärme, ΔT die Überhitzung, R die Gaskonstante, T die herrschende Temperatur und T_s die Schmelztemperatur. Abbildung 4.5 zeigt das Verhalten für $\text{Na}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$, wobei KG und SG jeweils mit η multipliziert wurden.

Der dem Schmelzen entgegengesetzte Vorgang, die Kristallisation, tritt beim Abkühlen einer Schmelze bei beziehungsweise unterhalb der Schmelz- beziehungsweise Kristallisationstemperatur ein und hat beim Glas eine Sonderstellung. Da Gläser keinen Schmelzpunkt haben, sondern langsam erweichen, besitzen sie auch keinen Kristallisationspunkt. Es kommt zu einer Abkühlung in den glasigen Zustand. Tritt dennoch eine Kristallisation auf, dann bezeichnet man sie meist als *Entglasung*.

Die Kristallisationsgeschwindigkeit KG ist abhängig von der Temperatur. Bei hohen Temperaturen wird das Abführen der Kristallisationswärme behindert, sodass die Kristallisationsgeschwindigkeit mit sinkender Temperatur zunimmt. Jedoch bremst die zunehmende Viskosität bei tieferen Temperaturen die Kristallisation, so dass sich für die Kristallisationsgeschwindigkeit ein Maximum ergibt.

Bei der quantitativen Behandlung ergibt sich für die Kristallisationsgeschwindigkeit KG unter der Annahme, dass der Antransport der Teilchen durch Diffusion bestimmt

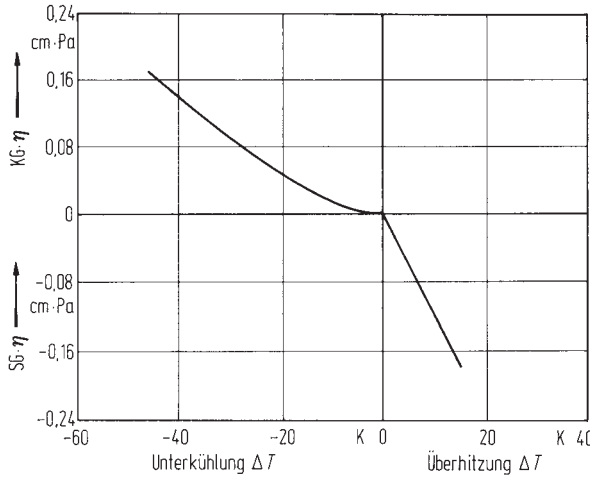


Abbildung 4.5: Abhängigkeit der mit η multiplizierten Kristallisationsgeschwindigkeit KG und Schmelzgeschwindigkeit SG von Unterkühlung und Überhitzung von $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$ (Fang 1984).

wird und dass durch den Faktor f die Häufigkeit gekennzeichnet wird, mit der ein solches Teilchen mit dem Sprungabstand a eingebaut wird (Uhlmann 1971),

$$KG = \frac{fD}{a} \left[1 - \exp \left(\frac{-\Delta G_s}{RT} \right) \right]. \quad (4.2)$$

Dabei ist ΔG_s die freie Schmelzenthalpie und D die Diffusionskonstante. Die Dimension von KG ergibt sich als Länge pro Zeiteinheit, was bedeutet, dass KG die lineare Kristallisationsgeschwindigkeit darstellt. Viskosität η und Diffusionskonstante D sind zueinander umgekehrt proportional. Wenn man dies berücksichtigt und außerdem ΔG_s auflöst nach

$$\Delta G_s = \Delta H_s - T \Delta S_s \approx -\Delta H_s \left(\frac{T}{T_s} - 1 \right) = -\frac{\Delta H_s}{T_s} (T - T_s) \quad (4.3)$$

und man für die Unterkühlung $\Delta T = T - T_s$ einsetzt, dann ergibt sich mit einer Konstanten $c = fD\eta/a$

$$KG = \frac{c}{\eta} \left[1 - \exp \left(\frac{\Delta H_s \Delta T}{RTT_s} \right) \right]. \quad (4.4)$$

Dieser Ausdruck ist mit anderem Vorzeichen für ΔT bereits bekannt aus der Gleichung 4.1 für die Schmelzgeschwindigkeit. Die Kristallisationsgeschwindigkeit steigt mit wachsenden Werten von f , D , ΔG_s und ΔT und kleiner werdenden Werten von a , η und ΔH_s . Aus Gleichung 4.4 lässt sich die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit KG_{max} durch Ableiten nach den verschiedenen Parametern, wie etwa ΔT , ermitteln.

Neben der Kristallisation ist die Keimbildung ein weiterer Prozess, der die Glasbildung behindert. Für die Keimbildung lassen sich ähnliche Überlegungen anstellen wie für die Kristallisationsgeschwindigkeit. Für die Keimbildung ergibt sich bei einer be-

stimmten Unterkühlung ein Maximum. Das rührt daher, dass erstens kleine Keime einen im übertragenen Sinne erhöhten Dampfdruck, also einen tieferen Schmelzpunkt besitzen. Die Keimbildung wird deshalb unmittelbar unterhalb von T_s verschwindend klein. Außerdem kann die Keimbildungswärme bei tieferen Temperaturen leichter abgeführt werden, daher nimmt die Keimbildung bei sinkenden Temperaturen zu. Allerdings steigt mit abnehmender Temperatur die Viskosität stark an, was zur Folge hat, dass die Keimbildungsrate wieder abnimmt. Wegen der Unterschiedlichkeit der Prozesse werden die Maxima von Keimbildung und Kristallisationsgeschwindigkeit bei unterschiedlichen Temperaturen liegen, wobei ganz allgemein gilt, dass die maximale Keimbildungsrate KB_{max} bei niedrigeren Temperaturen liegt als die maximale Kristallisationsgeschwindigkeit KG_{max} .

Quantitativ betrachtet bestimmen die freien Enthalpien G die Reaktion. Eine Anhäufung kristalliner Keime besitzt die freie Enthalpie G_k und die dazugehörige Schmelze die freie Enthalpie G_s . Die Triebkraft der Kristallisation ist der Unterschied der freien Enthalpien $\Delta G = G_k - G_s$. Nach quantitativer Herleitung dieser Enthalpiedifferenz stellt sich heraus, dass ΔG vom Keimradius r abhängt (Scholze 1988):

$$\Delta G \approx \frac{4\pi}{3} r^3 \Delta H_{sV} \frac{\Delta T}{T_s} + 1.8\pi r^2 \frac{\Delta H_s}{N_L^{1/3} V^{2/3}}. \quad (4.5)$$

Dabei ist ΔH_{sV} die Schmelzwärme pro Volumeneinheit, $\Delta T = T - T_s$ die Unterkühlung, $N_L = 6.02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ die Loschmidtsche Zahl und V das Molvolumen. In Abbildung 4.6 ist diese Beziehung mit $\Delta H_s = 40 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H_{sV} = \Delta H_s/V = 0.57 \text{ kJ/cm}^3$, $V = 70 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $T_s = 1200 \text{ K}$ und einer Unterkühlung $\Delta T = -500 \text{ K}$ dargestellt. Man sieht, dass ΔG bei einem bestimmten Keimradius ein Maximum mit dem Wert ΔG_{max} durchläuft. Der zur Keimbildungsarbeit ΔG_{max} gehörende Radius wird als *kritischer Radius* r_{kr} bezeichnet. Für die beiden Größen ergibt sich:

$$r_{kr} = -2\sigma/\Delta G_V \quad \text{und} \quad \Delta G_{max} = \frac{16}{3}\pi\sigma^3/\Delta G_V^2 \quad (4.6)$$

ΔG_V ist hierbei die Differenz der Enthalpien pro Volumeneinheit zwischen Schmelze und Kristall und σ die zwischen beiden bestehende freie Grenzflächenenthalpie (=Grenzflächenspannung).

Wenn man berücksichtigt, dass die Keimbildungswahrscheinlichkeit W mit dem Boltzmann-Ansatz

$$W = \text{const} \cdot \exp[-\Delta G_{max}/(kT)] \quad (4.7)$$

und die Eigendiffusion D der Teilchen durch

$$D = \text{const} \cdot \exp[-E_D/(kT)] \quad (4.8)$$

beschrieben werden können, und wenn man annimmt, dass die Aktivierungsenergie E_D temperaturunabhängig ist, so ergibt sich für die Keimbildungsrate

$$KB = c_{KB} \exp[-(E_D + \Delta G_{max})/(kT)]. \quad (4.9)$$

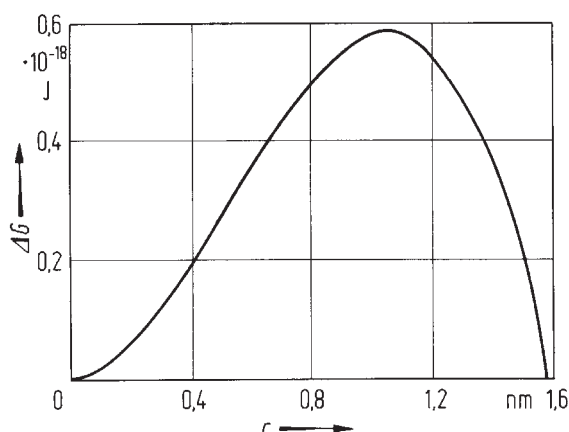


Abbildung 4.6: Abhängigkeit der freien Keimbildungsenthalpie ΔG vom Keimradius r nach Gleichung 4.5 (Scholze 1988).

Die Dimension von KB ist Anzahl an Keimen pro Volumen- und Zeiteinheit. Die Konstante c_{KB} liegt etwa in der Größenordnung von $10^{36} \text{ cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$.

Aus den vorangegangenen Überlegungen zur Kristallisation lässt sich nun die Frage, ob eine Substanz in den Glaszustand überführt werden kann, vom kinetischen Standpunkt aus beantworten: Glasbildung ist möglich, wenn Kristallisationsgeschwindigkeit und Keimbildungsrate gleich Null oder sehr gering sind oder wenn die Maxima beider Größen weit auseinanderliegen.

4.3 Färbung des Glases

Die bekannteste Eigenschaft von Silikatgläsern ist wohl ihre Durchlässigkeit für sichtbares Licht. Um diese Eigenschaft zu verstehen, sind einige grundsätzliche Gedanken über die Wechselwirkung von Licht mit Materie sinnvoll:

- Freie Elektronen in einem Festkörper wechselwirken stark mit dem elektromagnetischen Feld des Lichts. Metalle sind deshalb für Licht undurchlässig.
- Licht kann nicht nur mit freien Elektronen wechselwirken, sondern auch gebundene Elektronen auf höhere Bahnen anregen. Bei Glas ist die dazu benötigte Energie so groß, dass die entsprechende Lichtwellenlänge bereits im ultravioletten Bereich liegt.
- Verringert man die Energie des eingestrahlteten Lichtes, so erreicht man ein Gebiet, bei dem die Si-O-Gruppierungen im Glas zum Schwingen angeregt werden. Diese Absorptionsbanden liegen im infraroten Bereich.
- Die Durchlässigkeit des Glases für Licht wird weiterhin durch Reflexion und Streuung beeinträchtigt. Die Stärke der Reflexion beziehungsweise Streuung hängt ab von der Brechzahl, der Oberflächenbeschaffenheit des Glases und dem Einfallswinkel des Lichtes. Dies macht sich besonders bei Glaspulver aufgrund der Vielfachreflexionen an den Teilchen bemerkbar.

- Wenn die Teilchendimensionen in die Größenordnung der Lichtwellenlänge kommen oder kleiner als diese werden, kann man die Lichtstreuung nicht mehr alleine durch Anwendung des Brechungsgesetzes beschreiben. Dann müssen Beugungseffekte berücksichtigt werden. Diese Effekte werden als *Opaleszenz* bezeichnet. Die bei teilweiser Entglasung in der Glasmatrix eingeschlossenen kristallinen Bereiche führen beispielsweise zu Opaleszenz.

Die Absorption des Lichtes im ultravioletten Bereich wird bestimmt durch die Bindungsstärke der O^{2-} -Ionen. Diese bestimmt die Energie, die nötig ist, um ein Elektron in einer Si-O-Bindung auf ein angeregtes Niveau zu befördern. In Kieselglas (reines SiO_2 -Glas) sind die Brückensauerstoffe sehr fest gebunden, das heißt, es hat eine wegen der sehr hohen Anregungsenergie der bindenden Elektronen sehr gute UV-Durchlässigkeit. Durch die Einführung von Netzwerkwandlern (Alkalien und Erdalkalien) wird diese Bindung verändert und es kommt zu einer Verschiebung der UV-Absorptionskante. Gewöhnliches Fensterglas ist im UV-Gebiet undurchlässig (vgl. Abbildung 4.7). Die Absorptionskante von $Na_2O \cdot 3SiO_2$ -Glas liegt bei einer Wellenlänge von 310 nm. Bei dieser Wellenlänge lässt eine Glasscheibe von 5 mm Dicke gerade noch 10 % der anfallenden Lichtintensität durch.

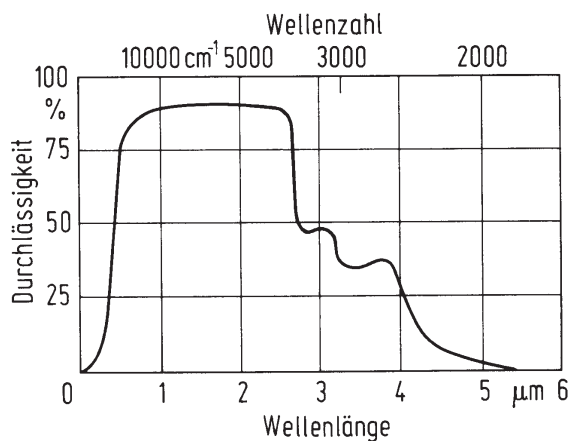


Abbildung 4.7: Spektrale Lichtdurchlässigkeit eines handelsüblichen Flachglases mit einer Dicke von 1 mm (Scholze 1988)

Mischt man Silikatgläsern Elemente bei, deren Elektronen leichter anregbar sind, z.B. Übergangselemente wie Fe, Mn, C oder Co, so wird nicht nur die UV-Absorptionskante geringfügig in Richtung auf das sichtbare Spektrum hin verschoben, sondern es bilden sich Absorptionsbanden im sichtbaren Bereich selbst. Die Gläser erscheinen gefärbt, aber bei entsprechenden Konzentrationen der Übergangsmetallionen immer noch transparent. Diese Farbe ist abhängig von der Elektronenkonfiguration, also von der Art des Elements, und dessen Beeinflussung durch die chemische Umgebung, welche in üblichen Gläsern immer aus Sauerstoffionen besteht. Einen Überblick soll folgende Zusammenstellung der für die Glasfärbung wichtigsten Kationen geben (Scholze 1988):

- *Kupfer* gibt eine schwache Blaufärbung und ist in der Glasstruktur meist als zweiwertiges, oktaedrisch koordiniertes Kupferion in $[Cu^{2+}O_6]$ zu finden. Es gibt auch

einen geringen Anteil an tetraedrisch koordinierten $[\text{Cu}^{2+}\text{O}_4]$, das eine schwache Gelbfärbung hervorruft, wie in Abbildung 4.8a zu erkennen ist.

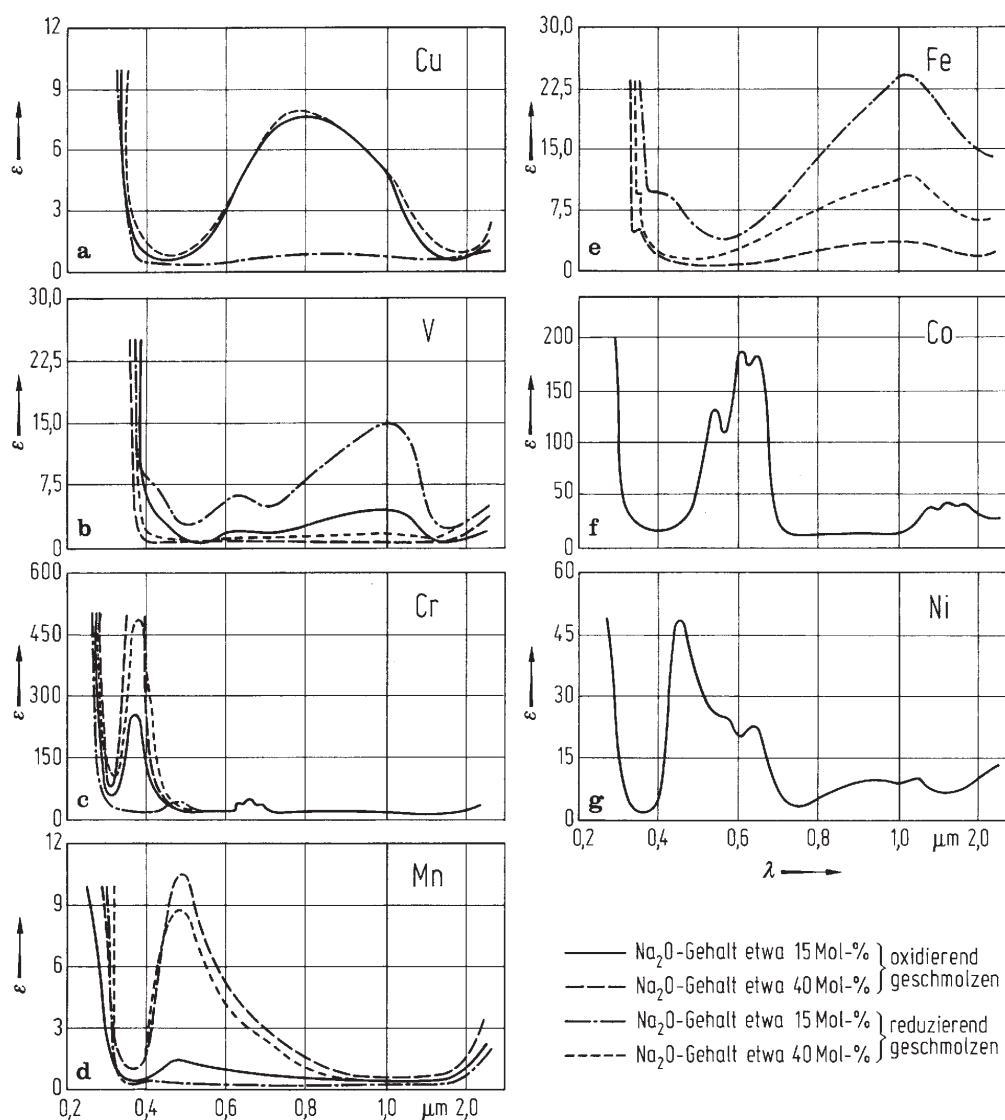


Abbildung 4.8: Optische Absorptionsspektren einiger Nebengruppenelemente in Natrium-silicatgläsern (Bamford 1962)

- *Titan* kann bei größeren Zusätzen von TiO_2 , welches durch Reduktion zu $[\text{Ti}^{3+}\text{O}_6]$ wird, eine violette Färbung erzeugen.
- *Vanadium* ist ein Element, bei dem verschiedene Wertigkeiten auftreten können. Die Färbung ist daher auch abhängig vom Alkaligehalt und ändert sich von farblos zu grün. Der Grund ist die Oxidation der $[\text{V}^{3+}\text{O}_6]$ -Gruppe zur $[\text{V}^{5+}\text{O}_4]$ -Gruppe. Vierwertiges Vanadium ergibt eine Bande im $1\ \mu\text{m}$ -Bereich.
- *Chrom* erzeugt im dreiwertigen Zustand als $[\text{Cr}^{3+}\text{O}_6]$ ein klares Grün. Durch Oxidation zu $[\text{Cr}^{6+}\text{O}_4]$ erhält man eine gelbe Farbe.

- *Mangan* führt in alkalireichen Gläsern durch Bildung von $[\text{Mn}^{3+}\text{O}_6]$ -Gruppen zu einer violetten Färbung.
- *Eisen* ergibt als Fe^{3+} -Ion eine Absorptionsbande mit einem Maximum bei 230 nm, dessen Ausläufer in den sichtbaren Bereich eine gelbe Farbe hervorruft. Mößbauer-messungen (Frischat 1971) haben ergeben, dass in üblichen Gläsern $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_4]$ -Gruppen auftreten. Aufgrund der Ergebnisse optischer Untersuchungen und EXAFS-Messungen wird auch das Vorkommen von $[\text{Fe}^{3+}\text{O}_6]$ angenommen (Scholze 1988). Unter den Bedingungen des reduzierenden Schmelzens entsteht Fe^{2+} . Dies führt in der Form $[\text{Fe}^{2+}\text{O}_6]$ zu einer Absorptionsbande im Infrarot bei 1.1 μm , dessen Ausläufer im sichtbaren das Glas blau färbt.
- *Kobalt* hat die stärkste Farbwirkung aller hier aufgeführten Elemente in Gläsern. Eine intensive Blaufärbung ergibt eine Trippelbande bei 600 nm, die durch die $[\text{Co}^{2+}\text{O}_4]$ -Gruppe erzeugt wird. In Gläsern mit geringem Alkaligehalt tritt auch $[\text{Co}^{2+}\text{O}_6]$ auf, was eine rosa Farbe ergibt. Sehr hoher Alkaligehalt dagegen begünstigt die Entstehung von $[\text{Co}^{3+}\text{O}_4]$ -Gruppen und führt zu grüner Färbung.
- *Nickel* hat, wie Abbildung 4.9g zeigt, mehrere Absorptionsbanden. Diese werden durch $[\text{Ni}^{2+}\text{O}_4]$ - und $[\text{Ni}^{2+}\text{O}_6]$ -Gruppen hervorgerufen und färben das Glas graubraun.

Neben der Färbung von Glas durch Übergangsmetallionen gibt es eine Färbungsmöglichkeit durch Partikel. So ergeben Silberkolloide in Glas eine gelbe Farbe und Kupfer als Partikel eine rote Färbung. Eine rubinrote Farbe ergibt das berühmteste dieser Gläserarten: das Goldrubinglas. Dieses Glas ist nach der Schmelze im schnell abgekühlten Zustand zuerst farblos und färbt sich später durch Tempern zu rubinrot. Den Zustand des Goldes und dessen Färbungsmechanismus vom farblosen Goldglas bis hin zur satten Rotfärbung zu untersuchen, ist Ziel dieser Arbeit.

4.4 Färbung durch Partikel

Das Absorptionsspektrum von Goldrubinglas zeigt ein Maximum bei einer Wellenlänge, die dem grünen und eine Schulter bei einer Wellenlänge, die dem blauen Bereich des optischen Spektrums entspricht. Die typische Rotfärbung kommt durch zwei verschiedene Effekte zustande. Die Absorption im blauen Spektralbereich wird durch Interbandübergänge verursacht, die auch für die gelbe Farbe des massiven Goldes verantwortlich sind. In Goldpartikeln tritt ein zweiter Effekt auf: Der grüne Bereich des Lichtes wird durch Plasmonen absorbiert. In Abbildung 4.9 wird die spektrale Lage der beiden Absorptionsbanden dargestellt. Die Transmission von rotem Licht mit einem leichten Blauanteil ergibt die Goldrubinfarbe.

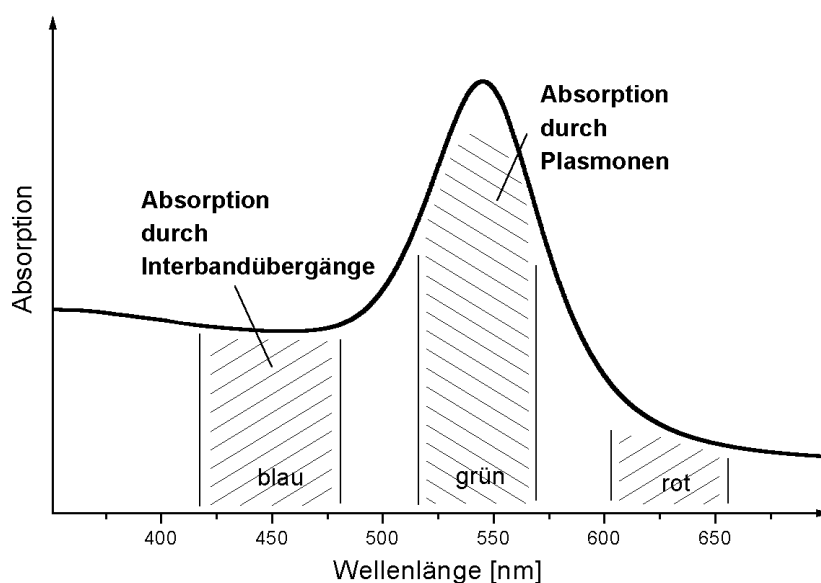


Abbildung 4.9: Qualitative Darstellung eines typischen Absorptionsspektrums von Goldrubinglas

4.4.1 Interbandübergänge

Die chemischen und physikalischen Eigenschaften von Goldverbindungen unterscheiden sich stark von denen der homologen leichteren Elemente, also von Kupfer und Silber. Der Grund dieser besonderen Eigenschaften ist die ungewöhnliche Kontraktion des 6s-Orbitals, die auf relativistische Effekte zurückzuführen ist und mit einer Absenkung der Energie des 6s-Zustandes einhergeht. Abbildung 4.10 stellt die berechnete nichtrelativistische und die tatsächliche Lage der Grenzorbitale, also der gerade noch besetzten bzw. unbesetzten Orbitale, gegenüber (Klapötke 1994).

Die Kontraktion des 6s-Orbitals und der sich daraus ergebenden Verringerung der Energiedifferenz zwischen 5d und 6s erklärt die Farbe des metallischen Goldes. Während diese Energie einer Wellenlänge im blauen Bereich des optischen Spektrums entspricht, absorbiert beispielsweise der 4d-5s-Übergang beim Silber erst das höherenergetische ultraviolette Licht. Massives Gold reflektiert rot und gelb und absorbiert blau und violett. Daraus ergibt sich die typische Farbe von metallischem Gold.

4.4.2 Plasmonen

Die Rotfärbung des Goldglases wird hauptsächlich bewirkt durch Extinktion im grünen Spektralbereich. Wie in Abbildung 4.9 zu sehen ist, wird der gesamte Grünanteil und ein großer Teil des blauen Anteils ausgefiltert. Das transmittierte Licht hat daher einen Hauptanteil Rot und einen Rest an Blau, was die Farbe Rubinrot ergibt.

Verantwortlich für die Extinktion (wobei Extinktion gleichbedeutend mit Lichtfilterung durch Absorption und Streuung ist) im grünen Bereich ist die kollektive Anregung von freien Elektronen, also den Leitungselektronen in kleinen Goldteilchen. Die Anregung des freien Elektronengases in Metallen bezeichnet man allgemein als Plasmaschwingung und deren Quantelung entspricht den Plasmonen. Die Schwingung der

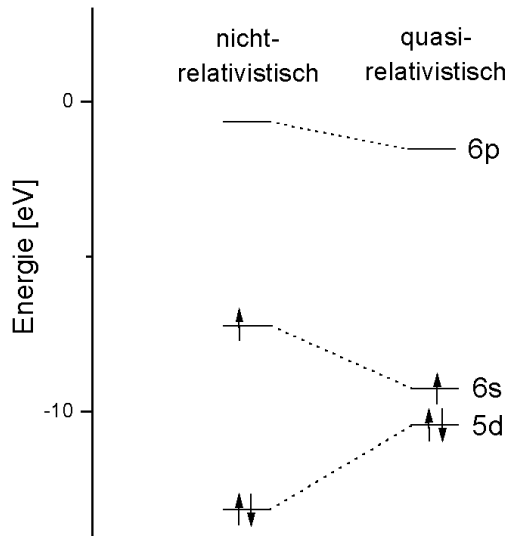


Abbildung 4.10: Nichtrelativistische und quasirelativistische (tatsächliche) Lage der Grenzorbitale des Goldatoms (Klapötke 1994)

freien Elektronen in Goldpartikeln kann man sich wie in Abbildung 4.11 gezeigt vorstellen: Die Leitungselektronen des Goldteilchens schwingen in ihrer Gesamtheit gegen die positiven Atomrümpfe.

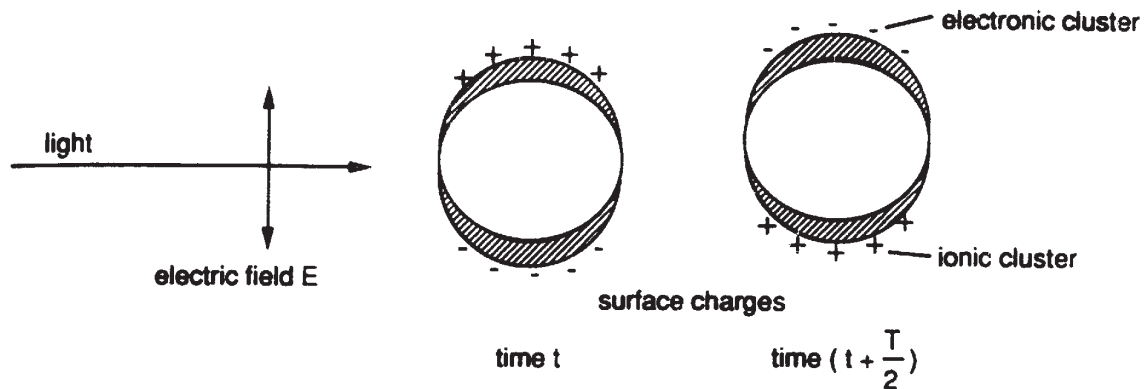


Abbildung 4.11: Anregung von dipolaren Oberflächenplasmonen durch ein elektrisches Wechselfeld, dessen Zeitabhängigkeit durch die Lichtwelle mit der Frequenz f gegeben ist (Kreibig 1993).

Die Lichtextinktion ist von der Partikelgröße abhängig. Diese Abhängigkeit ist auf zwei verschiedene Effekte zurückzuführen. Für Partikelgrößen kleiner als 10 nm ist die Abhängigkeit der dielektrischen Funktion $\epsilon(\omega)$ vom Radius maßgeblich und beeinflusst das anregbare Plasmonenspektrum des Partikels. Für Partikelgrößen größer als 10 nm gilt $\epsilon(\omega)$ als konstant und die Abhängigkeit beruht auf dem vom Partikelradius abhängigen Wirkungsquerschnitts für die Wechselwirkung zwischen Lichtwelle und Partikel.

Wir betrachten zuerst allgemein eine ebene elektromagnetische Welle, die auf ein Metall trifft, dessen Leitungselektronen als freies Elektronengas behandelt werden können. Das elektrische Feld ist

$$\mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \mathbf{E}_o(\mathbf{r})e^{-i\omega t}. \quad (4.10)$$

Die Auswirkung auf die Elektronen wird beschrieben durch die Bewegungsgleichung

$$m_e \frac{d^2 \mathbf{x}(\mathbf{r}, t)}{dt^2} + m_e \gamma \frac{d\mathbf{x}(\mathbf{r}, t)}{dt} = -e\mathbf{E}_o(\mathbf{r})e^{-i\omega t}. \quad (4.11)$$

Die Lösung dieser Gleichung beschreibt eine Auslenkung des Elektronengases gegenüber den als ortsfest anzusehenden Ionenrümpfen um

$$\mathbf{x}(\mathbf{r}, t) = -\frac{e/m_e}{\omega^2 + i\gamma\omega} \mathbf{E}_o(\mathbf{r})e^{-i\omega t}. \quad (4.12)$$

Die Dämpfungskonstante γ wird hervorgerufen durch den Energieverlust der Elektronen infolge von Stößen mit Ionenrümpfen, also durch den elektrischen Widerstand des Metalls. Das induzierte Dipolmoment kann beschrieben werden durch

$$e \cdot \mathbf{x}(\mathbf{r}, t) = \alpha(\omega) \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) \quad (4.13)$$

mit der Polarisierbarkeit

$$\alpha(\omega) = -\frac{e^2/m_e}{\omega^2 + i\gamma\omega}. \quad (4.14)$$

Die Polarisation ist gegeben durch

$$\mathbf{P}(\mathbf{r}, t) = n_o \alpha(\omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t) = \chi(\omega) \mathbf{E}(\mathbf{r}, t), \quad (4.15)$$

wobei n_o die Dichte der Leitungselektronen beschreibt. Die komplexe Permittivitätszahl ϵ kann nun aufgrund der Beziehung $\epsilon(\omega) = 1 + (1/\epsilon_o)\chi(\omega)$ berechnet werden:

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + i\gamma\omega} \quad (4.16)$$

oder

$$\epsilon(\omega) = 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2 + \gamma^2} + i \frac{\omega_p^2 \gamma}{\omega(\omega^2 + \gamma^2)} = \epsilon_1(\omega) + i\epsilon_2(\omega) \quad (4.17)$$

mit der *Plasmafrequenz* $\omega_p = (n_o e^2 / \epsilon_o m_e)^{1/2}$. Die Dämpfungskonstante γ ist umgekehrt proportional zur mittleren freien Weglänge l und ist gegeben durch die Beziehung $\gamma = v_F / l$, wobei v_F die Fermigeschwindigkeit ist. Unter der Annahme, dass $\omega \gg \gamma$ ist, lässt sich die Permittivität gemäß Gleichung 4.17 darstellen als

$$\epsilon_1(\omega) \approx 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2}, \quad \epsilon_2(\omega) \approx \frac{\omega_p^2}{\omega^3} \gamma \quad (4.18)$$

Für den Fall, dass ω gleich der Plasmafrequenz ω_p ist, wird $\epsilon_1(\omega) = 0$. Ein Plasmon mit dieser Frequenz wird als *Volumenplasmon* bezeichnet. Für $\omega < \omega_p$ wird $\epsilon_1 < 0$. Dann kann sich keine elektromagnetische Welle ausbreiten. Üblicherweise liegt ω_p im Ultraviolett. Dort werden für $\omega > \omega_p$ die Metalle lichtdurchlässig, falls keine Interbandabsorption auftritt.

Die bisherigen Überlegungen galten allgemein für Plasmaschwingungen in Metallen und Halbleitern mit einer freien Elektronendichte n_o . Um diese Berechnungen auf kugelförmige Partikel mit einem Radius $R \ll \lambda$ zu erweitern, bedarf es weiterer Ansätze.

Wir betrachten den stationären Fall eines kugelförmigen Metallpartikels in einem homogenen elektrischen Feld $\mathbf{E}_o$. Aufgrund der Grenzbedingungen auf der Kugeloberfläche kann die resultierende Polarisation in der Kugel berechnet werden. Das interne Feld ist

$$E_i = E_o \frac{3\epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}. \quad (4.19)$$

ϵ_m ist die Permittivitätszahl des umgebenden Mediums, welches im Falle dieser Arbeit Glas ist und als reelle Konstante zwischen 3 und 15 (Kuchling 1989) angenommen werden kann. Die statische Polarisierbarkeit ist durch die Gleichung $p = \epsilon_m \alpha E_o$ definiert und wird

$$\alpha = 4\pi\epsilon_0 R^3 \frac{\epsilon - \epsilon_m}{\epsilon + 2\epsilon_m}. \quad (4.20)$$

Diese Lösung für den elektrostatischen Fall kann auch auf kleine Metallpartikel in einem oszillierenden elektromagnetischen Feld einer Lichtwelle angewandt werden, wenn die Ausdehnung des Teilchens klein gegenüber der Wellenlänge des Lichtes ist (Abbildung 4.12). Man hat dann ein *quasistatisches System*, in dem nur die Zeitabhängigkeit, nicht aber die Ortsabhängigkeit des elektrischen Feldes berücksichtigt wird.

