

Interner Bericht
DESY F41
HASYLAB 80/08
Juni 1980

Röntgenabsorptionsspektroskopie mit Synchrotronstrahlung zur
Bestimmung von Elektron-Atom-Streuamplituden und Strukturparametern
aus der kantenfernen Feinstruktur

von

Günter Tolkiehn

DESY behält sich alle Rechte für den Fall der Schutzrechtserteilung und für die wirtschaftliche Verwertung der in diesem Bericht enthaltenen Informationen vor.

DESY reserves all rights for commercial use of information included in this report, especially in case of apply for or grant of patents.

"DIE VERANTWORTUNG FÜR DEN INHALT
DIESES INTERNEN BERICHTES LIEGT
AUSSCHLIESSLICH BEIM VERFASSER."

Röntgenabsorptionsspektroskopie mit Synchrotronstrahlung zur
Bestimmung von Elektron-Atom-Streuamplituden und Strukturparametern
aus der kantenfernen Feinstruktur

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

vorgelegt von
Günter Tolkieln
aus Hamburg

Kiel
1980

Referent: Prof. Dr. R. Haensel

Korreferent: Prof. Dr. H. Küppers

Tag der mündlichen Prüfung: 9. 7. 1980

Zum Druck genehmigt: Kiel, den 9. 7. 1980

Dekan: Prof. Dr. O.C. Allkofer

<u>Inhalt:</u>	<u>Seite</u>
1. Einleitung	4
2. Theoretische Beschreibung der EXAFS	7
2.1 EXAFS im Einelektronenbild	7
2.1.1 Darstellung von χ im Einelektronenbild	9
2.1.2 Paarkorrelationsfunktionen für den Abstand der Streuatome	11
2.1.3 Mehrfachstreuung	13
2.2 Vielteilcheneffekte	14
2.2.1 Zerfall des Lochzustands	14
2.2.2 Wechselwirkung des Photoelektrons	15
2.2.3 Relaxation und Mehrfachanregungen	16
3. Experimenteller Aufbau	17
3.1 Elektronenbeschleuniger als Röntgenquellen	17
3.2 Phasenraumdarstellung der Synchrotronstrahlung	21
3.3 Berechnung von Divergenz und Strahlungsfluß hinter einem Spalt	28
3.4 Polarisierung der Strahlung	28
3.5 Der Kristallmonochromator	30
3.6 Energieauflösung	35
3.7 Detektoren	40
3.8 Statische Meßgenauigkeit	45
3.9 Proben	47
4. Auswertung der Meßdaten strukturell bekannter Proben und Vergleich mit theoretischen Ergebnissen	51
4.1 Berechnung von χ	51
4.2 Fouriertransformation	55
4.3 Rücktransformation (Fourierfilterung)	58
4.4.1 Abstandsbestimmung	60
4.4.2 Vergleich der experimentell bestimmten und theoretisch berechneten Phasen	61
4.5.1 Auswertung der Amplitudenfunktionen	66
4.5.2 Bestimmung von Koordinationszahlen und Debye-Waller-Faktoren	71
4.6 Einfluß der Rücktransformation auf die Bestimmung von Phasen, Amplituden, R- und σ -Werten bei schweren Streuatomen	74

5. Richtungsabhängige Messungen an einem GeS - Einkristall	76
5.1 Meßdaten und Auswertung im r-Raum	78
5.2 Zuordnung der Schalen und Berechnung von Bindungsrichtungen	84
5.3 Bestimmung von Bindungslängen	84
6. EXAFS-Messungen an kristallinem und amorphem Germanium bei verschiedenen Temperaturen	85
6.1 Bestimmung von σ^2 -Werten und Vergleich mit berechneten Werten	88
6.2 Bestimmung von R-Werten und Diskussion der EXAFS-Ergebnisse im Hinblick auf die Struktur von amorphem Germanium	92
7. Strukturuntersuchung an den Hexacyanoferrat-(II) und -(III)-Komplexen und an Ferrocen	94
7.1 Vergleich der EXAFS-Ergebnisse im Ortsraum	97
7.2 Bestimmung von Abständen	99
7.3 Analyse der Amplitudenfunktionen	102
7.4 Auswirkung der Mehrfachstreuung auf Amplitude und Phase der N-Schalen	105
8. Untersuchung von Eisensalzen in wäßriger Lösung im Hinblick auf die Struktur der HexaquoKomplexe von Fe^{2+} und Fe^{3+}	107
8.1 Diskussion der Meßergebnisse im Ortsraum	110
8.2 Strukturuntersuchung der EisenhexaquoKomplexe	113
9. Zusammenfassung	116
Literaturverzeichnis	120
Danksagung	123
Lebenslauf	124

1. Einleitung

In den Röntgenabsorptionsspektren treten oberhalb der Kantenenergien kleine Oszillationen auf, die sich über einen Energiebereich von mehr als 1000 eV erstrecken können. Diese Erscheinung ist schon seit den zwanziger Jahren bekannt und wird als Kronig'sche Feinstruktur oder einfach Röntgenabsorptionsfeinstruktur bezeichnet, in der englischsprachigen Literatur meist als "extended x-ray absorption fine structure" (EXAFS). Bild 1 zeigt als Beispiel das Absorptionsspektrum von Fe_2O_3 im Bereich der Eisen-K-Kante.

Spätestens seit der Arbeit von E.A. Stern (Ster 74) ist die gängige Interpretation, daß die bei der Absorption eines Röntgenquants entstehende Photoelektronenwelle zum Teil von den Nachbaratomen des absorbierenden Atoms (Anatoms) zum Aufatom zurückgestreut wird. Die gestreute Welle überlagert sich der auslaufenden Welle kohärent, so daß die Amplitude des Endzustands des Absorptionsprozesses und

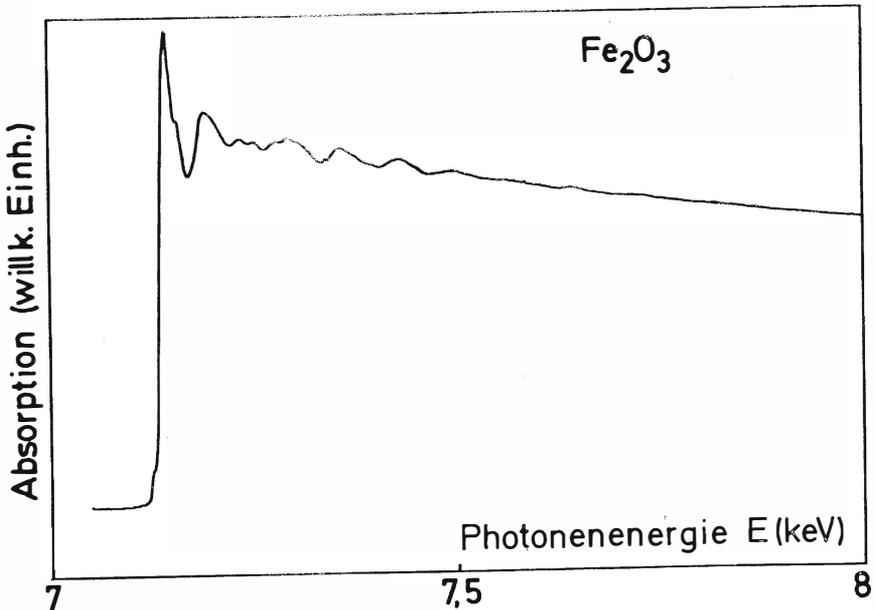


Fig. 1: Absorptionsspektrum von Fe_2O_3 im Bereich der Eisen-K-Kante

damit auch das Übergangsmatrixelement und der Absorptionskoeffizient von der Wellenlänge des Photoelektrons und somit von der Photonenenergie abhängig wird. Es handelt sich hierbei also um ein Phänomen, das von der strukturellen Nahordnung um das Aufatom herum bestimmt wird.

Wie sich in den letzten Jahren herausgestellt hat, ist es möglich, aus der EXAFS Strukturdaten über die Probe zu entnehmen. Diese Entwicklung wurde durch die Arbeiten von Stern, Sayers und Lytle (Ster 74, LSS75, SSL75) eingeleitet. Sie ist in Zusammenhang mit der zunehmenden Verfügbarkeit von Synchrotronstrahlungsquellen zu sehen, die es ermöglichen, relativ einfach intensive monochromatische Röntgenstrahlung mit variabler Wellenlänge zu erhalten. Dadurch werden für Absorptionsmessungen bei gleicher Meßzeit um einige Größenordnungen höhere Meßgenauigkeiten erreicht als bei Verwendung von Röntgenröhren. Parallel zu den erheblichen Fortschritten auf dem experimentellen Sektor ergab sich in zunehmendem Maße die Möglichkeit, auf leistungsfähigen Rechnern auch aufwendigere Verfahren zur Datenanalyse standardmäßig benutzen zu können. Parallel dazu erfolgte die Entwicklung einer quantitativen Theorie der EXAFS, zunächst auf der Basis der Theorie zur Streuung langsamer Elektronen (LEED). Die Grundzüge dieser theoretischen Arbeiten werden in Kapitel 2 zusammengestellt.

In Kapitel 3 wird die im Rahmen dieser Arbeit am Deutschen Elektronen-Synchrotron (DESY) in Hamburg aufgebaute Apparatur beschrieben. Es gibt zur Zeit außer dem Speicherring DORIS in Hamburg noch einige weitere Synchrotronstrahlungsquellen, an denen EXAFS-Messungen durchgeführt werden können, und zwar die Speicherringe SPEAR in Stanford (Kalifornien), DCI in Orsay (Frankreich) und ADONE in Frascati (Italien).

Aufgrund der Ergebnisse der letzten Jahre - auch die in dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen zeigen das - können Strukturuntersuchungen mit EXAFS sehr vielseitig und mit großer Verlässlichkeit durchgeführt werden. Dadurch besteht inzwischen ein großes Interesse für die Anwendung der Methode auf spezielle Strukturprobleme, insbesondere in nichteinkristallinen Proben, wo die fernordnungsempfindlichen Methoden der Röntgen- und Neutronenbeugung nur stark eingeschränkt oder gar nicht angewendet werden

können. Aus diesem Grund werden zur Zeit in einer ganzen Anzahl von Laboratorien EXAFS-Experimente aufgebaut oder geplant. Auch die Entwicklung von fokussierenden Monochromatoren für Röntgenröhren für EXAFS-Messungen wird intensiv betrieben.

In Kapitel 4 wird die Auswertung der Meßdaten beschrieben. Anhand von Messungen an strukturell bekannten Proben werden in diesem Kapitel Streuamplituden und Phasenverschiebungen bestimmt und mit den theoretischen Daten verglichen.

In Kapitel 5 werden Messungen an einkristallinem GeS vorgestellt, an denen unter Ausnutzung des hohen Polarisationsgrades der Synchrotronstrahlung die Richtungsabhängigkeit der EXAFS demonstriert wird, die in speziellen Fällen auch für Strukturuntersuchungen interessant sein dürfte.

In Kapitel 6 werden Messungen an amorphem und kristallinem Germanium behandelt, in denen besonders auf die thermische Bewegung der Atome eingegangen wird. Bezüglich des amorphen Germaniums werden die EXAFS-Daten mit einem Strukturmodell sowie mit den Ergebnissen der Röntgen-großwinkelstreuung verglichen.

In Kapitel 7 werden Messungen an $K_3Fe(CN)_6$ und $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ und Ferrocen behandelt. Bei den Blutlaugensalzen tritt ein besonders deutlicher Fall der sonst vernachlässigbaren Mehrfachstreuung auf. Der Schwerpunkt liegt aber bei der Problematik der Strukturuntersuchung mit EXAFS im Vergleich zur Einkristalldiffraktometrie.

In Kapitel 8 wird die Struktur des Eisenhexaquo-komplexes für zwei- und dreifach ionisiertes Eisen im Festkörper und in wässriger Lösung untersucht.

Kapitel 9 gibt schließlich einen Überblick über die wichtigsten Ergebnisse der Arbeit.

2. Theoretische Beschreibung der EXAFS

2.1 EXAFS im Einelektronenbild

Die EXAFS kann weitgehend im Einelektronenmodell beschrieben werden. Auf Vielteilcheneffekte wird später eingegangen. Man betrachtet zunächst den optischen Übergang eines gebundenen Elektrons $|n_\ell\rangle$ mit Haupt- und Bahndrehimpulsquantenzahl n bzw. ℓ und einer Bindungsenergie E_0 in einen Kontinuumszustand $\langle E_\ell, |$ mit einer kinetischen Energie E . Die zeitabhängige Störungsrechnung erster Ordnung ergibt für die Übergangswahrscheinlichkeit $P(E+E_0)$ in Dipolnäherung (d.h. λ (Photon) $\gg \langle n_\ell | r | n_\ell \rangle$):

$$P(E+E_0) \propto |M_0|^2 \rho(E) \propto \mu_b(E+E_0) \quad (2.1)$$

$$\text{mit } M_0 = \langle E_\ell, | (e\hat{\varepsilon}, \vec{r}) | n_\ell \rangle$$

Dabei ist $E+E_0 = \hbar\omega$ die Energie des anregenden Photons und $\rho(E)$ die Dichte der Endzustände $\langle E_\ell, |$. Zur Beschreibung der EXAFS wird zum Endzustand $\langle E_\ell, |$ des freien Atoms noch der von den Nachbaratomen in Festkörper oder Molekül zurückgestreute Anteil des Photoelektrons $\langle E_s |$ hinzugenommen. $\langle E_s |$ kann größenordnungsmäßig bis zu etwa 10 % von $\langle E_\ell, |$ erreichen. Die Übergangswahrscheinlichkeit zerfällt nun in die Komponenten:

$$P(\hbar\omega) \propto (|M_0|^2 + 2\text{Re}(M_0 \cdot \langle E_s | (e\hat{\varepsilon}, \vec{r}) | n_\ell \rangle^*)) \rho(E)$$

M_0 ist wieder das Matrixelement des freien Atoms. Es ist nur monoton von $\hbar\omega$ abhängig.

Der zweite Summand beschreibt die Interferenz zwischen $\langle E_k |$ und $\langle E_s |$ im Gebiet von $\{n_k\}$, die Ursache der EXAFS. Er kann bis zu ca. 20 % von $|M_0|^2$ erreichen, ist stark energieabhängig, positiv oder auch negativ, und ist im allgemeinen von der Polarisationsrichtung $\hat{\epsilon}$ abhängig. Dieser Term enthält Strukturinformationen über die Nachbaratome, die die gestreute Welle $\langle E_s |$ verursachen.

Die Zustandsdichte $\rho(E)$ kann im Energiebereich $E > 30$ eV als Zustandsdichte für freie Elektronen angenähert werden, d.h. ρ ist proportional zu \sqrt{E} und unabhängig von der Polarisationsrichtung $\hat{\epsilon}$. Bei niedrigeren kinetischen Energien kann auch $\rho(E)$ Anlaß zu Feinstrukturen geben, die ebenfalls anisotrop sein kann. Dieser Anteil der Feinstruktur wird mit Hilfe von Bandstruktur- oder Molekülorbitalrechnungen erklärt. Die Interpretation dieser kantennahen Feinstruktur ist ein eigenes Arbeitsgebiet. Sie kann Aufschluß über die Art der chemischen Bindung geben (MLS77). Ein Problem besteht darin, daß man die Anteile von Matrixelement und Zustandsdichte an dem beobachteten Absorptionsspektrum im allgemeinen nicht trennen kann. Schon aus diesem Grund wird der Bereich $E < 30$ eV bei der Auswertung der EXAFS normalerweise nicht berücksichtigt.