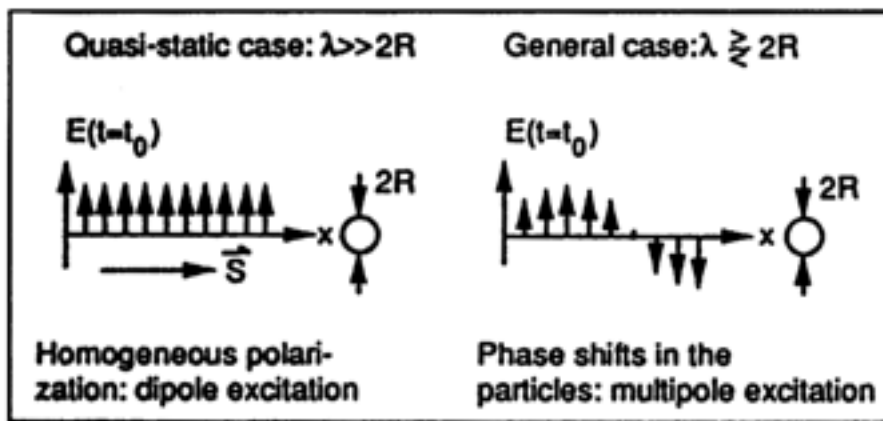


Abbildung 4.12: Die Wechselwirkung von Licht mit Metallpartikeln kann für den Fall $R \ll \lambda$ durch ein einfacheres *quasistatisches System* beschrieben werden. (Kreibig 1993)

Um die Zeitabhängigkeit des elektrischen Feldes berücksichtigen zu können, werden in Gleichung 4.19 und 4.20 ϵ und ϵ_m durch die frequenzabhängigen Werte $\epsilon(\omega)$ und

$\epsilon_m(\omega)$ ersetzt, wobei letzteres, wie bereits erwähnt, einer reellen, praktisch frequenz-unabhängigen Konstante entspricht. Somit ist es möglich, eine Resonanzfrequenz zu bestimmen, bei der das elektrische Feld E_i im Teilchen maximal wird. Das interne Feld E_i des Partikels ist dann am größten, wenn

$$|\epsilon + 2\epsilon_m| \quad (4.21)$$

ein Minimum besitzt, das heißt

$$[\epsilon_1(\omega) + 2\epsilon_m]^2 + [\epsilon_2(\omega)]^2 \quad (4.22)$$

minimal wird. Für die Fälle $\epsilon_2 \ll 1$ oder einer geringen Frequenzabhängigkeit $d\epsilon_2/d\omega$ gilt, dass die Resonanzbedingung gegeben ist durch

$$\epsilon_1 = -2\epsilon_m. \quad (4.23)$$

Setzt man nun Gleichung 4.18 in 4.23 ein, ergibt sich

$$\omega = \frac{\omega_p}{\sqrt{2\epsilon_m + 1}} \quad (4.24)$$

oder

$$\omega = \sqrt{\frac{n_o e^2}{\epsilon_o m_e} \frac{1}{2\epsilon_m + 1}} \quad (4.25)$$

Manchmal wird ω aus Gleichung 4.24 und 4.25 auch als die klassische Oberflächenplasmonenfrequenz bezeichnet. Der Name beruht auf der Eigenschaft, dass trotz der Oszillation aller Elektronen gegenüber den positiv geladenen Ionen, der Effekt nur durch die Polarisierung der Oberfläche entsteht (vgl. Abbildung 4.11).

Die Elektronendichte von Gold ist $n_o = 5.9 \cdot 10^{22} \text{ cm}^{-3}$ (Schatz 1992). Die Permittivität von Alkalisilikatglas mit einem Gewichtsmischungsverhältnis $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2 = 0.35$ liegt im Bereich von 7 bis 8 (Scholze 1988). Daraus ergibt sich eine Resonanzwellenlänge von etwa 520 nm. Dies entspricht den experimentell bestimmten Werten.

Die Permittivität ϵ von Metallpartikeln mit einem Durchmesser kleiner als etwa 10 nm ist jedoch von der Partikelgröße abhängig und muss für diesen Fall durch $\epsilon(R)$ ersetzt werden. Es gibt dafür verschiedene Gründe. Der Effekt wird zum einen durch die Veränderung der Atomstruktur des Partikels, und zum anderen durch den Einfluß der Partikeloberfläche verursacht. Als Beispiel für die Veränderung der Partikeleigenschaften sei der Atomabstand von Au_2 mit 0.253 nm und der für metallisches Gold mit 0.325 nm angeführt (Kreibig 1993).

In massivem Gold ist die Dämpfungskonstante γ_∞ gegeben durch Wechselwirkungen der Leitungselektronen mit anderen Elektronen, Phononen, Unreinheiten und Gitterfehlern. Daraus ergibt sich eine mittlere freie Weglänge $l_\infty = v_F/\gamma_\infty$ zwischen zwei Stößen, die für Gold 42 nm ist (Kreibig 1993). Wird die Partikelgröße ähnlich groß oder kleiner als l_∞ , wird auch die Streuung der Elektronen an der Partikeloberfläche von

Bedeutung. Die effektive mittlere freie Weglänge ist bei Partikeln mit $2R < l_\infty$ offenbar kleiner als l_∞ .

Unter der Annahme, dass die Oberflächenstreuung diffus ist, kann der entsprechende Beitrag l_R zur mittleren freien Weglänge eines Elektrons in kugelförmigen Partikeln leicht berechnet werden:

$$l_R = \frac{\int l(\theta)dw}{\int dw} \quad (4.26)$$

$l(\theta)$ ist die freie Weglänge von Elektronen, die auf ein infinitesimales Oberflächenelement df unter dem Winkel θ zur Normalen stoßen, nachdem sie seit der vorangehenden Streuung an der Oberfläche ungestört gelaufen sind. Die Anzahl dw der Streuereignisse pro Zeit ist

$$dw = \text{const} \cdot df d\Omega. \quad (4.27)$$

Durch Integration erhält man

$$l_R = R. \quad (4.28)$$

Gleichung 4.27 geht davon aus, dass die Winkelabhängigkeit der Streuung für jedes Elektron isotrop ist. Setzt man jedoch das Lambertsche Kosinusetz voraus, um eine isotrope Verteilung der gestreuten Elektronen zu garantieren, ergibt sich

$$dw = \text{const} \cdot \cos\theta df d\Omega. \quad (4.29)$$

und

$$l_R = (4/3)R. \quad (4.30)$$

In der obigen Ableitung wurde der Streuprozess an der Oberfläche als inelastisch vorausgesetzt. Unter der Annahme, dass die Streuung an df elastisch ist, ist die Herleitung ähnlich. Der einfachste Fall mit einem Streuwinkel $\theta = 0^\circ$ in einem kubischen Partikel führt zu einer unendlichen freien Weglänge. Das bedeutet, die Reflexion an der Oberfläche hat nicht den Effekt einer "Memory Cancelling Collision". Ein solcher Stoß tritt normalerweise im Mittel auf, wenn ein Elektron die freie Weglänge durchlaufen hat und bedeutet, dass das vorher beschleunigte Elektron unmittelbar nach dem Stoß wieder ruht und die Beschleunigung aufgrund äußerer Kräfte von neuem beginnt, ohne dass die Bedingungen vor dem Stoß Einfluss nehmen können.

In Partikeln mit einer perfekt kugelförmigen Oberfläche ergeben sich daher bestimmte "Eigenbahnen", wie sie in Abbildung 4.13 dargestellt sind. Sie werden klassifiziert durch die Anzahl der Reflexionen und die Anzahl der Rotationen. Diese Erscheinung beschränkt sich auf freie, unbedeckte Partikel mit einer glatten Oberfläche. Das Verhältnis der Anzahl inelastischer und elastischer Reflexionen wird phänomenologisch durch den *Fuchs*-Parameter p beschrieben. Dieser ist Null für rein inelastische Streuung und Eins für rein elastische Streuung.

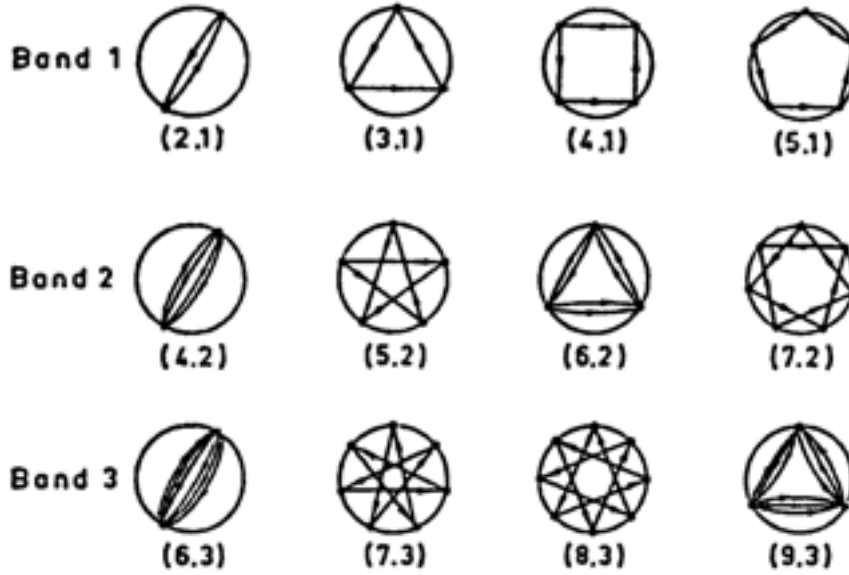


Abbildung 4.13: Geschossene Elektronenbahnen in einer Kugel bei elastischen Stößen an der Oberfläche. Die Parameter (i,j) geben die Anzahl der Reflexionen pro Zyklus und die Anzahl der Rotationen, die benötigt werden, um den gleichen Zustand wie zu Beginn des Zyklus zu erreichen.

Es wurde eine Anzahl weitere Modelle entwickelt, um l_R zu berechnen. Allen gemeinsam ist, dass der zu γ_∞ zusätzliche Anteil, der als $\Delta\gamma(R)$ bezeichnet wird, proportional zu $(1/R)$ ist. Die Dämpfungskonstante γ in 4.18 ist daher zu ersetzen durch

$$\gamma(R) = \gamma_\infty + \Delta\gamma(R) \quad \text{mit} \quad \Delta\gamma(R) = A \frac{v_F}{R}. \quad (4.31)$$

Sie nimmt also in Folge der Oberflächenstreuung mit abnehmendem Teilchenradius zu. Der Parameter A ist abhängig von der verwendeten Theorie und liegt in der Größenordnung von 1. Gleichung 4.28 und 4.30 führen zu $A = 1$ und $A = 3/4$. Am Beispiel von Goldpartikeln mit einem Radius $R = 10$ nm, $A = 1$, und $v_F = 1.40 \cdot 10^6$ ms⁻¹ erhält man zusätzlich zu $\gamma_\infty = 3.33 \cdot 10^{13}$ s⁻¹ einen additiven Anteil $\Delta\gamma(R) = 1.4 \cdot 10^{14}$ s⁻¹. Für kleine Partikel werden die Auswirkungen der Oberflächenstreuung also dominant.

Bei der Herleitung der Minimumsbedingung 4.22 zur Bestimmung der anregbaren Frequenz durch Licht wurde in den Gleichungen 4.11 und 4.12 die Dämpfungskonstante γ eingeführt und als Stöße der Elektronen mit den Ionenrümpfen interpretiert. Die Dämpfungskonstante γ ist bei Partikelradien kleiner 10 nm zu ersetzen mit der in Gleichung 4.31 angegebenen radiusabhängigen Dämpfungskonstante $\gamma(R)$.

Die Lage der Resonanzfrequenz von Plasmonen beziehungsweise die Absorptionsfrequenz des eingestrahlt Lichts verschiebt sich dadurch mit abnehmender Partikelgröße hin zu kleineren Wellenlängen, also im Falle von Goldpartikel von Grün in Richtung Blau.

Für Metallpartikel mit einem Durchmesser größer als 10 nm hat die dielektrische Funktion ϵ Werte wie bei metallischem Gold und kann als konstant betrachtet werden.

Die allgemeine Lösung des Beugungsproblems an einzelnen kugelförmigen Partikeln mittels der Elektrodynamik wurde von Mie angegeben (Mie 1908). Er benutzte dazu

die Maxwell'schen Gleichungen mit entsprechenden Randbedingungen in kugelförmigen Anordnungen unter Verwendung der Multipolausbreitung des eintreffenden elektrischen und magnetischen Feldes. In dessen Herleitung geht sowohl die Partikelgröße als auch die dielektrische Funktion des Materials von Partikel und umgebender Matrix mit ein. Die Herleitung basiert auf der Bestimmung skalarer elektromagnetischer Potenziale aus der Wellengleichung

$$\Delta\Phi + |\vec{k}|^2\Phi = 0, \quad (4.32)$$

mittels derer die verschiedenen Felder abgeleitet werden können. Dabei ist $\vec{k}$ der Wellenvektor und Φ das Potenzial.

Die Herleitung von Mie wurde von M. Born wesentlich gekürzt (Born 1972), während von J.A. Stratton vorher bereits eine mathematisch formale Version angegeben wurde (Stratton 1941).

Diese Herleitungen führen zur Formulierung des Wirkungsquerschnitts σ des Lichts durch das Partikel, das als kugelförmig und elektrisch neutral vorausgesetzt wird. Die ausführliche Formulierung des Wirkungsquerschnitts σ der Extinktion ohne Näherungen ergibt (Kreibig 1995)

$$\sigma = \frac{2\pi}{|\vec{k}|^2} \sum_{L=1}^{\infty} (2L+1) \operatorname{Re}\{a_L + b_L\}. \quad (4.33)$$

mit

$$a_L = \frac{m\psi_L(mx)\psi_L'(x) - \psi_L'(mx)\psi_L(x)}{m\psi_L(mx)\eta_L'(x) - \psi_L'(mx)\eta_L(x)} \quad (4.34)$$

$$b_L = \frac{\psi_L(mx)\psi_L'(x) - m\psi_L'(mx)\psi_L(x)}{\psi_L(mx)\eta_L'(x) - m\psi_L'(mx)\eta_L(x)}. \quad (4.35)$$

Man bezeichnet a_L und b_L als Mie-Koeffizienten. Der Parameter m bedeutet $m = n/n_m$, wobei n der Brechungsindex des Partikels und n_m der Brechungsindex der umgebenden Matrix ist. $\vec{k}$ ist der Wellenvektor und $x = |\vec{k}|R$ ist der Größenparameter. Die Ausdrücke $\psi_L(z)$ und $\eta_L(z)$ sind Riccati-Bessel-Funktionen. Der Summationsindex gibt die Multipolordnung der gestreuten Welle an, das heißt, $L = 1$ steht für Dipolstrahlung, $L = 2$ für Quadrupolstrahlung und so weiter.

In Abbildung 4.14 ist der Wirkungsquerschnitt in Abhängigkeit von der Partikelgröße am Beispiel eines Natriumpartikels dargestellt. Die berechnete Extinktion nach Mie wird in Abbildung 4.15 gezeigt. Hier ist anhand der Grafik bereits zu erkennen, dass sich für Partikel größer als 10 bis 20 nm das Absorptionsmaximum mit größer werdendem Durchmesser hin zu kleineren Energien beziehungsweise größeren Wellenlängen verschiebt.

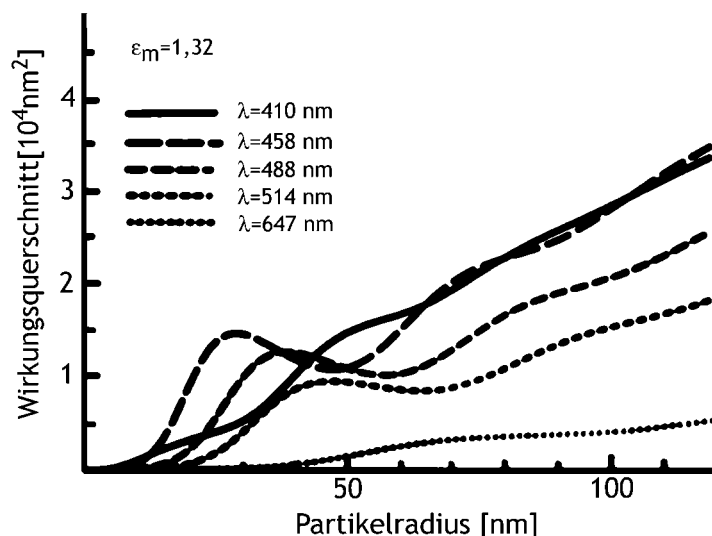


Abbildung 4.14: Die nach Gleichung 4.33 berechneten Wirkungsquerschnitte σ in Abhängigkeit der Partikelgröße für verschiedene Wellenlängen in einer Matrix mit $\epsilon_m = 1,32$ (Kreibig, 1995).

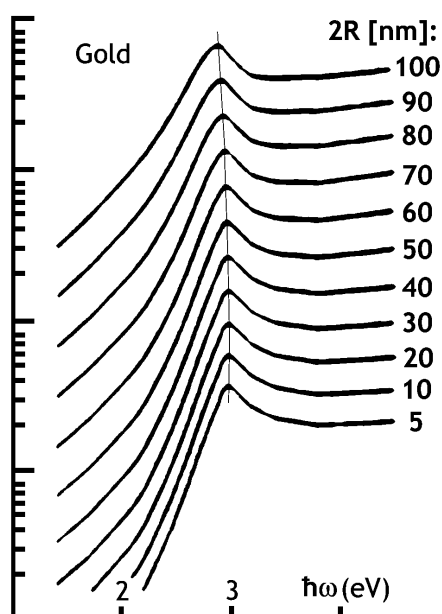


Abbildung 4.15: Die nach Mie berechnete Extinktionsspektren von kugelförmigen Partikel gegen die Energie der eingestrahlten Welle für verschiedene Partikelgrößen (Kreibig, 1995.)

Aus den Ergebnissen der Mieschen Theorie zur Extinktion von Licht durch kugelförmige Partikel und dem Einfluss der für $2R < 10$ nm vom Radius abhängigen dielektrischen Funktion ϵ ergibt sich allgemein ein durchgängiger Zusammenhang zwischen dem Absorptionsmaximum und der Partikelgröße. Im ganzen Bereich der in dieser Arbeit behandelten Partikelgrößen von etwa 5 bis 60 nm wird mit zunehmender Partikelgröße die Wellenlänge des Absorptionsmaximums größer.

5 Probenherstellung

Goldrubinglas aus industrieller Fertigung hat einen sehr hohen Bleigehalt von bis zu 40 Gew.% . Die Beifügung von Blei erhöht den Brechungsindex und die Dichte des Glases. Die daraus hergestellten Gefäße und Kunstgegenstände glänzen daher stärker und haben eine höheres Gewicht. Sie wirken deshalb kostbarer. Daher haben sich Glashütten auf die Herstellung von sogenannten Bleikristallgläsern spezialisiert. Für die Mößbauermessung hat dies jedoch zur Folge, dass der Bleianteil in der Probe die γ -Strahlung stark absorbiert. Abbildung 5.1 zeigt ein Röntgenfluoreszenzspektrum eines kommerziell hergestellten Farbglasses, das den hohen Bleigehalt belegt.

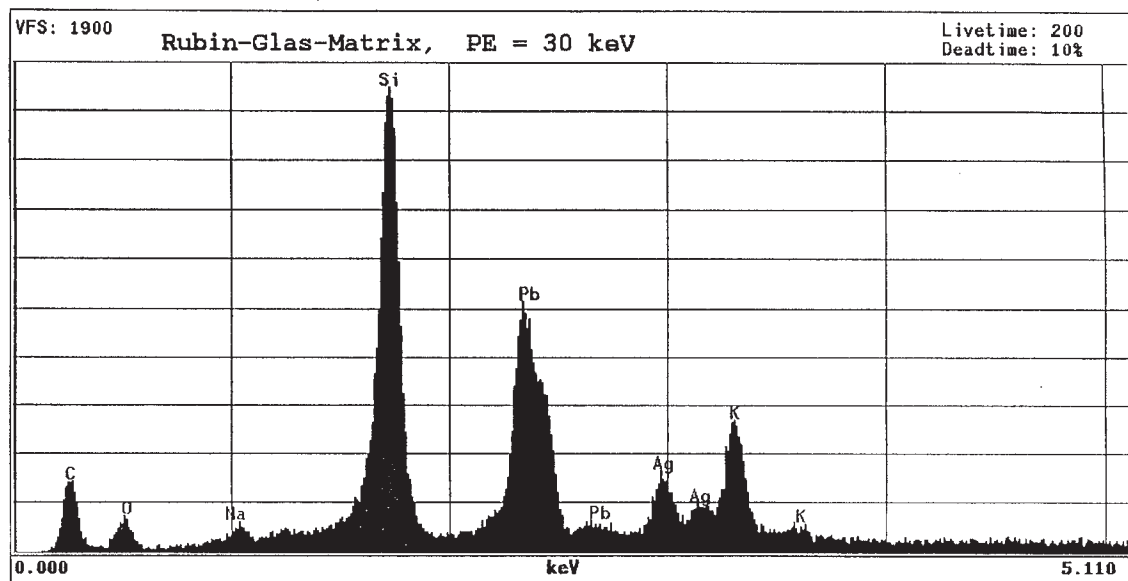


Abbildung 5.1: Röntgenfluoreszenzspektrum eines kommerziell hergestellten Farbglasses. Hier handelt es sich um durch Silber gelbgefärbtes Glas mit etwa 450 ppm Ag.

Versuche kommerziell hergestelltes Goldrubinglas mittels Mößbauerspektroskopie zu untersuchen, erwiesen sich als schwierig. Bei Messzeiten von mehreren Monaten für ein Spektrum war es unmöglich eine größere Zahl von Messungen durchzuführen, wie dies für eine systematische Untersuchung nötig schien (Wagner 2000).

Es galt also ein bleifreies Natriumsilikatglas als Basis für die in dieser Arbeit zu untersuchenden Goldrubingläsern zu verwenden.

Um Statistik und Messzeit bei der Mößbauerspektroskopie weiter zu optimieren, war es zunächst von hoher Wichtigkeit einen möglichst großen Goldgehalt in das Glas einzubringen. Gleichzeitig durfte eine gewisse Obergrenze, die durch die Löslichkeit des Goldes bestimmt wurde, nicht überschritten werden. Weiterhin schien es sinnvoll, die Goldgehalte in den zu untersuchenden Goldrubingläsern nicht wesentlich höher zu setzen als die üblichen Gehalte in kommerziell hergestellten Gläsern.

Es standen für diese Arbeit zwei Probenreihen zur Verfügung. Die erste Probenreihe war Goldrubinglas, das von mir an der Technischen Universität selbst hergestellt wurde. Dieses Glas wurde hauptsächlich genutzt, um

- grundlegend den chemischen Zustand des Goldes im fablosen beziehungsweise ungetemperten sowie im getemperten Zustand zu klären,
- das Temperungsverhalten zu untersuchen und
- den Einfluss verschiedener Goldgehalte auf die Färbungeigenschaften zu studieren.

Die zweite Probenreihe wurde freundlicherweise von den F. X. Nachtmann Bleikristallwerken GmbH, Riedlhütte, hergestellt. Hier wurde vor allem Wert darauf gelegt, die Einflüsse der verschiedenen Zusätze, die dem Goldrubinglas beigegeben werden, zu untersuchen. Zur besseren Unterscheidung der beiden Probenreihen werden die selbsthergestellten Proben mit römischen Ziffern und die Proben, die von Nachtmann Bleikristallwerke hergestellt wurden, mit arabischen Ziffern nummeriert.

5.1 Grundglasherstellung zur ersten Probenreihe

Zunächst galt es, das als Basis für das Goldrubinglas dienende farblose Grundglas herzustellen. Die Probleme lagen hauptsächlich im Herstellungsverfahren, da nur Öfen und Schmelztiegel für kleine Probenmengen zur Verfügung standen. Die Zielsetzung war, eine Glasschmelzmethode zu entwickeln, mit der eine kleine aber ausreichende Menge Glas mit möglichst einfacher Struktur bzw. Zusammensetzung und einem niedrigen Schmelzpunkt hergestellt werden konnte.

Es standen drei verschiedene Öfen zur Verfügung:

- *Simon-Müller*-Ofen, 700 W Leistung, mit Zugriff von oben und einer maximalen Betriebstemperatur von 850°C
- *Nabertherm*-Ofen Mod. N31C19 mit Program Controller C19, 1.1 kW Leistung, mit frontalem Zugriff und programmierbarem Temperaturverlauf bis zu einer Maximaltemperatur von 1100°C
- *Heraeus* Mod. K1700/1 mit Schalteinheit RE1700, 5.5 kW Leistung mit frontalem Zugriff bis zu einer Maximaltemperatur von 1600°C

Bei letzterem Modell gab es nicht die Möglichkeit, den Ofen im heißen Zustand zu öffnen. Der Abkühlvorgang nach Beendigung der Schmelze konnte daher nicht beeinflusst werden. Die Öfen ließen allesamt nur einen Schmelzvorgang unter Luft, das heißt unter oxidierenden Bedingungen zu.

Als Schmelztiegel wurden Aluminiumoxid-Tiegel verwendet, die in verschiedenen Formen erhältlich waren. Die Schmelztemperatur der Tiegel liegt bei 2045°C . Die für diese Arbeit verwendeten Tiegel sind in Abbildung 5.2 dargestellt.

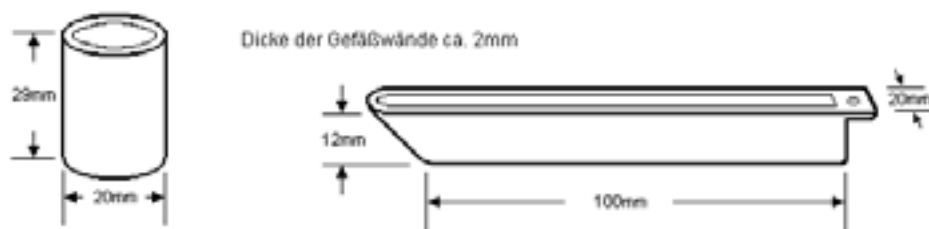


Abbildung 5.2: Geometrie der verwendeten Aluminiumoxid-Tiegel

Da reines SiO_2 -Glas den Schmelzbereich bei etwa 1700°C hat, fiel die Wahl auf alkalihaltiges Glas mit Na_2O . Ein Mischungsverhältnis von etwa 2 Gewichtsanteilen SiO_2 zu 1 Gewichtsanteil Na_2O versprach eine gute Glasigkeit in Verbindung mit einem niedrigen Schmelzpunkt (vgl. Abbildung 5.4). Weiterhin erschien es von Vorteil auf weitere Komponenten, wie beispielsweise CaO , zu verzichten. Dadurch war die Zusammensetzung auf drei Bestandteile begrenzt und die chemische Struktur daher einfach.

Zur Verfügung stand Na_2O nicht in dieser Form, sondern als Natriumcarbonat, Na_2CO_3 . Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 851°C (Handbook of Chemistry and Physics 1997). Na_2CO_3 beginnt ab dieser Temperatur entsprechend Gleichung 5.1 in Na_2O und CO_2 zu zerfallen.



Während die meisten Proben durch gewässerte Mischung von Quarzsand und Natriumcarbonat mit anschließender Trocknung hergestellt wurden, wurde bei der als Probe VII bezeichneten Mischung getrocknetes SiO_2 -Pulver statt Quarzsand benutzt. Dieses Gemisch wurde ebenfalls gewässert, um eine bessere Durchmischung zu gewährleisten. Bei beiden Verfahren wurden die Mischungen bei ca. 80°C getrocknet. Dieser Glasrohstoff wurde im Falle von Probe VII außerdem zu Tabletten gepresst, was einer Volumenverminderung um etwa den Faktor 10 entsprach. Um Zwischenfällen bei der Schmelze vorzubeugen, wurde eine Vorschmelze bei 1000°C in Zylindertiegeln im Nabetherm-Ofen (dieser konnte jederzeit während der Schmelze geöffnet werden) durchgeführt. Der Temperaturverlauf wurde auf 60 min Aufheizen, 100 min konstante Schmelztemperatur und 60 min Abkühlen festgelegt. Während der Schmelze gaste Kohlendioxid aus. Die Gasblasen waren im erstarrten Material als Hohlräume gut zu erkennen und zum Teil erbsengroß. Aufgrund des Ausgasens von CO_2 bestand immer die Gefahr des Überlaufens. Von der Volumenzunahme durch Gasblasenbildung abgesehen, führte die Vorschmelze zu einer Volumenreduktion um den Faktor fünf. Das so erhaltene Material konnte nur aus dem Tiegel entfernt werden, nachdem dieser zerbrochen worden war. Das vorgeschmolze Glas ließ sich dann sehr leicht von den Scherben lösen.

Das bei der Vorschmelze entstandene poröse Material wurde zerstoßen und in neue Tiegel gefüllt. Aufgrund der Volumenverringerung war es möglich, die Produkte mehrerer Vorschmelzprozesse zu einer Hauptschmelze zusammenzufassen. Die Hauptschmelze wurde im Heraeus-Ofen durchgeführt und dauerte 60 min bei 1400°C mit einer Aufheizzeit von ebenfalls etwa einer Stunde. Das Abkühlen nahm ca. 2 Stunden in Anspruch. Die Schmelze war während des gesamten Vorgangs im Ofen.

Durch die Hauptschmelze bildete sich eine Glasschicht von etwa 3 mm Dicke, die aufgrund der Oberflächenspannung eine konkave Oberfläche hatte.

Basierend auf diesen Arbeitsschritten zur Herstellung von farblosem Glas, konnte die Goldrubinglasherstellung begonnen werden.

5.2 Goldrubinglas der ersten Probenreihe

Nach der Schmelze und nach schnellem Abkühlen ist der Zustand des Goldglases zuerst farblos. Nach Erwärmen dieses Glases auf 500°C bis 700°C färbt es sich rot und bleibt auch nach Abkühlen bei dieser Färbung. Der Ablauf ist in Abbildung 5.3 dargestellt.

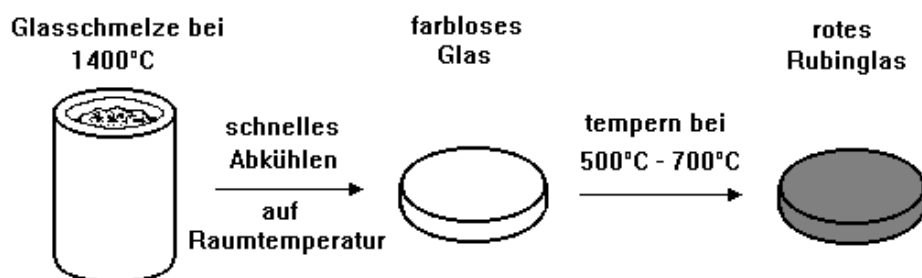


Abbildung 5.3: Schematische Darstellung der Goldglasherstellung

Die Zielsetzung war einen möglichst großen Goldgehalt unter Beibehaltung dieses Verhaltens zu erreichen, um die Mößbauermessungen zu erleichtern. Um Goldrubinglas zu erhalten, muss dem zu schmelzenden Gemisch aus Na_2CO_3 und SiO_2 Gold zugesetzt werden. Dies geschah durch Zugabe von $\text{KAu}(\text{CN})_2$ zum Gemisch im ungeschmolzenen Zustand. Die Menge der Zugabe wurde so bemessen, dass der Goldgehalt des Glases bei 1000 ppm lag. Zur besseren Verteilung der Goldverbindung wurde die Mischung mit Wasser versetzt und im Mörser zu einem Brei verrieben. Nach dem Trocknen bei etwa 80°C wurde die Schmelze im gleichen Ablauf wie beim reinen Glas durchgeführt.

Nach der Vorschmelze hatte die Probe eine lebrig-rote Färbung. Die Behandlung der Mixtur bei 1000°C liegt nahe der Schmelztemperatur von metallischem Gold bei 1064°C (Handbook of Chemistry and Physics 1997) und ist sicher hoch genug, um die Goldzyanidbindung zu metallischem Gold zu zersetzen.

Nach Entnahme der Probe aus der folgenden Hauptschmelze bei 1400°C hatte sich die Farbe kaum verändert. Der Unterschied zur Vorschmelze lag darin, dass bereits

mit bloßem Auge relativ große Goldpartikel an der Oberfläche zu erkennen waren. Es gibt zwei mögliche Gründe dafür, weshalb das Glas rot und nicht farblos war. Zum einen kann es sein, dass der Goldgehalt von ca. 1000 ppm zu hoch war und das Gold sich auch bei 1400°C nicht komplett lösen konnte. Die zweite Möglichkeit ist, dass der Abkühlvorgang im Ofen zu lange dauerte und das Gold während des Abkühlens bereits wieder als Metall ausfiel. Daher schien es sinnvoll den Schmelzvorgang in der Art zu verändern, dass ein schnelles Abkühlen der Glasschmelze möglich war.

Diese Bedingungen für schnelles Abkühlen konnten durch einen Rohrofen erfüllt werden. Es wurde für diese Schmelze ein Rohrofen von Lindberg, 54253 Tube Furnace benutzt. Der Kern des Rohrofens ist ein Aluminiumoxid-Rohr, das in unserem Fall eine Länge von 1.4 m und einen Durchmesser von ca. 4 cm besaß. Das Rohr ist an beiden Seiten offen. Dadurch ist der Schmelzvorgang beobachtbar und kann ohne Schwierigkeiten abrupt unterbrochen werden, indem man das Schmelzschiffchen mit der Probe aus dem Ofen zieht.

Um den Mittelteil des Rohres ist die Heizwicklung angebracht. Die durch die Vorschmelze präparierte Glasprobe konnte in einen Tiegel in Schiffchenform gefüllt und mittels eines Edelstahlrohrs in das Rohr, das mittig eine Temperatur von 1400°C erreichen konnte, eingeschoben werden. Bevor der Schmelztiegel samt Inhalt eingeschoben wurde, war ein Platindraht an dem Tiegel befestigt worden, um den Schmelztiegel schnell aus dem Rohrofen ziehen zu können. Der Schmelzpunkt von Platin liegt bei 1768°C (Handbook of Chemistry and Physics), sodass der Draht nicht schmelzen konnte. Der Schmelzdauer des Glases wurde für alle Versuche auf eine Stunde festgelegt.

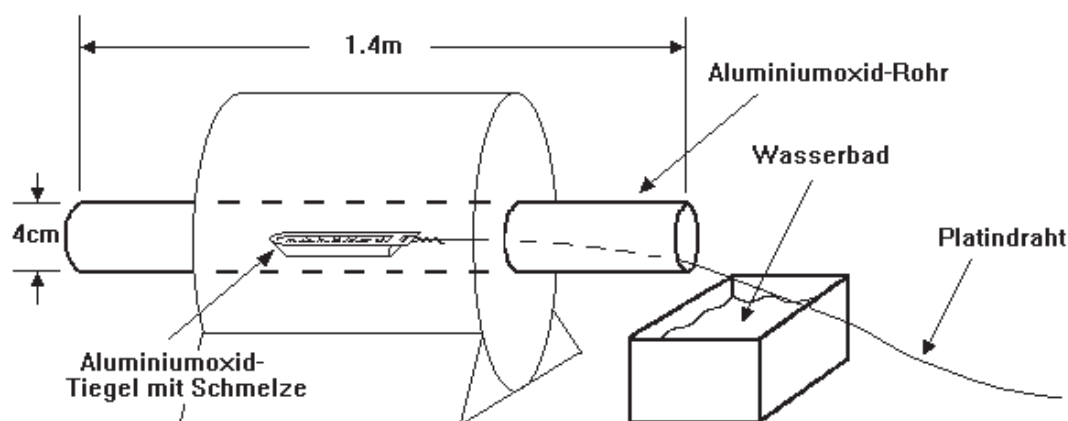


Abbildung 5.4: Schmelze im Rohrofen

Es stellte sich beim ersten Schmelzversuch heraus, dass es durch den Zeitverlust beim Herausziehen und vor allem durch die geringe Menge der Probe nicht möglich war die noch heiße Schmelze in eine eigens gefertigte Form zu gießen. Das Glas war zu wenig und zu zähflüssig. Daher wurde die Schmelze im Tiegel abkühlt und das erstarrte Glas durch Zerstoßen des Tiegels gewonnen. Für ein schnelles Abkühlen der Schmelze samt Tiegel war ein Wasserbad direkt am Rohrende vorbereitet, in das der Tiegel mit dem Glas nach dem schnellen Herausziehen aus dem Rohrofen fallen konnte. Der Aufbau

der Schmelzapparatur ist in Abbildung 5.4 dargestellt. Beim Abschrecken im Wasser zersprangen Glas und Tiegel meist. Das Glas konnte durch Auslesen leicht von den Tiegelscherben getrennt werden.

Mit diesem Verfahren führten Goldgehalte von 500 ppm und weniger zu farblosem Goldrubinglas. Bei Versuchen im Bereich von 1000 ppm Goldanteil war es nicht möglich farbloses Glas herzustellen.

Eine Übersicht über die hergestellten Proben liefert Tabelle 5.1.

Tabelle 5.1: Übersicht der hergestellten Proben von Goldrubinglas

		Probe VII	Probe X	Probe XI	Probe XII	Probe XIV
SiO ₂	[g]	26.214	20.604	19.422	20.004	18.529
Na ₂ CO ₃	[g]	13.109	12.445	11.730	12.002	11.117
$\frac{\text{Na}_2\text{CO}_3}{\text{SiO}_2}$		0.50	0.60	0.60	0.60	0.60
Na ₂ O	[g]	7.668	7.279	6.861	7.020	6.502
$\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{SiO}_2}$		0.29	0.35	0.35	0.35	0.35
KAu(CN) ₂	[mg]	40.1	6.2	11.8	20.0	10.5
reiner Goldanteil	[mg]	27.43	4.24	8.07	13.68	7.18
reiner Goldanteil	[Gew.ppm]	810	150	310	510	290
SnO ₂	[mg]					601.2
SnO ₂	[Gew.%]					2.43
Schmelzzeit	[h]	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
Schmelztemperatur	[°C]	1400	1400	1400	1350	1350

Der Zinnanteil in Probe XIV wurde in der Form von SnO₂ zugesetzt und betrug 2.43 Gew.%. Das SnO₂ wurde dem Brei der Glaskomponenten beigegeben, um eine gute Durchmischung zu gewährleisten.

5.3 Goldrubinglas der zweiten Probenreihe

Diese Probenreihe wurde von F. X. Nachtmann Bleikristallwerke GmbH hergestellt. Das verwendete Basisglas besteht in Gewichtsprozent aus etwa 70% SiO_2 , 22% Na_2O , welches als Na_2CO_3 dem Schmelzgemisch zugegeben wurde, und 8% CaO , welches als CaCO_3 zugegeben wurde. Der Goldgehalt liegt bei allen Proben im Bereich von 200 ppm. Die Schmelzen wurden bei Temperaturen im Bereich von 1400° durchgeführt. Genaue Angaben der Zusammensetzungen, weiterer Zusätze und Schmelztemperaturen der Proben aus der zweiten Probenreihe sind der Tabelle 5.2 zu entnehmen. Als Schmelztiegel wurde ein Platintiegel verwendet. Die Probenmenge, die bei einer Schmelzung mit diesem Tiegel hergestellt werden konnte, lag bei etwa 700 - 800 g. Das Abschrecken der heißen Glasschmelze geschah durch Ausgießen auf eine Stahlplatte.

Tabelle 5.2: Übersicht über die Zusammensetzungen und Herstellungsparameter der Glasproben aus der Probenreihe von Fa. Nachtmann. Alle Mengen sind Gewichtsanteile.

Glas		1	2	3	4	5	6	7	8
SiO_2	[%]	69.7	69.7	69.0	69.7	66.2	68.3	69.7	69.5
Na_2O	[%]	22.4	22.4	22.2	22.4	21.3	22.0	22.4	22.4
CaO	[%]	7.9	7.9	7.8	7.9	7.5	7.8	7.9	7.9
Au	[ppm]	207	213	206	227	187	205	211	225
Sn	[ppm]		207				19500	20	2120
Sb	[%]			0.99					
Se	[ppm]				9				
Pb	[%]					5.04			
Schmelztemperatur	[°C]	1400	1400	1400	1400	1400	1400	-	1450

Die verschiedenen Zusatzelemente wurden in Form von $\text{HAuCl}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$, SnO_2 , Sb_2O_3 , Na-Selenit und Pb_3O_4 zugegeben. Die Angaben der Anteile in Tabelle 5.2 beziehen auf die Elemente ohne deren Bindungspartner bei Zugabe zur Schmelze. Die Gläser standen als ungetemperte beziehungsweise farblose und als getemperte Proben zur Verfügung. Die Temperdauer betrug 10 h bei einer Temperatur von 590°C .

6 Messergebnisse

6.1 Mößbauerspektroskopie

Der Schwerpunkt der Mößbaueruntersuchungen lag auf der Benutzung des 77 keV-Übergangs in ^{197}Au zur Untersuchung des Zustands des Goldes in den Goldrubingläsern. Daneben wurden Messungen mit der 24 keV-Resonanz in ^{119}Sn und der 37 keV-Resonanz in ^{121}Sb vorgenommen, um Aufschlüsse über den chemischen Zustand dieser Elemente in den Goldrubingläsern zu erhalten. Quelle und Absorber wurden dabei in allen Fällen durch Kühlung mittels flüssigen Heliums auf einer Temperatur von 4.2 K gehalten.

Die Goldrubinglasproben waren für die Mößbauermessungen in körnigem bis pulverigem Zustand mit Korngrößen kleiner als $30\text{ }\mu\text{m}$ gestoßen und zerrieben worden. Die Durchmesser der kreisförmigen Probenhalterungen betrugen abhängig von der zur Verfügung stehenden Probenmenge 16 mm bis 20 mm. Die Messzeiten der Mößbauermessungen am Gold dauerten auf Grund des geringen Goldgehalts der Proben zum Teil mehrere Wochen, die Messungen an ^{119}Sn bei geringem Zinngehalt zum Teil sogar mehrere Monate. Die Mößbauerspektren wurden mittels des Computerprogramms MOS90, Version 2.2 (Große 1992) ausgewertet. Dabei werden Einzellinien durch Lorentzkurven beschrieben, die durch Linienbreite, Linienlage (Isomerieverschiebung) und Linienfläche, d.h. das Produkt aus Linientiefe und -breite, definiert sind.

In manchen Fällen sind die Einzellinien verbreitert und können gut durch eine Gaußverteilung der Linienlagen der Lorentzkomponenten beschrieben werden, das heißt durch Voigt-Profile. Die anzupassenden Parameter sind dann für die Einzellinien die Standardabweichung σ der Gaußverteilung, die Linienbreite der Lorentzlinien, die Isomerieverschiebung und der Flächenanteil unter dem Spektrum. Die Wahrscheinlichkeit $P(IS)$ für das Auftreten einer Isomerieverschiebung IS ist dabei

$$P(IS) = P_0 \cdot \exp\left(-\frac{IS - \overline{IS}}{2\sigma^2}\right), \quad (6.1)$$

wobei $\overline{IS}$ die mittlere Isomerieverschiebung ist und P_0 eine Normierungskonstante. Dubletts wurden mittels zweier Lorentzlinien gleicher Fläche angepasst und sind bestimmt durch die Linienbreite, die Quadrupolaufspaltung, die Isomerieverschiebung und dem Flächenanteil im Spektrum. In manchen Gläsern sind die Einzellinien der

Dubletts wiederum verbreitert. Diese Verbreiterung wird analog wie im Fall der verbreiterten Einzellinie durch eine Gaußverteilung der Lage des Dubletts, das heißt der Isomerieverschiebung gemäß Gl.(6.1) beschrieben.

In den Gläsern treten meist asymmetrische Dubletts auf, die Linienverbreiterungen aufweisen. Damit sind Dubletts gemeint, die aus zwei Komponenten gleicher Fläche bestehen, wobei eine Komponente breiter und dafür weniger tief als die andere ist. Diese können gut durch eine Gaußverteilung der Isomerieverschiebung und eine mit der Isomerieverschiebung korrelierte Quadrupolaufspaltung beschrieben werden. In diesen Fällen tritt zusätzlich zur Standardabweichung σ der Gaußverteilung noch ein Korrelationsparameter C_{corr} auf, der die Abhängigkeit der Quadrupolaufspaltung von der Isomerieverschiebung beschreibt. Die zu einer Isomerieverschiebung IS gehörende Quadrupolaufspaltung ist dann

$$QS = \overline{QS} + C_{corr} (IS - \overline{IS}), \quad (6.2)$$

wobei $\overline{QS}$ der Mittelwert der Quadrupolaufspaltung ist.

In manchen Fällen erschien es sinnvoll die Spektren einer Messreihe gemeinsam zu fitten und dabei gemeinsame Fitparameter einzuführen. Solche Parameter zeichnen sich dadurch aus, dass sie bei gleichzeitigem Anpassen aller Spektren aus einer Messreihe für alle Spektren als gleich vorausgesetzt werden und der Wert dieser gemeinsamen Parameter aus allen Spektren der Messreihe gleichzeitig ermittelt wird.

6.1.1 Mößbauermessungen an ^{197}Au

Sämtliche an Gold gemessenen Spektren können durch eine einzelne Lorentzlinie, ein leicht gaußverbreitertes Quadrupoldublett mit Korrelation zwischen Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung und ein stark gaußverbreitertes Quadrupoldublett mit kleiner Aufspaltung beschrieben werden. Die Werte der Isomerieverschiebung und der Quadrupolaufspaltung des stark gaußverbreiterten Dubletts wurden nicht angepasst, sondern als fest vorausgesetzt. Die Werte basieren auf einer Arbeit von Stievano et al. (1998) und werden im nächsten Kapitel erläutert. In den Tabellen 6.1 bis 6.7 sind die Ergebnisse zusammengestellt, die durch eine gemeinsame, gleichzeitige Anpassung der Theoriefunktionen an alle Spektren erhalten wurden. Es wurden dabei nur die relativen Flächen der einzelnen Komponenten für jedes Spektrum individuell bestimmt, während die Linienlagen und Linienform beschreibenden Parameter an alle Spektren gemeinsam angepasst wurden.

Ergebnisse der 1. Probenreihe: Selbsthergestellte Goldrubinglasproben

Die gemeinsamen Parameter der Goldspektren zur ersten Messreihe sind in Tabelle 6.1 zusammengestellt. Die anderen Parameter sind den Tabellen 6.2 bis 6.4 zu entnehmen.

Die Spektren der ungetemperten Gläser mit verschiedenen Goldgehalten sind in Abbildung 6.1 darstellt. Die zugehörigen Fitparameter sind in den Tabellen 6.1 und 6.2 zusammengestellt. Die Probe mit dem höchsten Goldgehalt (Probe VII) zeigt eine lediglich leicht asymmetrische Linie von metallischem Gold bei -1.23 mm/s . Mit abnehmendem Goldgehalt kommt zu dieser Absorptionslinie eine zweite bei etwa 4 mm/s .

Tabelle 6.1: Zusammenstellung der gemeinsamen Parameter aller Spektren von Goldrubin-gläsern der ersten Probenreihe

Singulett Isomerieverschiebung für massives metallisches Gold, festgehalten natürliche Linienbreite, festgehalten	 [mm/s] [mm/s]	 -1.23 1.89
Dublett Quadrupolaufspaltung Isomerieverschiebung natürliche Linienbreite, festgehalten Standardabweichung σ gemäß Gl. (6.1) Korrelation QS/IS C_{kor} gemäß Gl. (6.2)	 [mm/s] [mm/s] [mm/s]	 6.16(5) 1.01(2) 1.89 0.39(6) 0.9(4)
Gaußverbreitertes Dublett Quadrupolaufspaltung, festgehalten Isomerieverschiebung, festgehalten natürliche Linienbreite, festgehalten Standardabweichung σ gemäß Gl. (6.1)	 [mm/s] [mm/s] [mm/s]	 1.7 -0.27 1.89 0.9(4)

Diese letztere Linie stellt, wie die Fitergebnisse zeigen, eine Komponente eines Quadrupoldubletts dar, dessen zweite Komponente etwas links von der Linie des metallischen Goldes bei ca. -2 mm/s liegt. Es war zu beobachten, dass Probe VII rot gefärbt war, während die Proben XII, XI und X farblos erschienen.

Tabelle 6.2: Zusammenstellung der unabhängigen Fitparameter der Spektren aus Abbildung 6.1.

	Probe VII	Probe XII	Probe XI	Probe X
Goldgehalt [Gew.-ppm]	810(10)	510(10)	310(10)	150(10)
Absorberdicke [g/cm ²]	5.02(1)	2.73(1)	6.21(1)	5.89(1)
Fläche des Mößbauerspektrums [10 ⁻³ ·mm/s]	9.80(12)	2.47(8)	2.75(6)	1.36(6)
Singulett Flächenanteil	0.90(2)	0.36(4)	0.27(3)	0.15(4)
Dublett Flächenanteil	0.02(1)	0.45(3)	0.69(2)	0.81(3)
Gaußverbreitertes Dublett Flächenanteil	0.08(2)	0.20(4)	0.04(3)	0.03(5)

In einer weiteren Messreihe wurden die Mößbauerspektren der Probe IX nach verschiedenen Temperzeiten bei 650°C und nach dem Wiedereinschmelzen untersucht.

Die Fitergebnisse sind in Tabelle 6.1 und 6.3 zusammengestellt. Man stellt fest, daß das Quadrupoldublett bei steigender Temperzeit zugunsten der Linie bei -1.23 mm/s schwächer wird. Die Probe war nach einer Temperzeit von 120 min noch farblos und wurde erst nach 1040 min Temperzeit rötlich. Nach erneutem einstündigem Schmelzen der 1040 min lang getemperten Probe bei einer Temperatur von 1400° ist die Probe XI wieder farblos. Das Spektrum besteht hauptsächlich aus dem Quadrupoldublett, wie es vor dem Tempern bereits zu sehen war. Das Singulett bei -1.23 mm/s hat sich wieder zurückgebildet.

Tabelle 6.3: Zusammenstellung der unabhängigen Fitparameter aus Abbildung 6.2.

	Probe XI	Probe XI	Probe XI	Probe XI
Temperzeit [min] bei 650°C	0	120(5)	1040(5)	wiederge- schmolzen
Absorberdicke [g/cm^2]	6.21(1)	5.67(1)	5.63(1)	4.10(1)
Fläche des Mößbauerspektrums [$10^{-3} \cdot \text{mm}/\text{s}$]	2.75(6)	3.38(10)	3.32(8)	1.64(4)
Singulett Flächenanteil	0.27(2)	0.34(4)	0.69(3)	0.19(2)
Dublett Flächenanteil	0.69(2)	0.58(3)	0.23(2)	0.81(2)
Gaußverbreitertes Dublett Flächenanteil	0.04(3)	0.08(4)	0.08(3)	0.03(5) 0.03(5)

Abbildung 6.3 zeigt die Veränderung der Mößbauerspektren von Goldrubinglas mit einem der Schmelze zugesetzten Zinnanteil von 2.43 Gew.% . Die zugehörigen Fitparameter sind den Tabellen 6.1 und 6.4 zu entnehmen. In dieser Messreihe verschwindet ebenfalls das Quadrupoldublett mit der Aufspaltung von 6.2 mm/s zugunsten der Linie bei negativer Geschwindigkeit, jedoch mit dem Unterschied, dass die dafür erforderlichen Temperzeiten wesentlich kürzer sind. Die Absorptionslinie bei etwa -1.23 mm/s weist eine deutlich verbreiterte rechte Flanke auf, die durch ein gaußverbreitertes Dublett beschrieben werden kann. Die ursprünglich farblose Probe ändert ihre Farbe nach dem ersten Tempern ins Rötliche und nach weiterem Tempern ins Rote. Nach erneutem Einschmelzen bei 1350° für eine Stunde ist die Probe XIV wieder farblos. Im Spektrum ist das gaußverbreiterte Dublett kaum mehr festzustellen. Das Quadrupoldublett mit der großen Aufspaltung ist wie vor dem Tempern wieder deutlich erkennbar.

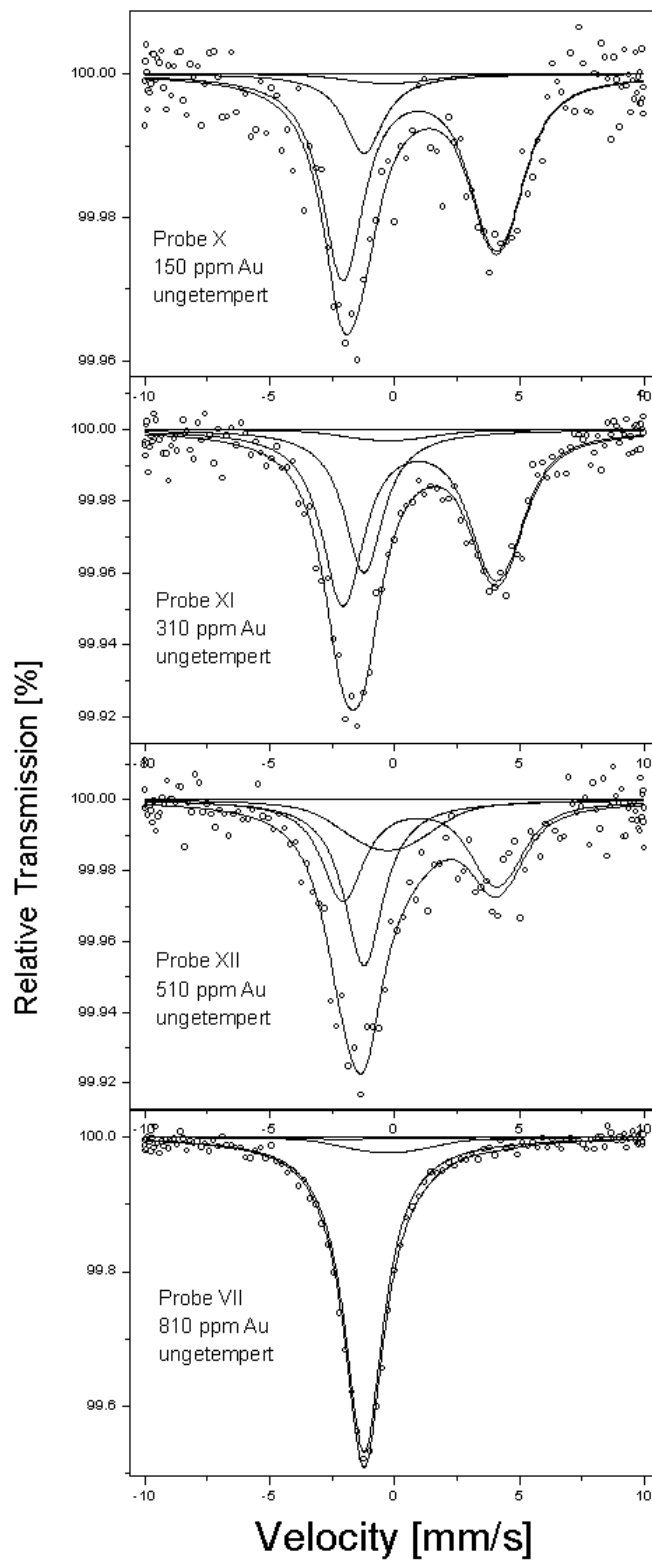


Abbildung 6.1: Mößbauerspektren von ungetemperten Goldrubingläsern mit verschiedenen Goldgehalten aus der ersten Messreihe.

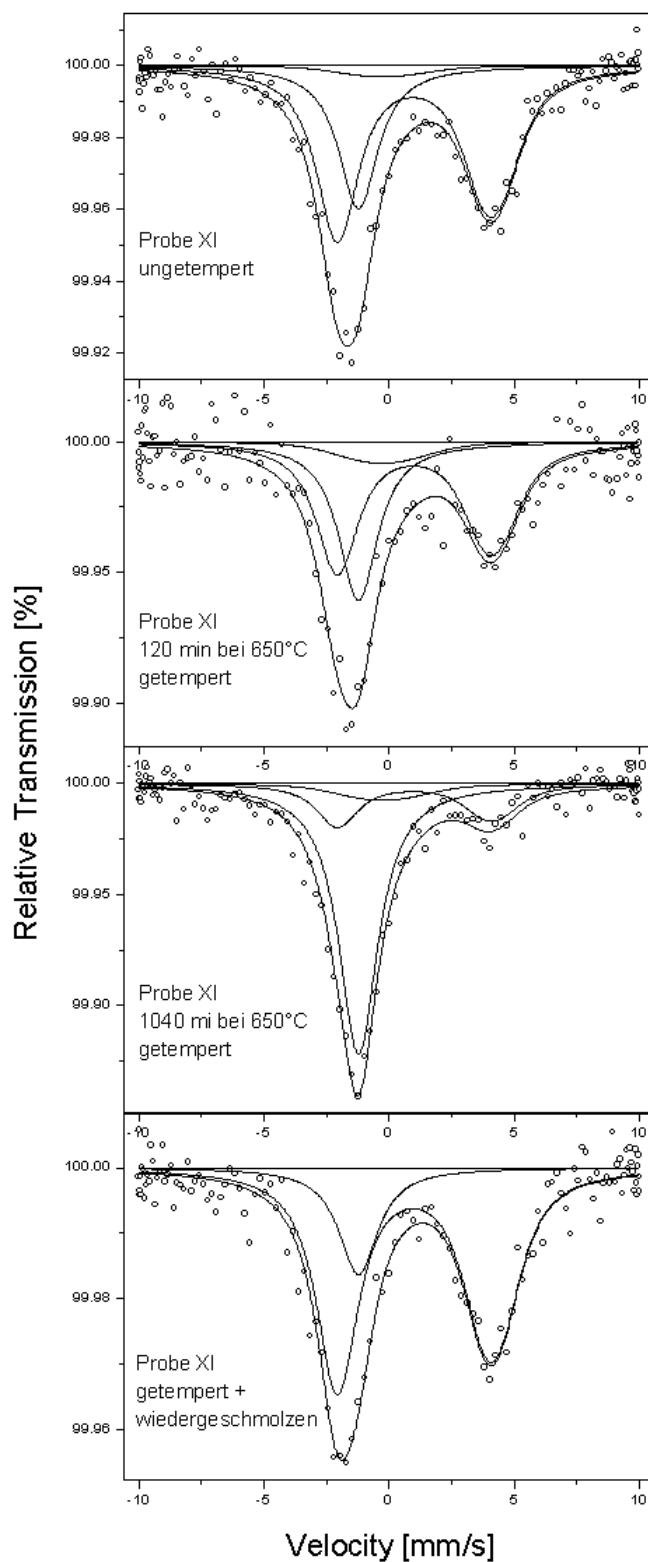


Abbildung 6.2: Mößbauerspektren eines zinnfreien Goldrubinglases XI mit einem Goldgehalt von 310 ppm nach verschiedenen Temperzeiten bei 650°C und nach anschließendem einstündigen Wiedereinschmelzen bei einer Temperatur von 1400°.

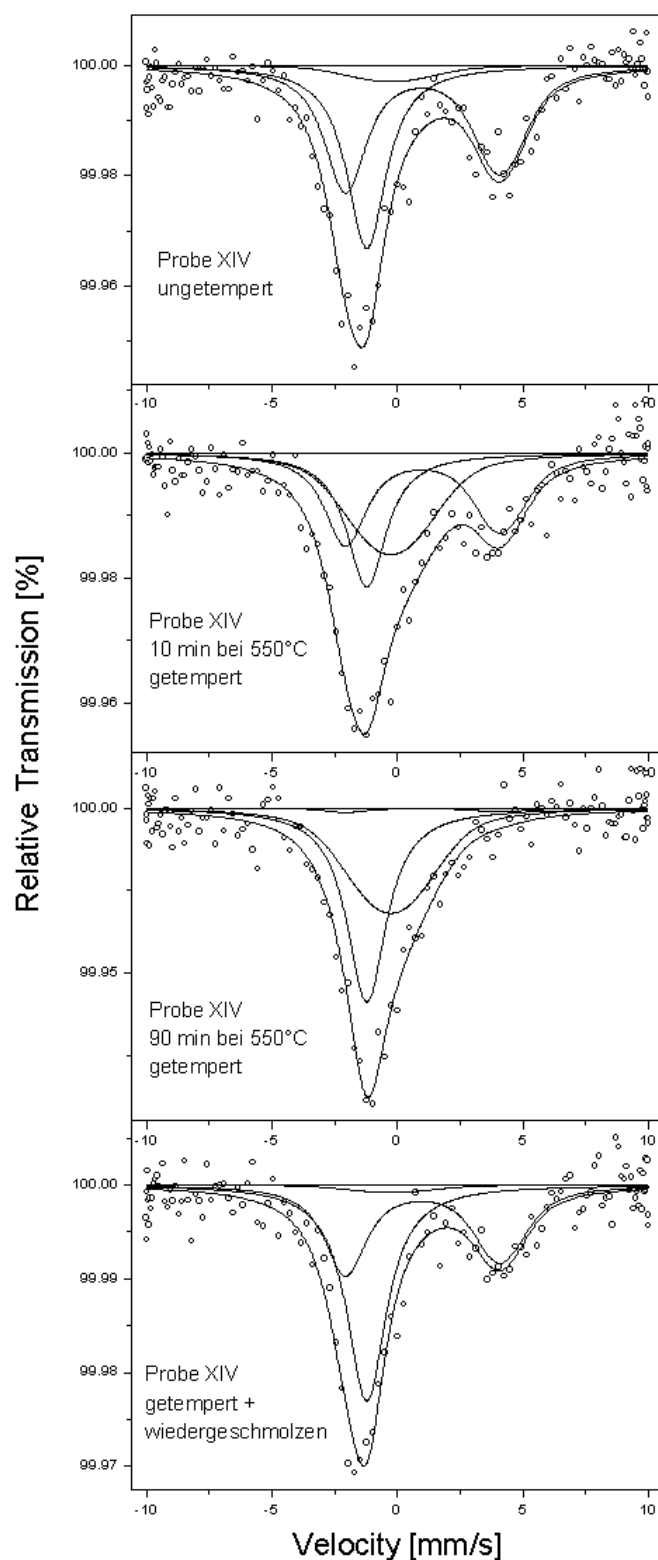


Abbildung 6.3: Mößbauerspektren eines Goldrubinglases mit 290 ppm Goldgehalt und einem Zinnanteil von 2.43 Gew.% nach verschiedenen Temperzeiten bei 550°C und anschließend, einstündigen Wiedereinschmelzen bei 1350°C.

Tabelle 6.4: Zusammenstellung der unabhängigen Fitparameter der Spektren aus Abbildung 6.3.

	Probe XIV	Probe XIV	Probe XIV	Probe XIV
Temperzeit [min] bei 650°C	0	10(1)	90(5)	wiederge- schmolzen
Absorberdicke [g/cm ²]	3.28(1)	3.08(1)	3.08(1)	1.70(1)
Fläche des Möß- bauerspektrums [10 ⁻³ ·mm/s]	1.62(5)	1.53(5)	2.24(9)	0.86(4)
Singulett Flächenanteil	0.39(4)	0.26(4)	0.49(4)	0.51(5)
Dublett Flächenanteil	0.55(3)	0.38(3)	0.02(4)	0.45(4)
Gauß- verbreitertes Dublett Flächenanteil	0.06(4)	0.36(4)	0.48(4)	0.04(6)

Ergebnisse der 2. Probenreihe: Von Fa. Nachtmann hergestellte Goldrubinglasproben

Die gemeinsamen Parameter der Gold-Mößbauerspektren der Proben mit der Bezeichnung 1 bis 8 (vgl. Abbildung 6.4 und 6.5) sind in Tabelle 6.5 zusammengestellt. Weitere Parameter sind den Tabellen 6.6 bis 6.10 zu entnehmen.

Bei den Gläsern 1, 3, 4 und 5 wurde wieder die Isomerieverschiebung des Singletts bei -1.23 [mm/s] festgehalten, unter der Annahme, dass es sich dabei um metallisches Gold handelt. Die dazugehörige Messreihe, das heißt, die Spektren des Goldgrundglases ohne weitere Zusätze und der Goldgläser mit Zusätzen von Selen, Antimon oder Blei, ist in Abbildung 6.4 darstellt. In Abbildung 6.5 wird die Messreihe der Goldgläser mit Zinnzusatz in verschiedenen Mengen gezeigt. Diese Spektren sind aus einem Singulett und zwei Dubletts zusammengesetzt. Dabei wird das Singulett durch eine Lorentzlinie beschrieben, deren Isomerieverschiebung während der Anpassung nicht festgehalten wurde. Zusätzlich wurde jedoch eine Gaußverteilung der Isomerieverschiebung dieser Linie zugelassen. Die Isomerieverschiebungen in Abhängigkeit von der Menge des zugegebenen Zinns sind in Tabelle 6.6 aufgeführt.

In Abbildung 6.4 sind in der linken Spalte die Mößbauerspektren der farblosen Gläser 1, 3, 4 und 5 und rechts die dazugehörigen Spektren der getemperten, rotgefärbten Gläser dargestellt. Die Spektren der farblosen Gläser setzen sich aus einem Dublett und dem für metallisches Gold typischen Singulett zusammen. Das Verhältnis der Flächenanteile der beiden Komponenten ist abhängig von den additiven Zusätzen zum Grundglas. Eine dritte Komponente, also ein unaufgelöstes, verbreitertes Dublett, wurde in den Spektren der farblosen Gläser nicht gefunden.

Tabelle 6.5: Zusammenstellung der gemeinsamen Parameter aller gemessenen Goldrubin-gläser der zweiten Probenreihe mit der Bezeichnung 1-8

Singulett natürliche Linienbreite, festgehalten	[mm/s]	1.89
Dublett Quadrupolaufspaltung	[mm/s]	6.19(6)
Isomerieverschiebung	[mm/s]	0.92(3)
natürliche Linienbreite, festgehalten	[mm/s]	1.89
Standardabweichung σ gem. Gl. 6.1		0.3(2)
Korrelation C_{corr} gemäß Gl. (6.2)		2(3)
Gaußverbreitertes Dublett Quadrupolaufspaltung, festgehalten	[mm/s]	1.7
Isomerieverschiebung, festgehalten	[mm/s]	-0.27
natürliche Linienbreite, festgehalten	[mm/s]	1.89
Standardabweichung σ gem. Gl. 6.1		0.8(2)

Im Falle des Glases 1 ist das Singulett beim Vergleich mit den anderen in Abbildung 6.4 dargestellten Spektren der farblosen Gläser mit einem relativ großen Anteil von etwa 40% der gesamten Fläche des Spektrums vorhanden. Der Anteil des Singuletts reduziert sich beim farblosen Glas 4 (mit 7 ppm Selen) auf 30%. Im farblosen Glas 3 (mit 1% Antimon) ist das Singulett nur noch mit 2% vorhanden und innerhalb des Fehlers vernachlässigbar. Beim Spektrum des Glases 5 mit Blei ist das Singulett nicht mehr feststellbar.

Die Spektren der getemperten und damit rotgefärbten (Ausnahme ist das bleihaltige Glas 5, das nur leicht rosa ist) Gläser bestehen meist hauptsächlich aus dem Singulett bei -1.23 mm/s. Einzige Ausnahme ist dabei Glas 5, bei dem der Flächenanteil des Singuletts nur etwa 30% der Gesamtspektrumsfläche ausmacht. Bei dem Spektrum des getemperten Glases 4 (Selen) ist ein signifikanter Flächenanteil einer dritten Komponente erkennbar, der durch ein verbreitertes, nicht mehr aufzulösendes Dublett angepasst wurde. Dieses Dublett ist bei Glas 4 mit einem Flächenanteil von ca. 30% vorhanden, während es bei den Spektren der anderen getemperten Gläser innerhalb des Fehlers zu vernachlässigen ist.

Die genauen Angaben zu den Flächenanteilen der verschiedenen Komponenten der in Abbildung 6.4 dargestellten Spektren sind in Tabelle 6.7 zu finden.

Tabelle 6.6: Die mittleren Isomerieverschiebungen und Standardabweichungen der Gaußverteilungen der Isomerieverschiebungen der Singletts in den Goldspektren an zinnhaltigen Gläsern

Zinngehalt		Isomerieverschiebung	Standardabweichung σ
20ppm	[mm/s]	-1.26(3)	0.30(5)
200ppm	[mm/s]	-1.22(6)	0.2(2)
0.2%	[mm/s]	-1.11(4)	0.45(8)
2%	[mm/s]	-0.90(5)	0.24(17)

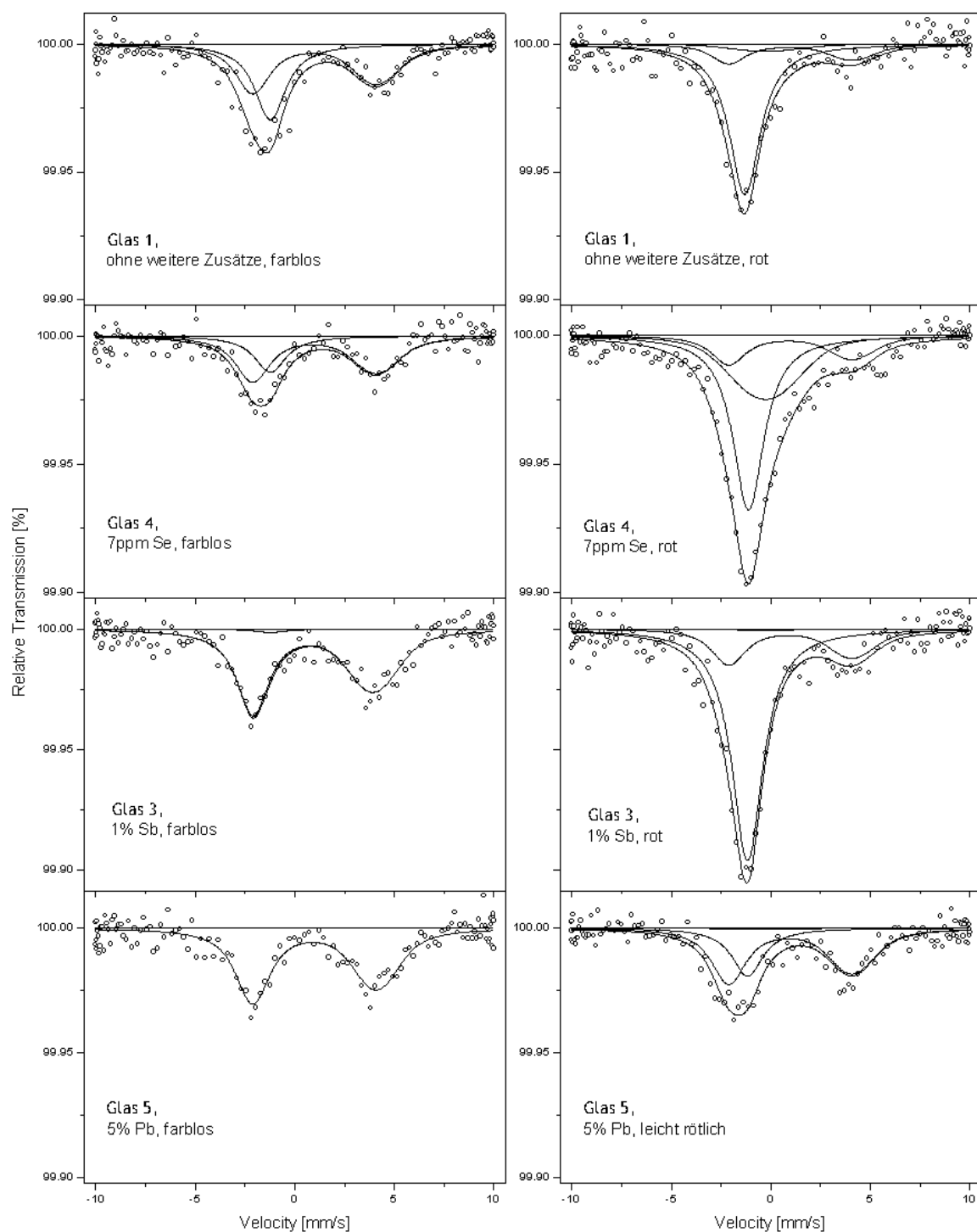


Abbildung 6.4: ^{197}Au -Mössbauerspektren der farblosen (ungetemperten) und roten (getemperten) Gläser der zweiten Probenreihe ohne Zusätze (Glas 1), mit 7 ppm Selen (Glas 4), mit 1% Antimon (Glas 3) und mit 5% Blei (Glas 5). Die zugehörigen Fitparameter sind den Tabellen 6.5 und 6.7 zu entnehmen.