Man definiert die dimensionslose Größe

$$\chi = (2 \operatorname{Re}(M_0 \cdot \langle t_{\alpha}(\epsilon \hat{\epsilon}, \vec{r}) | n_k \rangle^*)) / |M_0|^2 \quad (2.2)$$

Sie wird meist als Funktion der Wellenzahl k des Photoelektrons in der Probe dargestellt.

Für $E > 30$ eV ist

$$k = \sqrt{2m_e E} / \pi \quad (2.3)$$

Dabei ist m_e die Elektronenmasse.

An dieser Stelle sei bereits darauf hingewiesen, daß man die kinetische Energie E innerhalb der Probe in Gl. 2.3 normalerweise nicht kennt. Man bestimmt sie daher aus $\hbar\omega = E + E_0$, wobei E_0 zur Berechnung von E und k zunächst willkürlich definiert wird, z.B. durch den ersten Wendepunkt der Absorptionskante. Dadurch weicht k , besonders bei kleinen Werten, unter Umständen erheblich von der Wellenzahl (2.3) ab. Auf diesen Punkt wird in Kapitel 4 näher eingegangen.

2.1.1. Darstellung von χ für Einfachstreuung

Zur Berechnung von χ betrachtet man zunächst nur Beiträge zur gestreuten Welle $\langle E_S |$, die durch einmalige Streuung von $\langle E_{\ell'} |$ an einem Streuatom am Ort \vec{R}_j entstehen. Das absorbierende Atom (Aufatom) am Ort $\vec{R}_O = 0$ und die Streuatome werden durch ein Muffin-Tin-Potential dargestellt, d.h. ein konstantes Potential, das für $|\vec{r}-\vec{R}_j| < R_M$ in ein kugelsymmetrisches Atompotential übergeht. Für den Bereich außerhalb R_M wird der Einfluß des Aufatoms auf die auslaufende Welle $\langle E_{\ell} |$ dann durch die r-unabhängige Phasenverschiebung $\delta_{\ell}(k)$ beschrieben. Die Streuung kann für Elektronenenergien $E > 30$ eV gut durch die komplexe Streuamplitude $f_j(\pi, k)$ des Streuatoms beschrieben werden (LePe75, AsDo75). Diese hat die Form (Schi68):

$$f(\theta, k) = \frac{1}{2ik} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell + 1) (e^{2i\delta_{\ell}} - 1) P_{\ell}(\cos\theta) \quad (2.1.0)$$

wobei für Rückstreuung $\theta = \pi$ ist. Die δ_{ℓ} sind die Phasenverschiebungen der Partialwellen zur Quantenzahl ℓ und die Legendrepolynome sind $P_{\ell}(\cos\theta) = (-1)^{\ell}$ für $\theta = \pi$. Die Kugelwelle des Photoelektrons wird also im Bereich des Streupotentials durch eine ebene Welle approximiert. Man erhält für den Fall, daß über alle Polarisationsrichtungen gemittelt werden kann (z.B. für makroskopisch isotrope Proben) für χ an K-Kanten (d.h. $\ell'=1$) den folgenden Ausdruck:

$$\chi(k) = \sum_j A_j(k) \sin(2kR_j + \phi_j(k)) \quad (2.1.1)$$

$$A_j(k) = |f_j(\pi, k)| / kR_j^2 \quad (2.1.2)$$

$$\phi_j(k) = 2\delta_1(k) + \arg(f_j(\pi, k)) - \pi \quad (2.1.3)$$

Die Summe läuft über alle Nachbaratome. Die Streuamplitude $f_j(\pi, k)$ und $\delta_1(k)$ sind nur von den Atompotentialen abhängig, d.h. im wesentlichen von der Ordnungszahl der Atome. Falls man sie also für jedes Atom kennt, kann man im Prinzip durch Messung von χ in jeder beliebigen Substanz die übrigen in χ vorkommenden Größen, insbesondere die R_j bestimmen.

Die Unabhängigkeit der f_j und δ_j von der speziellen Verbindung, in der die betreffenden Atome vorliegen, wird als chemische Transferierbarkeit der Phasen- und Amplitudenfunktionen bezeichnet und ist bereits in einer ganzen Anzahl von Fällen gut bestätigt worden (CEK76, TLSE77).

Wie experimentelle Ergebnisse gezeigt haben (HeSt77, RTW78, RTW79, Wern79) und auch durch Rechnungen (TeLe79) bestätigt wurde, kann sowohl die Feinstruktur an K-Kanten, als auch die an L-Kanten für optisch isotrope Proben auf diese relativ einfache Weise beschrieben werden, obwohl im Falle der $L_{II,III}$ -Kanten zwei Endzustände, $\langle E_0 |$ und $\langle E_2 |$ auftreten. Da das Matrixelement für den $p \rightarrow d$ -Übergang aber generell etwa um einen Faktor 5 größer ist als das $p \rightarrow s$ Matrixelement (TeLe79), kann man den Beitrag des $p \rightarrow s$ Übergangs, der dementsprechend etwa um einen Faktor 50 kleiner ist als der $p \rightarrow d$ - Beitrag (HeSt77), vernachlässigen.

Anders sieht es jedoch aus, wenn man die Abhängigkeit von χ von der Polarisationsrichtung explizit berücksichtigt. Für die $s \rightarrow p$ Übergänge (K-Kante, L_I -Kante) erhält man für Gl. 2.1.2:

$$A_j(k) = 3 \cos^2 \varphi_j |f_j(\pi, k)| / k R_j^2 \quad (2.1.4)$$

Dabei ist φ_j der Winkel zwischen der Polarisationsrichtung $\hat{\epsilon}$ und R_j .

Bei den $L_{II,III}$ -Kanten erhält man anstelle von Gl. 2.1.1-2:

$$\chi(k) = \frac{1}{2} \sum_j (1 + 3 \cos^2 \varphi_j) |f_j(\pi, k)| \sin(2kR_j + \varphi_{1j}(k)) / k R_j^2 + \frac{\langle E_s | 2_p \rangle}{\langle E_d | 2_p \rangle} \sum_j (1 - 3 \cos^2 \varphi_j) |f_j(\pi, k)| \sin(2kR_j + \varphi_{2j}(k)) / k R_j^2 \quad (2.1.5)$$

$$\varphi_{1j}(k) = 2\delta_2(k) + \arg(f_j(\pi, k)) \quad (2.1.6)$$

$$\varphi_{2j}(k) = \delta_0(k) + \delta_2(k) + \arg(f_j(\pi, k))$$

Dabei stellt $\langle E_{\ell}, |n_{\ell}\rangle$ die Übergangsmatrixelemente des gebundenen Zustands mit $n=2$, $\ell=1$ in den freien Zustand mit $\ell'=0$ bzw. $\ell'=2$ dar. Es ist offensichtlich, daß der gemischte Term (zweite Zeile von Gl.2.1.5) im allgemeinen nicht vernachlässigt werden kann, aber bei Mittelung über alle Winkel φ_j verschwindet.

2.1.2 Paarkorrelationsfunktionen für den Abstand der Streuatome vom Aufatom

In Wirklichkeit haben die Streuatome nicht feste Abstände R_j vom Aufatom, sondern alle Abstände verändern sich ständig aufgrund der thermischen Bewegung. Bei amorphen Substanzen sind die Abstände ohnedies statistisch verteilt und die Bewegungsunschärfe kommt hinzu. Bei der Absorptionsmessung liefern alle auftretenden Abstandswerte Beiträge, die sich gewichtet mit ihrer Häufigkeit addieren. Man betrachtet daher die Wahrscheinlichkeitsdichte $p_j(r)$ (Paarkorrelationsfunktion) für den Aufenthalt des Streuatoms j im Abstand r vom Aufatom.

Wir wollen dies für den Fall der Mittelung über alle Polarisationsrichtungen betrachten. Man erhält dann für Gl. 2.1.2:

$$A_j(k) = |f_j(\pi, k)| / kr^2 \quad (2.1.7)$$

und Gl.2.1.1 hat jetzt die Form:

$$\chi(k) = \sum_j \int_0^{\infty} A_j(k) \sin(2kr + \phi_j(k)) p_j(r) dr \quad (2.1.8)$$

Man definiert nun (HRTW80) die Größe $v_j(r)$:

$$v_j(r) = p_j(r) / r^2 \quad (2.1.9)$$

und ihre Fouriertransformierte:

$$V_j(k) = \int_{-\infty}^{\infty} v_j(R_j + x) \exp(2ikx) dx \quad (2.1.10)$$

mit $r = R_j + x$

R_j ist dabei ein charakteristischer Abstand der Verteilung $v_j(r)$ z.B. der Schwerpunkt. Man erhält dann:

$$\chi(k) = \frac{1}{k} \sum_j |V_j(k)| \cdot \sin(2kR_j + \phi_j(k) + 2k\Delta R_j(k)) \quad (2.1.12)$$

mit

$$2k \Delta R_j(k) = \arctan(\operatorname{Im}V_j(k) / \operatorname{Re}V_j(k)) \quad (2.1.13)$$

Diese Darstellung ist besonders wichtig bei der Beschreibung von amorphen Substanzen, wo $v_j(r)$ relativ breit und stark asymmetrisch sein kann. Sie wurde zuerst in ähnlicher Form von Eisenberger und Brown (EiBr79) angegeben, um Diskrepanzen bei Messungen an einem Zink-Einkristall (BES77) zu erklären, bei dem bei höherer Temperatur eine scheinbare Verkleinerung der Gitterkonstante auftrat. Dies konnte mit einer entsprechend breiten und asymmetrischen Verteilungsfunktion durch den Term 2.1.13 erklärt werden. Aber auch Unterschiede in den Ergebnissen für R_j in amorphen Substanzen zwischen EXAFS-Messungen und der elastischen Großwinkel-Röntgenstreuung können durch diese Betrachtung verstanden werden (s. Wern79, HRTW80, Kap. 6).

Für den Fall einer Paarkorrelationsfunktion $p_j(r)$ in Form einer Gaußfunktion mit Maximum bei R_j und einer Breite $\sigma_j \ll R_j$ erhält man näherungsweise:

$$\chi(k) = \sum_j A_j(k) \cdot \sin(2kR_j + \phi_j(k)) \quad (2.1.14)$$

mit

$$A_j(k) = |f_j(\pi, k)| \cdot \exp(-2\sigma_j^2 k^2) / kR_j^2 \quad (2.1.15)$$

Durch die Gitterschwingungen wird also χ von den hohen k -Werten her gedämpft. In dieser Form läßt sich die große Mehrzahl der EXAFS-Daten beschreiben.

2.1.3 Mehrfachstreuung

$\sum |f_{j}(\pi, k)|$

Die kohärente Streuung des Photoelektrons über mehr als ein Atom zurück zum Aufatom würde im Prinzip eine große Anzahl weiterer Summanden in χ (Gl. 2.1.1) ergeben, die das Bild sehr kompliziert gestalten würden. Da

für alle Richtungen außer $\theta \sim 0$ um etwa einen Faktor zwei oder mehr kleiner sind als in Rückwärtsrichtung (BLP76), sind diese Beiträge so klein, daß man sie trotz ihrer häufig recht großen Anzahl fast immer vernachlässigen kann.

Der Fall der linearen Kette von Aufatom und zwei oder mehr Streuatomen macht sich jedoch aufgrund der sehr hohen Werte für $|f_j(0, k)|$ deutlich bemerkbar. Hier liefert das entferntere Streuatom einen ungewöhnlich starken Beitrag zu χ , der auch eine andere Phase aufweist als bei einfacher Streuung. Dieses Phänomen wurde zuerst bei Kupfer beobachtet (SSL75). Für diese Vorwärtsstreuamplituden gibt es noch keine Berechnungen.

2.2 Vielteilcheneffekte

Verschiedene Effekte, die über das bisher beschriebene Einelektronenbild der Absorption hinausgehen, müssen bei der Beschreibung der EXAFS berücksichtigt werden:

1. Die Kopplung an die Sekundärprozesse des Ionenrumpfes (im wesentlichen Fluoreszenz und Augerzerfall)
2. Die Wechselwirkung des Photoelektrons mit den übrigen Elektronen (Korrelation und inelastische Streuung)
3. Die Relaxation der passiven Elektronenorbitale des Aufatoms in Verbindung mit Mehrfachanregungen (Shake-up und shake-off).

2.2.1 Lebensdauer des Lochzustandes

Wenn der zunächst entstandene Lochzustand mit einer Lebensdauer τ zerfällt, so ist damit eine Energieunschärfe $\delta E = h/\tau$ in $h\omega = E_B + E$ verbunden, die die sogenannte Lebensdauererweiterung aller Strukturen im Absorptionsspektrum bewirkt. Sie kann, besonders bei großen Bindungsenergien E_B beachtliche Werte annehmen:

	Zr-K	Ag-K	Au-K	AuL _I	AuL _{III}	Ref.
E_B (keV)	5.99	25.5	80.7	14.4	11.9	(BeBu67)
δE (eV)	1	6	50	9	4	(LBPS61)

Strukturen in χ , die schmaler als δE sind, werden dadurch in ihrer Amplitude stark gedämpft.

2.2.2 Wechselwirkung des Photoelektrons mit anderen Elektronen

Das Photoelektron ist auch inelastischen Streuprozessen unterworfen. Aus Photoemissionsmessungen ist bekannt, daß Elektronen mit mittleren Energien (ca. 100 eV) freie Weglängen für inelastische Streuung von einigen Å haben (LiSp74, Powe74). Dies wird meist durch einen Faktor

$$\exp(-2R_j(\lambda(k))) \quad (2.2.1)$$

im Ausdruck für die Amplituden $A_j(k)$ von χ (z.B. Gl. 2.1.2) berücksichtigt. Aus LEED-Messungen läßt sich entnehmen, daß λ etwa proportional zu k ist (LePe75). Aber auch die elastischen Streuprozesse bewirken natürlich für die weiter entfernt liegenden Streuatome eine Verringerung der Reichweite des Photoelektrons für kohärente Einfachstreuung und damit eine Verringerung der EXAFS-Amplituden. Dieser Effekt ist laut AsDo75 sogar weit stärker als die inelastische Streuung. Beide Dämpfungen führen dazu, daß Streuatome in Entfernungen von mehr als ca. 8 Å kaum noch zu χ beitragen.

Die inelastische Wechselwirkung des Photoelektrons wird in den neueren Phasen- und Streuamplitudenberechnungen (LeBe77, TeLe79) durch einen k -abhängigen Imaginärteil im Streupotential berücksichtigt, so daß der Dämpfungsfaktor 2.2.1 für die nächsten Nachbaratome schon in $|f(\pi, k)|$ enthalten ist. Das verwendete Streupotential enthält auch eine k -abhängige Austauschenergie und Korrelationsenergie, die die Deformation der Elektronenwellenfunktionen des Streuatoms durch das Photoelektron in Form der Polarisation eines Elektronengases berücksichtigt. Die inelastische Streuung wird dann als Anregung von lokalen Plasmonen in diesem Elektronengas beschrieben. Trotz dieser recht pauschalen Beschreibung stimmen die so berechneten Phasen und Streuamplituden schon sehr gut mit den Meßergebnissen überein (s. Kapitel 4). Der Dämpfungsfaktor für entferntere Schalen wird jedoch nicht explizit angegeben und läßt sich auch experimentell nicht ohne weiteres bestimmen, da die k -Abhängigkeit durch den ebenfalls meist unbekannteren Debye-Waller-Faktor (2.1.15) und die Gesamtgröße der Amplituden durch den nicht sehr genau bekannten Einfluß der Relaxation (s.u.) beeinflusst wird.

2.2.3 Relaxation und Mehrfachanregungen

Durch die Relaxation der passiven Elektronenorbitale des Aufatoms wird die Übergangswahrscheinlichkeit $P(E+E_B)$ für die Einelektronenanregung stark verringert. Für $E > 200$ eV kann $P'(E+E_B)$ wie folgt dargestellt werden (RSMD78):

$$P'(E+E_B) = P(E+E_B) \cdot |\langle \phi' | \phi \rangle|^2$$

ϕ und ϕ' sind die Gesamtwellenfunktionen der passiven Elektronen im Anfangs- bzw. relaxierten Zustand. Bei dieser Relaxation können auch die Valenzelektronen der Nachbaratome beteiligt sein. Der Überlappfaktor $|\langle \phi | \phi' \rangle|^2$ ist für Br_2 und Cl_2 in RSMD78 mit 0.64 angegeben. Der hierdurch bewirkte Verlust an Oszillatorstärke bei der Einelektronenanregung wird durch Mehrfachanregungen (z.B. shake-up, shake-off) wieder ausgeglichen. Der größere Teil dieser Anregungen führt nicht zu einer Feinstruktur, da der Endzustand zwei oder mehr quasifreie Elektronen enthält, so daß die Energien der Photoelektronen auch bei monochromatischer Anregung nicht mehr scharf sind und die Interferenzerscheinung sich dadurch herausmittelt.

Die shake-up Prozesse (der Ionenrumpf bleibt in einem angeregten Zustand zurück) können dagegen zu einem EXAFS Beitrag führen, der jedoch nicht proportional zur Einteilchen-EXAFS ist. Er wird in RSMD78 zu ca. 10 % der Gesamt-EXAFS abgeschätzt. Er besteht im wesentlichen aus einer Summe von Energien verschobenen Einteilchen-Feinstrukturen. Dadurch ergibt sich eine geringe Phasenverschiebung gegenüber dem Einelektronenanteil.

Bei der Relaxation können auch Valenzelektronen der Nachbaratome mit einbezogen sein, so daß der Überlapp-Faktor und damit die EXAFS-Amplitude in gewissem Umfang von der Art der chemischen Bindung abhängt. Durch den unterschiedlich starken Ladungstransfer von den Nachbaratomen "sieht" das Photoelektron aber auch ein unterschiedlich stark abgeschirmtes Lochpotential, so daß die Streuphase δ_q geringfügig von der chemischen Umgebung abhängig wird. Es handelt sich dabei, wie der Vergleich der Phasenberechnungen in TeLe79 für Atome und Ionen zeigt, im wesentlichen um eine konstante Phasenverschiebung, so daß dadurch die Abstandsbestimmung (s. Kapitel 4) nur wenig beeinflusst wird.

3. Experimenteller Aufbau

In diesem Kapitel werden die Komponenten der aufgebauten Apparatur diskutiert. Die wichtigsten Teile dieses Kapitels wurden in zusammengefaßter Form veröffentlicht (RTW80). Einen Überblick gibt zunächst Bild 3.1. Die Synchrotronstrahlung des DESY wird durch ein 37 m langes evakuiertes Strahlrohr (10^{-6} mbar) an die Apparatur herangeführt und tritt vor dem Monochromator durch ein Berylliumfenster aus. Der Monochromator besteht aus einem Nutenkristall mit zweifacher Bragg-Reflexion sowie Eintritts- und Austrittsspalt, die zur Einengung des Strahlquerschnitts dienen. Die Intensität der Strahlung wird vor und hinter der Probe simultan mit Ionisationskammern gemessen. Die Proben werden an einem heizbaren Stickstoff-Kühlfinger angebracht, der Messungen bei Temperaturen von 77 K bis ca. 500 K erlaubt. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Thermoelement.

Die Ionisationsströme werden mit Stromverstärkern in Spannungen zwischen 0 und 10 V umgewandelt, und diese mit Spannungs-Frequenz-Wandlern in eine Folge von TTL-Pulsen mit Frequenzen von 0 bis 100 kHz. Diese Pulse werden in einem Doppelzähler gezählt, der gestoppt und ausgelesen wird, sobald der Referenzkanal einen vorher eingestellten Wert erreicht hat. Der Stand des Signalzählers ist dann proportional zum Quotienten aus dem über das benötigte Zeitintervall integrierten Signal- und Referenzkammerstrom. Nach der Auslesung wird das Goniometer mit dem Monochromatorkristall vom Rechner (PDP8/e) auf einen neuen Wert eingestellt und ebenfalls ausgelesen. Auf diese Weise können rechnergesteuert Spektren mit bis zu 900 Punkten aufgenommen werden, die dann zur späteren Auswertung auf Magnetband gespeichert werden können. Die Auswertung wird von einer anderen PDP 8/e mit entsprechender Peripherie aus über einen on-line-Anschluß auf dem Großrechner des DESY-Rechenzentrums durchgeführt.

3.1 Elektronenbeschleuniger als Röntgenquelle

Die spezifischen Eigenschaften der Synchrotronstrahlung aus Elektronenbeschleunigern machen diese zu sehr attraktiven Lichtquellen für die Spektroskopie und andere Zwecke, insbesondere im Vakuum-Ultraviolett- und Röntgenbereich. Einen aktuellen Überblick über die verschiedenen Anwendungsgebiete gibt z. B. Kunz 79. Die Synchrotronstrahlung entsteht

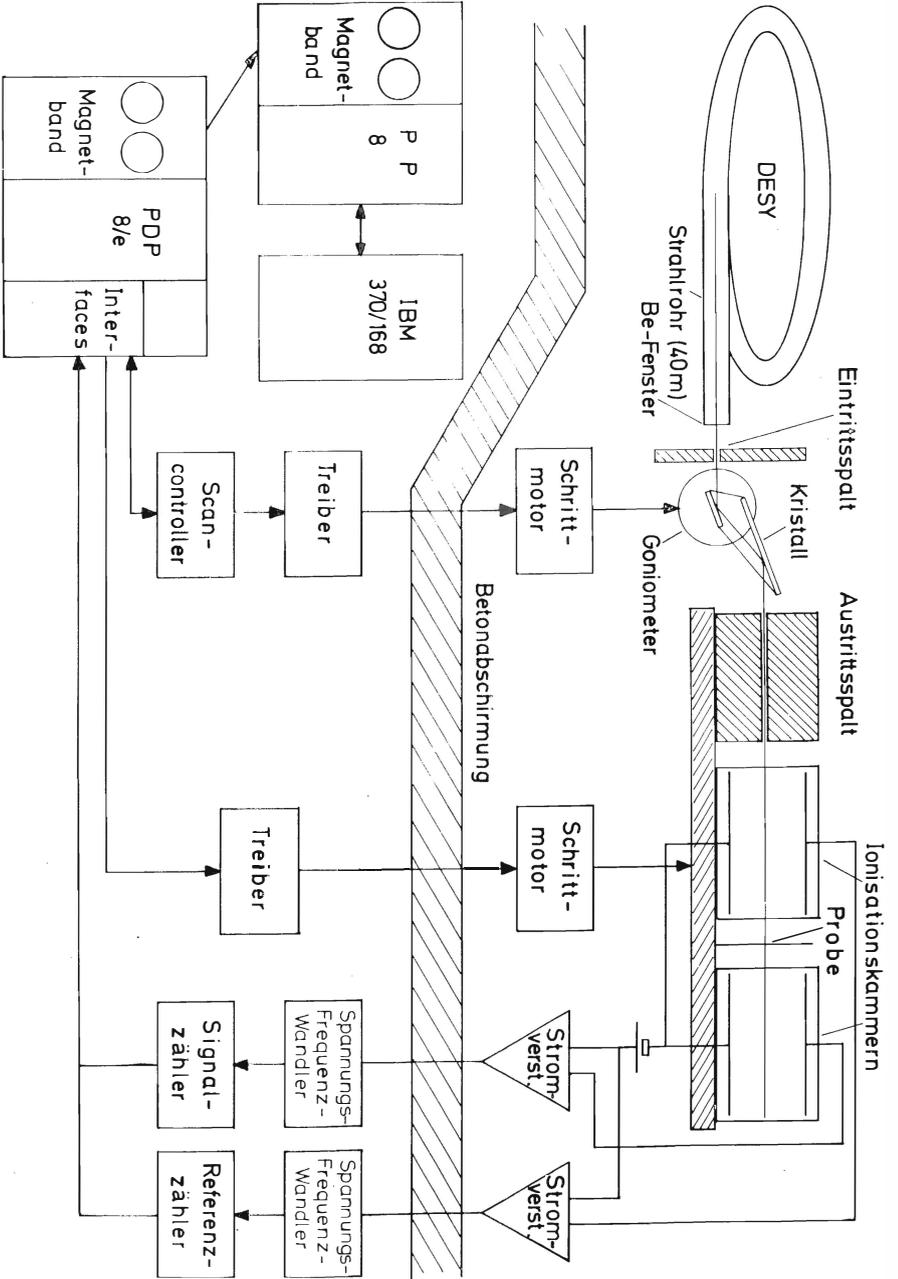


Fig. 3.1: Übersicht über den Aufbau des Experiments

durch die transversale Beschleunigung hochrelativistischer Elektronen im Feld der Ablenkmagnete, die für die Herstellung einer geschlossenen Bahnkurve in Synchrotron oder Speicherring notwendig sind. Sie wird in ein schmales Winkelintervall um die Flugrichtung der Elektronen emittiert.

Das Spektrum der Synchrotronstrahlung ist strukturlos und erstreckt sich vom Infraroten bis in den Röntgenbereich. Die Eigenschaften der Synchrotronstrahlung wurden zuerst von Ivanenko und Pomeranchuk (IvPo44) und Schwinger (Schw46) berechnet. Bild 3.1.1 zeigt den auf ein Energieintervall von 1eV normierten Photonenfluß des DESY in ein Raumwinkelintervall von 1mrad horizontal mal 0.15mrad vertikal, was etwa den Verhältnissen am DESY-Röntgenmeßplatz entspricht, für verschiedene Endenergien der Elektronen. Die Werte wurden durch eine Integration der Schwingerschen Formeln für monoenergetische Elektronen auf einer Kreisbahn über den Beschleunigungszeitraum numerisch berechnet.

Die Betatron- und Synchrotron-Schwingungen der Elektronen, die Abweichungen von den idealisierten Bedingungen darstellen und zu einem endlichen Strahlquerschnitt führen, sind hier noch vernachlässigt. Zum Vergleich zeigt Bild 3.1.1 auch den Fluß der Bremsstrahlung eines 30kW-Drehanodengenerators mit Cu-Anode in das gleiche Raumwinkelintervall. Bei diesem Vergleich ist zu beachten, daß die Röntgenröhre in der Lage ist, auch ein um ca. drei Größenordnungen größeres Raumwinkelintervall mit annähernd der gleichen Strahlstärke zu durchstrahlen, während bei der Synchrotronstrahlung im Röntgenbereich bestenfalls eine Vergrößerung (fast nur in der Horizontalen) um etwa einen Faktor 30 möglich ist. Der Strahlungsfluß ist proportional zum Strom im Beschleuniger. Bei einigen Speicherringen, z. B. DORIS in Hamburg, SPEAR in Stanford, DCI in Orsay, können noch um zwei bis drei Größenordnungen höhere Photonenflüsse im Röntgengebiet erreicht werden als am DESY.

Für die Zukunft ist zu erwarten, daß mit Hilfe von sogenannten Wiggeln, das sind Geräte, die senkrecht zum Elektronenstrahl ein räumlich periodisches Magnetfeld erzeugen, noch um ein bis zwei Größenordnungen höhere Photonenflüsse erreicht werden können (Kinc77).

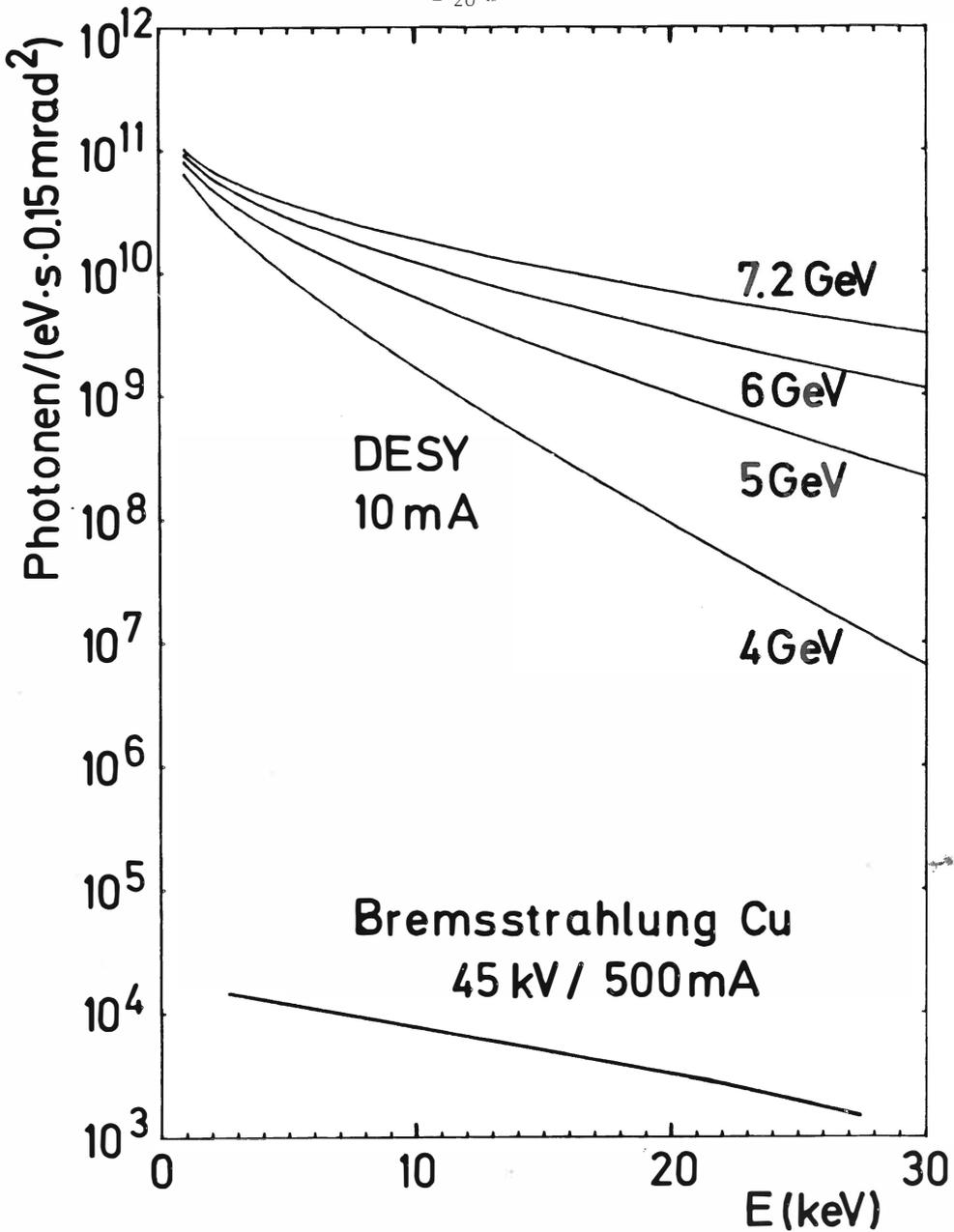


Fig. 3.1.1: Spektraler Photonenfluß des DESY bei einem Raumintervall von 0,15 mrad vertikal und 1 mrad horizontal und einem Energieintervall von 1 eV im Vergleich mit einem konventionellen Röntgengenerator.