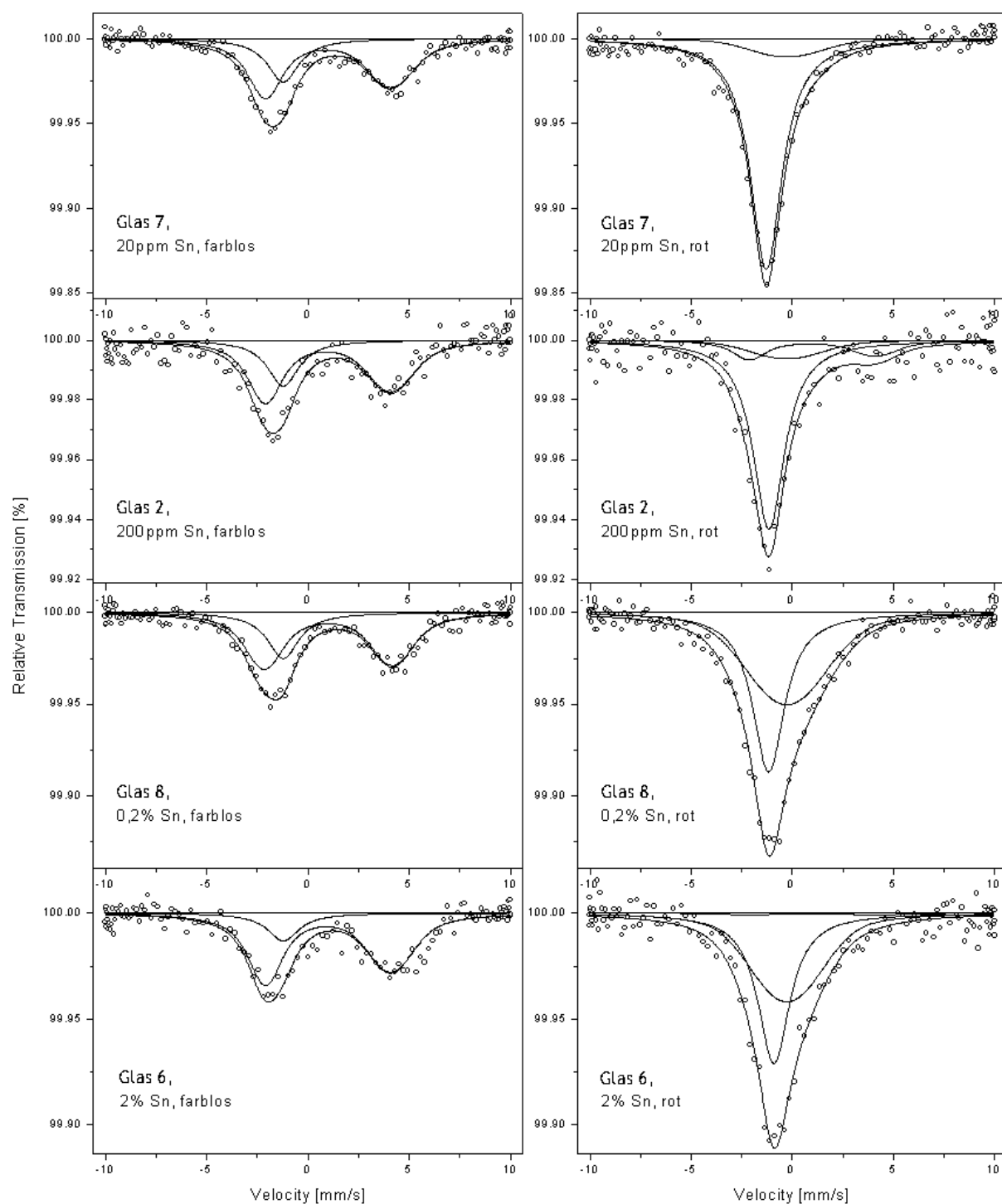


Abbildung 6.5: ^{197}Au -Mössbauerspektren der farblosen (ungetemperten) und roten (getemperten) Gläser der 2. Probenreihe mit verschiedenen Zinngehalten. Die dazugehörigen Fitparameter sind den Tabellen 6.5, 6.6 und 6.7 zu entnehmen.

In Abbildung 6.5 sind die Gold-Mößbauerspektren der zinnhaltigen Gläser im farblosen und im getemperten Zustand dargestellt. Die Spektren der farblosen Gläser, welche auf der linken Seite gezeigt werden, ähneln einander und bestehen aus den für farbloses Glas üblichen zwei Komponenten, nämlich dem Singulett bei -1.23 mm/s und dem etwas gaußverbreiterten und asymmetrischen, weit aufgespaltenen Dublett. Die Spektren der dazugehörigen getemperten Gläser, die auf der rechten Seite der Abbildung dargestellt sind, bestehen hauptsächlich aus dem Singulett bei negativen Geschwindigkeiten, deren Lage bei der Anpassung freigelassen wurde und für die eine Gaußverteilung der Isomerieverschiebung zugelassen wurde (Tabelle 6.6). Weiterhin ist ein stark gaußverbreitertes Dublett zu finden, das bei den getemperten Gläsern mit 20 ppm und 200 ppm Zinnzusatz nur schwach ausgeprägt ist, jedoch bei den getemperten Gläsern mit 0,2% und 2% Zinnzusatz Flächenanteile von mehr als 50% besitzt. Im Spektrum des getemperten Goldglases mit 200 ppm Zinngehalt ist zusätzlich das leicht gaußverbreiterte und asymmetrische Dublett, wie es in den farblosen Gläsern auftritt, noch geringfügig vorhanden. Diese Komponente ist bei den anderen Spektren der getemperten Gold-Zinn-Gläser innerhalb der Messungenauigkeit verschwunden.

Tabelle 6.7: Gesamtflächen der Gold-Mössbauerspektren und Flächenanteile der verschiedenen Komponenten für die Proben aus der zweiten Messreihe.

Gl.	Zustand	Absorber- dicke [g/cm ²]	Fläche [mm/s ·10 ⁻³]	Singulett [%]	Dublett [%]	verbr. Dublett [%]
1	farblos rot	7.84(1) 7.25(1)	1.33(5) 1.52(7)	42(3) 73(1)	58(3) 20(5)	0 7(6)
4	farblos rot	6.53(1) 6.53(1)	0.98(5) 2.59(5)	27(5) 50(1)	73(5) 17(2)	0 33(3)
3	farblos rot	7.35(1) 7.94(1)	1.38(6) 2.43(8)	2(4) 74(1)	98(4) 25(3)	0 1(5)
5	farblos rot	7.52(1) 6.98(1)	1.20(6) 1.27(6)	0(4) 29(1)	100(4) 70(4)	0 1(7)
7	farblos rot	7.68(1) 7.57(1)	1.88(5) 2.96(6)	26(2) 93(1)	04(2) 0	0 7(4)
2	farblos rot	5.96(1) 6.41(1)	1.13(5) 1.53(8)	26(4) 72(1)	74(4) 11(5)	0 17(7)
8	farblos rot	6.79(1) 7.86(1)	1.79(6) 3.75(6)	26(3) 54(1)	74(3) 0	0 46(4)
6	farblos rot	6.61(1) 7.49(1)	1.60(6) 2.79(6)	16(3) 40(1)	84(3) 0	0 60(6)

6.1.2 Mößbauermessungen an ^{119}Sn

Die Isomerieverschiebungen werden relativ zur Quelle von ^{119m}Sn in CaSnO_3 angegeben. Um die K_α - und K_β -Linie der Röntgenstrahlung des Zinns bei 25.04 beziehungsweise 28.48 keV (Jenkins und de Vries 1970) zu unterdrücken, wurde bei den Zinn-Mößbauermessungen eine 35 μm dicke Pd-Folie zusätzlich zum Mößbauerabsorber in die Messapparatur eingesetzt. Die K-Kante von Pd liegt bei 24.34 keV und damit ganz knapp oberhalb der Energie der Mößbauer- γ -Strahlung von 23,87 keV. Sämtliche Messungen wurden bei der Siedetemperatur von flüssigem Helium, $T = 4.2\text{ K}$, ausgeführt. Dubletts und Singulets wurden durch Transmissionsintegrale beschrieben, um eventuelle Verbreiterungen durch hohe Absorberdicken zu berücksichtigen. Die Mößbauerspektren wurden mit drei Komponenten angepasst. Vorherrschend ist ein Dublett mit einer nicht aufgelösten Quadrupolaufspaltung, dessen Isomerieverschiebung -0.2 mm/s beträgt. Dieses Dublett ist vierwertigem, im Glas gelösten Zinn zuzuordnen. Weiterhin findet man in manchen Fällen ein zweites, schwächeres Dublett mit aufgelöster Quadrupolaufspaltung und größerer Isomerieverschiebung. Dieses Dublett kann zweiwertigem Zinn zugeordnet werden, das ebenfalls im Glas gelöst ist. Die Werte der Isomerieverschiebung und der Quadrupolaufspaltung dieser beiden Dubletts wurden nicht angepasst, sondern als fest vorausgesetzt. Dies ermöglichte das Ausfiltern einer schwachen dritten Komponente aus dem Spektrum. Die angenommenen Werte begründen sich auf Daten aus Johnson (1996) und werden im nächsten Kapitel erläutert. Die dritte Komponente ist ein schwaches, breites Singulett, welches als einzelne Lorentzlinie angepasst werden konnte.

Die gemeinsamen Parameter der gemessenen Zinnspektren der Gläser 2, 6, 7 und 8 (vgl. Abbildung 6.6) sind in Tabelle 6.8 zusammengestellt. Die Flächenanteile der einzelnen Komponenten in den Spektren dieser Gläser sind der Tabelle 6.9 zu entnehmen.

Tabelle 6.8: Zusammenstellung der gemeinsamen Parameter der Sn-Mößbauerspektren aller gemessenen Goldrubingläser (Gläser 2,6,7 und 8).

nicht aufgelöstes Dublett (Sn^{4+})		
Quadrupolaufspaltung, festgehalten	[mm/s]	0.47
Isomerieverschiebung, festgehalten	[mm/s]	-0.2
natürliche Linienbreite, festgehalten	[mm/s]	0.642
Dublett (Sn^{2+})		
Quadrupolaufspaltung, festgehalten	[mm/s]	1.96
Isomerieverschiebung, festgehalten	[mm/s]	2.87
natürliche Linienbreite, festgehalten	[mm/s]	0.642
Singulett		
natürliche Linienbreite, festgehalten	[mm/s]	0.642
Standardabweichung σ gem. Gl. 6.1		1.0(2)

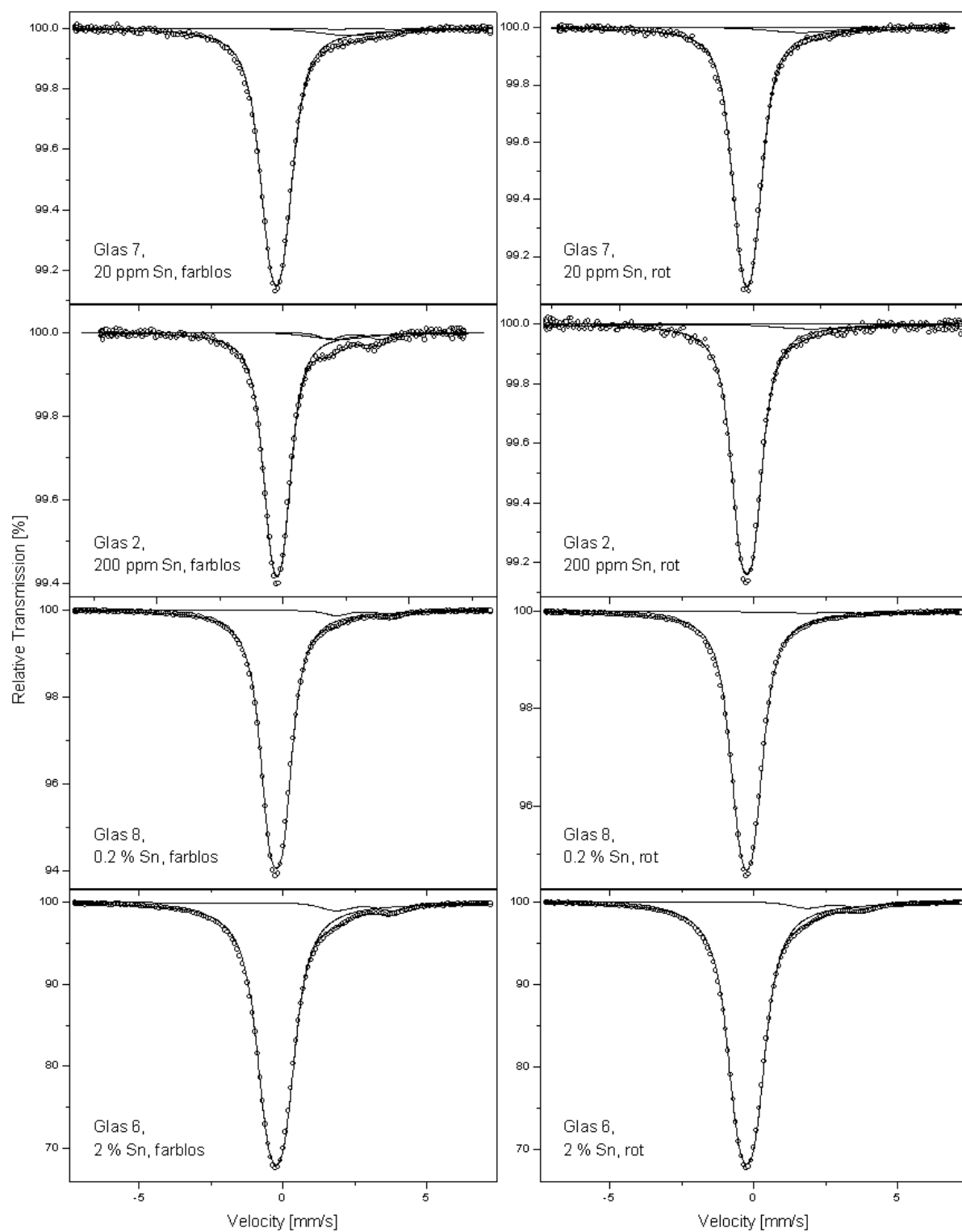


Abbildung 6.6: ^{119}Sn -Mössbauerspektren der ungetemperten Gläser (links) und der zugehörigen getemperten Gläser (rechts).

Tabelle 6.9: Zusammenstellung der Flächenanteile und der Isomerieverschiebung des Singulettts in den Sn-Mößbauerspektren der ungetemperten (farblosen) und getemperten (roten) Proben

Nr.	Zinn- gehalt [ppm]	Zustand	Dublett nicht aufgel. Sn^{4+} [%]	Dublett aufgelöst Sn^{2+} [%]	Singulett ver- breitert [%]	Isomerie- ver- schiebung [mm/s]
7	20	farbl. rot	94.7(5) 96.4(3)	0.5(7) 0	4.8(7) 3.6(3)	2.4(1) 1.9(2)
2	200	farbl. rot	90.2(8) 96.2(6)	4(1) 0	5(1) 3.8(6)	2.4(1) 2.0(3)
8	2000	farbl. rot	96.8(1) 99.0(1)	3.2(8) 1.0(1)	0 0	- -
6	2%	farbl. rot	96.7(1) 97.3(1)	3.3(1) 2.7(1)	0 0	- -

6.1.3 Antimon

Die Isomerieverschiebungen sind relativ zur Quelle von ^{121m}Sn in CaSnO_3 angegeben. Sämtliche Messungen wurden bei der Siedetemperatur von flüssigen Helium, $T = 4.2$ K, durchgeführt.

Die Spektren wurden durch ein Oktett für Sb^{3+} und ein Singulett für Sb^{5+} angepasst. Dieses Vorgehen entspricht der Erfahrung, dass Sb^{5+} in Gläsern keine messbare elektrische Quadrupolaufspaltung zeigt, während bei Sb^{3+} eine merkliche Beeinflussung der Linienform durch die Quadrupolwechselwirkung beobachtet wird. Die elektrische Quadrupolwechselwirkung führt im Fall des Antimons zu einer Aufspaltung in 8 Linien, wie es für einen M1-Übergang mit Kernspins $I_a = 7/2$ und $I_g = 5/2$ zu erwarten ist. Dabei wurden die bestimmenden Parameter der Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebungen bei mehreren zusammen gefitteten Mössbauerspektren an ^{121}Sb als gleich vorausgesetzt. Die Isomerieverschiebungen sind gaußverteilt. Die Quadrupolwechselwirkung wurde als möglicherweise von einem nicht axialsymmetrischen elektrischen Feldgradienten herrührend angenommen, was durch den Asymmetrieparameter η beschrieben wird. Dieser Parameter kann zwischen 0 und 1 variieren und beschreibt für $\eta = 1$ ein voll symmetrisches Oktett. Für $\eta = 0$ besitzt das unaufgelöste Oktett maximale Asymmetrie, derart, dass die Linien rechts des Zentrums näher beieinander liegen als links davon. Die Parameter der Spektren, die in Abbildung 6.7 dargestellt sind, sind in Tabelle 6.10 zusammengefasst.

Beim direkten Vergleich der beiden Spektren beziehungsweise der Flächenanteile ist bei genauerer Betrachtung zu erkennen, dass der Flächenanteil des Singulettts von Sb^{5+} des getemperten gegenüber dem des ungetemperten Goldglases 3 etwas zugenommen hat. Offenbar ist mit dem Tempern in Luft eine langsame Oxidation von Sb^{3+} zu Sb^{5+} verbunden.

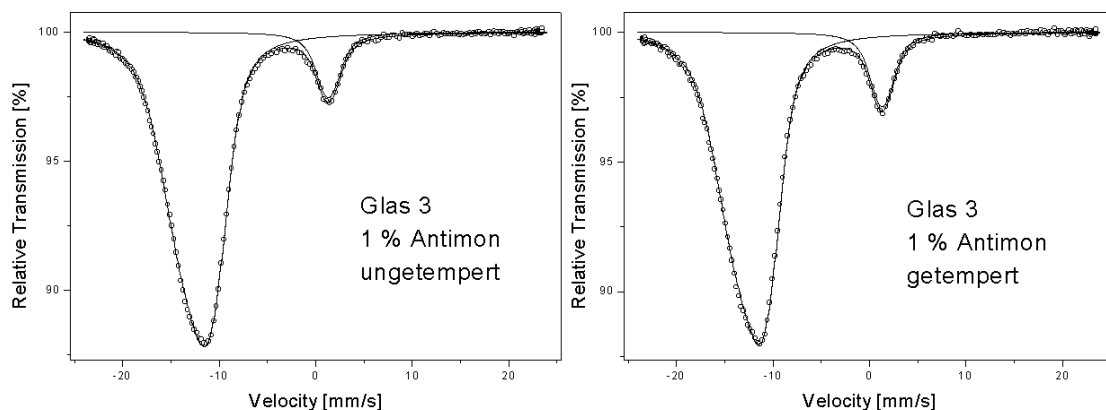


Abbildung 6.7: Mößbauerspektren an ^{121}Sb im ungetemperten und getemperten Zustand.

Tabelle 6.10: Zusammenstellung der Parameter der Mößbauerspektren des Glases 3 im ungetemperten und getemperten Zustand

Zustand		ungetempert	getempert
Oktett (Sb^{3+})			
Quadrupolaufspaltung	[mm/s]	17.79(4)	17.79(4)
Isomerieverschiebung	[mm/s]	-12.49(1)	-12.49(1)
natürliche Linienbreite, festgehalten	[mm/s]	2.1	2.1
Asymmetrieparameter η		0.24(1)	0.24(2)
Standardabweichung σ	[mm/s]	1.28(1)	1.19(1)
Flächenanteil	[%]	89.99(1)	88.59(1)
Singulett (Sb^{5+})			
Isomerieverschiebung	[mm/s]	1.31(1)	1.31(1)
natürliche Linienbreite, festgehalten	[mm/s]	2.1	2.1
Standardabweichung σ	[mm/s]	0.74(2)	0.76(3)
Flächenanteil	[%]	10.01(1)	11.41(1)

6.2 Optische Spektroskopie

Der körnige Zustand der Goldrubingläser aus der ersten Probenreihe machte es unmöglich, optische Spektren dieser Proben zu messen. Reflexionen an den Kornoberflächen verhindern eine für die Messung ausreichende Transmission des Lichtes.

Die optischen Spektren der Gläser aus der zweiten Probenreihe wurden mit einem PERKIN ELMER "Lambda 2" UV/VIS-Spektrometer in Transmission aufgezeichnet. Die Glasproben wurden vor der Messung auf die gleiche Dicke von 2.5 mm geschliffen und anschließend poliert. Die so erhaltenen Spektren sind in den Abbildungen 6.8 und 6.9 dargestellt. Der Messbereich beschränkt sich auf den sichtbaren Wellenlängenbereich von 350 bis 700 nm.

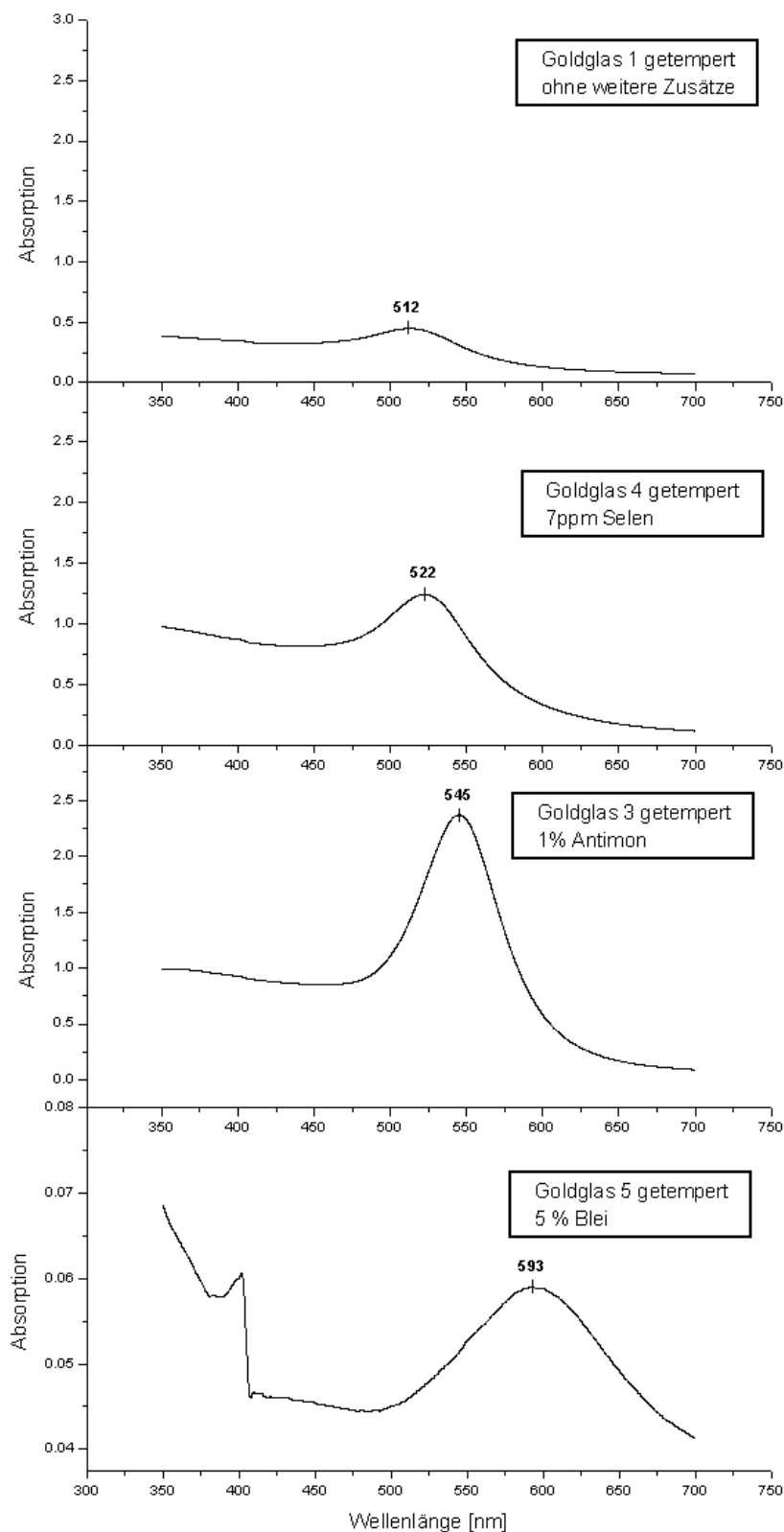


Abbildung 6.8: Optische Transmissionsspektren der getemperten Gläser ohne Zusatz, sowie mit den Zusätzen von Selen, Antimon und Blei. Das Spektrum des sehr schwach rot gefärbten Glases 5 ist in anderer Absorptionsskala dargestellt. Der Sprung bei etwa 400 nm ist durch die Bereichsumschaltung des Spektrometers bedingt.

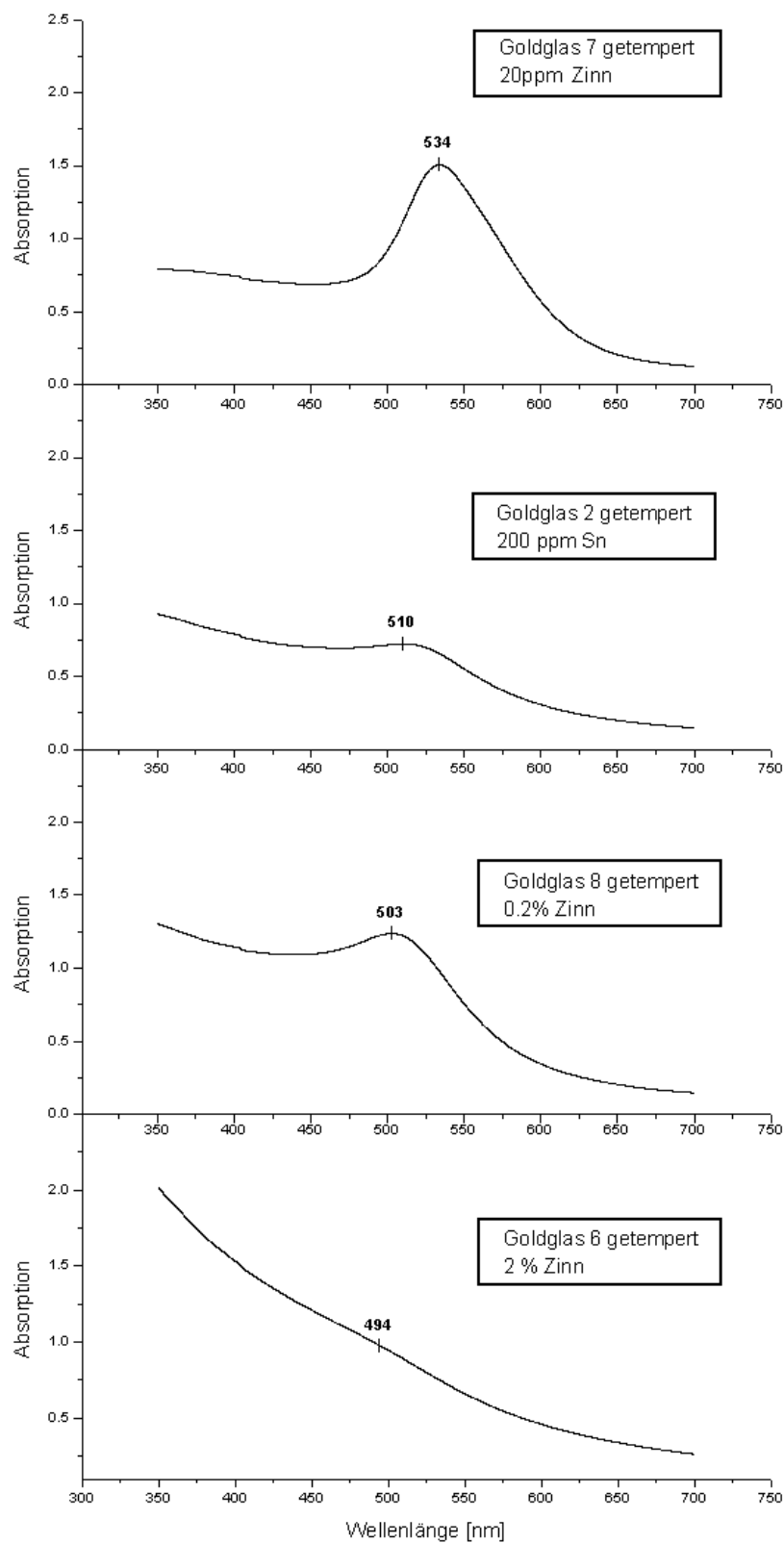


Abbildung 6.9: Optische Transmissionsspektren der getemperten Gläser mit verschiedenen Zinnanteilen

Die Spektren sind als Extinktionsspektren aufgezeichnet. Die Absorption ist, wie in den Spektren in Abbildung 6.8 bis 6.10 dargestellt ist, definiert als $\text{Absorption} = \log(I_0/I)$, wobei I_0 die einfallende Intensität der Lampe ist und I die transmittierte Intensität.

Die Gläser wirken, falls ausreichend gefärbt, für das menschliche Auge rot über rotblau bis leicht bräunlich. Die zugehörigen Transmissionsspektren bestehen zumeist aus einem Absorptionsmaximum im grünen Wellenlängenbereich und einem etwas niedrigeren Plateau im blauen Bereich. Die Positionen der Absorptionsmaxima im grünen Wellenlängenbereich sind in Tabelle 6.11 zusammengefasst. Beim Spektrum des Glases 6 mit 2% Zinn tritt kein Maximum im grünen Spektralbereich mehr auf. Vielmehr fällt die Absorption von 350 bis 700 nm monoton ab, wobei zwischen 470 und 540 nm lediglich ein Bereich negativer Krümmung auftritt. Für dieses Glas ist in Tabelle 6.11 die Wellenlänge maximaler negativer Krümmung angegeben. Alle Spektren weisen einen Sprung bei etwa 400 nm auf (vgl. Abbildung 6.8 und 6.9). Dieser Sprung tritt ebenfalls im optischen Spektrum eines gewöhnlichen Trinkglases auf (siehe Abbildung 6.10) und ist apparaturbedingt, da bei etwa 400 nm das Spektrometer von der VIS-Lampe (Wolfram-Lampe) auf die UV-Lampe (Deuterium-Lampe) wechselt.

Tabelle 6.11: Lagen der Absorptionsmaxima in den optischen Spektren der Goldrubingläser 1-8

Glas		Peak bei	subjektiver Farbeindruck
1 ohne Zusätze	[nm]	512	helles rosa
4 7 ppm Selen	[nm]	522	dunkles rosa
3 1 % Antimon	[nm]	545	purpur
5 5 % Blei	[nm]	593	durchsichtig
7 20 ppm Zinn	[nm]	534	rot bis purpur
2 200 ppm Zinn	[nm]	510	helles braun
8 0.2 % Zinn	[nm]	503	rtliches braun
6 2 % Zinn	[nm]	494	braun

6.3 Röntgenbeugung

An den Gläsern 1, 3, 4 und 5 wurden Röntgenbeugungsdiagramme aufgenommen mit dem Ziel, metallisches Gold in den Gläsern nachzuweisen. Die Röntgendiagramme sind mit einem Philips Analytical X-Ray B.V. Spektrometer aufgezeichnet worden. Das Anodenmaterial der Röntgenquelle war Kupfer. Die Wellenlänge der Röntgenstrahlung dieser Anode beträgt $K\alpha_1 = 1.54056 \text{ \AA}$ und $K\alpha_2 = 1.54439 \text{ \AA}$. Die Schrittweite war $0.020^\circ 2\Theta$ und die Messzeit pro Schritt betrug 200 sec. Der Messbereich wurde auf 35 bis $40^\circ 2\Theta$ festgesetzt, so dass sich eine Messzeit pro Probe von etwa 14 Stunden ergab. In Abbildung 6.11 ist ein solches Spektrum dargestellt, das bei etwa $37,9^\circ 2\Theta$ den

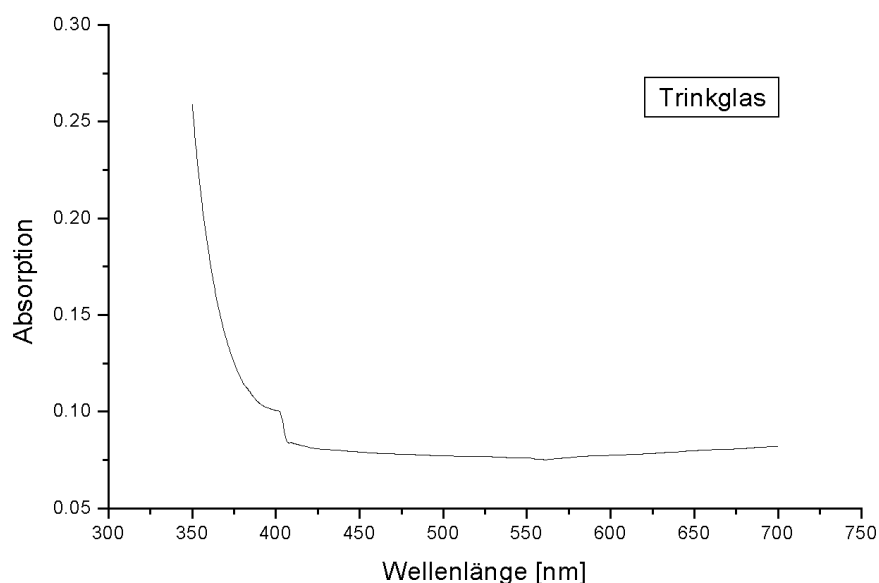


Abbildung 6.10: Optisches Transmissionsspektrum eines gewöhnlichen Trinkglases. Wegen der Bereichsumschaltung des Spektrometers von VIS-Lampe auf UV-Lampe zeigt es bei etwa 400 nm einen Sprung.

[111]-Reflex des metallischen Goldes zeigt, der auf einem von der amorphen Glasmatrix erzeugten mit zunehmendem Winkel abfallenden Untergrund sitzt. In Abbildung 6.12 sind die Spektren der Gläser 1,3,4 und 5 im ungetemperten und im getemperten Zustand dargestellt. Der Winkelbereich ist in diesen Darstellungen auf $37^\circ 2\Theta$ bis $39^\circ 2\Theta$ begrenzt. Der als Exponentialfunktion anpassbare, abfallende Untergrund, wie er in Abbildung 6.11 zu erkennen ist, ist hierbei bereits herausgerechnet. Beim Anpassen einer Lorentzlinie an den [111]-Reflex des Goldes wurde die Position des Beugungsmaximums mit $2\Theta = 37.86^\circ$ festgehalten. Der Wert von 37.86° ergibt sich bei gleichzeitigem Anpassen der Röntgenbeugungsspektren an alle Gläser. Dabei wurde festgelegt, dass alle Positionen der Maxima durch den gleichen Wert für 2Θ beschrieben werden. Der Wert von 2Θ für den [111]-Reflexe von metallischem Gold, der bestimmt ist durch die Gitterkonstante $a = 4,08\text{\AA}$ (Kittel, 1991) und der Wellenlänge der Röntgenstrahlung von Kupfer als Anodenmaterial und bei $2\Theta = 38.16^\circ$ liegt, ist etwas größer als für diese Gläser ermittelt. Dies kann auf eine geringfügige Fehljustierung des Diffraktometers zurückgeführt werden. Die Linienbreite für den [111]-Reflex wurde bei den einzelnen Gläsern freigelassen. Lediglich bei den getemperten Gläsern 3 und 5 wurde sie als fest vorausgesetzt, da die geringe Amplitude des Maximums keine sinnvolle Anpassung mehr zuließ.