3.2 Phasenraumdarstellung der Synchrotronstrahlung

Die Elektronen in einem Synchrotron oder Speicherring können durch Angabe ihrer Orts- und Impulskoordinaten vollständig beschrieben werden. Dabei wird jedes Elektron durch einen Punkt in diesem Phasenraum repräsentiert. Wir wählen nun ein rechtwinkliges Koordinatensystem (s. Bild 3.2.1), dessen Ursprung auf der idealen Kreisbahn des Elektronenstrahls liegt und zwar an dem Punkt, an dem die Blickrichtung des Experiments gerade die Tangente an diesen Kreis ist (Tangentialpunkt). Die x -Achse liegt in der Synchrotronebene und zeigt nach außen in Richtung des Bahnradius, die y -Achse nach oben und die z -Achse in Richtung der Elektronenbahn.

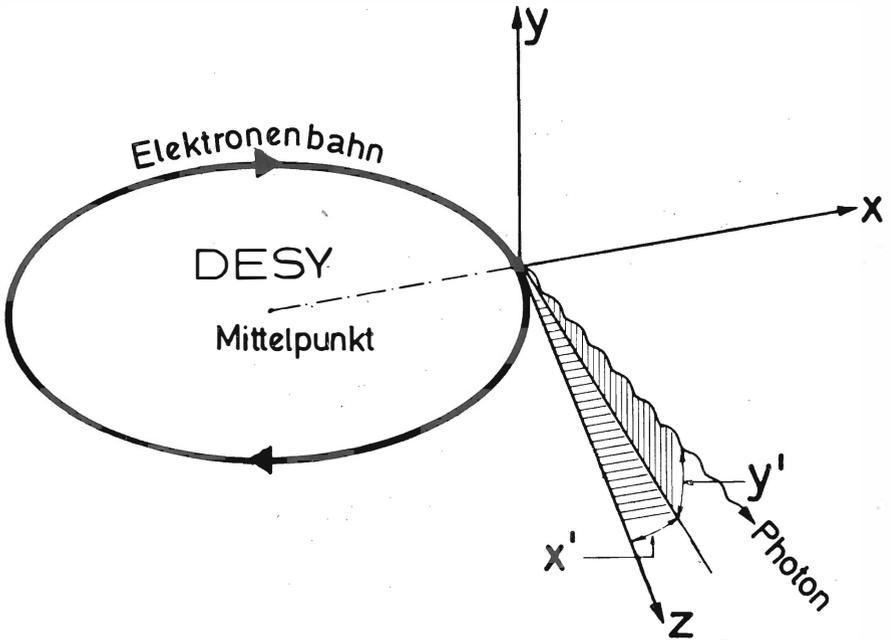


Fig. 3.2.1: Definition des Koordinatensystems zur Phasenraumdarstellung:
 x, y, z Ortskoordinaten, x', y' Winkelkoordinaten

Die Komponente p_z des Elektronenimpulses in z -Richtung ist für die Elektronen mit $z \approx 0$ wesentlich größer als p_x und p_y und variiert für die verschiedenen Elektronen nur wenig, mit anderen Worten, die Impulsamplitude der Betatron- und Synchrotronschwingungen ist wesentlich kleiner als der Gesamtimpuls der Elektronen. Wir führen daher eine Näherung ein:

$$p_x/p_z = \sin x' \approx x' \quad (3.1)$$

$$p_y/p_z = \sin y' \approx y'$$

und charakterisieren den Elektronenstrahl jetzt durch die Ortskoordinaten x, y, z und die Winkelkoordinaten x' und y' .

Man kann die mittlere Strahldichte L_{El} des Elektronenstrahls, das ist die Zahl der Elektronen, die im zeitlichen Mittel über mehrere Mikrosekunden durch eine senkrecht zur z -Richtung stehende Flächeneinheit am Ort (x, y, z) in ein Raumwinkelintervall in Richtung (x', y') hindurchtreten, als Gaußfunktion der Koordinaten x, y, x' und y' annähern:

$$L_{El}(x, y, z=0, x', y') = C \cdot \exp \left\{ \left(\ln \frac{1}{2} \right) \left(\frac{x^2}{x_o^2} + \frac{(x' - x \alpha_x / \beta_x)^2}{(x_o / \beta_x)^2} + \frac{y^2}{y_o^2} + \frac{(y' - y \alpha_y / \beta_y)^2}{(y_o / \beta_y)^2} \right) \right\} \quad (3.2)$$

Dabei sind $\alpha_x, \alpha_y, \beta_x$ und β_y Parameter der Elektronenoptik (s. z.B. Lich69). $2x_o$ und $2y_o$ sind die Halbwertsbreiten der Teilchenflußdichte für $y=0$ bzw. $x=0$.

Für die Röntgenexperimente am DESY ist $\alpha_x = \alpha_y = 0, \beta_x = 3,807 \text{ m}$
 $\beta_y = 20,925 \text{ m}, x_o = 13 \text{ mm}$ und $y_o = 1 \text{ mm}$ bei 7 GeV Elektronenenergie (Ebel77, EbBe70). Der Strahl ist in diesem Bereich vertikal defokussiert (β_y und Querschnitt $2y_o$ maximal, Divergenz y_o/β_y minimal) und horizontal fokussiert (β_x und Querschnitt $2x_o$ minimal und Divergenz x_o/β_x maximal). Der Wert von x_o ist bei Energien oberhalb 6 GeV stark von der Stromstärke abhängig, so daß Abweichungen von 50 % durchaus auftreten können.

Um einige wichtige Eigenschaften von L_{El} anschaulich zu machen, betrachten wir zunächst L_{El} ($x = 0, y, x' = 0, y', z = 0$). Das Maximum dieser Funktion sei C und wird bei $y = y' = 0$ angenommen. Die Höhenlinien sind Ellipsen, und die Ellipse mit $L_{El} = 1/2 C$ hat die parametrisierte Form:

$$y = y_o \cos \psi \quad (3.3)$$

$$y' = \frac{y_o}{\beta_y} (\sin \psi + \alpha \cos \psi)$$

Sie ist in Fig. 3.2.2 dargestellt (gestrichelt).

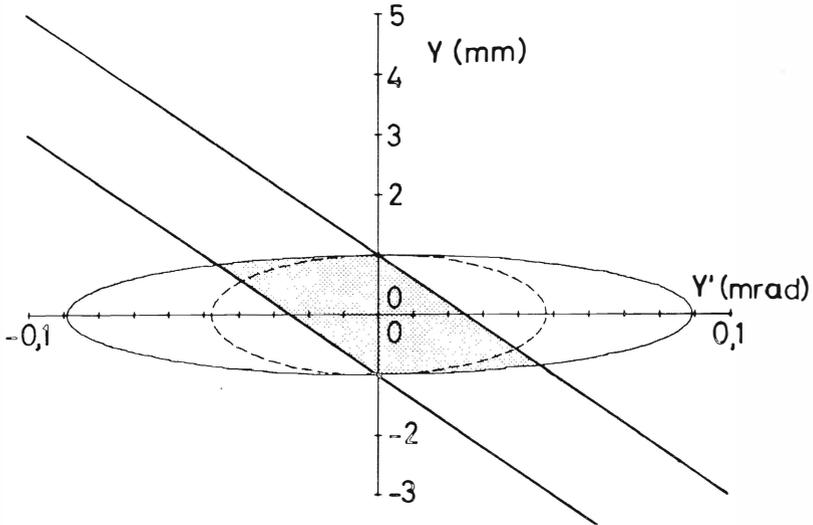


Fig. 3.2.2: Halbwertellipsen der Strahldichten L_{EL} (Elektronen, gestrichelt) und L_P (Photonen) bei $z = 0$ für die vertikalen Projektion des Eintrittsspalts bei $z = 37$ m nach $z = 0$.

Für $\alpha \neq 0$ würden die Hauptachsen von den Koordinatenrichtungen abweichen. Jedes Elektron emittiert Photonen mit einer schmalen Winkelverteilung um die Bewegungsrichtung des emittierenden Elektrons. Die Breite dieser Winkelverteilung hängt von der Photonenenergie und der Energie des Elektrons ab. Beim Synchrotron beobachtet man das zeitliche Mittel der Elektronenenergieabhängigkeit. Die Abhängigkeit dieser Photonenwinkelverteilung von y' für ein Photonenenergieintervall von 1 eV zeigt Bild 3.2.3 für verschiedene Photonenenergien. Die unterbrochenen Kurven sind die Komponenten mit waagerechter (1 Maximum) und senkrechter (2 Maxima) Polarisation. Die Werte wurden unter der Annahme eines punktförmigen Strahlquerschnitts nach den Schwingerschen Formeln (s.z.B. Kunz 79) numerisch berechnet für eine maximale Elektronenenergie von 7,2 GeV. Man erkennt, daß die Winkelverteilung für 5 keV bereits deutlich von einer Gaußverteilung abweicht. Die halbe Halbwertsbreite s dieser Verteilungen in Abhängigkeit von der Photonenenergie zeigt Bild 3.2.4.

Für Photonen von 13,5 keV erhält man z.B. $s = 0,075$ mrad, was größer als y_o/β_y , aber kleiner als x_o/β_x ist. Die Faltung der Strahldichte des Elektronenstrahls bei $z = 0$ mit dieser Photonenverteilung ergibt L_p , die Strahl-

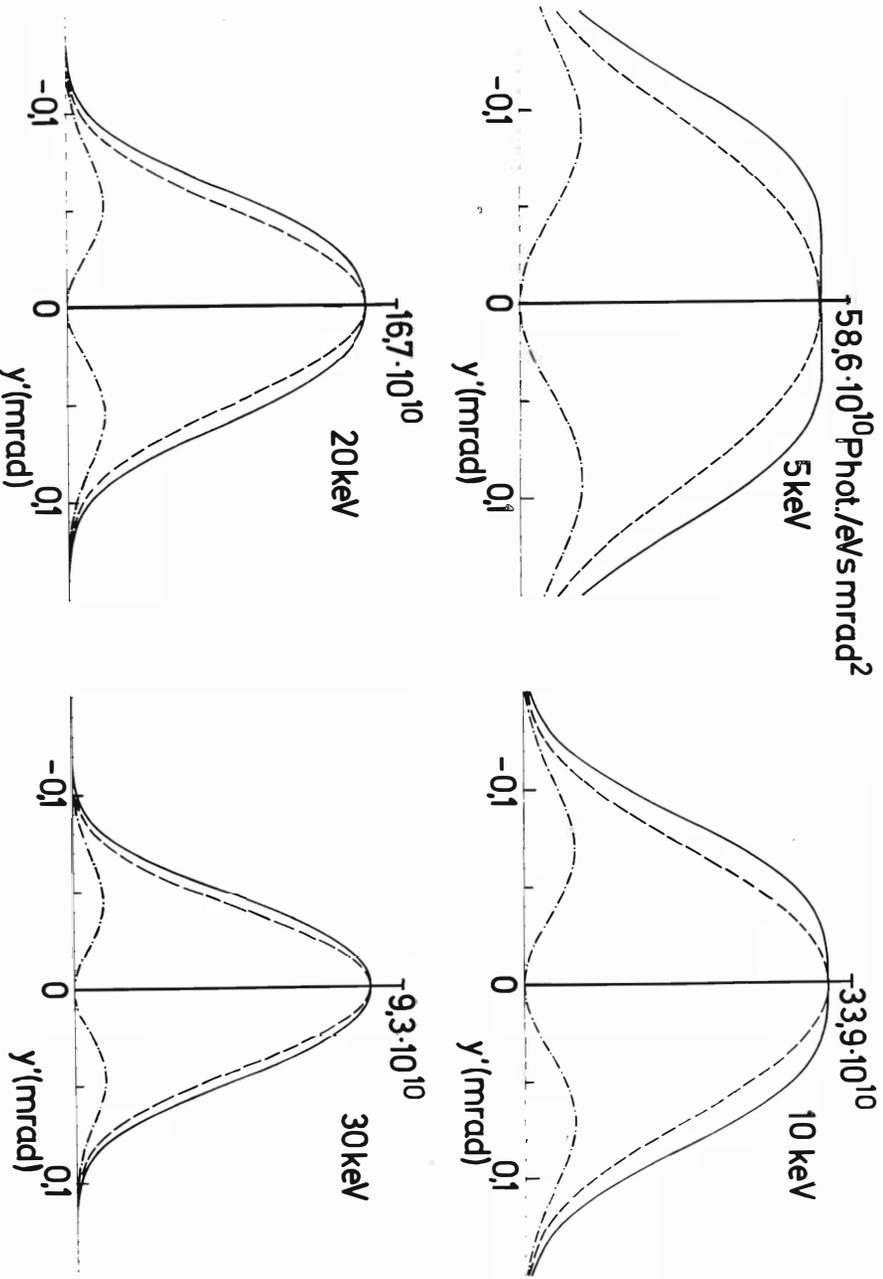


Fig. 3.2.3: Strahlstärke des DESY (7,2 GeV, 10 mA) als Funktion des Winkels y' für verschiedene Photonenenergien, berechnet für punktförmigen Strahlquerschnitt. Gestrichelt (strichpunktirt) die Komponente mit horizontaler (vertikaler) Polarisation.

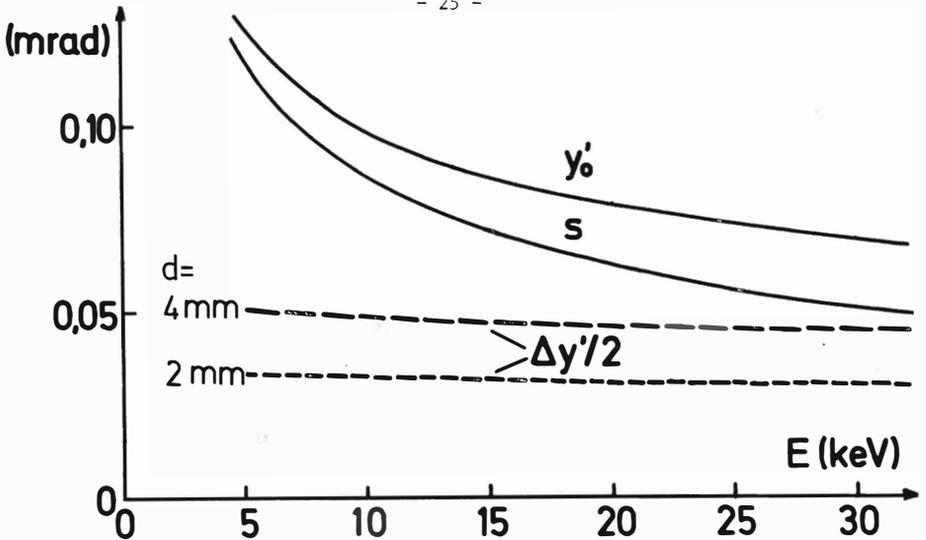


Fig. 3.2.4: Die vertikalen Winkelbreiten (halbe Halbwertsbreiten) $\frac{y'}{y_0'}$, s und $\Delta y'/2$ verschiedener Funktionen in Abhängigkeit von der Photonenenergie (Definitionen s. Text).

dichte der bei $z = 0$ abgestrahlten Photonen. Wenn man die Photonenverteilung als Gaußverteilung annähert, erhält man analog zu Gl. 3.2:

$$L_p(x, y, z=0, x', y') = \quad (3.4)$$

$$C \cdot \exp \left\{ \left(\ln \frac{1}{2} \right) \left(\frac{x^2}{x_0'^2} + \frac{(x' - \alpha_x x / \beta_x)^2}{x_0'^2} + \frac{y^2}{y_0'^2} + \frac{(y' - \alpha_y y / \beta_y)^2}{y_0'^2} \right) \right\}$$

mit den neuen Parametern:

$$x_0' = \sqrt{x_0^2 / \beta_x^2 + s^2} \quad (3.5)$$

$$y_0' = \sqrt{y_0^2 / \beta_y^2 + s^2} \quad (3.6)$$

Da für die interessierenden Energien zwischen 5 keV und 30 keV $x_0 / \beta_x > s$ wird $x_0' \approx x_0 / \beta_x$ aber y_0' wird im wesentlichen durch s bestimmt (s. Fig. 3.2.4), da $y_0 / \beta_y \leq s$. Die entsprechenden Halbwertsellipsen haben dann die Form

$$y = y_0 \cos \psi \quad (3.7)$$

$$y' = y_0' \sin \psi + (y_0 \alpha_y / \beta_y) \cos \psi \quad (3.8)$$

und analog für x, x' . Diese Ellipsen sind in der bisherigen Literatur meist falsch angegeben (PiLi77, HKE78, GuKu 79). Bild 3.2.2 zeigt sie für die vertikalen Koordinaten für die Verhältnisse am DESY bei 13,5 keV als durchgezogene Linie. Bild 3.2.5 zeigt das horizontale Analogon. Natürlich muß man, um die effektive Strahldichte der Photonen bei $z = 0$ zu erhalten, auch die Photonen berücksichtigen, die bei $z \neq 0$ emittiert werden. Man berechnet dazu zunächst $L_p(z \neq 0)$. Hier macht es sich bemerkbar, daß der Elektronenstrahl gekrümmt verläuft. Man muß daher, um $L_p(z)$ zu erhalten, in Gl. 3.4 x durch

$$x_z = x - z^2/2R \quad (3.9a)$$

und x' durch

$$x'_z = x' - z/R \quad (3.9b)$$

ersetzen (für $z \ll R$). Dabei ist $R = 31,7$ m der Bahnradius der Elektronen. Hierbei wird die Änderung von α und β mit z vernachlässigt.

Um nun den Einfluß der bei $z \neq 0$ abgestrahlten Photonen auf die Strahldichte bei $z = 0$ zu erhalten, wird eine Projektion ausgeführt, durch die die Koordinatentransformation:

$$\begin{aligned} x_{z=0} &= x_z - z x'_z \\ y_{z=0} &= y_z - z y'_z \end{aligned} \quad (3.10)$$

Dadurch erhält man aus L_p eine Funktion, die über z integriert die effektive Strahldichte L_{eff} bei $z=0$ ergibt. Diese hat die in Fig. 3.2.5 durchgezogen eingezeichneten Halbwertlinien und $L_p(z = -12 \text{ cm})$ hat nach Gl. 3.7, 3.8, 3.9, 3.10 die in Fig. 3.2.5 punktiert eingezeichnete Halbwertsellipse mit der Gleichung:

$$\begin{aligned} x &= x_0 \cos \psi + z^2/2R - z x'_0 \sin \psi \\ x' &= x'_0 \sin \psi - z/R \end{aligned}$$

Mit der Transformation 3.10 läßt sich auch der Einfluß eines Spaltes auf die Strahldichte berechnen. Ein Spalt von 2 mm vertikaler und 30 mm horizontaler Breite bei $z = 37$ m ist in Fig. 3.2.2 und 3.2.5 gezeigt. Nur die Photonen, deren Darstellung in der $z = 0$ -Projektion der Quelle zwischen den transformierten Spaltbacken liegt, können den Spalt passieren. Man sieht, daß von den bei

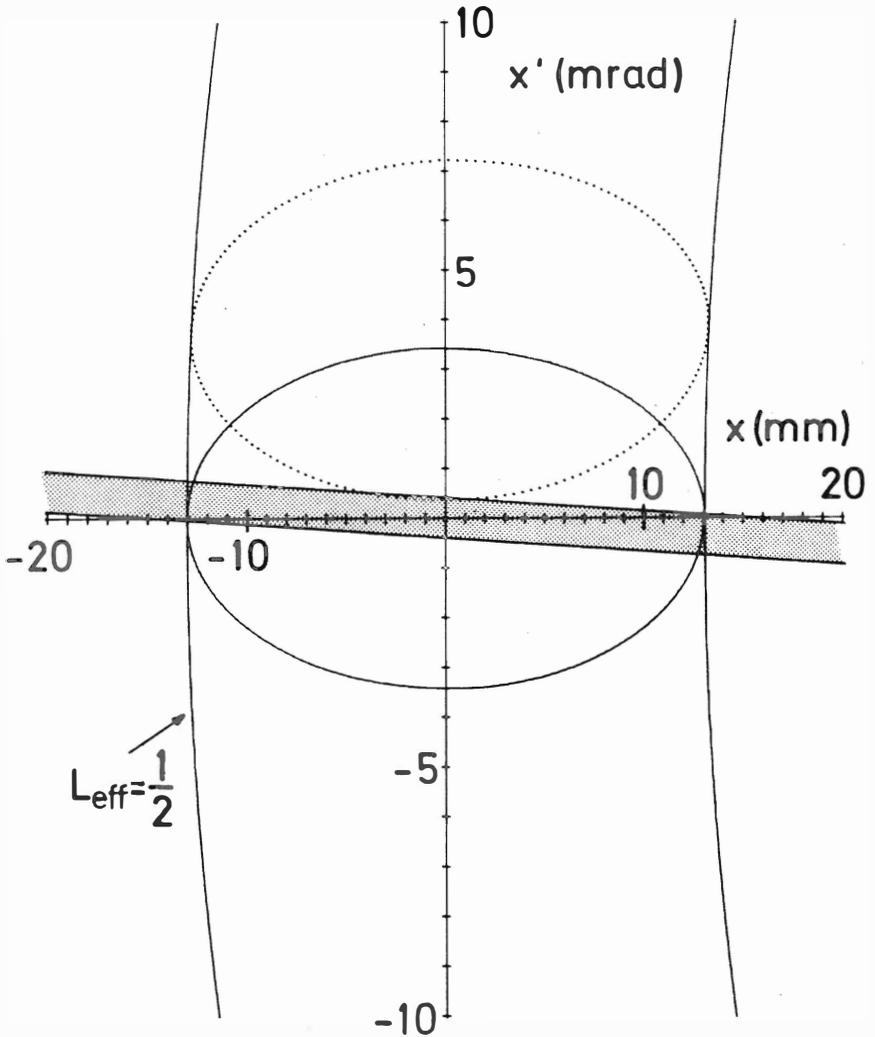


Fig. 3.5.2: Halbwertsellipsen der Photonenstrahldichte L_p als Funktion der horizontalen Variablen für $z = 0$ (durchgezogen) und für $z = -12$ cm (punktiert). Projektion des Eintrittspaltes nach $z = 0$ (schattiert) sowie Halbwertslinien der effektiven Photonenstrahldichte L_{eff} für $z = 0$.

$z = -12$ cm emittierten Photonen nur noch ein sehr kleiner Bruchteil den Austrittsspalt passieren kann; er liegt fast vollständig außerhalb der Halbwertsellipse. Der "sichtbare" Bereich des Elektronenstrahls hat also nur eine Länge von ca. 25 cm. In diesem Bereich unterscheiden sich die Strahlstärken $L_p(z)$ in der vertikalen Darstellung so wenig von $L_p(z=0)$, daß man dies vernachlässigen kann. In der horizontalen Richtung dagegen ist die Synchrotronstrahlung nahezu isotrop, wie die fast geraden Halbwertslinien von L_{eff} in Fig. 3.2.5 zeigen.

3.3 Berechnung von Divergenz und Strahlungsfluß hinter einem Spalt

Unter Verwendung der Rechnungen für das Elektron auf der Kreisbahn kann man aus den im letzten Abschnitt beschriebenen Daten über die Strahldichte den Photonenfluß hinter einem Spalt berechnen. Dazu wird L_{eff} zunächst über y in den Grenzen des auf $z = 0$ transformierten Spalts der Höhe d integriert, so daß man den Photonenfluß pro Winkelintervall dy' als Funktion von y' und d erhält. Die Halbwertsbreite dieser Funktion ist die vertikale Divergenz $\Delta y'$ der Strahlung hinter dem Spalt. Sie ist in Fig. 3.2.4 für $d = 2$ mm und $d = 4$ mm als Funktion der Photonenenergie E aufgetragen. Die Abhängigkeit von E ist bei diesen Werten für d nur sehr gering. Fig. 3.3.1 zeigt $\Delta y'$ für $E = 13,5$ eV als Funktion von d (volle Kreise). Durch zusätzliche Integration über x , x' und y' erhält man den Photonenfluß hinter dem Austrittsspalt als Funktion der Spalthöhe d , der bei sehr großen Werten für d mit dem Fluß aus der Rechnung für punktförmigen Strahlquerschnitt übereinstimmt und daher mit diesem Wert skaliert wurde (Fig. 3.3.1, offene Kreise).

Dabei wird vorausgesetzt, daß das Integral über die horizontalen Komponenten des Phasenraumes im Falle der ausgedehnten und der punktförmigen Quelle gleich ist, was näherungsweise richtig wird, sobald der Spalt wesentlich breiter als $2x_0$ wird. Da der Spalt von 30 mm Breite nur wenig größer als $2x_0$ ist, gibt es hier eine Abweichung, die bewirkt, daß der tatsächliche Fluß (bei ausgedehnter Quelle) etwas geringer ist, als berechnet; bei $x_0 = 13$ mm würde er um etwa 20 % niedriger liegen als bei $x_0 = 0$. Dies wurde jedoch wegen der Unsicherheit in der Angabe des mittleren x_0 (EbBe70) nicht berücksichtigt.

3.4 Polarisation der Strahlung

Die Polarisationskomponenten der Synchrotronstrahlung eines Elektrons auf der idealen Umlaufbahn in horizontaler (P_x) und vertikaler Richtung (P_y) für ver-

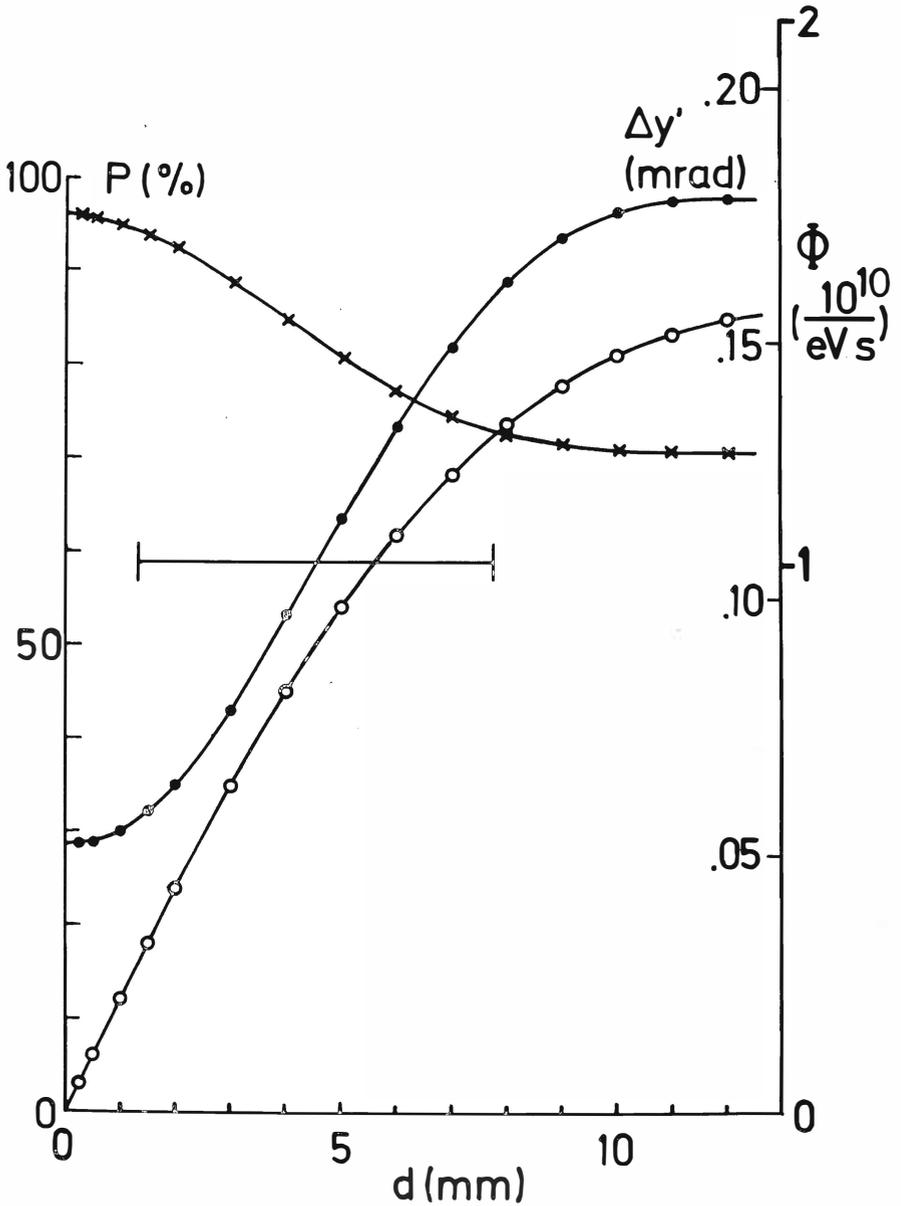


Fig. 3.3.1: Berechnete Werte für Winkeldivergenz $\Delta y'$ (volle Punkte), Photonenfluß Φ (offen) und Polarisationsgrad P (Kreuze) als Funktion der vertikalen Spaltbreite d bei einer Photonenenergie von 13,5 keV.

schiedene Photonenenergien wurden schon in Bild 3.2.3 gezeigt. Der Polarisationsgrad $P = (P_x - P_y)/(P_x + P_y)$ ist für in die Synchrotronebene abgestrahlte Photonen 1 und nimmt mit zunehmendem $|y'|$ monoton ab. Durch die Betatronsoszillationen des realen Elektronenstrahls muß die in Fig. 3.2.3 gezeigte Funktion mit der Elektronenwinkelverteilung gefaltet werden, um die wirklichen Polarisationskomponenten zu erhalten. Man erhält zwei Strahldichtefunktionen für horizontal und vertikal polarisierte Photonen, für die man im Prinzip getrennt den Fluß hinter dem Spalt berechnen kann, also P_x und P_y , wie im letzten Abschnitt für $(P_x + P_y)$ geschehen. Man kann den Polarisationsgrad aber auch näherungsweise berechnen als den Polarisationsgrad der idealisierten Quelle im Winkelintervall

$$\Delta y' = \pm \sqrt{\frac{d^2/4 + y_0'^2}{z^2}} \quad \text{anstelle von} \quad \pm \frac{d}{2z}.$$

Dies ergibt allerdings besonders bei kleinen Werten von d immer noch einen etwas zu hohen Polarisationsgrad. Er ist in Fig. 3.3.1 (Kreuze) eingezeichnet.

3.5 Der Kristallmonochromator

Im Photonenenergiebereich oberhalb ca. 2 keV können für die meisten Anwendungen vorteilhaft Kristallmonochromatoren verwendet werden. Dabei wird die Tatsache ausgenutzt, daß von einem periodischen Kristallgitter nur ebene Wellen, die näherungsweise das Bragg'sche Gesetz

$$n \cdot \lambda = 2d \sin\theta \tag{3.5.1}$$

erfüllen, reflektiert werden. Hier ist λ die Wellenlänge, n die Ordnung, d der Abstand der reflektierenden Netzebenenschar und θ der Winkel zwischen den reflektierenden Netzebenen und der Ausbreitungsrichtung der ebenen Welle.