Abbildung 6.11: Röntgenbeugungsspektrum des ungetemperten Glases 1 mit dem durch die Glasmatrix hervorgerufenen Untergrund.

Tabelle 6.12: Zusammenstellung der Daten für den [111]-Reflex des metallischen Goldes aus den Röntgenbeugungsspektren der Gläser 1, 4, 3 und 5. Die Lage des [111]-Reflexes wurde bei $2\Theta = 37.86^\circ$ festgehalten.

Glas	Linienlage gemeinsam angepasst	Linienbreite [$^\circ 2\Theta$]	Spitzenwert [Impulse]
1 ohne Zusätze ungetempert getempert	$37.86^\circ 2\Theta$ $37.86^\circ 2\Theta$	0.15(2) 0.15(4)	189(18) 178(10)
4 7 ppm Selen ungetempert getempert	$37.86^\circ 2\Theta$ $37.86^\circ 2\Theta$	0.15(3) 0.11(4)	81(16) 49(13)
3 1 % Antimon ungetempert getempert	$37.86^\circ 2\Theta$ $37.86^\circ 2\Theta$	0.11(7) 0.15(fix)	26(13) 15(11)
5 5 % Blei ungetempert getempert	$37.86^\circ 2\Theta$ $37.86^\circ 2\Theta$	0.22(16) 0.15(fix)	41(25) 12(23)

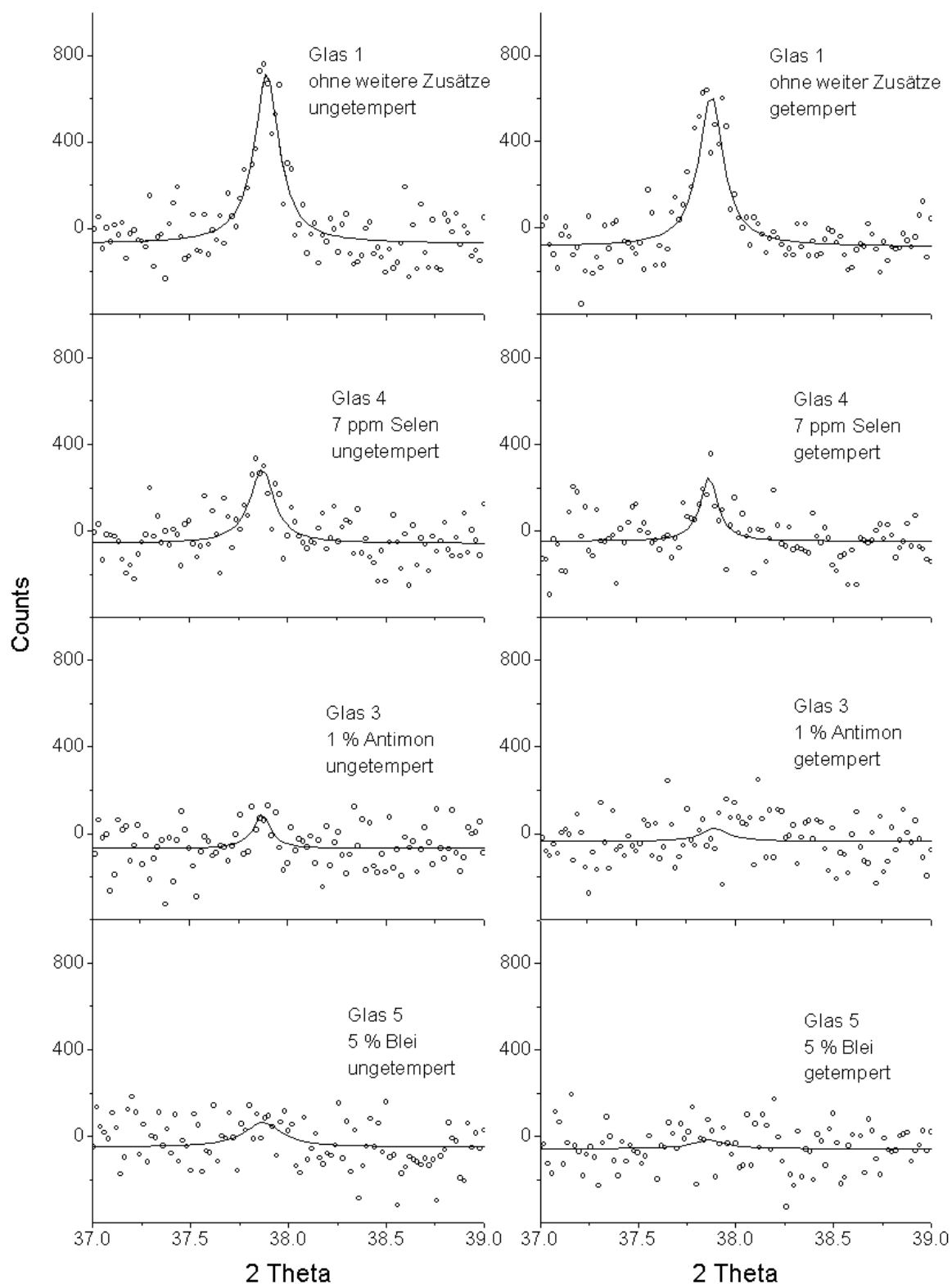


Abbildung 6.12: Röntgenbeugungsspektren der Gläser 1, 4, 3 und 5. Die linke Spalte zeigt den ungetemperten Zustand, die rechte Spalte den getemperten. Der von der Glasmatrix herrührende kontinuierliche Untergrund ist abgezogen.

7 Diskussion

7.1 Gold

7.1.1 Interpretation der Mößbauerspektren

Die an ^{197}Au gemessenen Mößbauerspektren setzen sich, wie im vorigen Kapitel aufgezeigt, aus drei erkennbaren Komponenten zusammen. Da ist zunächst ein Singulett, das mit einer Linienbreite von 1.89 mm/s und einer Isomerieverschiebung von -1.23 mm/s typisch für Gold mit metallischer Gitterstruktur ist. Nur in den Goldgläsern mit Zinnzusatz weicht die Isomerieverschiebung der metallischen Komponente von diesem Wert ab. Diese Abweichung wird später diskutiert.

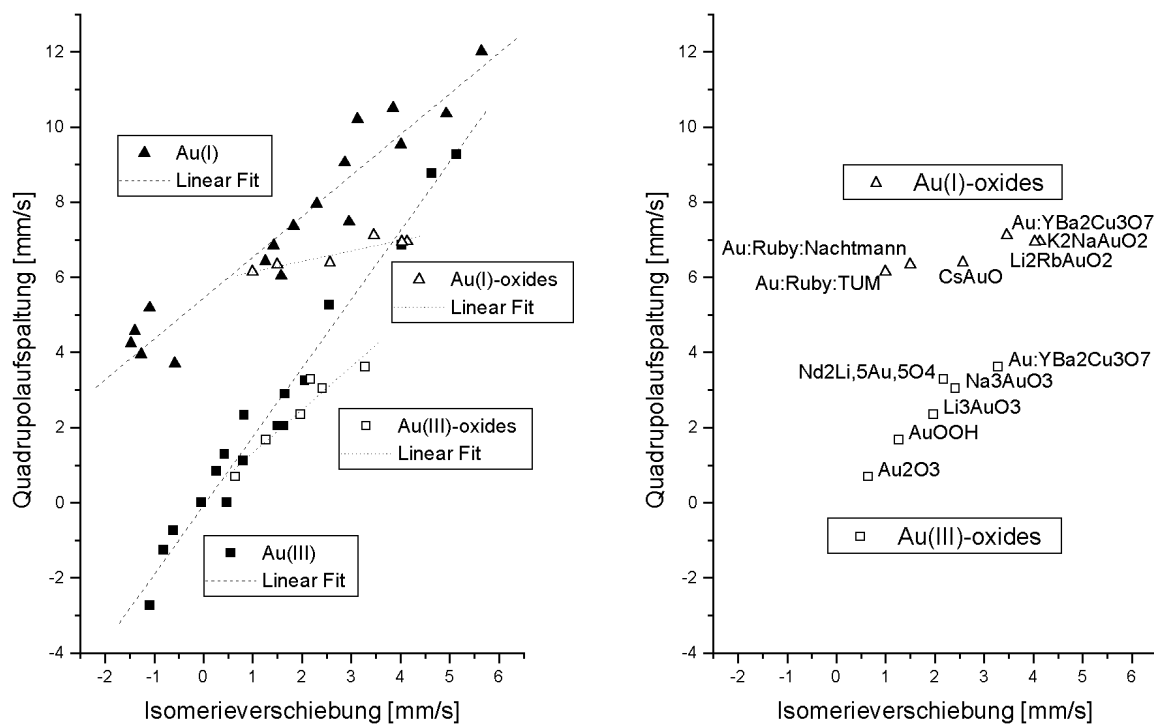


Abbildung 7.1: Quadrupolaufspaltungen und Isomerieverschiebungen von Verbindungen des ein- und dreiwertigen Goldes. Links eine Auswahl aus allen in der Literatur erwähnten Verbindungen, rechts die hier besonders interessierenden Oxide.

Die zweite Komponente ist ein Dublett mit einer Quadrupolaufspaltung von 6.1 bis 6.2 mm/s und einer Isomerieverschiebung von etwa 1 mm/s. Zur Interpretation dieser Komponente werden zum Vergleich bekannte Verbindungen des Goldes herangezogen. In Abbildung 7.1 sind die Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen von Goldverbindungen allgemein und von meist ternären Goldoxiden im Speziellen dargestellt.

Die zweite Komponente wird als einwertiges Goldoxid interpretiert. Die Rechtfertigung dieser Interpretation liegt erstens bei den erhaltenen Werten für Quadrupolaufspaltung und Isomerieverschiebung, die im Vergleich zu anderen bekannten Goldverbindungen in Abbildung 7.1 eine Zuweisung zu einwertigem Gold unterstützen. Ein weiteres Argument sind die begrenzten Möglichkeiten an Bindungen zu den in den Gläsern beider Probenreihen vorkommenden Elementen: Silizium, Natrium und Sauerstoff. Mögliche Referenzverbindungen sind Natriumauride, Oxoaurate(I) und Oxoaurate(III). In Tabelle 7.1 wird ein Vergleich von Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung zwischen der im Goldrubinglas gefundenen Goldverbindung und verschiedenen Auriden und Auraten gezogen.

Tabelle 7.1: Zusammenstellung von Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung in [mm/s] verschiedener Auride und Aurate im Vergleich mit dem gefundenen Dublett im Goldrubinglas (Die Werte sind entnommen aus Mudring 2001).

Verbindung	Isomerieverschiebung	Quadrupolaufspaltung
Goldrubingläser	etwa 1	6.1 bis 6.2
Natriumauride NaAu ₂ NaAu	1.894(4) 4.125(7)	3.755(6) 4.12(1)
Alkalioxoaurate(I) RbAuO CsAuO Cs ₃ AuO ₂ Rb ₃ AuO ₂ K ₂ RbAuO ₂	2.72(2) 2.707(9) 3.40(8) 3.82(2) 4.209(5)	5.88(2) 6.11(2) 6.9(1) 6.98(4) 7.288(9)
Alkalioxoaurate(III) Li ₃ AuO ₃ CsAuO ₂ Li ₅ AuO ₄ Na ₃ AuO ₃ NaAuO ₂	1.966(5) 2.338(4) 2.139(6) 2.415(3) 2.69(3)	2.27(1) 2.598(7) 3.090(9) 3.016(4) 4.27(7)
Gold(III)-oxide Au ₂ O ₃ kristallin Au ₂ O ₃ · 1.6 H ₂ O	0.652(2) 1.267(2)	0.70(1) 1.588(4)

Der Vergleich der Mößbauerparameter der Goldgläser mit den Werten in Tabelle 7.1 und Abbildung 7.1 legt nahe, das in Goldrubingläsern auftretende Dublett den einwertigen Oxoauraten zuzuweisen. Unter Berücksichtigung der möglichen Bindungspartner ist ein Aurat der Art $\text{Na}_3^+[\text{AuO}_2]^{3-}$ anzunehmen. Die Oxoaurate(I) haben allgemein die Form von linearen $[\text{O-Au-O}]^{3-}$ -Hanteln wie in Abbildung 7.2 links dargestellt. Die negative Ladung dieser Hanteln wird durch Alkalimetallionen kompensiert. Eine abweichende Struktur haben die Oxoaurate(I) CsAuO und RbAuO . In diesen liegen quadratische $[\text{Au}_4\text{O}_4]^{4-}$ -Einheiten vor, wie sie in Abbildung 7.2 gezeigt sind (Mudring 2001). In diesen hat das Gold eine kleinere Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung als in den einfachen Hanteln (vgl. Abbildung 7.1 und Tabelle 7.1)

Nach gängiger Deutung der Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung in Au(I) -Verbindungen entsprechen kleinere Werte beider Parameter einer geringeren Kovalenz bzw. höheren Ionizität der Bindungen (Parish 1984). Die Bindungen an Sauerstoffatome, die noch eine zweite teilweise kovalente Bindung mit einem zweiten Goldatom eingehen, sind also offenbar ionischer als die in den einfachen Hanteln. Die quadratischen $[\text{Au}_4\text{O}_4]^{4-}$ -Struktureinheiten von CsAuO und RbAuO sind hierfür exemplarisch.

Die Quadrupolkomponenten in den Mößbauerspektren der Goldgläser haben in diesem Sinn noch geringere Kovalenz. Sie liegen im linken Bild der Abbildung 7.1 recht genau auf der Geraden, die durch die Mößbauerparameter der Gesamtheit von Au(I) -Verbindungen – allerdings mit beträchtlichen Streuungen – gebildet wird. Au(III) -Verbindungen kann man für die Goldgläser anhand der Vergleichsdaten (Abb. 7.1, Tab. 7.1) mit Sicherheit ausschließen. Ebenso können Bindungen, die denen in den Natriumauriden ähnlich sind, ausgeschlossen werden.

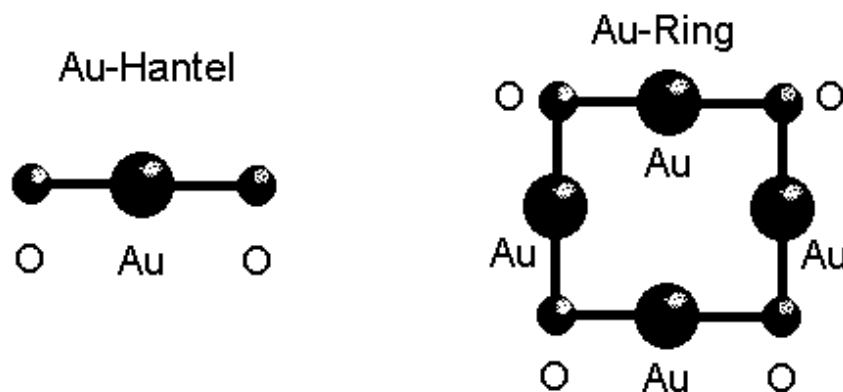


Abbildung 7.2: Darstellung der Geometrie von Gold-Sauerstoffbindungen der einwertigen Oxoaurate.

In Abbildung 7.3 ist ein Bindungsvorschlag für Gold im amorphen Glas dargestellt. Es ist anzunehmen, dass die beiden an das Gold bindenden Sauerstoffatome eine zweite stark kovalente Bindung zu einem Si-Atom eingehen. Die Winkel der Bindungen sind natürlich von der Umgebung bestimmt und schwanken in größerem Maße, wobei eine Vorzugsrichtung wahrscheinlich ist und Abweichungen durch die amorphe Glasmatrixumgebung erzwungen werden. Dies äußert sich auch in den Mößbauerspektren durch die Gaußverteilung der Isomerieverschiebungen und Quadrupolaufspaltungen des Dubletts.

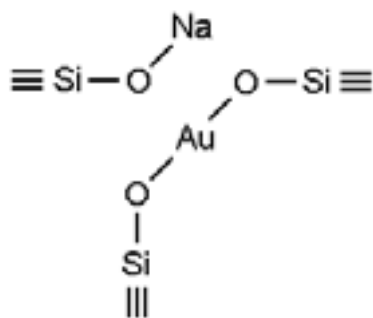


Abbildung 7.3: Beispiel einer Bindung von AuO_2 in die Glasmatrix integriert

Die stark kovalente Bindung zwischen Silizium und Sauerstoff sorgt für eine schwache Bindung zwischen Gold und Sauerstoff. Dies ähnelt der Situation bei der Gold-Sauerstoff-Ringstruktur, wie sie in den bereits erwähnten CsAuO - und RbAuO -Verbindungen auftritt. Hier ist durch die Ringstruktur eine im Vergleich zu anderen Oxoauraten mit $[\text{O-Au-O}]$ -Hantelstruktur wesentlich geringere Isomerieverschiebung bedingt. In noch stärkerem Maße wirkt sich dieser Einfluss aus, wenn der zweite Bindungspartner des Sauerstoffs Silizium ist, das eine höhere Elektronenaffinität als Gold besitzt. Dieser Effekt wird durch einen größeren Au-O-Si -Bindungswinkel noch verstärkt und sorgt für eine noch kleinere Isomerieverschiebung als sie bei Oxoauraten mit Ringstruktur vorhanden ist.

Hier ist erwähnenswert, dass die elektrische Quadrupolwechselwirkung in Au(I) -Verbindungen generell negativ ist (Prosser et al. 1975), während in den Au(III) -Verbindungen generell positive Quadrupolwechselwirkungen beobachtet werden. Mit dem positiven elektrischen Quadrupolmoment ($Q = +0,547$ barn, Liche 1997) heißt das, dass der elektrische Feldgradient V_{zz} in Au(I) -Verbindungen negativ ist. Dabei ist die Symmetrie- bzw. z -Achse die Achse der linearen $L\text{-Au-L}$ -Einheiten. Ionisches Au^+ hat eine $5d^{10}$ -Elektronenkonfiguration. Kovalent gebundenem Au(I) kann man eine $5d^{10-x}6s^y6p^z$ -Elektronenkonfiguration zuschreiben. Die x Löcher in der $5d$ -Schale entstehen dabei hauptsächlich durch kovalente π -Bindungen der $5d_{xz}$ - und $5d_{yz}$ -Elektronen mit den p_x - und p_y -Orbitalen der Liganden, also etwa des Sauerstoffs. Die $6s^y6p^z$ -Konfiguration entsteht durch kovalente σ -Bindungen zu den s - und p_z -Elektronen der Liganden. Die Löcher in den $5d_{xz}$ und $5d_{yz}$ -Orbitalen ergeben einen positiven Beitrag zum elektrischen Feldgradienten, die z $6p$ -Elektronen des Goldes einen negativen, der dem positiven überwiegt. Leider kann das negative Vorzeichen des Feldgradienten für das Au(I) in den Gläsern nicht experimentell nachgewiesen werden, weil man für einen $3/2 \rightarrow 1/2$ - Mößbauerübergang wie den im Gold immer ein symmetrisches Quadrupoldublett erhält, das auf das Vorzeichen der Wechselwirkung unempfindlich ist.

Wenn man nun daran festhält, dass die Kovalenz der Au-O -Bindungen von einwertigem Gold in den Goldgläsern über die Oxoaurate(I) vom $[\text{Au}_4\text{O}_4]^{4-}$ -Typ zu denjenigen vom $[\text{AuO}_2]^{3-}$ -Typ zunimmt, dann erklärt das einerseits die Zunahme der Isomerieverschiebung wegen der zunehmenden Population an $6s$ -Elektronen des Goldes. Der elektrische Feldgradient nimmt dabei jedoch kaum zu. Das kann man nun zwanglos dadurch erklären, dass sowohl die π -Bindung, als auch die σ -Bindung zum Sauerstoff mit

zunehmender Kovalenz stärker werden. Der zunehmende positive Beitrag der Löcher in der 5d-Schale und zunehmende negative Beitrag der $6p_z$ -Elektronen des Goldes können sich dabei beinahe kompensieren und scheinen das in der Tat zu tun, da die elektrische Quadrupolaufspaltung nur geringfügig zunimmt.

Die dritte Komponente der in Kapitel 4 vorgestellten Mößbauergoldspektren wird mit einer Isomeriverschiebung von -0.27 mm/s und einer Quadrupolaufspaltung von 1.7 mm/s als Oberflächenanteil der metallischen Goldpartikel interpretiert. Goldpartikel, die durch Aufdampfen auf Mylar in verschiedenen Größen erzeugt und mittels Mößbauerspektroskopie untersucht wurden, zeigten eine Komponente mit diesen Werten. Diese Komponente kann bei Goldpartikeln kleiner 6 nm Durchmesser beobachtet werden und nimmt mit sinkendem Partikeldurchmesser in der relativen Intensität im Mößbauerspektrum zu (Stievano et al. 1998). Es kann hier also zwischen Kern- und Oberflächenatomen unterschieden werden, da die Umgebung außenliegender und in geringerem Maße auch nächstinnerer Goldatomschichten von der Goldstruktur im kristallinen Gold stark abweicht und diese daher kein Singulett mit der typischen Isomeriverschiebung für metallisches Gold im Mößbauerspektrum ergeben.

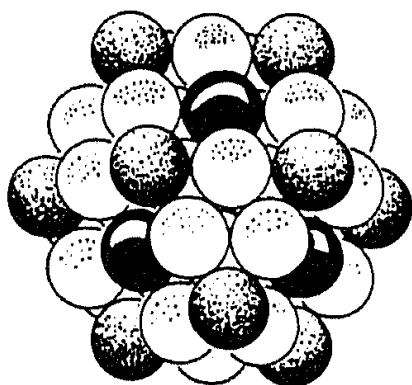


Abbildung 7.4: Darstellung des Au_{55} -Kerns eines $\text{Au}_{55}(\text{PPh}_3)_{12}\text{Cl}_6$ -Cluster ohne Liganden. Schwarz dargestellte Atome repräsentieren in diesem System die 6 chlore gebundenen, graue die 12 phosphorgebundenen und weiße die 24 blanken Oberflächengoldatome ohne angebundene Liganden. Die 13 inneren Atome mit näherungsweise metallischer Struktur sind nicht sichtbar (Mulder et al. 1993). In den Mößbauerspektren solcher Goldcluster findet man in der Tat eine Komponente mit praktisch denselben Parametern wie metallisches Gold und Komponenten, die den drei Arten von Oberflächenatomen entsprechen (Thiel et al. 1993, Smit et al. 1988).

Am Beispiel des allerdings durch an den Oberflächenatomen anbindende Liganden stabilisierten Au_{55} -Kolloids (vergleiche Abbildung 7.4) lässt sich eine quantitative Aussage zu Kernatomen und Oberflächenatomen machen. Hier wird zwischen drei Schalen unterschieden. Diese beinhalten 1, 12 und 42 Atome pro Schale. Nur die Atome der inneren beiden Schalen besitzen zunächst näherungsweise eine nächste Nachbarschaft wie metallisches Gold (Thiel et al. 1993). Der Durchmesser des 55-atomigen Goldpartikels beträgt etwa zwischen 1.4 nm (Thiel et al. 1993) und 1.5 nm (Smit et al. 1988).

Im farblosen, ungetemperten Zustand des Goldrubinglases steht das Gold hauptsächlich als einwertiges Goldoxid zur Verfügung, das in diesem chemischen Bindungszustand nicht färbt. Dieser Zustand des Goldes ist in allen Mößbauerspektren von farb-

losen, abgeschreckten Gläsern als vorherrschendes Dublett mit einer Quadrupolaufspaltung von 6.1 bis 6.2 mm/s und einer Isomerieverschiebung von 0.9 bis 1 mm/s vorhanden. Erst bei Tempern des Glases löst sich das Gold aus dieser Bindung und sammelt sich zu Goldclustern. In den Mößbauerspektren ist dies zu erkennen an der Ausbildung eines Singulett mit der typischen Isomerieverschiebung von -1.23 mm/s für metallisches Gold und eines stark verbreiterten, nicht aufgelösten Dubletts mit einer Quadrupolaufspaltung von 1.7 mm/s und einer Isomerieverschiebung von -0.27 mm/s, das als Oberflächenatome der metallischen Partikel interpretiert wird.

Eine der Messreihen der ersten Probenreihe untersucht den Einfluss des Goldgehalts auf Färbung beziehungsweise Zustände des Goldes nach Abschrecken der Schmelze. In Abbildung 6.1 sind die Au-Mößbauerspektren der Proben VII, XII, XI und X dargestellt. Der Goldgehalt dieser Proben liegt bei 810, 510, 310 und 150 ppm. Bei steigendem Goldgehalt der Gläser ist bereits im ungetemperten Zustand eine Erhöhung des Anteil an metallischem Gold festzustellen, der im Falle der Probe VII zur Rotfärbung bereits im ungetemperten Zustand führte. Der Anteil an einwertigen Goldoxid ist abhängig von dem zugesetzten Goldgehalt. In Abbildung 7.5 ist der Zusammenhang zwischen dem Goldzusatz zur Schmelze gegen den Flächenanteil des metallischen Goldes im Mößbauerspektrum direkt nach Abschrecken der Schmelze dargestellt. Die Komponente des Oberflächenanteils wird hierbei zum metallischen Teil gezählt. Abbildung 7.5 kann dahingehend interpretiert werden, dass zumindest unter den Herstellungsbedingungen dieser Probenreihe bestenfalls etwa 200 ppm Gold als Au(I) in der Glasmatrix löslich sind.

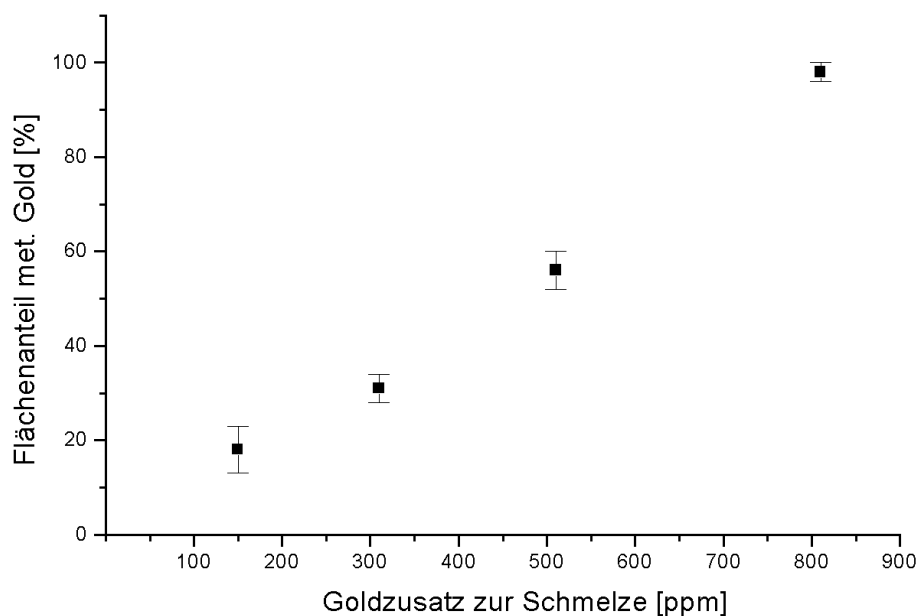


Abbildung 7.5: Zusammenhang des Goldgehalts der ungetemperten Glasproben VII, XII, XI und X aus der ersten Messreihe gegen den relativen Flächenanteil des metallischen Goldes inklusive des Oberflächenanteils im Mößbauerspektrum. Die entsprechenden Mößbauerspektren sind in Abbildung 6.1 gezeigt.

In Abbildung 7.6 sind die Messreihen der ersten Probenreihe zum Temperverhalten

dargestellt. Es sind die Ergebnisse für zwei Gläser gezeigt, von denen eines 2.43 % Zinn enthielt, während das andere frei von Zusätzen war. Die Bildungsgeschwindigkeit von metallischem Gold ist in den beiden Gläsern stark unterschiedlich. Zinn verschnellert das Anlaufen der Gläser im Gegensatz zu zinnfreiem Glas um etwa den Faktor 10. Die Beschleunigung der Clusterbildung durch Zinn wird noch dadurch unterstrichen, dass das zinnhaltige Glas bei einer niedrigeren Temperatur getempert wurde als das zinnfreie (Abbildung 7.6). Der Grund für diesen Unterschied der Temperzeiten wird in Kapitel 7.3.1 erläutert. Beiden Temperversuchen ist jedoch gemein, dass das Verhältnis Oberflächenanteil zu Kernanteil der Partikel nach der ersten Temperung ansteigt und nach weiteren Temperschritten wieder abfällt. Dies weist darauf hin, dass nach der Temperung viele relativ kleine Partikel entstanden sind und sich bei weiterer Temperung die Anzahl der Partikel nicht mehr erhöht, sondern nurmehr die Partikelgröße zunimmt. Daher nimmt das Verhältnis Oberfläche zu Kern der Partikel wieder ab.

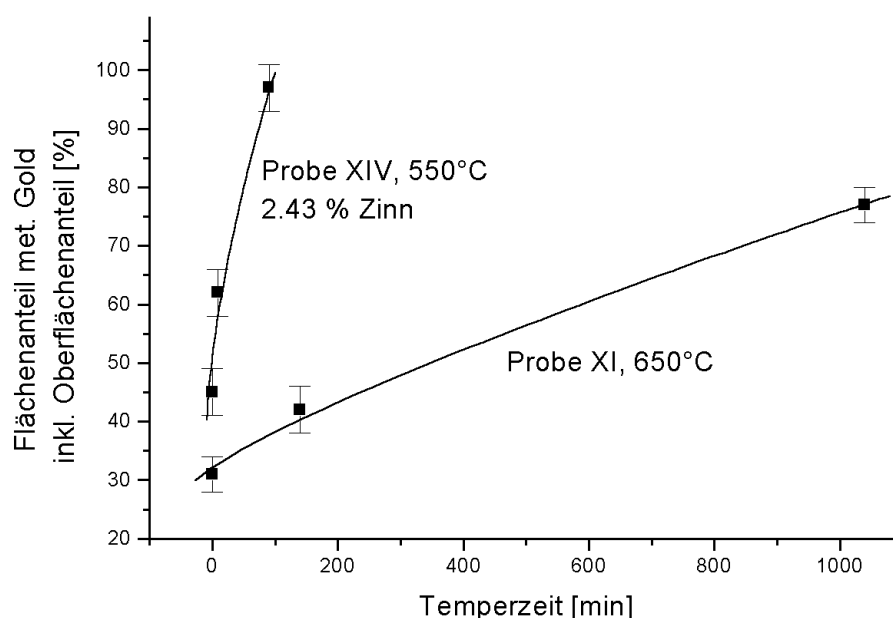


Abbildung 7.6: Flächenanteil des metallischen Goldes einschließlich der Oberflächenkomponente in den Mößbauerspektren von zwei Proben der ersten Probenreihe als Funktion der Temperzeit. Die entsprechenden Mößbauerspektren sind in den Abbildungen 6.2 und 6.3 gezeigt.

Der Vorgang der Färbung durch Tempern ist reversibel. Die Proben XI und XIV der ersten Probenreihe wurden nach durchlaufenem Prozess des Schmelzens, Abschreckens und Temperns als gefärbtes Glas wieder eingeschmolzen und erschienen nach dem Abschrecken wieder farblos. In den Mößbauerspektren in Abbildungen 6.2 und 6.3 unten ist zu erkennen, dass sich wieder einwertiges Gold gebildet hat und das Spektrum dem Ausgangsspektrum vor der Temperung ähnelt. Das heißt, die färbenden Goldpartikel lösen sich bei Wiedereinschmelzen wieder auf und Gold liegt wieder als Goldoxid vor.

Bei Betrachten der Isomerieverschiebungen des Singulettts in den getemperten, zinnhaltigen Gläsern stellt man fest, dass diese sich tendenziell mit zunehmendem Zinngehalt zum Positiven hin verschieben. In Abbildung 7.7 ist dies dargestellt.

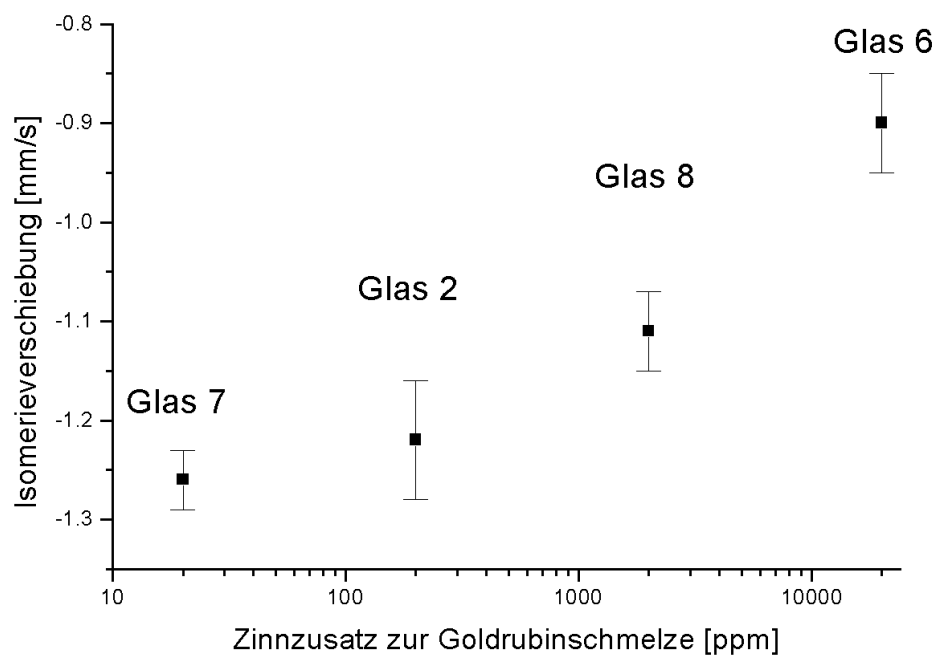


Abbildung 7.7: Darstellung der Isomerieverschiebung des Singletts im Mößbauerspektrum an Gold gegen den Zinngehalt in den Goldrubingläsern 2, 6, 7 und 8. Die Mößbauerspektren sind in Abbildung 6.6 gezeigt.

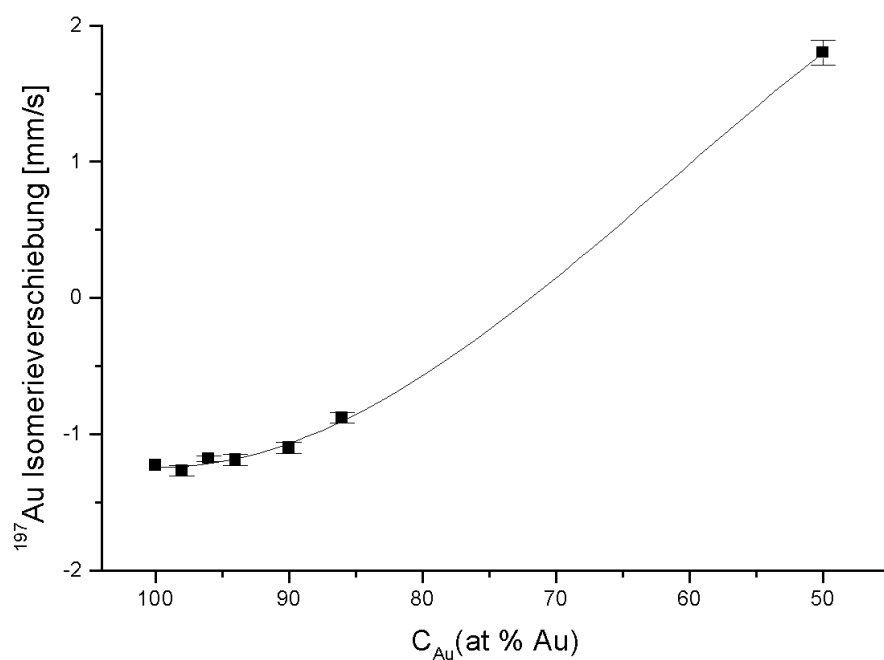


Abbildung 7.8: Die ^{197}Au Isomerieverschiebung gegen at% Au in Gold-Zinn-Legierungen (Werte entnommen aus Charlton und Harris 1970)

In Abbildung 7.8 wird der Zusammenhang zwischen der Isomerieverschiebung des metallischen Singulettts und dem Goldgehalt von erschmolzenen Gold-Zinn-Legierungen gezeigt (Charlton u. Harris 1970). Auch hier ist eine zunehmende Isomerieverschiebung

bei zunehmendem Zinngehalt der Legierung zu erkennen.