Wegen der Divergenz und Polarisation der Synchrotronstrahlung ist eine vertikale Dispersionsebene erwünscht. In diesem Fall ist ein Monochromator mit nur einer Reflexion technisch relativ aufwendig, da Probe und Detektoren in der Vertikalen geschwenkt werden müssen. Man verwendet daher besser einen Monochromator mit mehrfacher Reflexion. Da die Synchrotronstrahlung in der Vertikalen eine relativ kleine Divergenz und Quellgröße hat, ist es möglich, ohne allzu hohe Intensitätsverluste mit einer zweifachen Reflexion in (+,-)-Anordnung (s. Fig. 3.5.1) die für EXAFS-Untersuchungen erwünschte Auflösung von 3 - 10 eV zu erreichen (s. Abschn. 3.6). Diese Anordnung hat außerdem den

Vorteil, daß Fluoreszenz und Streustrahlung, die der weiße Strahl verursacht, durch Spalte vollständig aus dem monochromatischen Strahl ausgeblendet werden können. Dies kann besonders einfach durch einen Nutenkristall realisiert werden, bei dem beide Reflexionen an verschiedenen Oberflächen desselben Kristalls stattfinden (s. Bild 3.5.1).

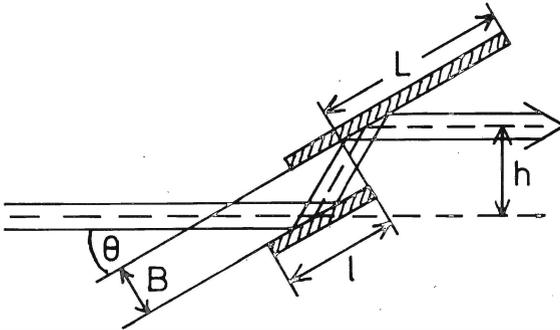


Fig. 3.5.1: Schnitt durch den Nutenkristall in der y - z -Ebene mit Strahlengang.

Dadurch ist sichergestellt, daß die reflektierenden Netzebenen in den beiden reflektierenden Teilen parallel liegen. Zur Herstellung eines solchen Kristalls ist ein relativ großer Einkristall erforderlich, der sich in der gewünschten Weise bearbeiten läßt. Die einzigen Materialien, die hierfür zur Zeit in Frage kommen, scheinen Silizium und Germanium zu sein. Ein Versuch mit LiF scheiterte an der mangelhaften Qualität des Einkristalls. Die (+,-)-Anordnung hat zur Folge, daß der monochromatische Strahl parallel zum weißen Strahl verläuft, allerdings energieabhängig um den Betrag $h = 2B\cos\theta$ versetzt. Aus diesem Grunde werden Detektoren und Probe auf einem in der Höhe verstellbaren Tisch angebracht, der bei Änderung des Winkels θ entsprechend nachfährt. Durch geeignete Wahl der Abmessungen B , l und L (s. Fig. 3.5.1) läßt sich ein großer Winkelbereich und damit auch Energiebereich durchfahren, ohne daß der reflektierte Strahlquerschnitt (2 mm hoch und 30 mm breit), eingeschränkt wird. Z.B. erreicht man $6,05^\circ < \theta < 34,8^\circ$ entsprechend $30 \text{ keV} > E > 5,7 \text{ keV}$ bei Si 220 mit $B = 4 \text{ mm}$, $l = 19 \text{ mm}$, $L = 57 \text{ mm}$.

Die Erscheinungen bei der Interferenz von Röntgenstrahlung mit einem Raumgitter werden exakt durch die dynamische Theorie, die auf Ewald und v. Laue zurückgeht, beschrieben. Diese Theorie wurde durch eine große Zahl von Messungen bestätigt. Einen guten Überblick gibt z.B. der Artikel von Batterman und Cole (BaCo64).

Die in diesem Kapitel interessierenden Fragen im Zusammenhang mit der Auflösung von Kristallmonochromatoren können jedoch weitgehend mit der einfacheren kinematischen Theorie, in der die Mehrfachstreuung der Röntgenstrahlung vernachlässigt wird, beschrieben werden. Die Behandlung spezieller Effekte bei mehrfach reflektierenden Anordnungen, wie z.B. das Ausblenden höherer Ordnungen, oder die Verbreiterung der Winkelakzeptanz durch asymmetrische Schnitte findet man z.B. in: KAMH78, BMS76, BeHa74, NHMK73, MaKo79.

Vernachlässigt man zunächst die Absorption und die geringe Abweichung des Brechungsindex von 1 im Röntgengebiet, so erhält man, daß die Reflektivität des Idealkristalls für eine einfallende ebene, streng monochromatische Welle über einen Winkelbereich $\Delta\theta$ in der Umgebung des Bragg-Winkels 100% beträgt. Die Breite dieses Bereichs ist (Warr69):

$$\Delta\theta = \frac{e^2}{m_e c^2} \cdot \frac{2N \lambda^2 |S|}{\pi \sin 2\theta} \cdot \frac{1 + \cos 2\theta}{2} \quad (3.5.2)$$

Dabei ist θ der Braggwinkel, λ die Wellenlänge, e die Elementarladung, m_e die Elektronenmasse, c die Lichtgeschwindigkeit, N die Anzahldichte der Formeleinheiten des Kristallmaterials und $|S|$ der Betrag ihrer Strukturamplitude:

$$S = \sum_{j=1}^m f_j (\sin\theta/\lambda) \exp(-2\pi i (\vec{r}_j, \vec{q})) \quad (3.5.3)$$

Dabei läuft die Summe über die m Atome in der Einheitszelle, \vec{r}_j ist der Ortsvektor des Atoms j , $f_j (\sin\theta/\lambda)$ seine Atomformamplitude und \vec{q} der reziproke Gittervektor der reflektierenden Netzebenenschar.

Bild 3.5.2 zeigt die für Si 220 bei $\lambda = 1,38 \text{ \AA}$ berechnete Reflexionskurve ohne und mit Berücksichtigung der Absorption.

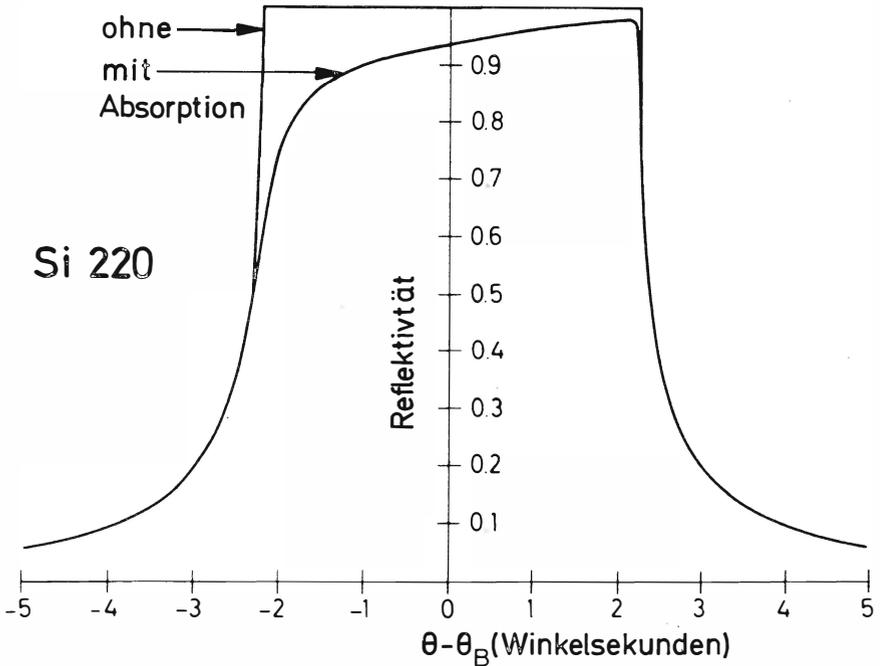


Fig. 3.5.2: Berechnete Reflexionskurve für Si220 (aus BeHa74)

Setzt man in Gl. 3.5.2 aus Gl. 3.5.1 und $\sin 2\theta = 2 \cdot \sin\theta \cos\theta$ ein, so erhält man:

$$\Delta\theta = \frac{e^2}{m_e c^2} \cdot \frac{4 N d^2 |S| \tan\theta}{\pi n^2} \left(\frac{1 + \cos 2\theta}{2} \right) \quad (3.5.4)$$

Der Ausdruck in Klammern stellt die Summe aus s- (1/2) und p-polarisiertem Anteil ($\cos 2\theta / 2$) für unpolarisierte Strahlung dar. Bei 100% s-Polarisation ist dieser Faktor 1/2.

Läßt man parallele weiße Röntgenstrahlung auf einen Einkristall auftreffen, so wird die Energiebreite ΔE der reflektierten Strahlung durch $\Delta\theta$ bestimmt. Für kleine $\Delta\theta$ erhält man mit $E = hc/\lambda$ aus $\Delta E_R = \Delta\theta \partial E / \partial \theta$:

$$\Delta E_R = E \cot\theta \Delta\theta \quad (3.5.5)$$

und mit Gl. 3.5.4 für s-Polarisation:

$$\Delta E_R = \frac{e^2}{m_e c^2} \cdot \frac{4 N d^2 |S|}{\pi n^2} \cdot E \quad (3.5.6)$$

und für p-Polarisation

$$\Delta E_R = \frac{e^2}{m_e c^2} \cdot \frac{4 N d^2 |S|}{\pi n^2} \cdot E \cos 2\theta$$

d.h. die Auflösung $\Delta E_R/E$ ist für s-Polarisation unabhängig vom Braggwinkel θ . Für höher indizierte Netzebenen hkl hat man wesentlich höhere Auflösungen, da $d^2 = a_0^2 / (h^2 + k^2 + \ell^2)$, wobei a_0 die Gitterkonstante und h, k, ℓ die Miller'schen Indizes der reflektierenden Netzebene sind. Außerdem nehmen die Atomformamplituden, aus denen sich $|S|$ zusammensetzt, mit abnehmendem $2d = \lambda / \sin\theta$ ab, so daß auch $|S|$, abgesehen von den durch den Gitteranteil bewirkten Unterschieden, generell abnimmt. Das gleiche gilt für die höheren Ordnungen $n > 1$ eines Braggreflexes.

Für Si und Ge ist z.B. die Strukturamplitude (Gl. 3.5.3) nur für Netzebenen ungleich null, bei denen h, k und ℓ ungerade sind, oder bei denen h, k und ℓ gerade sind und $(h+k+\ell)/4$ eine ganze Zahl ist. Hierbei sind höhere Ordnungen als mit n multiplizierte Indizes der ersten Ordnung zu rechnen. Daraus folgt, daß bei diesem Gitter bei allen ungerade indizierten Netzebenen die zweite Ordnung verschwindet.

Bei bestimmten Einfallswinkeln des weißen Strahls kann außer dem gewöhnlichen Bragg-Reflex auch noch eine zweite auslaufende Welle der gleichen Energie im Kristall erlaubt sein. In der Nähe solcher Winkel ändert sich die Intensität des reflektierten Strahls sehr stark. Durch die unterschiedlichen Reflexionskurven der verschiedenen Ordnungen ist verständlich, daß sich auch die Intensitätsverhältnisse zwischen den verschiedenen Ordnungen hier stark ändern. Die genaue Beschreibung solcher Mehrstrahlinterferenzen ist mit Hilfe der dynamischen Theorie möglich. Die Auswirkung auf die Absorptionsmessung sind kleine Strukturen im Spektrum (s. Fig. 3.5.3), da die verschiedenen Ordnungen von Probe und Detektoren unterschiedlich stark absorbiert werden. Dieser Effekt wird durch eventuelle Streustrahlung, die den Intensitätsschwankungen nicht unterworfen ist, noch verstärkt. Schon aus diesem Grunde ist es notwendig, Streustrahlung und Fluoreszenzstrahlung des Monochromatormaterials oder der Bleispalte von den Detektoren fernzuhalten.

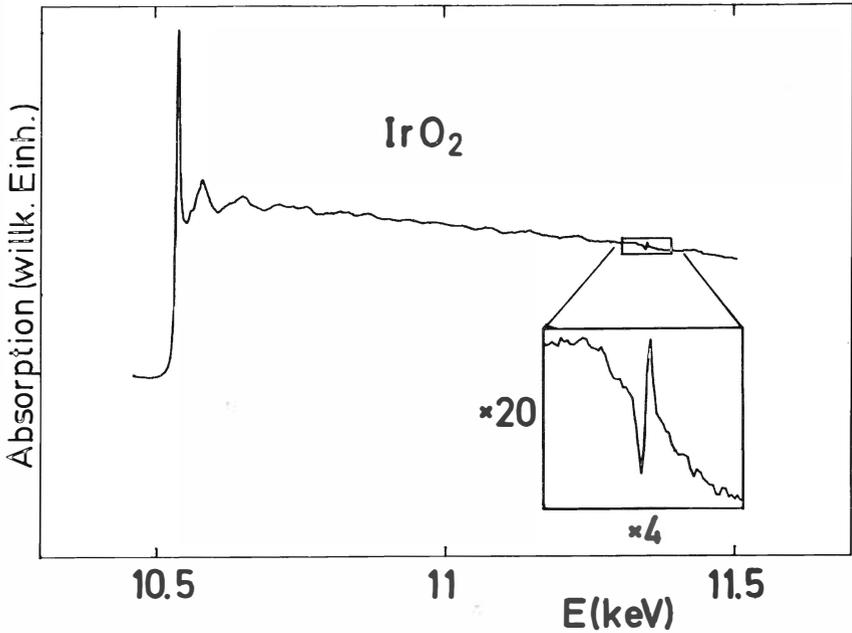


Fig. 3.5.3: Absorptionsspektrum von IrO_2 an der Ir-L_{III}-Kante mit typischer Störung.

3.6 Energieauflösung

Bei einem weißen divergenten Strahlenbündel, dessen Zentralstrahl (in z-Richtg., s.Fig. 3.2.1) mit den reflektierenden Netzebenen den Glanzwinkel θ_m bildet, können die verschiedenen Strahlrichtungen durch die Winkel y' in der Dispersionsebene und x' senkrecht dazu beschrieben werden. In jeder der vorkommenden Richtungen wird Strahlung mit einer Energiebreite ΔE reflektiert. Die einzelnen Richtungen haben aber unterschiedliche Glanzwinkel zur Folge, und zwar

$$\theta(x', y') = \theta_m - y' - \frac{x'^2}{2} \tan \theta_m \quad (3.6.1)$$

wie eine einfache geometrische Betrachtung für nicht zu große θ_m und unter Vernachlässigung aller Terme 3. oder höherer Ordnung in x' , y' zeigt.

Den spektralen Photonenfluß eines reflektierten weißen, divergenten Strahls erhält man durch die Faltung der auf den Winkel Θ transformierten einfallenden Strahlstärke (Integral der spektralen Strahldichte L_p über den Eintrittsspalt) $I(\Theta, E)$ mit der Reflektivität des Kristalls $R(\Theta, E)$ als Funktion von Θ_M und der Photonenenergie E . Dessen Halbwertsbreite ist die Energieauflösung.

Die explizite Rechnung ist jedoch hier nicht erforderlich. Zunächst kann man in Gl. 3.6.1 den Term mit x' vernachlässigen, da Werte von $|x'| > 1$ mrad nicht berücksichtigt zu werden brauchen, weil hierfür die Strahlstärke $I(x', y', E)$ verschwindet (vgl. Fig. 3.2.5). Man erhält $\Theta(x', y') \approx \Theta(0, y')$. Analog zu Gl. 3.5.5 kann man in linearer Näherung die der Winkelbreite $\Delta y'$ von $I(\Theta, E)$ entsprechende Energiebreite berechnen:

$$\Delta E(\Delta y') = E \cdot \cot \Theta_M \Delta y' \quad (3.6.2)$$

Die quadratische Summe dieser Größe mit der Breite ΔE_R der Reflexionskurve gibt näherungsweise die Breite der Faltung wieder:

$$\Delta E = \sqrt{\Delta E_R^2 + \Delta E(\Delta y')^2} = E \left(\left(\frac{\Delta \lambda}{\lambda} \right)^2 + (\Delta y' \cot \Theta_M)^2 \right)^{1/2} \quad (3.6.3)$$

Diese totale Energiebreite ΔE wurde berechnet für die Braggreflexe Ge 111 und Si 220 mit den Divergenzen $\Delta y'$, die den Spaltbreiten $d = 2$ mm und $d = 4$ mm entsprechen (Fig. 3.6.1). Für $\frac{\Delta \lambda}{\lambda}$ wurden die experimentell ermittelten Werte $3 \cdot 10^{-4}$ bzw. $5 \cdot 10^{-5}$ (Harm77) verwendet, die gut mit berechneten Werten übereinstimmen ($3,2 \cdot 10^{-4}$ bzw. $5,6 \cdot 10^{-5}$ (BeHa74)). Es ist offensichtlich, daß im Energiebereich oberhalb ca. 20 keV eine Spalthöhe von 4 mm nicht mehr die nötige Auflösung liefert. Eine direkte Messung der Auflösung war nicht möglich, aber die Messung der weißen Linie an der Chrom-K-Kante von K_2CrO_4 mit Ge 111 (s. Fig. 3.6.2) ergibt eine Breite von 2,3 eV. Die natürliche Breite dieser Linie ist nicht genau bekannt, dürfte aber ca. 1 eV betragen (LBPS61). Die nach Gl. 3.6.3 berechnete Auflösung beträgt 2,1 eV, was hiermit sehr gut verträglich ist.

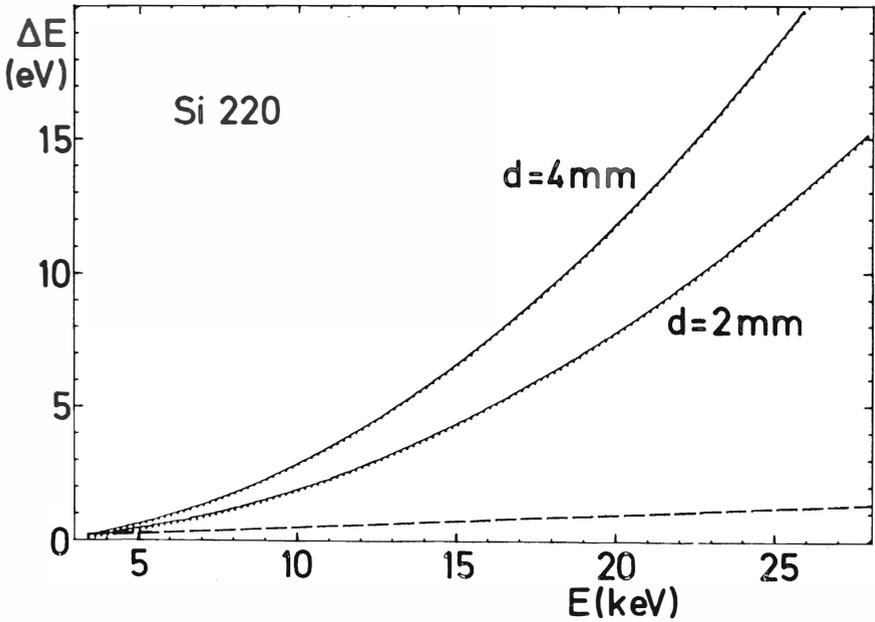
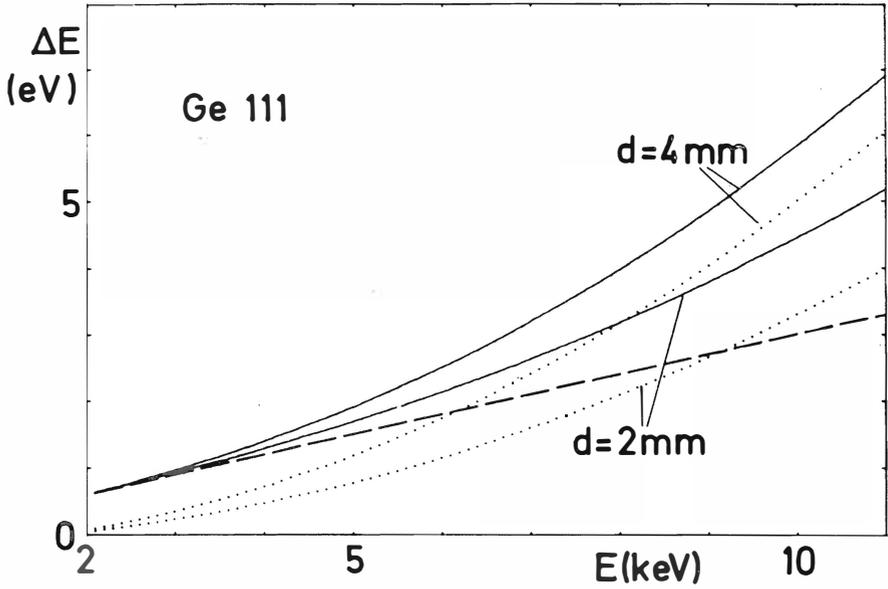


Fig. 3.6.1: Berechnete Energieauflösung des Monochromators für zwei Spaltweiten d (durchgezogen). Strichliert $E \cdot \Delta\lambda/\lambda$ und punktiert $\Delta y' E \cot \theta_M$ (s. Gl. 3.6.3).

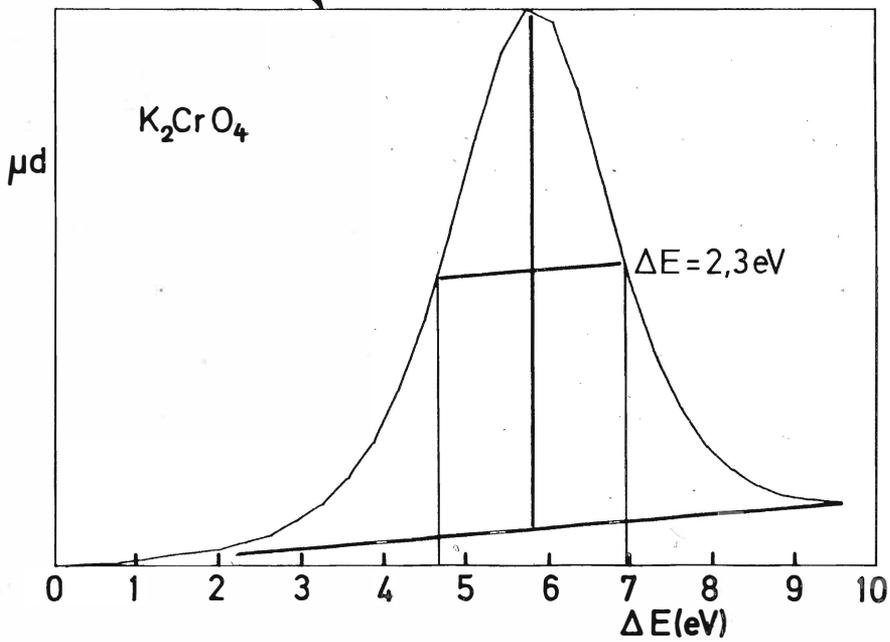
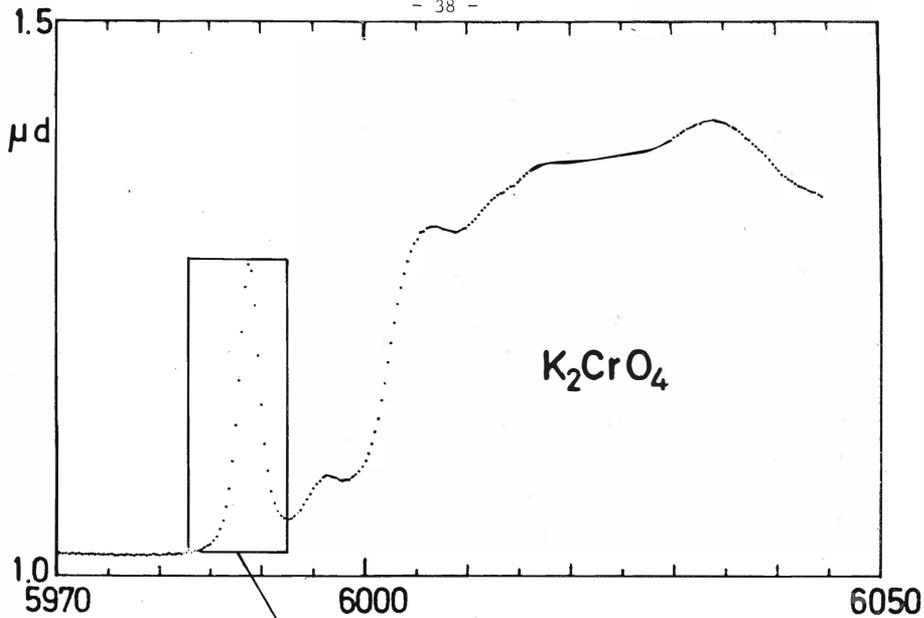


Fig. 3.6.2: Absorptionsmessung an der Cr-K-Kante von K_2CrO_4 zur Bestimmung der Auflösung mit Ge 111.

Die Auflösung des Si-220-Kristalls wurde aus dem Verlauf der Silber-K-Absorptionskante bestimmt. Messungen mit hoher Auflösung zeigen, daß der Kantenverlauf selbst kaum strukturiert ist (Fair 75). Unter der Annahme, daß die Kante im gemessenen Spektrum (ohne Berücksichtigung der Feinstruktur) die Faltung einer Stufenfunktion mit einem Lorentzprofil hat, erhält man die Energiebreite Γ des Lorentzprofils als das Energieintervall zwischen den Werten 25% und 75% des vollen Kantenhubes. Man findet $\Gamma = 12,5$ eV (s. Fig. 3.6.3). Diese Breite setzt sich zusammen aus der Lebensdauererweiterung von etwa 6 eV (LBPS61) und der Breite der Monochromatorfunktion, die natürlich in Wirklichkeit kein Lorentzprofil ist. Bei quadratischer Addition erhält man hieraus für die Energieauflösung ΔE des Monochromators 11 eV in guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert von 12,6 eV.

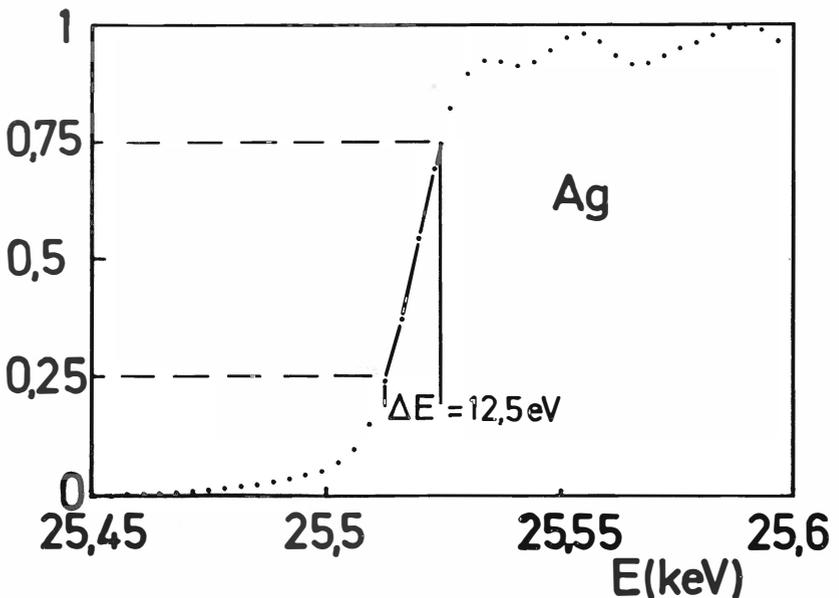


Fig. 3.6.3: Messung der Absorption von Ag (willk. Einh.) im Bereich der K-Kante zur Überprüfung der Auflösung mit Si220.

3.7 Detektoren

Wie schon im Abschnitt 3.3 näher erläutert treten hinter dem Monochromator Photonenflüsse der Größenordnung 10^9 /s auf. Dies ist ein zeitlicher Mittelwert. Da bei 7,2 GeV Endenergie der Elektronen etwa 90% der Photonen im Röntgenbereich erst bei Elektronenenergien über 6 GeV abgestrahlt werden, ergibt sich in der letzten Millisekunde des Beschleunigungszyklus (50 Hz) ein noch eine Größenordnung höherer Wert. Das bedeutet, daß eine Zählung der einzelnen Photonen nicht möglich ist.

Aus diesem Grund wurden als Detektoren Ionisationskammern verwendet. Sie bestehen aus gasgefüllten Plattenkondensatoren. Feldstärke und Gasdruck können so eingestellt werden, daß einerseits die entstehenden Ionen schnell und ohne Rekombinationsmöglichkeit getrennt werden und andererseits noch keine Stoßionisation im Gas oder Sekundärionenemission an den Elektroden stattfinden kann.

Dadurch erhält man einen Strom durch die Kammer der proportional zur im Gas absorbierten Leistung ist. Dies ist erforderlich, damit auch bei den starken auftretenden Intensitätsschwankungen der Synchrotronstrahlung der Quotient aus dem Signal vor der Probe und dem Signal hinter der Probe konstant bleibt.

Feldstärken von 300 - 800 V/cm bei Drucken von 0,1 - 1 bar erwiesen sich als günstig. Der Plattenabstand wurde zu 10 mm gewählt um zu hohe Spannungen zu vermeiden, die die Gefahr von Kriechströmen erhöhen würden.

Die verhältnismäßig hohen Feldstärken scheinen notwendig zu sein, weil sonst die hohe Raumladung, die innerhalb von ca. 1 ms aufgebaut wird (ca. 10^{-7} Cb bei 10^9 absorbierten 10 keV-Photonen pro Sekunde und einer Ionisationsenergie von ca. 30 eV pro Ionenpaar (DeNo66) den Feldverlauf in der Kammer so stark verändert, daß im zentralen Bereich ein mehr oder weniger feldfreier Raum mit starker Rekombination auftritt.