Unter der Voraussetzung, es handle sich bei den Goldpartikeln der zinnhaltigen Gläser um Gold-Zinnlegierungen, lässt sich das Verhältnis der Legierungspartner im Cluster anhand der Isomerieverschiebung zumindest bei größeren Abweichungen von derjenigen des reinen Goldmetalls abschätzen. Es ist zu erkennen, dass eine Goldzinnlegierung mit steigendem Zinnanteil an der Legierung bei steigendem Zinnzusatz zur Glasschmelze vorhanden ist. Bei Glas 7 mit 20 ppm Zinn ist eine Angabe des Zinngehalts in den Gold-Zinn-Clustern aufgrund des Fehlers der gemessenen Isomerieverschiebung durch Vergleich mit den Daten der Abbildung 7.8 nicht möglich. Ähnliches gilt für den Zinnanteil der Legierung in Glas 2 mit 200 ppm Zinnzusatz zur Schmelze. In beiden Fällen kann man lediglich feststellen, dass der Zinngehalt der Legierungen unter etwa 6 % liegen dürfte. Die Legierungen der zinnhaltigen Gläser 8 und 6 mit 0,2 beziehungsweise 2 % Zinn lassen sich bei Glas 8 auf etwa 7 bis 10 % und bei Glas 6 auf etwa 13 bis 15 % Zinngehalt in den Gold-Zinn-Clustern eingrenzen.

7.1.2 Lamb-Mössbauer-Faktoren

Die Flächenanteile der einzelnen Komponenten können nicht als prozentualer Anteil des Goldes an den entsprechenden Goldzuständen betrachtet werden, wenn die Lamb-Mössbauer-Faktoren f der einzelnen Bindungszustände verschieden sind. Der einzige bekannte Lamb-Mössbauer-Faktor ist der des ^{197}Au in metallischer Kristallstruktur. Er hat einen Wert von 0.19 bei 4.2 K (Thomson et al. 1974, vgl. Kapitel 2.2). Die Lamb-Mössbauer-Faktoren der Oberflächenkomponente und des Au(I) in den Gläsern sind naturgemäß unbekannt.

Die oft unterschiedlichen Gesamtspektrumsflächen gleicher Proben im ungetemperten und getemperten Zustand lassen den Schluss zu, dass die Lamb-Mössbauer-Faktoren der einzelnen Komponenten der Mößbauerspektren stark unterschiedlich sind. Man kann davon ausgehen, dass die Proben in beiden Zuständen die gleichen Goldgehalte haben. Daher sollten sich die Gesamtspektrumsflächen der Mößbauerspektren beim Vergleich des ungetemperten Zustandes mit dem getemperten Zustand der gleichen Probe nicht ändern. Da sich die Gesamtflächen aber ändern, wenn sich die Verhältnisse der einzelnen Komponenten zueinander ändern, liegt es nahe, die Lamb-Mössbauer-Faktoren als verschieden vorauszusetzen. Um quantitative Aussagen über die Anteile der verschiedenen Goldzustände machen zu können, müssen die Lamb-Mössbauer-Faktoren der einzelnen Spektrumskomponenten diskutiert werden.

Zuerst betrachten wir die Einflussnahme der Größe der Goldpartikel auf den Lamb-Mössbauer-Faktor des metallischen Goldes. Ein denkbarer Einfluss auf diesen Faktor besteht in der Dimension der Partikelgrößen, als da wären:

- Einführung einer Abschnidefrequenz, da die Wellenlängen der Gitterschwingungen durch die Abmessungen der Partikel begrenzt werden.
- Veränderung der Phononen-Zustandsdichte $Z(\omega)$, da zusätzliche Schwingungsmoden in Folge von Oberflächeneffekten auftreten.

Die allgemeine Herleitung des Lamb-Mössbauer-Faktors wurde in Kapitel 2.2 behandelt. Die Phononenzustandsdichte $Z(\omega)$ für ein Teilchen der Ausdehnung L ist

allgemein gegeben durch (Montroll 1950)

$$Z(\omega) = \frac{3L^3}{\pi c^3} \omega^2. \quad (7.1)$$

Nach Normierung $\int_0^\infty Z(\omega) d\omega = 3N$ ergibt sich eine obere Grenze für ω als $\omega_m^3 = 3Nc^3/L^3$ mit c als der Schallgeschwindigkeit im Kristall. Die Debyetemperatur ergibt sich aus $\Theta_D = \hbar\omega_m/k$, wobei k die Wellenzahl ist. Für den Fall kleiner Teilchen ist ein offensichtlicher Unterschied im Vergleich zum makroskopisch ausgedehnten Gitter hinsichtlich einer unteren Abschneidefrequenz ω_L gegeben. Dies ist die längste mögliche Wellenlänge einer Gitterschwingungsmoden für ein Teilchen mit dem Durchmesser L . Das heißt, dass die Normierung nicht auf einer Integration von 0 an, sondern von einer Abschneidefrequenz ω_L an bis ∞ beruht. Unter der Annahme, dass sich der Rand des Partikels in Ruhe befindet, ist ω_L gegeben als (Viegers 1977)

$$\omega_L = \frac{\pi c}{L}. \quad (7.2)$$

Die Normierung lautet dann

$$\int_{\omega_L}^{\infty} Z(\omega) d\omega = 3N. \quad (7.3)$$

Danach wird eine obere Abschneidegrenze ω_H zu

$$\omega_H^3 = \omega_m^3 + \omega_L^3 \quad (7.4)$$

Die Zustandsdichte lautet dann

$$Z(\omega) = \frac{9N\hbar^3}{k^3} \left(\frac{1}{\Theta_H^3 - \Theta_L^3} \right) \omega^2. \quad (7.5)$$

Hierbei ist $\Theta_H = \hbar\omega_H/k$ und $\Theta_L = \hbar\omega_L/k$. Unter Verwendung dieser Phononenzustandsdichte ergibt sich der Lamb-Mößbauer-Faktor zu (vgl. Kapitel 2):

$$f(T) = \exp \left\{ -\frac{\hbar^2 k^2}{2M} \cdot \frac{3(\Theta_H^2 - \Theta_L^2)}{2k_B(\Theta_H^3 - \Theta_L^3)} \left[1 + 4 \frac{T^2}{\Theta_H^2 - \Theta_L^2} \int_{\Theta_L/T}^{\Theta_H/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \right] \right\}. \quad (7.6)$$

Allgemein gilt für $\Theta_L \ll \Theta_D$ Gleichung 2.8 mit einer unteren Integrationsgrenze von Θ_L/T in guter Näherung. In Abbildung 7.9 links sind die Ergebnisse für die aus Gleichung 7.6 bei verschiedenen Werten von Θ_L berechneten f -Faktoren dargestellt. Es ist zu sehen, dass mit steigendem Θ_L , das heißt mit sinkender Teilchengröße wegen $\Theta_L \sim 1/L$, der Lamb-Mößbauer-Faktor ansteigt. Dies ist leicht einzusehen, da die Möglichkeit, bei Absorption eines γ -Quants ein Photon zu erzeugen, durch Abschneiden des unteren Phononenspektrums verringert wird und eine resonante Absorption dadurch wahrscheinlicher ist. Zur Orientierung: Ein Goldpartikel mit einem Durchmesser von 5 nm - das also im typischen Bereich färbender Partikel liegt - hat eine untere Abschneidefrequenz, die als Temperatur ausgedrückt einem Wert von $\Theta_L = 9.6$ K entspricht.

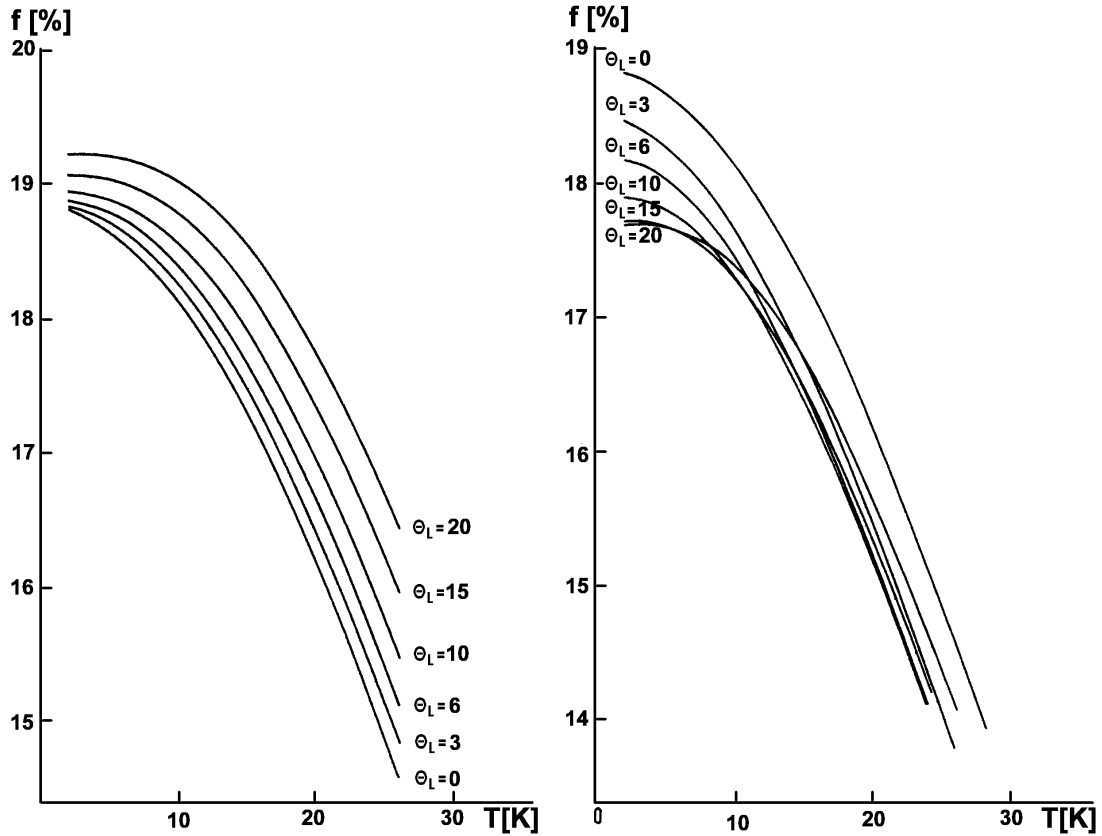


Abbildung 7.9: Darstellung der Lamb-Mössbauer-Faktoren in Abhängigkeit der Temperatur bei verschiedenen unteren Abschneidefrequenzen, die durch $\Theta_L = 0, 3, 6, 10, 15, 20$ K ausgedrückt sind. Links: nach Gleichung 7.15 unter ausschließlicher Berücksichtigung der unteren Phononenabschneidefrequenz. Rechts: nach Gleichung 7.17 bei zusätzlicher Berücksichtigung der Änderung der Phononenzustandsdichte infolge von Oberflächenschwingungsmoden. Θ_H wurde als 170°K vorausgesetzt. (Viegers 1977)

Bei der Betrachtung geringer Ausdehnungen der Teilchen darf man weitere Schwingungsmoden durch Oberflächeneffekte nicht mehr vernachlässigen. Die Zustandsdichte wie sie in Gleichung 7.1 angegeben ist, ändert sich zu (Viegers 1977)

$$Z(\omega) = \frac{3L^3}{\pi c^3} \omega^2 + \frac{9L^2}{2c^2} \omega + \frac{3L}{8c}. \quad (7.7)$$

Die zusätzlichen Summanden der rechten Seite in Gleichung 7.7 berücksichtigen die zusätzlichen Oberflächenschwingungsmoden eines als würfelförmig vorausgesetzten Partikels mit der Kantenlänge L (Montroll 1950). Setzt man diese Phononenzustandsdichte für kleine Partikel in den allgemeinen Ansatz für den Lamb-Mössbauer-Faktor (vgl. Gleichung 2.8) ein, so ergibt sich der Faktor zu folgendem Ansatz:

$$f(T) = \exp \left\{ -\frac{\hbar^2 k^2}{2M} \frac{1}{3N} [A + B(T) + C(T) + D(T)] \right\} \quad (7.8)$$

mit

$$A = \frac{3\pi}{4k_B \Theta_L^3} (\Theta_H^2 - \Theta_L^2) + \frac{9\pi}{4k_B \Theta_L^2} (\Theta_H - \Theta_L) + \frac{9}{4k_B \Theta_L} \ln \left(\frac{\Theta_H}{\Theta_L} \right), \quad (7.9)$$

$$B(T) = \frac{3\pi}{\Theta_L^3} T^2 \int_{\Theta_L/T}^{\Theta_H/T} \frac{x dx}{e^x - 1} \quad , \quad (7.10)$$

$$C(T) = \frac{9\pi}{2\Theta_L^2} T \int_{\Theta_L/T}^{\Theta_H/T} \frac{dx}{e^x - 1} \quad und \quad (7.11)$$

$$D(T) = \frac{9}{2\Theta_L} \int_{\Theta_L/T}^{\Theta_H/T} \frac{(1/x) dx}{e^x - 1} \quad . \quad (7.12)$$

Die Normierung ergibt

$$3N = \int_{\omega_L}^{\omega_H} Z(\omega) d\omega = \frac{\pi}{2\Theta_L^3} (\Theta_H^3 - \Theta_L^3) + \frac{9\pi}{8\Theta_L^2} (\Theta_H^2 - \Theta_L^2) + \frac{9}{4\Theta_L} (\Theta_H - \Theta_L) \quad (7.13)$$

In Abbildung 7.9 rechts ist die Temperaturabhängigkeit der f-Faktoren gemäß Gleichung 7.8 für verschiedene Θ_L dargestellt. Im Vergleich zur linken Seite der Abbildung 7.9, die Berechnungen des Lamb-Mößbauer-Faktors unter allgemeiner Berücksichtigung der unteren Abschnidefrequenz des Phononenspektrums darstellt, sieht man, dass bei zusätzlicher Berücksichtigung der Änderung der Phononenzustandsdichte mit der Partikelgröße der Lamb-Mößbauer-Faktor mit sinkender Partikelgröße vor allem im Bereich unter 10 K abnimmt. Da sämtliche Mößbauermessungen an Gold bei 4.2 K durchgeführt wurden und färbende Partikel Größen zwischen etwa 3 bis 50 nm haben, lässt dies einen Spielraum für die untere Abschnidefrequenz von etwa 15 bis 1 K zu. Das bedeutet, der Lamb-Mößbauer-Faktor kann sich um bis zu 5 % von 0.19 auf 0.18 für Goldpartikel dieser Größe verringern.

Das Ergebnis dieser Überlegungen ist also, dass sich der Lamb-Mößbauer-Faktor kleiner Teilchen geringfügig ändert. Diese Änderung ist allerdings viel zu gering, um die unterschiedlichen Gesamtflächen der Mößbauerspektren bei gleichem Goldgehalt zu erklären. Es liegt vielmehr nahe, dass die einwertige Goldkomponente einen von dem der Metallteilchen stark unterschiedlichen Lamb-Mößbauer-Faktor besitzt. Aus den Abbildungen 6.4 und 6.5 ist bereits qualitativ zu ersehen, dass die Fläche der Mößbauerspektren bei der Temperung zunimmt. Das bedeutet, dass das Au(I) im Glas einen kleineren f -Faktor besitzt als metallisches Gold.

Um die Lamb-Mößbauer-Faktoren der Spektrumskomponente des einwertigen Goldoxids und der Oberflächenatome der Goldpartikel aus den Messungen aus den Goldgläsern direkt zu ermitteln, machen wir folgenden Ansatz:

Die Gesamtfläche A unter dem Spektrum ist proportional zu den mit den entsprechenden Lamb-Mößbauer-Faktoren gewichteten Absolutmassen der verschiedenen Goldzustände,

$$A \sim m_m \cdot f_m + m_I \cdot f_I + m(Au_{Ob}) \cdot f_{Ob} \quad (7.14)$$

wobei m_m für die absolute Masse des Goldes im metallischen Zustand, m_I im einwertigen Zustand und m_{Ob} der Oberflächenatome bezogen auf eine einheitliche Absorberdicke ist.

Entsprechend sind f_m , f_I und f_{Ob} die Lamb-Mößbauer-Faktoren der drei Goldzustände. Definiert man

$$a = \frac{A}{m} \quad (7.15)$$

mit der Gesamtmasse des Goldes

$$m = m_m + m_I + m_{Ob} \quad , \quad (7.16)$$

so ergibt sich für die die Absorberdicke normierte Gesamtfläche a des Mößbauerspektrums

$$a \sim \frac{m_m \cdot f_m + m_I \cdot f_I + m_{Ob} \cdot f_{Ob}}{m} \quad (7.17)$$

oder

$$a = k \cdot (x \cdot f_m + y \cdot f_I + (1 - x - y) \cdot f_{Ob}) \quad (7.18)$$

mit $x = m_m/m$ für den Massenanteil des metallischen Goldes, $y = m_I/m$ für den Massenanteil des einwertigen Goldoxids und k als Proportionalitätsfaktor. Definiert man v_m als den Flächenanteil des metallischen Goldes und v_I als Flächenanteil des einwertigen Goldoxids, so erhält man

$$v_m = \frac{m_m \cdot f_m}{m_m \cdot f_m + m_I \cdot f_I + m_{Ob} \cdot f_{Ob}} \quad (7.19)$$

und

$$v_I = \frac{m_I \cdot f_I}{m_m \cdot f_m + m_I \cdot f_I + m_{Ob} \cdot f_{Ob}} \quad . \quad (7.20)$$

Für den Flächenanteil des Goldes als Oberflächenatome v_{Ob} gilt dann entsprechend

$$v_{Ob} = 1 - v_m - v_I \quad . \quad (7.21)$$

Unter Verwendung der Gleichungen (7.18) bis (7.20) ergibt sich folgender Zusammenhang zwischen $a = A/m$, den Flächenanteilen der verschiedenen Goldzustände im Spektrum und den Lamb-Mößbauer-Faktoren:

$$a = k \cdot \frac{f_{Ob}}{1 - v_m - v_I + f_{Ob} \cdot (v_m/f_m + v_I/f_I)} \quad . \quad (7.22)$$

Die Spektren der farblosen Gläser 1 bis 8 und die rotgefärbten Gläser 1, 3, 5, und 7 aus der zweiten Probenreihe besitzen keinen oder nur einen vernachlässigbar kleinen Anteil der Oberflächenkomponente. Gleichung 7.22 reduziert sich in diesem Fall zu

$$a = k \cdot \frac{f_m \cdot f_I}{v_m \cdot (f_I - f_m) + f_m} \quad (7.23)$$

In Abbildung 7.10 ist für die genannten Proben der Zusammenhang zwischen den Spektrumsanteilen des Singulets und den auf 1 mg Gold je cm² Absorberfläche normierten Spektrumsflächen dargestellt. Für f_m wurde der Literaturwert (Thomson et al. 1974) $f_m = 0,19$ verwendet. Bei einer Anpassung der Datenpunkte durch Gleichung 7.23 ergibt sich für den Lamb-Mößbauer-Faktor des einwertigen Goldoxids in den Goldrubingläsern $f_I = 0,095(15)$ bei 4.2 K.

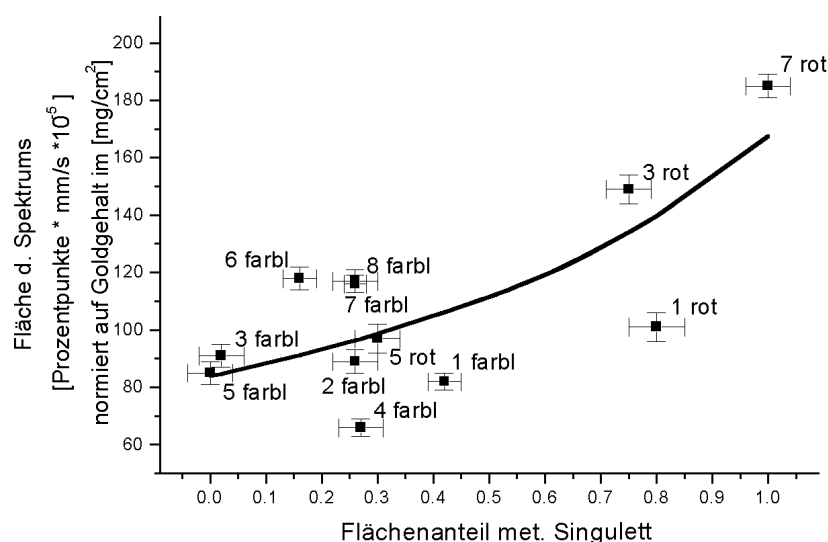


Abbildung 7.10: Zusammenhang zwischen den Anteilen des Singulett in den Mößbauer-spektren und der auf eine Absorberdicke von 1 mg/cm^2 Gold normierten Gesamtspektrums-fläche. Es sind ausschließlich die farblosen Gläser 1 bis 8 und die rotgefärbten Gläser 1, 3, 5 und 7 dargestellt, da diese keine oder eine vernachlässigbar kleine dritte Spektrumskomponente von Oberflächenatomen besitzen. Die Anpassung wurde mittels Gleichung 7.23 durchgeführt.

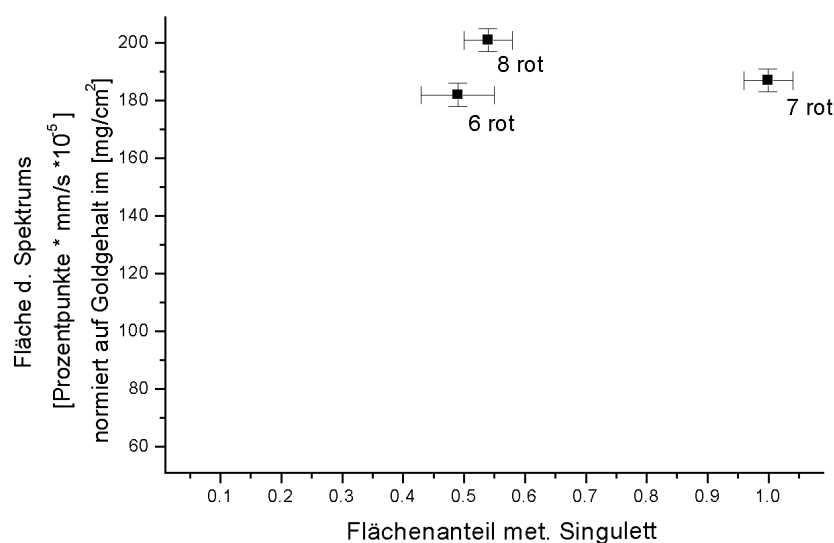


Abbildung 7.11: Zusammenhang zwischen dem Anteil des metallischen Singulett im Möß-bauerspektrum der getemperten zinnhaltigen Gläser 6, 7, und 8 und der auf 1 mg/cm^2 Gold normierten Gesamtspektrumsfläche. Diese Gläser besitzen keine Spektrumskomponente von ein-wertigem Goldoxid.

In Abbildung 7.11 sind die getemperten beziehungsweise rotgefärbten zinnhaltigen Gläser 6, 7 und 8 dargestellt. Diese Spektren besitzen keine Komponente von einwertigem Goldoxid, aber unterschiedliche Oberflächenanteile. Die Spektrumsfläche wurde wieder auf eine Absorberdicke 1 mg/cm^2 Gold normiert. Hieraus lässt sich erkennen, dass die Veränderung der Anteile aus metallischem Gold und aus Gold an der Oberfläche der Partikel nahezu keine Veränderung der Gesamtspektrumfläche bewirkt. Das heißt,

dass die Lamb-Mößbauer-Faktoren der Kern- und Oberflächenatome der Goldteilchen in den Gläsern offenbar gleich sein sollten. Das rechtfertigt die Annahme, dass der Lamb-Mößbauer-Faktor der Oberflächenatome in guter Näherung dem des metallischen Goldes gleich sind, also $f_m = f_{ob} = 0.19$ bei 4.2 K.

Der Befund, dass die Oberflächenatome wie die Kernatome der Goldteilchen den Lamb-Mößbauer-Faktor des metallischen Goldes besitzen, steht im Gegensatz zu anderen Ergebnissen. So haben Stievano et al. (1998) einen kleineren Lamb-Mößbauer-Faktor für die Oberflächenatome festgestellt. Hier waren die Goldteilchen in Mylar eingebettet. Die Mößbauerspektren wurden mit drei verschiedenen Komponenten beschrieben, wovon zwei der Oberfläche zugewiesen wurden. Die abnehmende Gesamtfläche des Mößbauerspektrums bei kleiner werdenden Goldteilchen wurde mit einem geringeren Lamb-Mößbauer-Faktor der zunehmenden Oberflächenanteile erklärt. Zu ähnlichen Ergebnissen kamen Smit et al. (1988). Hier wurden der Lamb-Mößbauer-Faktor für Gold an der Oberfläche abhängig vom angebundenen Liganden eines Au_{55} -Cluster angegeben. Hier ist zu sehen, dass der Lamb-Mößbauer-Faktor zwar grundsätzlich immer kleiner als der des metallischen Goldes ist, aber nicht unbedingt weit davon entfernt sein muss.

Der Unterschied zwischen Gold in Mylar oder den Au_{55} -Clustern und Gold in Silikatgläsern ist erklärbar, da die Umgebung der Goldteilchen durchaus Einfluss auf den Lamb-Mößbauer-Faktor nehmen kann. Die Bindung des Teilchens als Ganzes mit der Umgebungsmatrix bestimmt die Art und Anzahl zusätzlicher Schwingungsmoden, die das Teilchen besitzt und kann daher den Lamb-Mößbauer-Faktor verändern. Andererseits bestimmt aber auch die Bindung der Oberflächenatome mit der Matrix den Lamb-Mößbauer-Faktor der Oberflächenschicht. Man kann im Goldrubinglas von zwei Zuständen der Teilchen im Glas ausgehen. Teilchen, die bereits in der Schmelze existieren, sitzen nach Abkühlen in einem Hohlraum der größer ist als das Teilchen, da die Ausdehnungskoeffizienten von Gold und Glas unterschiedlich sind (Kreibig, 1995). Der andere Zustand ergibt sich durch das Wachstum der Goldteilchen in der durch Erwärmung gerade wieder zäh werdenden Glasmatrix. Die Goldteilchen müssen dabei die Glasmatrix ausdehnen und sitzen daher gezwängt in der Matrix.

Bei Betrachtung der angepassten Kurve in Abbildung 7.10 ist eine starke Abweichung der Datenpunkte von der theoretischen Kurve zu erkennen. Dafür lassen sich zweierlei Erklärungen geben:

Zum einen könnte es einen Goldzustand in den Gläsern geben, der im Mößbauerspektrum nicht sichtbar ist, also einen Lamb-Mößbauer-Faktor von Null oder nahe Null besitzt.

Grundsätzlich lässt sich so argumentieren, weil es zwischen dem im farblosen Zustand vorliegenden einwertigen Goldoxid und den metallischen Goldteilchen einen Zwischenzustand im zeitlichen Sinne geben muss. Um sich zu einem Goldpartikel sammeln zu können, muss das Gold durch die Glasmatrix diffundieren. Dabei gibt es zwei Denkansätze: Entweder die Goldatome 'hangeln' sich von Oxidbindung zu Oxidbindung und das einwertige Gold wird erst bei Kontakt mit einem Metallteilchen zu $\text{Au}(0)$ reduziert, oder die Goldatome lösen sich einmal aus der Oxidverbindung und diffundieren als nullwertiges Goldatom durch das Glas bis sie auf ein anderes nullwertiges Goldatom

oder auf ein bereits existierendes Goldteilchen treffen und sich metallisch binden (Doremus 1962). Da ein solches nullwertiges Goldatom möglicherweise sehr schwach an seine Umgebung gebunden ist, könnte der Lamb-Mößbauer-Faktor für nullwertiges Gold in der Glasmatrix sehr klein sein. Dies bedeutet, es gibt vielleicht einen vierten Zustand des Goldes im Glas, der in den Mößbauerspektren kaum oder vielleicht gar nicht sichtbar ist. Das wiederum hat zur Folge, dass unser Verhältnis $a = A/m$ in Wirklichkeit kleiner ist, da die Masse m um einen Anteil m_0 des nullwertigen Goldes $m = m_m + m_I + m_{Ob} + m_0$ bei der Herleitung allgemein größer ist als angenommen. Aus Gleichung 7.18 wird $a \leq k \cdot (x \cdot f_m + y \cdot f_I + (1 - x - y) \cdot f_{Ob})$. In diesem Fall wird aus sich Gleichung 7.22 lediglich zu einer Ungleichung

$$a \leq k \cdot \frac{-f_{Ob}}{v_m + v_I - f_{Ob} \cdot (v_m/f_m + v_I/f_I) - 1}. \quad (7.24)$$

Allerdings ist diese Überlegung nicht auf nullwertiges Gold beschränkt, sondern könnte sich auch auf Kleinstpartikel aus nur sehr wenigen Goldatomen beziehen. Die Beobachtung, dass der mittlere Lamb-Mößbauer-Faktor mit abnehmender Teilchengröße geringer wird (Stievano 1988), deutet in diese Richtung. Grundsätzlich kann man den Lamb-Mößbauer-Faktor für Gold im Inneren kleiner Teilchen einer Matrix als Produkt aus dem Lamb-Mößbauer-Faktor für Gold mit metallischer Gitterstruktur, f_{met} , und einem Faktor f_{mtrx} für die Kopplung des Goldpartikels mit der Umgebungsmatrix ansetzen, also als $f_{ges,K} = f_{met} \cdot f_{mtrx}$. Entsprechendes gilt für die Oberflächenatome $f_{ges,O} = f_{Ob} \cdot f_{mtrx}$. Die Indizes K und Ob bezeichnen Kern bzw. den der Oberfläche zugehörigen Teil des Goldpartikels. Die Wechselwirkungen zwischen Glasmatrix und Goldpartikel könnten gering werden, da beim Abkühlen nach dem Tempern das Goldpartikel schneller schrumpft als die umgebende Glasmatrix (Kreibig und Vollmer, 1995). Dies könnte theoretisch dazu führen, dass Partikel in einer Glasmatrix einen sehr kleinen Lamb-Mößbauer-Faktor besitzen und somit im Mößbauerspektrum nicht sichtbar sind.

Eine weitere Erklärung für die große Streuung der Datenpunkte in Abbildung 7.10 ist, dass der Goldgehalt der Proben von dem Gehalt abweicht, der sich aus der Einwaage in das Schmelzgemisch errechnet.

Diese Annahme ist recht wahrscheinlich. Bei Betrachtung der Abbildung 7.10 fällt auf, dass die Datenpunkte der Gläser, die sowohl "farblos", als auch "rot" aufgetragen sind, entweder beide über oder beide unter der angepassten Kurve liegen. Die angepasste Kurve könnte jedoch durch alleinige Veränderung der Proportionalitätskonstante k durch jedes Datenpaar von gleichen Gläsern im ungetemperten und getemperten Zustand gelegt werden.

Bei der Herstellung der Glasproben gibt es verschiedene Arbeitsschritte, die Goldverluste verursachen können. Der Schmelzvorgang kann den Goldanteil verringern, denn da die Schmelze im Schmelzofen nicht gerührt wird, kann es zu einem Absinken des Goldes kommen. Die Verteilung des Goldgehalts in der Schmelze ist dann nicht mehr homogen. Möglicherweise fällt Gold am Tiegelboden aus. Dies passiert ebenso im industriellen Bereich der Goldrubinherstellung. Beim Ausschütten der Schmelze bleibt der am Tiegelboden ausgefallene Anteil aufgrund der mäßigen Viskosität des Glases im Tiegel. Das auf eine kühlende Stahlplatte gegossene und somit abgeschreckte Glas ist

dann, wie die Schmelze auch, möglicherweise sogar inhomogen und kann abhängig vom weiterverarbeiteten Anteil des Glases, im Goldgehalt vom eingewogenen Wert abweichen.

Wenn man davon ausgeht, dass die Streuung der Daten in Abbildung 7.10 durch Abweichungen des tatsächlichen Goldgehalts der Proben vom eingewogenen Wert verursacht wird, liegt die Annahme nahe, dass sich das Gold nur im einwertigen und im metallischen Zustand als Kern- bzw. von der metallischen Struktur abweichenden Oberflächenanteil im Glas befindet – dass sich also keine “unsichtbaren” Goldatome existieren. Unter dieser Voraussetzung lassen sich mit den oben angegebenen Lamb-Mößbauer-Faktoren von $f_m = 0.19(1)$ für metallisches Gold, $f_I = 0.095(15)$ für einwertiges Gold und $f_{Ob} = 0.19(1)$ für Gold als Oberflächenatome der Partikel aus den Intensitäten der Komponenten in den Mößbauerspektren die Goldanteile in den verschiedenen Glasproben in den verschiedenen Zuständen errechnen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7.2 aufgelistet. Die dazu angegebenen Fehler beziehen sich auf die Fehler in den Flächenanteilen der Spektralkomponenten und der Lamb-Mößbauer-Faktoren.

Tabelle 7.2: Berechnete relative Anteile der verschiedenen Goldzustände in den Proben aus der zweiten Probenreihe.

Glas	Zustand	Metall [%]	Einwert. Oxid [%]	Oberfläche [%]
1	farblos rot	27(4) 61(7)	73(4) 33(7)	0 6(6)
2	farblos rot	15(3) 65(8)	85(3) 20(8)	0 15(9)
3	farblos rot	1(2) 59(5)	99(2) 40(5)	0 1(4)
4	farblos rot	16(3) 43(3)	84(3) 29(4)	0 28(6)
5	farblos rot	0(2) 17(3)	100(2) 82(4)	0 1(4)
6	farblos rot	9(2) 40(3)	91(2) 0	0 60(3)
7	farblos rot	15(2) 93(4)	85(2) 0	0 7(4)
8	farblos rot	15(3) 54(2)	85(3) 0	0 46(2)

7.1.3 Interpretation der Röntgenbeugungsspektren

Metallisches Gold besitzt ein kubisch-flächenzentriertes Gitter mit einer Gitterkonstante von $a = 4.078 \text{ \AA}$. Die Röntgenbeugungsbilder von metallischem Gold sind wohl bekannt (vgl. Abbildung 7.12), was die Auswertung der gemessenen Beugungsspektren der Goldrubingläser zunächst erleichtert. Die Interpretation der Röntgenbeugungsspektren der Gläser wird jedoch erschwert durch die große statistische Unsicherheit der Messergebnisse (vgl. Abbildung 6.9 und 6.10). Diese ist auf den geringen Goldgehalt von nur 200 ppm zurückzuführen. Die Interpretation ist auf den [111]-Reflex des Röntgenbeugungsspektrums des metallischen Goldes beschränkt, da die anderen, schwächeren Reflexe ([200], [220], etc.) in den Gläsern nicht mehr erkennbar sind. Dennoch lassen sich verschiedene Befunde daraus ableiten.

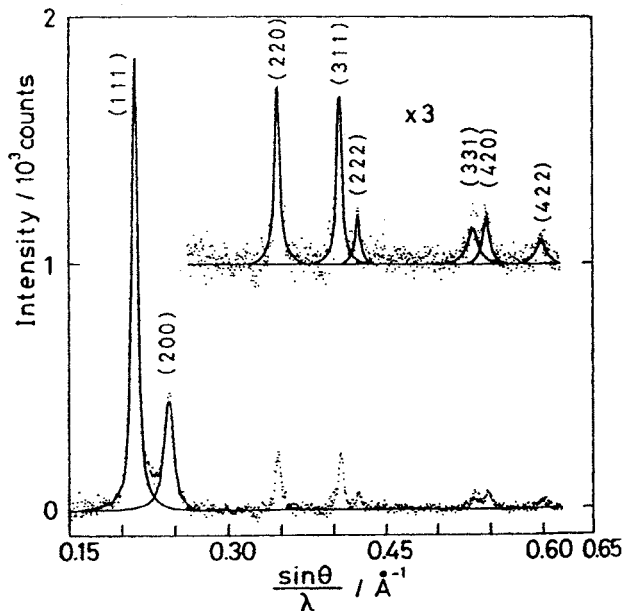


Abbildung 7.12: Typisches Röntgenbeugungsspektrum von metallischem Gold (Kukumi et al. 1994)

Statt des Anpassens eines Voigtprofils, dessen Lorentzkomponente durch die Größe der Goldteilchen und dessen Gaußanteil durch Gitterfehler und/oder Gitterverzerrungen bestimmt wird (Keijser 1977), wurden in Anbetracht der schlechten statistischen Genauigkeit reine Lorentzprofile angepasst. Diese sind bestimmt durch die Maximalamplitude, die Halbwertsbreite und die Position, die für alle Diffraktogramme gleich angenommen wurde. Dies war wegen der oft sehr geringen Intensitäten erforderlich. Die Ergebnisse der Halbwertsbreiten liegen unter Berücksichtigung des großen Fehlers alle im gleichen Bereich. Die Halbwertsbreite kann daher nur beschränkt zur Diskussion der Teilchengröße herangezogen werden. Die Amplituden der Interferenzmaxima geben bereits für sich genommen Aufschlüsse über den Zustand des Goldes in den Gläsern, nämlich über die Menge Gold in Form von Goldteilchen, die groß genug sind, um scharfe Beugungsmaxima zu liefern.

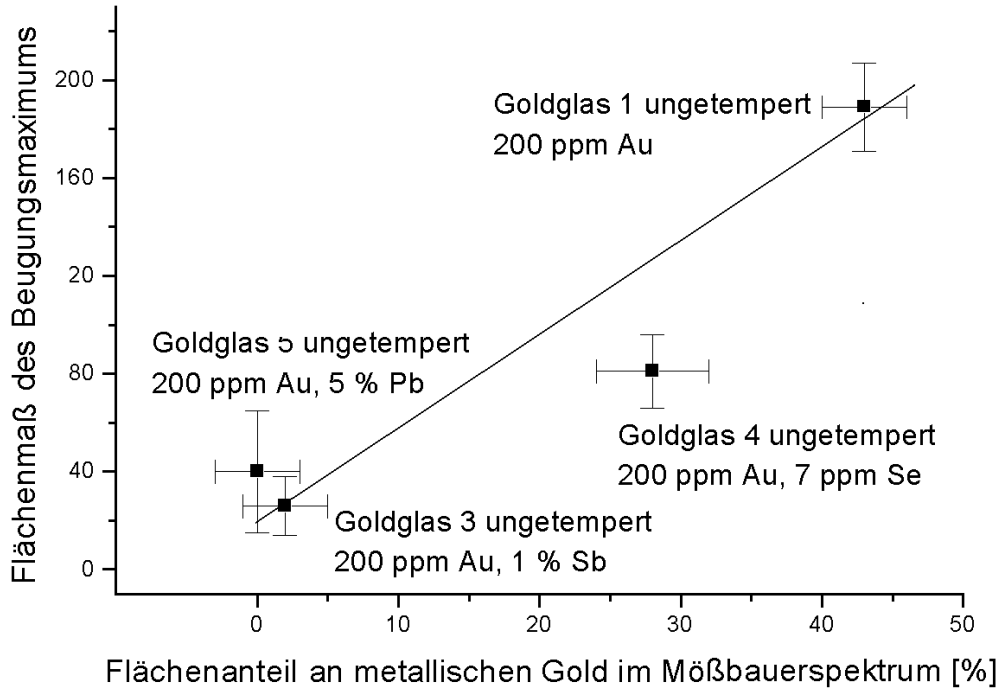


Abbildung 7.13: Darstellung der Fläche unter den Lorentzlinien der angepassten Röntgenbeugungsspektren gegen den Flächengehalt von metallischem Gold in ungetemperten Gläsern.

Aus der Halbwertbreite der Beugungsmaxima kann man mittels der Formel von Scherrer (Scherrer und Staub 1931),

$$B = 2\sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \cdot \frac{\lambda}{\Lambda} \cdot \frac{1}{\cos \frac{\phi}{2}}, \quad (7.25)$$

die Teilchengröße bestimmen, wobei B die Halbwertsbreite der Interferenzlinie im Bogenmaß und λ die Wellenlänge der Röntgenquelle ist. ϕ ist der Winkel zwischen einfallendem und gebeugtem Strahl und entspricht daher $\phi = 2\Theta$. Λ steht für die Kantenlänge der als würfelförmig vorausgesetzten Kristalle. Die in den Gläsern auftretenden Goldkolloide sind jedoch eher als kugelförmig anzunehmen. Bei Betrachtung des Fehlers der Halbwertsbreiten der Maxima in den Beugungsspektren ist der Fehler durch diese Näherung jedoch vernachlässigbar.

Bei Berechnung der Partikelgröße aus den in Kapitel 6 angegebenen Halbwertsbreiten der Interferenzmaxima in den Röntgenbeugungsspektren der ungetemperten und getemperten Gläser, die etwa im Bereich $2\Theta = 0.1^\circ$ bis 0.2° liegen, ergibt sich die mittlere Größe dieser Kolloide zu etwa 100 bis 300 nm. Diese Kolloide sind jedoch zu groß, um die für das Goldrubinglas typische Farbe zu entwickeln. Dies wird augenscheinlich bestätigt bei Betrachtung der ungetemperten Gläser, die trotz der bereits vorhanden Anteile an metallischem Gold, welches im Mößbauerspektrum und Röntgenbeugungsspektrum sichtbar ist, offensichtlich keine Färbung in irgendeiner Art besitzen.

In Abbildung 7.13 ist das Flächenmaß des [111]-Reflexes im Röntgendiagramm gegen den Flächenanteil der metallischen Komponente im Mößbauerspektrum an Gold

der ungetemperten Gläser aufgetragen. Es ist trotz der großen Fehler ein linearer Zusammenhang zu erkennen. Das heißt, dass die Goldteilchen, die in den Diffraktogrammen die scharfen Linien geben, genau das Gold repräsentieren, das schon in den abgeschreckten Gläsern metallisch ist. Man kann daraus schließen, dass nahezu alles als metallisch im Mössbauerspektrum an den farblosen Gläsern festgestellte Gold zu große, nicht färbende Kolloide darstellt. Dieser Anteil des Goldes, der bereits vor der Temperung als metallisches Gold vorhanden ist, ist für den späteren Färbungsprozess nicht mehr relevant, da diese Goldpartikel bereits zu groß dafür sind.

Bei dem Vergleich der Röntgenbeugungsspektren vor und nach Temperung der Gläser ist auffällig, dass die Größe der Maxima beim Tempern nicht erkennbar zunimmt, sondern sich tendenziell geringfügig verkleinert. Sofern dies kein zufälliger Umstand ist, ließe sich die Abnahme erklären. Wie bereits bei der Beschreibung der Messergebnisse (Abschnitt 6.3) erwähnt, wurden die mit Lorentzprofil gefitteten Spektren vorher aus dem kontinuierlichen Hintergrund der amorphen Glasmatrix absepariert. Dazu wurde nur ein enger Bereich des erkennbaren [111]-Maximums des Goldes aus dem Originalspektrum entfernt. Dieses so erhaltene Spektrum ohne [111]-Maximum, das den Untergrund darstellt, wurde dann mit einer passenden Funktion gefittet und wiederum vom Originalspektrum abgezogen. So erhält die man in Abbildung 6.13 dargestellten Spektren.

Unter der Voraussetzung, dass färbende Goldpartikel eine Größe von 3 bis 60 nm besitzen (Williams et al. 1981), ergeben sich unter Verwendung der Formel 7.24 Linienbreiten der Interferenzmaxima der Röntgenbeugung dieser Partikelgrößen von $2\Theta = 0.4^\circ$ bis 8.5° . Dies wären im Röntgenbeugungsbild sehr stark verbreiterte und daher niedrige Maxima, die bei der erreichbaren Messgenauigkeit nicht mehr vom Glashintergrund zu unterscheiden sind. Beim Extrahieren des [111]-Maximums wurden diese breiten und niedrigen Maxima ebenso wie der vom Glashintergrund stammende Anteil vom Gesamtröntgenspektrum abgezogen. Die Amplitude der erkennbaren Röntgenbeugung an den Partikeln mit Größen zwischen 100 und 300 nm verkleinert sich daher im Vergleich zur Amplitude des ungetemperten Glases geringfügig.

Das bedeutet, dass sich das vor der Temperung oxidische Gold zu neuen, kleineren Goldpartikeln gesammelt hat und sich nur unwesentlich an die bereits vorhandenen, großen Partikel von 100 - 300 nm angelagert hat. Die kleinen, neu gebildeten Goldteilchen sind so klein, dass ihre Beugungsreflexe so breit sind, dass sie infolge der zu geringen statistischen Genauigkeit nicht vom Glashintergrund zu unterscheiden sind. Die erkennbaren [111]-Reflexe des Goldes gehen also auf bereits in der Schmelze vorhandene, recht große (100 bis 300 nm) Goldteilchen zurück, die nicht zur Färbung beitragen.

7.1.4 Interpretation der optischen Spektren

Wie bereits in der theoretischen Betrachtung im Kapitel 3 vorhergesagt, hängt das Absorptionsmaximum der Extinktion aufgrund von Plasmonenanregung der Goldpartikel vom Partikeldurchmesser ab. Diese theoretische Vorhersage wird unter anderem durch Untersuchung der optischen Spektren von Goldpartikeln mit Größen von 2 bis 9 nm Durchmesser von U. Kreibitz (Kreibitz 1977) bestätigt. In Abbildung 7.14 sind diese Messergebnisse dargestellt.

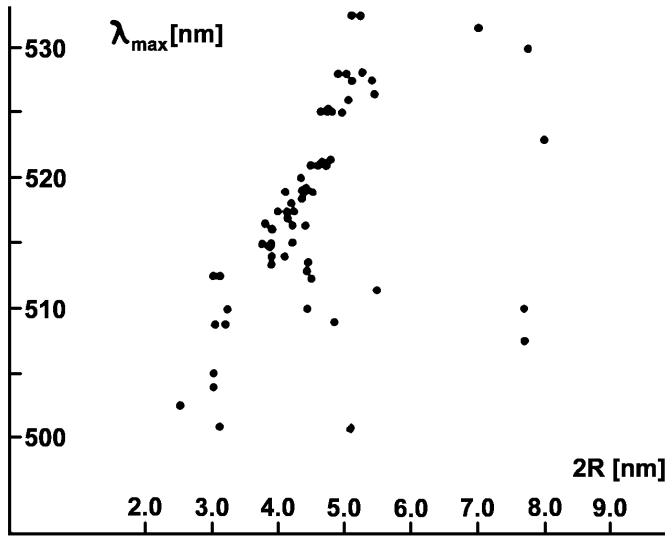


Abbildung 7.14: Experimentell ermittelte Werte des Absorptionsmaximums durch Plasmonenextinktion von Goldpartikeln in Abhängigkeit vom Durchmesser der Partikel (Kreibig 1977).

Die Lagen der Absorptionsmaxima der Proben aus den zur Verfügung stehenden optischen Spektren dieser Arbeit sind in Tabelle 6.11 zusammengefasst. In Abbildung 7.15 ist der Zusammenhang zwischen der Lage der Absorptionsmaxima und dem Zinnzusatz zur Glasschmelze gezeigt. Aus der Interpretation der Gold-Mößbauerspektren an zinnhaltigen gefärbten Gläsern wissen wir, dass die Partikelgröße mit steigendem Zinngehalt abnimmt, da der Oberflächenanteil relativ zum metallischen Anteil in den Spektren zunimmt. Durch Abbildung 7.15 wird dies bestätigt. Mit steigendem Zinngehalt nimmt die Wellenlänge des Absorptionsmaximums ab. Das heißt, die Partikel werden gemäß den Ausführungen in Kapitel 4.4.2 umso kleiner, je mehr Zinn die Gläser enthalten. Der Zusammenhang zwischen dem Verhältnis von Oberfläche zu metallischem Kern der Partikel und der Lage der Absorptionsmaxima ist in Abbildung 7.16 dargestellt.

Ausgehend von Au_{55} -Cluster lässt sich ein Zusammenhang zwischen dem Verhältnis von Oberflächenanteil zu Kernanteil eines Partikels und der Partikelgröße angeben. Beim Au_{55} -Cluster ergibt ein Verhältnis 42:13 eine Partikelgröße von 1.4 bis 1.5 nm. Unter der Voraussetzung, dass die Dichten beider Goldzustände, also Oberfläche und Kern, nicht wesentlich unterschiedlich sind, ergibt sich der Zusammenhang

$$R = -k \cdot s / (1 - s) \quad , \quad (7.26)$$

wobei R für den Radius des Partikels steht. Für s gilt $s = (\text{Oberflächenanteil} / \text{Kernanteil} + 1)^{1/3}$. Dieser Ausdruck ergibt sich aus der Annahme, dass das Verhältnis der Anteile an Oberflächengold und Kerngold dem Verhältnis der Kugelvolumen von Oberflächenschale und Kern entspricht. Die Dicke der Oberflächenschale wird als konstant betrachtet. Unter der Randbedingung, dass ein Verhältnis der Oberfläche zu Kern von 43:13 einer Partikelgröße von 1.4 bis 1.5 nm zugewiesen werden kann, führt zur Bestimmung des Parameters k . Dieser ergibt sich so zu $k \approx 0.27$.

Die aus Gleichung 7.26 und den aus den Mößbauerspektren folgenden Verhältnissen von Oberflächen- zu Kernanteil errechneten Durchmesser $2R$ der Partikel in den zinnhal-

tigen Gläsern sind in Abbildung 7.17 dargestellt. Bei theoretischen Partikeldurchmessern von mehr als 5 nm werden die dazu ermittelten Fehler, beruhend auf den Fehlern der Goldanteile von Oberfläche und Kern, jedoch sehr groß. Für errechnete Partikeldurchmesser größer als 5 nm sind daher Ergebnisse nur als tendenzielle Abschätzung zu betrachten. Auch bei Stievano et al. (1998) wird die Bestimmbarkeit des Partikeldurchmessers aus den Mößbauerspektren auf maximal 6 nm eingegrenzt. Bei einem Vergleich der Ergebnisse in Abbildung 7.17 mit den von Kreibitz ermittelten Werten in Abbildung 7.14 ist eine weitestgehende Übereinstimmung feststellbar.

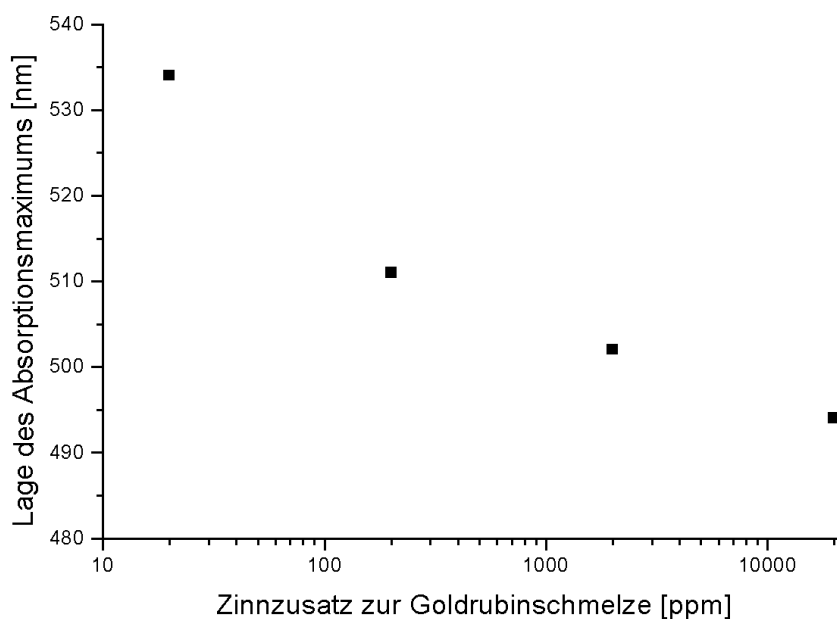


Abbildung 7.15: Verschiebung des Absorptionsmaximums in den optischen Spektren mit der Zunahme des Zinngehalts in die Glasschmelze. Der Zinnanteil ist in ppm im logarithmischen Massstab aufgetragen.

Um ein Maß für die Stärke der Extinktion der durch die Temperung entstandenen Goldpartikel zu haben, wurde das Absorptionsspektrum für den sichtbaren Bereich von 400 nm bis 650 nm aufintegriert. In Abbildung 7.18 ist für die Gläser der zweiten Probenreihe der Zusammenhang zwischen dem prozentualen Anteil des Goldes, das durch Tempern von Au(I)-Oxid in Au-Metall umgewandelt wurde, und der integrierten Extinktion gezeigt. Hier ist klar ersichtlich, dass das Färbungsverhalten des Goldes in den zinnhaltigen Gläsern und den Gläsern mit anderen oder keinen Zusätzen als unterschiedlich zu betrachten ist. Man kann zwei Zweige erkennen. Beide zeigen allerdings, dass ein direkter Zusammenhang besteht zwischen dem Anteil des von Oxid in Partikel umgewandelten Goldes und der Färbungsintensität.

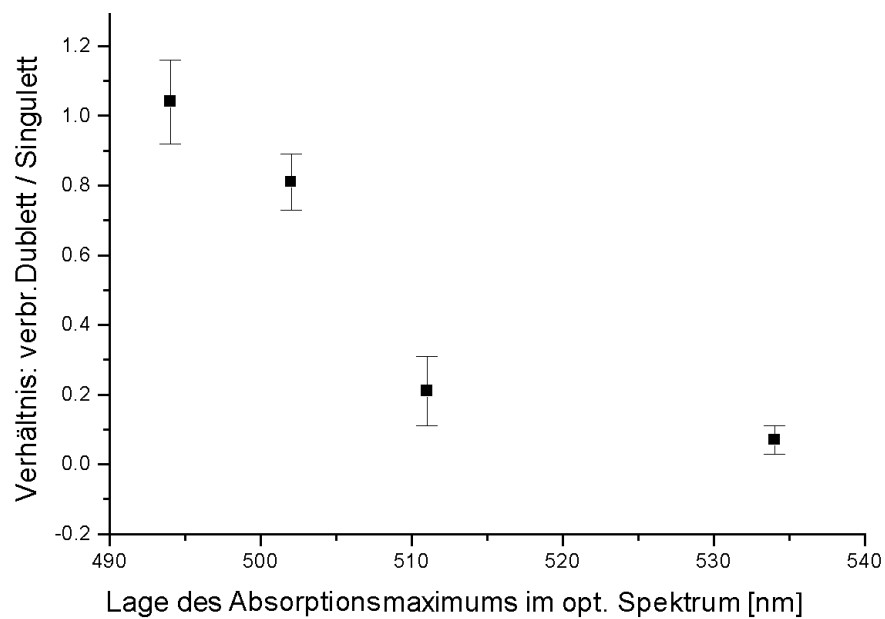


Abbildung 7.16: Verhältnis der in den Gold-Mössbauerspektren gemessenen Intensitätsverhältnissen von Dublett zu verbreitertem Singulett – also von Oberflächen und Kernanteil – gegen die Position der Absorptionsmaxima für die zinnhaltigen Gläser.

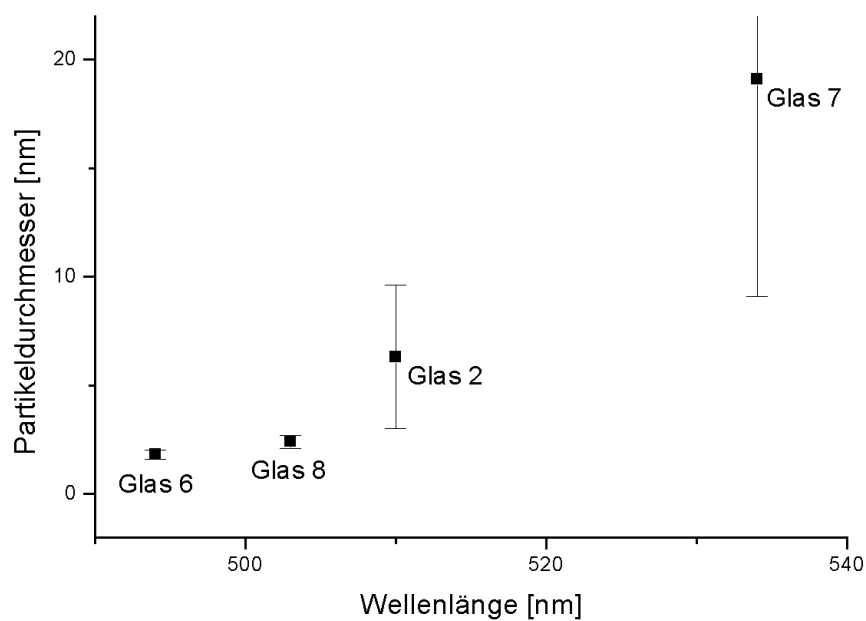


Abbildung 7.17: Aus dem Verhältnis von Oberflächenanteil zu Kernanteil in den Mößbauerspektren errechneten Durchmesser der Goldpartikel in Abhängigkeit von den Wellenlängen der Absorptionsmaxima der zinnhaltigen Gläser.

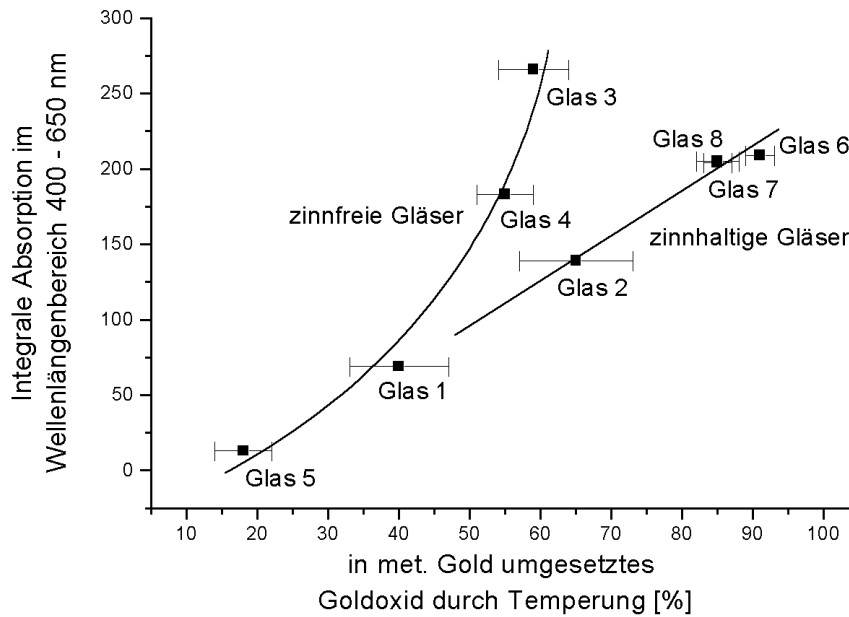


Abbildung 7.18: Darstellung des Zusammenhangs zwischen dem Anteil des von Au(I)-Oxid zu metallischen Partikeln umgewandelten Goldes und der Färbungsintensität als Integral über die Wellenlängen von 400 nm bis 650 nm.

7.2 Mechanismen des Partikelwachstums

Es gibt verschiedene Parameter, die auf das Wachstum der Goldpartikel Einfluss nehmen können.

▪ Löslichkeit des Goldes in der Glasmatrix

Grundvoraussetzung für die Partikelbildung ist der oxidische Zustand als Ausgangszustand in den ungetemperten Gläser. Nur dieser Anteil des Goldes kann überhaupt zur Färbung beitragen. Metallisches Gold im ungetemperten Zustand ist bereits in Form von zu großen, nicht mehr färbenden Partikeln vorhanden.

▪ Reduktion des Goldes zu Au(0)

Das als einwertiges Oxid vorliegende Gold muss reduziert werden, um sich zu Partikeln sammeln zu können. Das Vorhandensein entsprechender Reduktionspartner bestimmt unter anderem das Partikelwachstum. Die gängige Vorstellung (Doremus 1962) ist, dass erst das zu Au(0) reduzierte Gold hinreichend beweglich ist, um zu den wachsenden Teilchen hin diffundieren zu können.

▪ Diffusion des Goldes zu Teilchen

Das Wachstum der Partikel wird durch die Diffusionseigenschaften des Goldes in Glas bestimmt. Der Massenfluss J bei der Diffusion hin zu kugelförmigen Partikeln mit dem Radius R ist gegeben durch (Rao und Doremus 1996)

$$J = \frac{(C_i - C_e)D}{R}. \quad (7.27)$$

Dabei ist D der Diffusionskoeffizient des Goldes in der Glasmatrix. C_i ist die einheitliche Anfangskonzentration der diffundierenden Substanz, also des Goldes im einwertigen

Zustand in g/cm^3 . Der maximal mögliche Wert von C_i ist daher durch die Löslichkeit des Goldes Au(I) im Glas gegeben. C_e ist die Gleichgewichtskonzentration des Goldes am Ende des Teilchenwachstums, wenn also ebenso viel Gold von den Teilchen in Lösung geht, wie Gold sich an die Teilchen anlagert. Wir nehmen an, dass C_e vernachlässigbar klein im Vergleich zu C_i ist und daß die Partikelgröße in Gleichung 7.25 zur Zeit $t = 0$ gleich Null ist. Der Fluss der Goldatome ist abhängig von der Wachstumsrate der ausfallenden Goldpartikel und ist gegeben durch

$$J = \rho \frac{dR}{dt}, \quad (7.28)$$

wobei ρ für die Dichte von Gold steht. Setzt man Gleichung 7.27 und 7.28 gleich, ergibt sich mit den Anfangsbedingungen $R = 0$ bei $t = 0$

$$R^2 = \frac{2C_i D t}{\rho}. \quad (7.29)$$

Daraus erkennt man, dass der Durchmesser beziehungsweise der Radius der Goldpartikel proportional zu $t^{1/2}$ und das Volumen entsprechend proportional zu $t^{3/2}$ ist.

Obige Gleichung ist richtig für ein isoliertes Partikel, das in einer unendlichen Umgebung wächst. Das Glas enthält jedoch sehr viele Partikel und die Konzentration des gelösten Goldes zwischen den Partikeln nimmt mit deren Wachstum ab. Daher muss Gleichung 7.25 durch

$$J = \frac{C_i D (1 - W)}{R} \quad (7.30)$$

ersetzt werden, wobei

$$W = \frac{NV\rho}{C_i} \quad (7.31)$$

der Bruchteil des Goldes in metallischer Form mit der Dichte ρ ist. N ist die Anzahl wachsender Partikel pro Volumen und $V = 4/3\pi R^3$ ist das Volumen eines Partikels.

■ Keimbildner für Kondensationskeime für das Teilchenwachstum

Die Anlaufgeschwindigkeit beziehungsweise die Farbgebung der Gläser durch Tempern wird wesentlich beeinflusst durch die Anzahl der entstehenden und wachsenden Goldpartikel. Das heißt, die Anzahl der Kristallisationskeime bestimmt die Anzahl der Partikel. Demzufolge wird die durchschnittliche Größe dieser Partikel sinken, wenn die Zahl der Kondensationskeime wächst. Durch die höhere Anzahl an Partikeln wird aber die Wahrscheinlichkeit, dass ein durch die Glasmatrix diffundierendes Goldatom auf ein Partikel trifft, um sich dort anzulagern, größer. Die Anlaufgeschwindigkeit erhöht sich also. Metallisches Gold, das bereits vor Temperung ausgefallen ist, hat auf diese Betrachtung wenig Einfluss. Die Teilchendichte dieser für die Färbung zu großen Partikel ist gering, weshalb die daraus resultierende Wahrscheinlichkeit eines diffundierenden Atoms, auf eines dieser großen Partikel zu treffen und als nichtfärbendes Gold auszufallen, ebenfalls gering ist.

Die Zeitabhängigkeit des Anteils an färbendem metallischen, kolloidalen Gold wird beschrieben durch (Rao und Doremus 1996)

$$W(\text{Au}_{\text{met}}) = 1 - \exp(-kt^{3/2}) \quad (7.32)$$

mit

$$k = \frac{8\pi ND}{3} \left(\frac{2C_i D}{\rho} \right)^{1/2}. \quad (7.33)$$

Au_{met} ist der in Form von Partikeln ausgefallene Goldanteil. Hier wird ersichtlich, dass k als spezifische Konstante für die Wachstumsgeschwindigkeit der Partikel direkt proportional zur Anzahl N der Partikel und damit zur Dichte der Keimbildner ist.

7.3 Zusätze

7.3.1 Zinn

Für die Vorstellung über den Einfluss des Zinns auf den Färbungsmechanismus des Goldrubinglases gibt es zwei Ansätze. Zum einen gibt es die Idee der ‘Schutzkolloide’, nachdem sich Zinn um die Goldpartikel herum anlagert und eine weitere Vergrößerung verhindert. Der grundsätzliche Einfluss des Zinns auf die Partikelgröße ist aus Abbildung 7.17 zu erkennen und würde dieser Theorie nicht widersprechen. Jedoch wissen wir aus den Mössbauerspektren an den zinnhaltigen Gläsern, dass mit Vergrößerung des Zinnanteils in der Glasschmelze auch eine Veränderung der Isomerieverschiebung des metallischen Singulett hin zum Positiven einhergeht. Dies ist ein Indikator für die Bildung einer Zinn-Gold-Legierung.

Als Bestätigung kann die Interpretation der Mößbauermessungen an Zinn herangezogen werden. Zwei der drei Subkomponenten der Mössbauerspektren an Zinn wie sie in Kapitel 6 vorgestellt worden sind, werden zweiwertigem Zinn als das aufgelöste Dublett mit einer Quadrupolaufspaltung von 1.96 mm/s und einer Isomerieverschiebung von 2.87 mm/s und vierwertigem Zinn als nicht aufgelöstes Dublett mit einer Quadrupolaufspaltung von 0.47 mm/s und einer Isomerieverschiebung von -0.20 mm/s zugeschrieben (vergleiche Abbildung 7.19, Johnson 1996). Die dritte Subkomponente dieser Spektren zeigt ein verbreitertes Singulett, das mit seiner Isomerieverschiebung von 2 bis 2.3 mm/s als Zinn in einer Gold-Zinn-Legierung interpretiert werden kann. In Abbildung 7.20 ist der Zusammenhang zwischen Zinngehalt einer Gold-Zinn-Legierung und deren Isomerieverschiebung dargestellt (die Werte sind entnommen aus Charlton et al. 1970). Der Vergleich mit diesen Daten bedeutet für die Interpretation der Isomerieverschiebungen der Gläser 7 und 2 (Tabelle 6.9), dass die farblosen Gläser eine Gold-Zinn-Verbindung aufweisen mit einem Verhältnis von grob $70 \pm 20\%$ Zinn zu $30 \pm 20\%$ Gold. Die Isomerieverschiebungen der Singulett in den roten Gläser weisen auf ein Gold-Zinn-Legierungsverhältnis von $0 \pm 10\%$ Zinn zu $90 \pm 10\%$ Gold hin. Dies entspricht den Ergebnissen für das Au/Sn-Verhältnis der Gold-Zinn-Legierungen aus den Mößbauerspektren an Gold.

Die Lamb-Mößbauer-Faktoren der drei Zinnzustände sind wohl wenig unterschiedlich, so dass die Flächenanteile der Subkomponenten als reelle Anteile anzusehen sind. Im Mößbauerspektrum an Zinn des gefärbten Glases 2 (200 ppm Sn) sind demnach 4 % des vorhandenen Zinns als Gold-Zinn-Legierung enthalten. Der Zinngehalt der Legierung wurde aufgrund der Gold-Mößbauerspektren des roten Glases 2 (200 ppm Sn) auf zwischen 1 und 6 % bestimmt. Zinn wie Gold sind dabei im Bereich von 200 ppm der Schmelze zugegeben worden. Die Werte sind also direkt vergleichbar und stimmen innerhalb des Fehlers überein. Ein Vergleich der anderen zinnhaltigen Gläser ist nicht möglich. Im Falle des Glases 7 mit 20 ppm Sn ist der Zinnanteil der vorhandenen Gold-Zinn-Legierung aus den Gold-Mößbauerspektren nicht mehr bestimmbar. Im Falle der Gläser 8 und 6 mit 0.2 % beziehungsweise 2 % Sn lässt sich der Zinnanteil dieser Legierungen aus den Zinnspektren nicht mehr ermitteln, da die entsprechende Komponente in den Mößbauerspektren zu schwach ist. Ein Anteil von 10 % Sn zur Legierung würde im Zinnspektrum des Glases 8 einen Flächenanteil im Spektrum von 0.8 %, bei Glas 6 nur von 0.08 % bewirken. Beide Werte sind im Rahmen der Messgenauigkeit nicht bestimmbar.

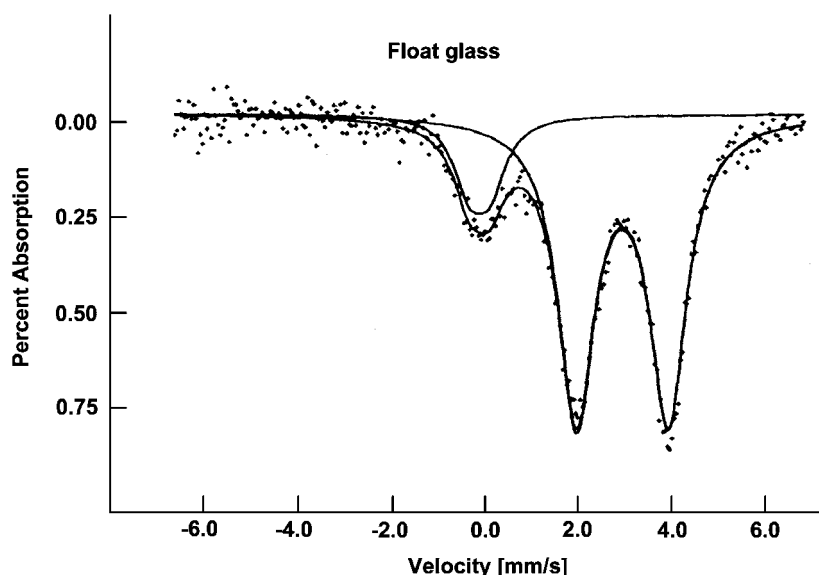


Abbildung 7.19: ^{119}Sn -Mößbauerspektren von zweiwertigem und vierwertigem Zinn in Glas, gemessen bei 77 K (Johnson 1996).

Die Interpretation der Ergebnisse ist folgende: Zinn wirkt während der Temperung als Keimbildner und wird daher in das Goldpartikel eingebaut. Es bewirkt eine drastische Erhöhung der Goldpartikelzahl. Damit einher geht eine Verkleinerung der Partikelgröße, was zur Folge hat, dass sich in den optischen Spektren das Absorptionsmaximum durch Plasmonanregung zu kleineren Wellenlängen hin verschiebt. Aus der Diskussion zum Temperverhalten der Goldrubingläser (vgl. Abbildung 7.6) ist ersichtlich, dass Zinn eine wesentliche Verschnellerung des Anlaufverhaltens bewirkt, was die Annahme, Zinn wirke als Keimbildner, unterstützt.

Die Annahme, dass vorhandenes zweiwertiges Zinn durch seine Oxidation zu vierwertigen Zinn zur Reduktion des Goldes vom einwertigen zum nullwertigen Gold bei-

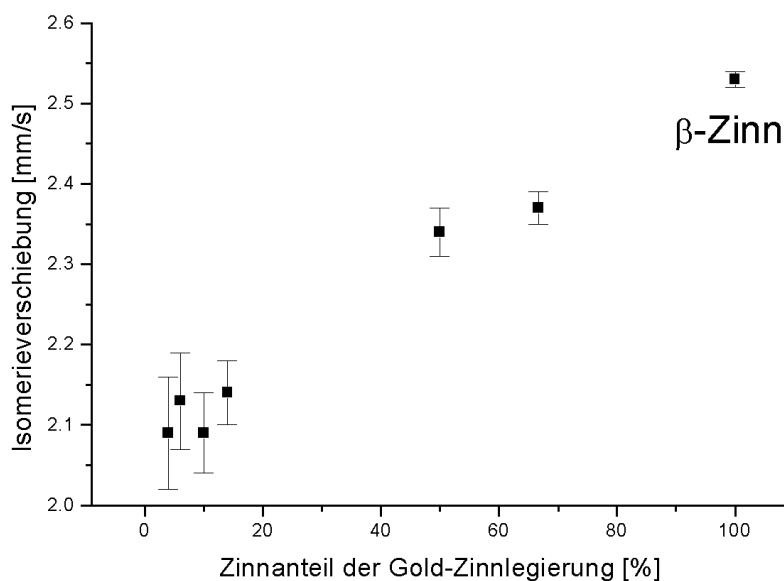


Abbildung 7.20: Zusammenhang zwischen Zinngehalt einer Gold-Zinn-Legierung und deren ^{119}Sn -Isomerieverschiebung (Werte entnommen aus Charlton et al. 1970)

trägt, konnte nicht bestätigt werden. Am Beispiel des Glases 2 mit 200 ppm Zinn müsste das Zinn im farblosen Zustand zu etwa 30 bis 35 % als Sn^{2+} vorliegen und dieser Anteil während des Temperns komplett zu Sn^{4+} oxidiert werden, um den Anteil an Goldoxid, der zur Färbung beiträgt, zum Metall reduzieren zu können. Als geringer Nebeneffekt zur Partikelbildung ist dies jedoch nicht auszuschließen. In den Mößbauerspektren an Zinn ist zu erkennen, dass sich der Anteil an zweiwertigem Zinn, der in den farblosen beziehungsweise ungetemperten Gläsern vorhanden ist, beim Tempern verkleinert (vergl. Abbildung 6.6). Das kann allerdings auch durch Oxidation durch Luftsauerstoff erklärt werden, wenn durch vorheriges Zerkleinern dem daher körnigen bis pulverförmigen Glas genügend Oberfläche zum Luftkontakt beim Tempern gegeben wurde.

7.3.2 Blei

Die Goldrubinherstellung gelingt zwar in Gläsern der verschiedensten Zusammensetzung. In der Regel wird jedoch kommerzielles Bleiglas mit etwa 30% Bleigehalt verwendet. Dies hat zum einen seinen Grund im höheren Gewicht, das das Glas wertvoller erscheinen lässt. Ein weiterer Grund liegt im besseren Glanzverhalten und der leichteren Schleif- und Polierbarkeit dieser Glasart. Im Falle des Goldrubinglases jedoch ist ein weiterer wichtiger Gesichtspunkt die leichtere Rubinfarbentwicklung - einfach gesagt: die Farbe wird "schöner".

Bei Betrachtung der Mößbauerspektren beziehungsweise bei Vergleich der Flächenanteile des Dubletts, welches dem einwertigen Gold in Form von Goldoxid zugeschrieben wird, und der Flächenanteile des metallischen Goldes, stellt man fest, dass im farblosen Zustand in dem Glas mit 5% Bleigehalt nahezu kein metallisches Gold vorhanden ist. Das heißt, das in Form von HAuCl_4 zugegebene Gold löst sich weitestgehend vollständig im Glas - steht also völlig für den folgenden Partikelbildungsprozess zur Verfügung. Dies ist eine Grundvoraussetzung für eine gute Farbentwicklung.

Ein Beispiel: Beim Einschmelzen von 150 ppm Goldchlorid in Borax bei 800°C in Luft erhält man auch bei rascher Abkühlung ein opakbraunes Glas. Die Goldteilchen fallen bereits in der Schmelze aus und sammeln sich zu größeren Aggregaten. Der Sauerstoffdruck der Schmelze muss also erhöht werden, um das Gold in Lösung zu halten. Zugabe von Oxydationsmitteln z. B. Salpeter oder Cerdioxid zur Schmelze ergeben nur dann farblose Gläser, wenn ganz kurz durchgeschmolzen wird und der Salpeterzusatz relativ hoch ist. Da Schmelzen mit CeO_2 ganz erhebliche Sauerstoffüberdrucke besitzen, folgt also, dass das Umschlagsgebiet für das Au^+ -Au-Gleichgewicht bei sehr hohen p_{O_2} -Werten liegen muss. Da eine Messung nur im stationären Zustand, also unter konstanten hohen Sauerstoffdrücken möglich wäre, kann das Umschlagsgebiet für die Goldgläser nur größenordnungsmäßig angegeben werden und liegt bei ca. 10^4 bis 10^5 bar (Dietzel 1945).

Somit drückt sich der Edelmetallcharakter des Goldes dadurch aus, dass es schon bei sehr hohen Sauerstoffdrücken das Bestreben hat, in den neutralen bzw. metallischen Zustand unter Ausscheidung aus dem Glas überzugehen.

Die hohe Lösbarkeit des Goldes in Bleiglas hängt vielleicht mit folgendem zusammen: Blei kann im Glas zwei- und teilweise auch vierwertig vorkommen. Nach W. Weyl und Mottig (Glastechnische Berichte 1933) sind in einem gewöhnlichen Bleiglas etwa 94% des Pb als PbO_2 enthalten. Mit steigender Temperatur dissoziiert das vierwertige Blei und schafft damit den Sauerstoffüberdruck, der notwendig ist, um das Gold in Lösung zu halten. Bei niedrigen Temperaturen hat das zweiwertige Blei zwar das Bestreben, wieder in die höhere Oxidationsstufe überzugehen, also verfügbaren Sauerstoff aus der Schmelze aufzunehmen, jedoch verhindert schnelles Abkühlen diesen Prozess und das Gold bleibt im einwertigen Zustand. Das heißt, das Glas bleibt farblos.

Betrachtet man nun das Mössbauerspektrum des untersuchten bleihaltigen Glases nach zehnstündiger Temperung bei 550°C, so stellt man fest, dass im Vergleich zu anderen Gläsern kaum metallisches Gold entstanden ist. Dies bedeutet, dass die färbende Goldpartikelbildung nicht beziehungsweise kaum stattfand. Auch im optischen Spektrum sieht man, dass nahezu keine Absorption auftritt. Das Glas bleibt weitestgehend farblos. Das bedeutet, Blei erhöht die Löslichkeit des Goldes derart, dass es diesen Zustand selbst bei Temperung im Temperaturbereichen von 500 bis 600°C nicht verändert. Die Verringerung des Sauerstoffpartialdrucks durch eine Erhöhung der Oxidationsstufe des Bleis, die sich zur Reduktion des Goldoxid einstellen müsste, wird scheinbar noch nicht erreicht. Nur durch Zusatz weiterer Stoffe, die ihre Oxidationsstufen bereits bei diesen Temperaturen erhöhen, erhält man gefärbtes Goldglas.

7.3.3 Antimon

Antimon besitzt während des Schmelzens des Goldrubinglases ähnliche Eigenschaften wie Blei. Es erhöht die Löslichkeit des Goldes als erste Voraussetzung der Partikelbildung. Das kann man verstehen, weil Antimon als Sb(V) zugesetzt wird und bei hoher Temperatur zu Sb(III) wird. Beim Abkühlen sollte das rückwärts gehen. Darauf beruht die Wirkung des Antimons als Läuterungsmittel. Im ungetemperten beziehungsweise abgeschreckten Zustand nach der Schmelze ist nach dem Mößbauerspektrum an Gold kaum metallisches Gold vorhanden. Im Unterschied zum Blei unterstützt Antimon jedoch auch die Farbbildung bei Tempern des Glases. Die Farbgebung wird dem optischen Spektrum zufolge sogar besonders intensiv.

Die Antimon-Mößbauerspektren des ungetemperten und des getemperten Glases setzen sich aus zwei Komponenten zusammen, wobei das Oktett mit einer Quadrupolaufspaltung von 17.79 mm/s und einer Isomerieverschiebung von -12.49 mm/s dem Sb^{3+} und das Singulett mit einer Isomerieverschiebung von 1.31 mm/s dem Sb^{5+} entspricht.

Beim Vergleich der beiden Spektren des ungetemperten und getemperten Zustands des Glases 3 ist eine Zunahme des Flächenanteils des fünfwertigen Antimons um etwa 1.4 % zu erkennen. Bei einem Anteil von 1 % Sb in der Schmelze liegt die absolute Menge an oxidiertem Antimon während der Temperung bei circa 140 ppm und liegt daher im Bereich der Menge des reduzierten Goldes. Dies bedeutet, dass Antimon möglicherweise sowohl als Oxidationsmittel während der Schmelze wirkt, wobei es beim schnellen Abschrecken der Schmelze ähnlich wie Blei seine Oxidationsstufe nicht ändert, als auch als Reduktionsmittel während der folgenden Temperung wieder Sauerstoff aufnimmt und dabei durch Reduktion des Goldes die Lösung des Goldes aus der Oxidbindung ermöglicht.

7.3.4 Selen

Über den Einfluss des Selen ist wenig bekannt. Auch konnten in dieser Arbeit keine gesicherten Argumente zur Funktion von Selen gefunden werden. Da Selen kein Mößbauerisotop besitzt, ist über dessen Zustand vor und nach der Temperung nichts bekannt. Aus den Mößbauerspektren an Gold lässt sich jedoch ersehen, dass die Auswirkungen des Zusatzes von Selen mit denen des Zinns vergleichbar sind. Dies lässt vermuten, dass es sich um einen Keimbildner handelt. Interessant ist jedoch die hohe Effizienz, die bei der vergleichsweise geringen Menge von 7 ppm zur Schmelze bereits einen sichtbaren Effekt ergibt.

8 Ausblick

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit geben einen ersten, grundlegenden Einblick in den Mechanismus der Rotfärbung in Goldrubingläsern. Dabei wurde auf die Bestimmung der Zustände sowohl des Goldes als auch des Zinns und Antimons und die Untersuchung der Einflussnahme üblicher Zusätze zum Goldrubinglas auf den Färbungsprozess Wert gelegt.

Dabei wurden verschiedene Proben hergestellt, die sich jeweils nur durch einen bestimmten Zusatz unterschieden. Antimon, Blei, Selen und Zinn wurden dem Grundglas, das sich aus Silizium, Natrium, Kalzium und Sauerstoff zusammensetzte, bei Herstellung zugegeben und miteinander verglichen. Der enorme Einfluss von Selen bei bereits geringsten Mengen ist allerdings erstaunlich, aber mit Mößbauerspektroskopie ist das Verhalten des Selens nicht unmittelbar zu beobachten, da Selen kein Mößbauerisotop ist. Chemische Analysen könnten hier mehr Aufschluss geben. Ein möglicher Einfluss der Zusammensetzung des Grundglases auf die Goldzustände und auf die Rotfärbung wurde nicht untersucht.

Es ist möglich, dass die Kombination von Zusätzen noch andere Wirkungsweisen und Effekte zeigt, welche hier nicht untersucht wurden. Chemische oder physikalische Prozesse, die zwischen den Zusätzen passieren und Einfluss auf den Färbungsprozess haben, sind sogar wahrscheinlich etwa in Hinblick auf die Ergebnisse des nur mit Blei versetzten Glases, das keinerlei Rotfärbung mehr zeigte.

Bei den vorliegenden Untersuchungen wurde die Schmelztemperatur bei allen Glasschmelzen der zweiten Probenserie konstant gehalten. Diese Temperatur könnte Einfluß auf die Löslichkeit des Goldes haben. Unter der Annahme, dass der metallische Anteil, der nach jeder Schmelze auch im farblosen Goldglas existiert, hauptsächlich metallisches Gold ist, das während der Schmelze nicht gelöst wurde, könnten durch eine Temperaturerhöhung der Schmelze durchaus bessere Grundvoraussetzungen zur Färbung erreicht werden.

Die Frage, ob die Löslichkeit des Goldes als einwertiges Gold in der Schmelze temperaturabhängig ist, wurde in dieser Arbeit nicht beantwortet und auch nicht diskutiert. Dies ist ein wichtiger Punkt, da mit großer Wahrscheinlichkeit die Löslichkeit des Goldes als einwertiges Gold mit der Temperatur der Schmelze zunimmt.

Aus der Praxis der Goldrubinglasproduktion ist bekannt, dass sich bei einer um wenige 100°C gesenkten Verarbeitungstemperatur nach der Schmelze bei etwa 1200°C im Laufe der Zeit eine Art Gries bildet. Dieser Gries besteht aus Goldklümpchen, die sich in einer Größe und Anzahl bilden, dass sie für das bloße Auge sichtbar sind.

Dieser Effekt ist in der Glasherstellung unerwünscht. Es gäbe dafür zwei Möglichkeiten der Erklärung. Wenn man voraussetzt, dass die Annahme der temperaturabhängigen Löslichkeit des Goldes stimmt, würde sich bei gesenkter Temperatur die Löslichkeit des einwertigen Goldes verringern. Dies hätte zusammen mit der hohen Viskosität der Glasschmelze zur Folge, dass sich leicht Goldteilchen bilden und die Beweglichkeit des Goldes und vielleicht sogar kleiner Goldteilchen derart groß ist, dass sie sich zu weit größeren Teilchen sammeln können. Diese Goldteilchen hätten vermutlich, wie in den vorhergehenden Kapiteln erklärt, eine Größe, die weit über die Größe der färbenden Goldteilchen liegt und schließlich bereits fürs Auge als metallisches Gold sichtbar wird.

Geht man allerdings davon aus, dass die Löslichkeit weitestgehend unabhängig von der Schmelztemperatur ist, ist es wahrscheinlich, dass sich eine gewisse Menge Gold aufgrund der begrenzten Löslichkeit als Goldteilchen ausscheidet. Die Menge ist in diesem Fall von der chemischen Zusammensetzung abhängig. Es ist durchaus möglich, dass die schwereren Goldteilchen, die sich in der Schmelze bilden, absinken. Aus dem Schmelztiegel wird aber immer von oben abgeschöpft, sodass lediglich die Konzentrationszunahme dieser mit bloßem Auge sichtbaren Goldteilchen dazu führt, dass das Glas als grieslich erscheint, wenn der Hafen von oben her im Lauf der Verarbeitung geleert wird. Sehr wahrscheinlich ist eine Kombination beider vermuteter Effekte für diesen Gries verantwortlich.

In beiden Fällen bleibt jedoch eine wichtige Frage, wie schnell sich diese Goldteilchen in der Glasschmelze bei den verschiedenen Temperaturen bilden können und ob man diese beeinflussen kann.

Literaturverzeichnis

- Arnold G.W. 1975: *Near-surface nucleation and crystallization of an ion-implanted lithia-alumina-silica glass*, Journal of Applied Physics, **46**, 10, 4466–4473
- Badger A.E., Weyl W., Radow H. 1939: *Effect of Heat Treatment on Color of Gold Ruby Glass* The Glass Industry, 407–414
- Bamford C.R. 1962: *A study of the magnetic properties of iron in relation to its colouring action in glass*, Phys. Chem. Glasses, 54–57
- Baozhong Y., Changlin G., Changwei L. 1987: *Studies on the Development of Gold Ruby Glas*, Journal of Non-Crystalline Solids, **95/96**, 725–732
- Barber D.J., Freestone I.C. 1990: *An Investigation of the Origin of the Colour of the Lycurgus Cup by analytical Transmission Electron Microscopy*, Archeometry, **32**, 1, 33–45
- Barojas J. et al. 1977: *On the Statistical Properties of the Electronic Levels of Small Metallic Particles*, Journal de Physique, **7**, 38, 129–137
- Bartenev G.M. et al. 1970: *Mössbauer Effect Study of the Structure of Inorganic Glass*, Proceedings of the Seventh International Congress on Glass, **2**, 222, 1–6
- Bass G.F. 1996: *Shipwrecks in the Bodrum Museum of Underwater Archaeology*, Museum of Underwater Archaeology, Bodrum
- Berg K.-J., Dehmel A., Berg G. 1995: *Colour-microstructured glass polarizers*, Glastechn. Ber. Glass Sci. Technol., **68**, C1, 554
- Born M. 1972, *Optik*, Springer, Heidelberg
- Brill R.H. 1965: *The Chemistry of the Lycurgus Cup*, phys. stat. sol., **37**, 73–78
- Brill R.H. 1968: *The Scientific Investigation of Ancient Glasses*, Society of Glass Technology, Eighth International Congress on Glass, 53–54
- Brill R.H., Whitehouse D. 1988: *The Thomas Panel*, Journal of Glass Studies, **30**, 34–42
- Bronstein I.N., Semendjajew K.A. 1989: *Taschenbuch der Mathematik*, Frankfurt
- Brun N., Pernot M. 1992: *The Opaque Red Glass of Celtic Enamels from Continental Europe*, Archeometry, **34**, 2, 235–252
- Charlton J.S. et al. 1970: *An Study of the ^{119}Sn Mössbauer Isomer Shifts in some Platinum-Tin and Gold-Tin Alloys*, Journal of the Less-Common Metals, **20**, 105–112

- Charlton J.S, Harris I.R. 1970: *The ^{197}Au Mössbauer Isomer Shifts of Some Au-Sn Alloys*, Phys. Stat. Sol., **39**, K1–K3
- Chirnside R.C. 1965: *The Rothschild Lycurgus Cup: an analytical investigation*, Proceedings of the Seventh International Congress on Glass, **2**, 222, 1–6
- Chirnside R.C., Proffit P.M.C. 1963: *The Rothschild Lycurgus Cup: an analytical investigation*, J. Glass Studies, **5**, 18–23
- Cleveland C.L. et al 1997: *Structural Evolution of Smaller Gold Nanocrystals: The Truncated Decahedral Motif*, Physical Review Letters, **79**, 10, 1873–1876
- Di Bartolo B. 1981: *Collective Excitations in Solids*, Series B: Physics, **88**
- Dietzel 1945: *Über das Anlaufen der durch Metallkolloide gefärbten Gläser*, Ztschr. Elektrochem. Bd. 51, Nr1/2
- Doremus R.H. 1962: *Diffusion of Gold in a Silicate Glass*, The American Ceramic Society, S. 123
- Doremus R.H. 1964: *Optical Properties of Small Gold Particles*, Journal of Chemical Physics, **40**, 8, 2389–2396
- Doremus R.H. 1964: *Plasma Resonances in Small Metallic Particles*, Journal of Applied Physics, **35**, 12, 3456–3457
- Eversole J.D., Broida H.P. 1977: *Size and shape effects in light scattering from small silver, copper, and gold particles*, Physical Review B, **15**, 4, 1644–1655
- Fagherazzi G., Riello P., Righini G.C. 1992: *Structural characterization of Cd(Se,S)-doped glasses*, Journal of Non-Crystalline Solids, **142**, 63–69
- Fang C.-Y., Uhlmann D.R. 1984: *The process of crystal melting*, J. Non-Cryst. Solids
- Faupel F. Hüppe P.W., Rätzke K. 1990: *Pressure Dependence and Isotop Effect of Self-Diffusing in a Metallic Glass*, Physical Review Letters, **65**, 10, 1219–1222
- Frank S. 1984: *Gold Ruby Glas*, Glass Technology, **25**, 47–50
- Friedl J. 1993: *Dissertation*, TU-München
- Frischat H.G., Tomandl G. 1971: *Mößbaueruntersuchungen an Silicat- und Phosphatgläsern mit geringen Fe_2O_3 -Zusätzen*, Glastechnische Berichte, **44**, 5, 173–177
- Fukumi K. et al. 1991: *Au^+ -Ion-Implanted Silica Glass with Non-Linear Optical Properties*, Japanese Journal of Applied Physics, **30**, 4B, 742–744
- Fukumi K., Chayahara A., Kadono K., Sakaguchi T., Horino Y., Miya M., Fujii K., Hayakawa J., Satou M. 1994: *Gold nanoparticles ion implanted in glass with enhanced nonlinear optical properties*, Journal of Applied Physics, **75**, 6, 3075–3080
- Fukumi K. et al. 1994: *Structure of Au ultrafine particles in silica glass: X-ray diffraction study*, Appl. Phys. Lett., **64**, 25, 3410–3412
- Fukumi K. et al 1998: *X-ray absorption fine structure study on coordination state of implanted gold ions in silica glass*, J. Mater. Res., **13**, 9, 2649–2654
- Gans R.: *Über die Form ultramikroskopischer Goldteilchen*, Annalen der Physik, **4**, 37, 881–901
- Ganzenmüller W. 1937: *Beiträge zur Geschichte des Goldrubinglases I*, Glastechnische Berichte, **15**, 9, 346–353

- Ganzenmüller W. 1937: *Beiträge zur Geschichte des Goldrubinglases II*, Glastechnische Berichte, **15**, 9, 379–384
- Glastechnische Berichte 11, 67 (1933)
- Glocker W. 1992: *Glas*, München
- Gmelin 1950: *Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie*, Weinheim
- Greiner-Wronowa E., Sulwaski J. 1998: ^{57}Fe Mössbauer effect of aventurine copper glass, Journal of Alloys and Compounds, **264**, 115–118
- Große G. 1998: *Dissertation*, TU-München
- Gütlich P., Link R., Trautwein A. 1978: *Mössbauerspektroskopie and Transition Metal Chemistry*, Berlin
- Hache F. et al 1988: *The Optical Kerr Effect in Small Metal Particles and Metal Colloids: The Case of Gold*, Appl. Phys. A, **47**, 347–357
- Harden D.B., Hellenkemper H., Paintner K., Whitehouse D. 1987: *Glass of the Caesars*, Olivetti, Milan
- Hayashi M., Tamura I., Sakai H. 1986: *Low Frequency Vibrational Modes in Sintered Small Metal Particles Studied by Mössbauer Spectroscopy*, Japanese Journal of Applied Physics, **25**, 11, L905–L908
- Hunt L.B. 1976: *The True Story of Purple of Cassius*, Gold Bull., **9**, 4, 134–139
- Interrante L.V., Hampden-Smith M.J. 1998: *Chemistry of Advanced Materials*, Wiley-VCH, New York
- Jackson J.D. 1974: *Classical Elektrodynamics*, Berkley
- Jain S.C., Sehgal H.K. 1971: *Optical properties of gold centers in alkali halides*, J. Phys. Chem. Solids, **33**, 1161–1166
- Jenkins R. und de Vries J. L. 1970: *Practical X-ray spectroscopy*, London
- Johnson C.E., Williams K.F.E., Johnson J.A. 1996: *The Structure of Industrial Glasses Probed by Mössbauer Spectroscopy*, Mössbauer Spectroscopy Applied to Magnetism and Material Science, **2**, New York
- Johnson G.G., White W.E.: *ASTM Data Series*, **DS 46**
- Johnson J.A. et al 1995: *Mössbauer spectra of tin in float glass*, Hyperfine Interactions, **95**, 41–51
- Kaempfe M. et al. 1998: *Ultrashort laser pulse induced deformation of silver nanoparticles in glass*, Applied Physics Letters, **74**, 9, 1200–1202
- Keijser T.H. de 1977: *Dissertation*, Techn. Hogeschool Delft
- Kisa A. 1899: *Die antiken Gläser der Frau M. vom Rath zu Köln*, S. 23
- Kittel Ch. 1991: *Einführung in die Festkörperphysik*, München
- Klapötke T.M. 1994: *Nichtmetallchemie*, Weinheim
- Klaproth 1798: *Memoires de l'Academie de Berlin*, 3–6
- Kopitzki K. 1993: *Einführung in die Festkörperphysik*, Stuttgart
- Kracek F.C. 1930: *The system sodium oxide - silica*, J. Phys. Chem., **34**, 1583–1598

- Kreibig U., Vollmer M. 1995: *Optical Properties of Metal Clusters*, Springer
- Kreibig U. 1976: *Small Silver Particles in Photosensitive Glass: Their Nucleation and Growth*, Appl. Phys., **10**, 255–264
- Kreibig U. 1977: *Anomalous Frequency and Temperature Dependence of the Optical Absorption of Small Gold Particles*, Journal de Physique, **C2**, 7, C2-97
- Kreibig U. 1978: *The Transition Cluster-Solid State in Small Gold Particles*, Solid State Communications, **28**, 767–769
- Kuchling H. 1989: *Taschenbuch der Physik*, Frankfurt
- Kyek A. 1996: *Diplomarbeit*, TU-München
- Lang G. 1963: *Nucl. Instrum. and Meth.*, **48**, 425–428
- Liche D.R. 1997: *Handbook of Chemistry and Physics*
- Love A.E.H. 1944: *A Treatise on the mathematical Theory of Elasticity* New York
- Mason R.B., Tite M.S. 1997: *The Beginnings of Tin-Opacification of Pottery Glazes*, Archeometry, **39**, 1, 41–48
- Maurach H. 1933: *Johann Kunckel*, Deutsches Museum / Abhandlungen und Berichte, **2**, 31–63
- Maurer R.D. 1958: *Nucleation and Growth in a Photosensitive Glass*, Journal of Applied Physics, **29**, 1, 1–8
- Mayer-Kuckuk T. 1992: *Kernphysik*, Stuttgart
- Merrifield 1847: *Original treatises on the art of painting*, S. 277
- Mie G. 1908: Ann, Phys., **25**, 377
- Mößbauer R. 1959: *Z. Naturforschung*, **14a**, 211–16
- Montroll E.W. 1950: *J. Chem. Phys.* **18**, 183
- Mudring A.-V. 2001: *Dissertation*, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
- Mulder F.M. et al 1993: *Physical Properties of Metal Cluster Compounds VI: The Influence of the Ligands on the ^{197}Au Mössbauer Spectra of three Different Au_{55} Molecular Clusters*, Solid State Communications, **85**, 2, 93–97
- Nishida T. 1994: ^{57}Fe and ^{119}Sn -Mössbauer Effect of Oxide Glasses, Journal of Radio-analytical and Nuclear Chemistry, **182**, 2, 451–476
- Parish R.V. 1984: *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry Volume I*, Plenum Press New York, Gold-197 Mössbauer Spectroscopy in the Characterization of Gold Compounds, 577–615
- Perner M. et al 2000: *Observation of Hot-Electron Pressure in the Vibration Dynamics of Metal Nanoparticles*, Physical Review Letters, **85**, 4, 792–795
- Pettenkofer 1857: Dinglers Polyt. Journal, **145**, 122
- Pösinger A. et al. 1992: *Mössbauer investigations of the cluster dynamics in (Au,Fe) above T_f* , Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **104–107**, 1598–1598
- Postendorfer J., Berg K.-J., Berg G. 1999: *Calculations of extinction and scattering spectra of large spheroidal gold particles embedded in a glass matrix*, Journal of Quantitive Spectroscopy & Radiative Transfer, **63**, 479–486

- Potzel W., Schäfer W., Kalvius G.M. 2000: *Nanocrystalline oxide zinc materials studied by Mössbauer effect, μ SR and neutron diffraction*, Hyperfine Interactions, **130**, 241–273
- Prosser H., Wagner F.E., Wortmann G., Kalvius G.M., Wäppling R. 1975: *Hyperfine Interactions* **1**, 25–32
- Rao P., Doremus R. 1996: *Kinetics of growth of nanosized gold clusters in glass*, Journal of Non-Crystalline Solids, **203**, 202–205
- Rappaz M., Chatelain A., Boatner L.A. 1977: *EPR Investigations of Size Effects in the Crystal Field of Small Dielectric Particles of Gd^{3+} -doped $SrCl_2$* , Journal de Physique, **7**, 38, 105–108
- Regen M. 1994: *Diplomarbeit*, TU-München
- Ruby S.L., Kalvius G.M., Beard G.B., Snyder R.E. 1966: *Quadrupol Interactions in Sb^{121} by Mössbauer Techniques*, Physical Review, **148**, 1, 176–180
- Ruby S.L., Kalvius G.M., Beard G.B., Snyder R.E. 1967: *Interpretation of Mössbauer Measurements in Tin and Antimony*, Physical Review, **159**, 2, 239–245
- Schatz G., Weidinger A. 1985: *Nukleare Festkörperphysik*, Stuttgart
- Scherrer P., Staub H. 1931: *Röntgenographische Untersuchung des Koagulationsvorganges bei kolloidem Golde*, Z. physikal. Chem. A, **154**, 3/4, 309–321
- Scholze H. 1988: *Glas*, Springer, Berlin
- Schwerdtfeger P., Dolg M., Schwarz W.H.E., Bowmaker G.A., Boyd P.D.W. 1989: *Relativistic effects in gold chemistry*, J. Chem. Phys., **91**, 1762
- Seifert G., Kaempfe M., Berg K.-J., Gaener H. 2000: *Femtosecond pump-probe investigation of ultrafast silver nanoparticle deformation in a glass matrix*, App. Phys. B
- Shenoy G.K., Friedt J.M., Maletta H., Ruby S.L. 1974: *Mössbauer Effect Methodology*, **9**, 277–305
- Simon F. 1930: *Fünfundzwanzig Jahre Nernstscher Wärmesatz*, Ergeb. exakt. Naturwiss., **9**, 222–274
- Smit H.H.A. et al 1988: *Physical Properties of Metal Cluster Compounds IV: The Thermal Motion of the Au_{55} -Core in $Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6$ as probed by ^{197}Au Mössbauer Spectroscopy*, Solid State Communications, **65**, 9, 915–920
- Spiegl W. 1988: *Magie und Geheimnis des Goldrubinglases 1.Teil*, Weltkunst Verlag, **19**, 2819–2821
- Spiegl W. 1988: *Magie und Geheimnis des Goldrubinglases 2.Teil*, Weltkunst Verlag, **20**, 3070–3072
- Spiegl W. 1988: *Magie und Geheimnis des Goldrubinglases 3.Teil*, Weltkunst Verlag, **21**, 3319–3321
- Stevens J.G., Stevens V.E. 1978: *Mössbauer Effekt Data Index 1976*, New York
- Stievano L. et al 1998: *^{197}Au Mössbauer study of gold particles obtained by evaporation of metallic gold on Mylar*, Journal of Non-Crystalline Solids

- Stookey S.D. 1949: *Coloration of Glass by Gold, Silver and Copper*, Journal of The American Ceramic Society, **32**, 8, 246–249
- Stratton J.A. 1941: *Electromagnetic Theory*, McGraw-Hill, New York
- Svane A., Christensen N.E. 1997: *Calculations of hyperfine parameters in tin compounds*, Physical Review B, **55**, 18, 12572
- Thiel R.C. et al. 1993: *The Physical Properties of the Metal Cluster Compound $Au_{55}(PPh_3)_{12}Cl_6$* , Structure and Bonding, **81**, 1–35
- Thomson J.O., Obenshain F.E., Huray P.G. 1974: *Physical Review B*, **11**, **5**, 1835–1839
- Thompson R.C. *On the Chemistry of the ancient Assyrians* London 1925
- Tite M.S., Bimson M. 1986: *Faince: An Investigation of the Microstructures associated with the different Methods of Glazing*, Archeometry, **28**, 1, 69–78
- Tress H.J. 1962: *Ruby and related glasses from the standpoint of the chemical potential of oxygen in glass*, Physics and Chemistry of Glasses, **3**, 1, 28–36
- Uhlmann D.R. 1971: *Crystal growth in glass-forming systems*, Am. Ceram. Soc. 91–115
- Valentin E., Bernas H., Ricolleau C., Creuzet F. 2001: *Ion Beam Photography: Decoupling Nucleation and Growth of Metal Clusters in Glass*, Physical Review Letters, **86**, 1, 99–102
- Viegers M.P.A., Trooster J.M. 1977: *Mössbauer spectroscopy of small gold particles*, Physical Review B, **15**, 1, 72–83
- Wagner F.E. et al. 2000: *Before striking gold in gold-ruby glass*, Nature, **407**, 691 – 692
- Wegener H. 1966: *Der Mößbauer-Effekt und seine Anwendungen in Physik und Chemie*, Mannheim
- Weyl W.A. 1951: *Coloured Glasses*, Society of Glass Technology
- Williams J.A., Rindone G.E., McKinstry H.A. 1981: *Small-Angle X-Ray Scattering Analysis of Nucleation in Glass: III, Gold Ruby Glass*, Journal of the American Ceramic Society, **64**, No. 12, 709–713
- Zachariassen W.H. 1932: *The atomic arrangement in glass*, J. Am. Chem. Soc., **54**, 3841–3851
- DIN 1 259. September 1986: *Glas*, Begriffe für Glasarten und Glasgruppen.

Danksagungen

Am Ende dieser Arbeit möchte ich mich noch bei denjenigen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

- Ich möchte mich herzlich bedanken bei Herrn Prof. Dr. F. E. Wagner. Nicht nur für die Überlassung des Themas, sondern vor allem auch für die Motivation, die er mir gab und die mich letztendlich auf den Weg brachte. Ich danke für die persönliche, geduldige und stets unterstützende Betreuung während der ganzen Jahre.
- Ich möchte mich auch bei der Firma Nachtmann bedanken, bei Herrn A. Reber und ganz besonders bei Herrn K.-P. Martinek für die spezielle Herstellung der Glasproben, für die Diskussionsrunden, Anregungen, Hilfen und für die wertvolle Zusammenarbeit - und für die Freude, die mir mit dem Goldrubinkelch gemacht wurde.
- Ich danke Herrn Dr. A. Kyek für seine stets hilfreiche Diskussionsbereitschaft, die immer wieder neue Ansätze lieferte. Ich bedanke mich für die wunderbare Atmosphäre, die in unser beider Büro herrschte und für die unkomplizierte Handhabung der vielen kleinen Pflichten, die zu einem Laborbetrieb gehören - und für die Versorgung mit Kuchen und Anti-Stress-Keks.
- Ich möchte mich bei Frau Dr. U. Wagner für die Hilfe und Organisation im Ringlabor und die Unterstützung bei der Durchführung der eigenen Glasschmelzens bedanken - und für den "kleinen Eisbären".
- Ich bedanke mich hier bei Herrn J. E. Punsch für die Hilfe bei der Präparation der Mößbauerquellen und dem damit verbundenen Verwaltungsaufwand, sowie für die Versorgung mit Genehmigungen und technischer Ausrüstung und seine Hilfe im Ringlabor.
- Dank meinen ehemaligen Kollegen und Vorgängern Herrn Dr. G. Große, Herrn Dr. J. Friedl und Herrn Dr. M. Baier für ihre Unterstützung und die für mich zeitweise wichtige Tatsache, den Beweis zu liefern, dass es ein Leben nach der Promotion gibt.
- Thank you, Dr. Lorenzo Stievano and Dr. Mariangela Bertelle, for the long-lasting measurements of X-ray-spectra in Venice. Special thanks go to Dr. Stianvano for the best sunday mornings in Weißbräu München with "Weißwürscht und Bier".
- Ich danke Herrn Dr. W. Doster vom Institut E13 für die spontane und unkomplizierte Bereitstellung und Einweisung in die Bedienung des optischen Spektrometers.

Danksagungen

- Bei der Universität Augsburg bedanke ich mich für die Bereitstellung des Rohrofens und für die Hilfe bei den eigenen Glasschmelzen.
- Herrn R. Kräuter vom Dorfner Analysezentrum danke ich für die kostenlose Messung der optischen Spektren der Gläser zur ersten Messreihe.
- Ich danke Herrn Maier und Frau Frischke vom Technischen Labor der Ludwig-Maximilians-Universität für ihre Hilfe und die Bereitstellung des Rohrofens für die eigenen Glasschmelzen.
- Frau A.-V. Mudring danke ich für die Bereitstellung verschiedener Goldoxidproben und für die fachlichen Anregungen zum chemischen Bereich dieser Arbeit.
- Ich danke der Besitzerin des wohl süßesten und teuersten Weißweins, der darauf wartet nach dem Endspurt dieser Arbeit, in trauter Zweisamkeit getrunken zu werden.

An dieser Stelle danke ich noch meiner Familie! Ihr wisst warum...