Um zu vermeiden, daß verschiedene Laufzeiten der Ionen in Signal- und Referenzkammer auftreten, die bei den auftretenden schnellen Intensitätsschwankungen bei der Division zu einer Verfälschung des Ergebnisses führen würden, wurde bei allen Messungen in beiden Kammern das gleiche Gas und der gleiche

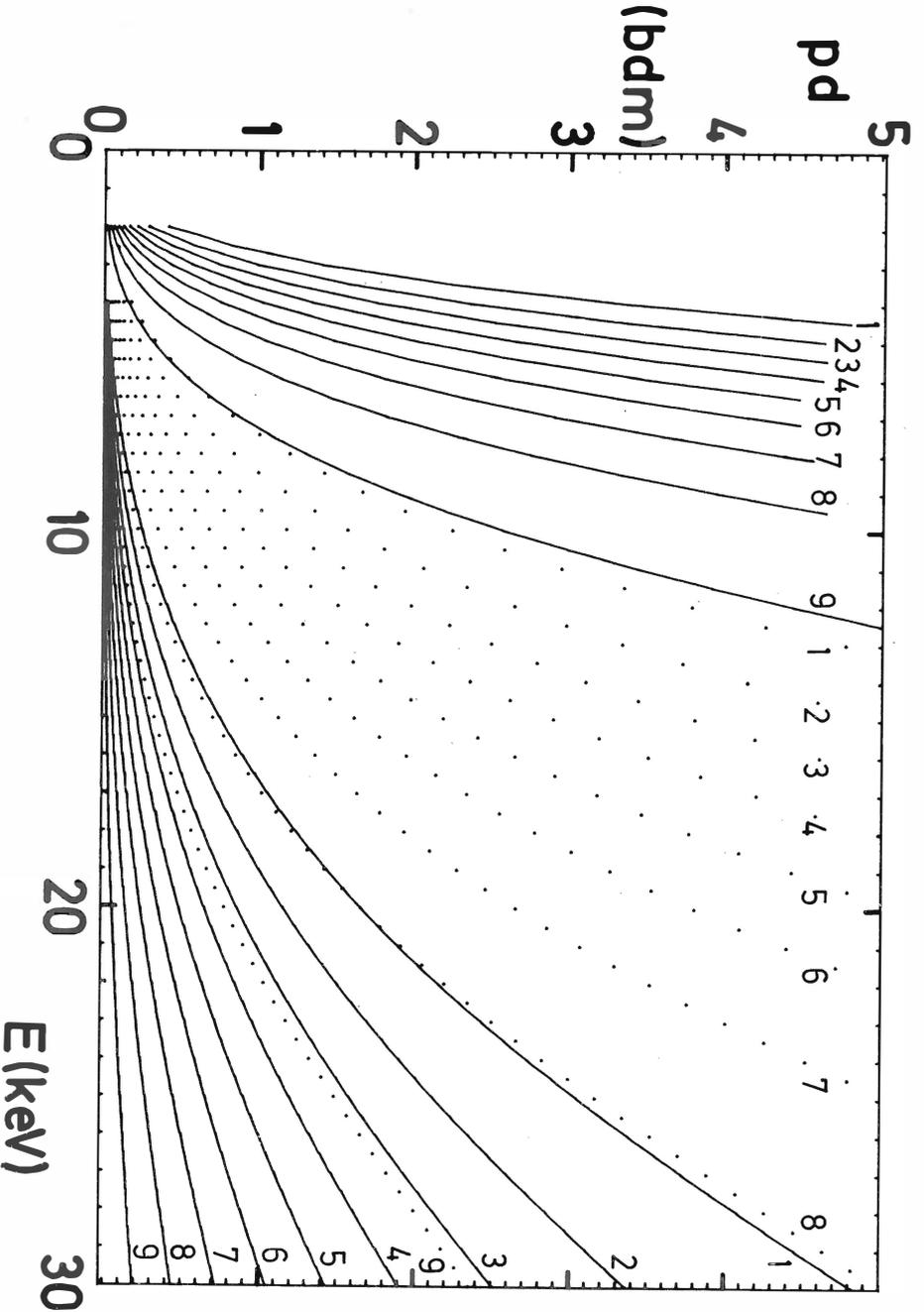


Fig. 3.7.1: Das Produkt aus Kammerlänge und Druck, das (Kurven 1 bis 9) eine Absorption von 10, 20, 30 ... 90% in der Kammer bewirkt, als Funktion der Photonenenergie für N_2 (links, durchg.), Ar (punktiert) und Xe (rechts, durchgez.).

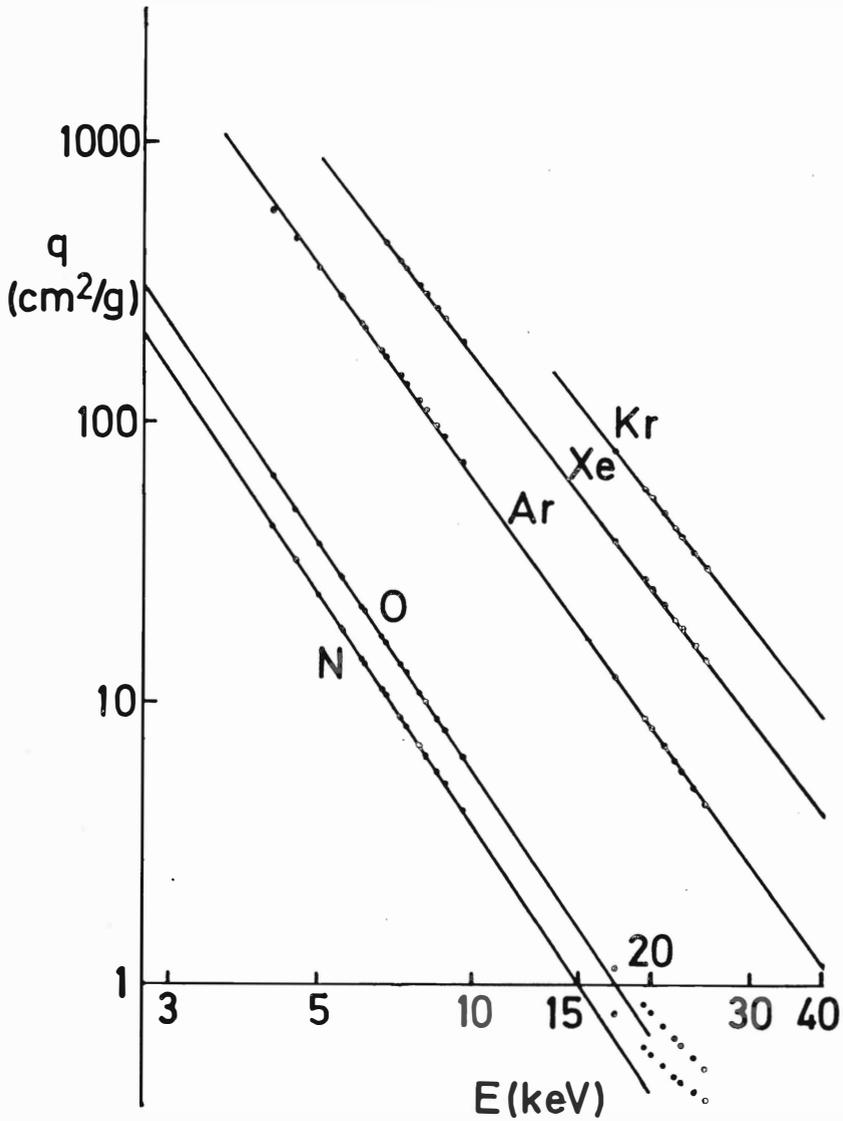


Fig. 3.7.2: Absolute Massenwirkungsquerschnitte aus der Literatur (Weas76, Punkte) und Anpassung nach Gl. 3.7.1.

Druck verwendet. Wie im Abschnitt 3.8 näher erläutert wird, gibt es optimale Absorptionswerte für den Referenzdetektor, die Probe und den Signaldetektor, deren Einstellung das bestmögliche Signal/Rauschverhältnis ergibt, und von denen man sich daher sollte. Da natürlich die Signalkammer möglichst hohe Absorption haben sollte, die Referenzkammer aber wesentlich weniger, wurde die Referenzkammer 100 mm lang und die Signalkammer 400 mm lang ausgeführt. Als Füllgase konnten Stickstoff, Luft, Argon, Krypton und Xenon verwendet werden. Bild 3.7.1 zeigt das Produkt aus Druck und Kammerlänge, das zum Einstellen einer Absorption von 10, 20, 30 ... 90% in der Kammer notwendig ist als Funktion der Photonenenergie für N₂, Ar und Xe.

Dazu wurde für den Massenabsorptionswirkungsquerschnitt $q(E)$ folgende Form angenommen:

$$\ln q = \ln a + b \ln E \quad (3.7.1)$$

wobei q in cm^2/g und die Photonenenergie E in keV verwendet wurden. Die Funktion 3.7.1 wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate an die Literaturwerte (Weas76) angepaßt (s. Tabelle 3.7.1). N und O wurden im Energiebereich 4,51 - 9,57 keV, Ar von 4,51 - 24,94 keV, Kr von 17,44 bis 24,94 keV und Xe von 7,06 bis 24,94 keV angepaßt, wie es dem Verwendungsbereich entspricht. Literaturwerte und angepaßte Funktionen zeigt Fig. 3.7.2. Für die Dichte der Gase wurde $1 \text{ mol}/22,4 \text{ dm}^3$ angenommen.

	N	O	Ar	Kr	Xe
a	4566	6595	46890	157245	87305
b	-3,0985	-3,0670	2,8770	-2,6540	-2,7063

Tabelle 3.7.1: Koeffizienten a und b der linearen Regression (Gl. 3.7.1) für den Massenabsorptionsquerschnitt $q(E)$.

Da die Absorptionswirkungsquerschnitte der verwendeten Gase, sowie die effektive Länge der Ionisationskammern und die mittlere Ionisationsenergie pro Ionenpaar E_i auf 10 - 20% diesen einfachen Detektoren möglich, eine absolute Messung des Photonenflusses hinter dem Monochromator mit einer Genauigkeit von etwa einem Faktor zwei durchzuführen, und so die Berechnung der Transmission des Monochromators zu überprüfen.

Aus dem gemessenen Ionisationsstrom $I = 3 \cdot 10^{-9}$ A bei einer Photonenenergie E von 7 keV und einer mittleren Ionisationsenergie von $E_i = 34$ eV pro Ionenpaar (DeNo66) in der mit Luft bei 1 bar gefüllten Ionisationskammer der Länge $d = 10$ cm erhält man den folgenden Photonenfluß ϕ_1 :

$$\phi_1 = \frac{I \cdot E_i}{eE \exp(-\mu \cdot d)} = 1,7 \cdot 10^9 / s$$

Diese Werte wurden mit dem Ge 111-Kristall bei einer maximalen Elektronenenergie von 7,2 GeV und einem nominellen Strom von 8 mA im Synchrotron erhalten. Der Austrittsspalt hatte eine Höhe von 2 mm. Der für diese Anordnung nach Abschnitt 3.2.5 zu berechnende Photonenfluß beträgt unter Berücksichtigung der Absorption des Be-Fensters (1,5 mm) und der Luft vor der Ionisationskammer (400 mm) $\phi_2 = 3 \cdot 10^9 / s$. ϕ_1 und ϕ_2 stimmen im Rahmen ihrer Genauigkeit gut überein.

3.8 Statistische Meßgenauigkeit

Aufgrund der starken Intensitätsschwankungen der Synchrotronstrahlung am DESY ist es erforderlich, die Intensität ^{genau bekannt sind, ist es mit} vor und hinter der Probe gleichzeitig zu messen. Für eine solche Anordnung kann man unter Vernachlässigung des Rauschens, das durch die Elektronik erzeugt wird, zunächst die optimalen Transmissionswerte für die Probe und die Detektoren und das damit verbundene optimale Signal-zu-Rausch-Verhältnis berechnen.

Zunächst ist das Meßsignal S:

$$S = \ln(I_R/I_S) = \mu \cdot D + \ln \frac{\exp(\mu_R D_R) - 1}{1 - \exp(-\mu_S D_S)} \quad (3.8.1)$$

Dabei sind I_R und I_S die Ionisationsströme aus Referenz- bzw. Signalkammer mit Absorptionskoeffizient μ_R bzw. μ_S und Länge D_R bzw. D_S . μD ist die Absorption der Probe. Die optimale Kombination der Werte μD , $\mu_R D_R$ und $\mu_S D_S$ soll bewirken, daß $\mu \cdot D / \delta S$ maximal wird, wobei δS die Standardabweichung von in einer Sekunde gewonnenen Meßpunkten bei einem bestimmten Photonenfluß Φ_0 ist. Unter der Annahme, daß die Ströme in den Detektoren proportional zur Zahl der absorbierten Photonen pro Sekunde sind, ist das Rauschen der Ströme I_S und I_R gleich $\sqrt{I_S}$ bzw. $\sqrt{I_R}$.

Dann ist nach Fehlerfortpflanzungsgesetz

$$\delta S = \left(\left(\frac{\partial S}{\partial I_S} \sqrt{I_S} \right)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial I_R} \sqrt{I_R} \right)^2 \right)^{1/2}$$

und mit Gl. 3.8.1

$$\delta S = \sqrt{\frac{I_S + I_R}{I_S \cdot I_R}}$$

Die Maximierung von $\mu D / \delta S$ kann man leicht numerisch auf einem Kleinrechner durchführen. Für $\mu_S = \mu_R$ (vgl. Abschnitt 3.6) sind die Ergebnisse für einige Längenverhältnisse D_S/D_R in Tabelle 3.8.1 aufgeführt.

$\frac{D_S}{D_R}$	$\frac{\mu}{\delta} \frac{D}{S}$	μD	$\mu_R \cdot D_R$	$\frac{I_S}{I_R}$	$1 - e^{-\mu_S D S}$	$1 - e^{-\mu_R D R}$
	$\phi_0^{-1/2}$			%	%	%
∞	0,557	2,56	0,245	27,8	100	21,7
10	0,544	2,44	0,322	22,4	96	27,5
4	0,496	2,29	0,461	14,5	84	37
1	0,357	2,12	0,722	5,8	51	51

Tabelle 3.8.1: Optimale Parameter für Detektoren und Probe. Erläuterungen s. Text.

Bei der von uns gewählten Anordnung mit $D_S = 4D_R$ und bei einem Photonenfluß ϕ_0 von $5 \cdot 10^8/s$ könnte man also ein Signal-zu-Rausch-Verhältnis von $1.1 \cdot 10^4$ erhalten. In der Praxis konnten aber nur Werte von $0,2 \cdot 10^4$ erreicht werden. Dies liegt im wesentlichen an dem bisher vernachlässigten Eigenrauschen der Meßelektronik, insbesondere der Stromverstärker, und an der Zeitstruktur der Strahlung. Die Strahlung wird etwa in einem Tastverhältnis von 1/20 abgegeben. Dadurch müssen die Stromverstärker in einem relativ unempfindlichen Bereich betrieben werden, so daß allein der Signalverstärker (Keithley 427) schon bessere Werte als $0,5 \cdot 10^4$ verhindert. Außerdem schwankt die Intensität der Strahlung auch von Puls zu Puls sehr stark, so daß jeder Unterschied in den Zeitkonstanten zwischen Referenz- und Signalkanal ein zusätzliches Rauschen im dividierten Signal zur Folge hat. Diese speziellen Probleme würden bei einem Speicherring nicht auftreten, ebensowenig wie bei einer Röntgenröhre.

3.9 Proben

An die äußere Form der Proben gibt es drei wichtige Anforderungen:

1. Die Proben sollten möglichst mindestens 2 mm hoch und 30 mm breit sein, um den vollen Strahlquerschnitt ausnutzen zu können.
2. Die Dicke der Probe sollte so gewählt werden, daß die Transmission im EXAFS-Bereich möglichst wenig vom optimalen Wert (ca. 10%, s. Abschnitt 3.8) abweicht, um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis nicht unnötig zu verschlechtern.
3. Die Probe sollte möglichst homogen sein und eine konstante Dicke haben, damit der Kantenhub und damit die Amplitude der EXAFS nicht verfälscht wird.

Zur Erläuterung von Punkt 3 soll auf einen Spezialfall der nichtkonstanten Probendicke näher eingegangen werden, nämlich auf eine homogene Probe mit Dicke D und Absorptionskoeffizient μ mit einem Flächenanteil R von durchgehenden Löchern.

Im Falle von $R = 0$ ist das Meßsignal S gegeben durch Gl. 3.8.1. Bei $R \neq 0$ mißt man dagegen:

$$S' = \ln(I_R/I_S') \quad \text{mit}$$

$$I_S' = I_S(1 + R(\exp(\mu \cdot D) - 1))$$

Nun ist die interessierende Größe χ für $R = 0$

$$\chi = \delta\mu/\Delta\mu = \delta S/\Delta S$$

wobei $\delta\mu$ die Abweichung von einem mittleren μ und $\Delta\mu$ den Kantenhub darstellt (s. Abschnitt 4.1). Entsprechend ist $\chi_m = \delta S'/\Delta S'$ der gemessene Wert für $R \neq 0$.

S' läßt sich in erster Näherung berechnen als:

$$\delta S' = \frac{\partial S'}{\partial (\mu D)} \cdot \delta \mu D$$

Daraus wurde χ_m/χ für ein Verhältnis von

$$T = \mu(E < E_{\text{Kante}}) / \mu(E > E_{\text{Kante}}) = 0,155 \quad (3.9.1)$$

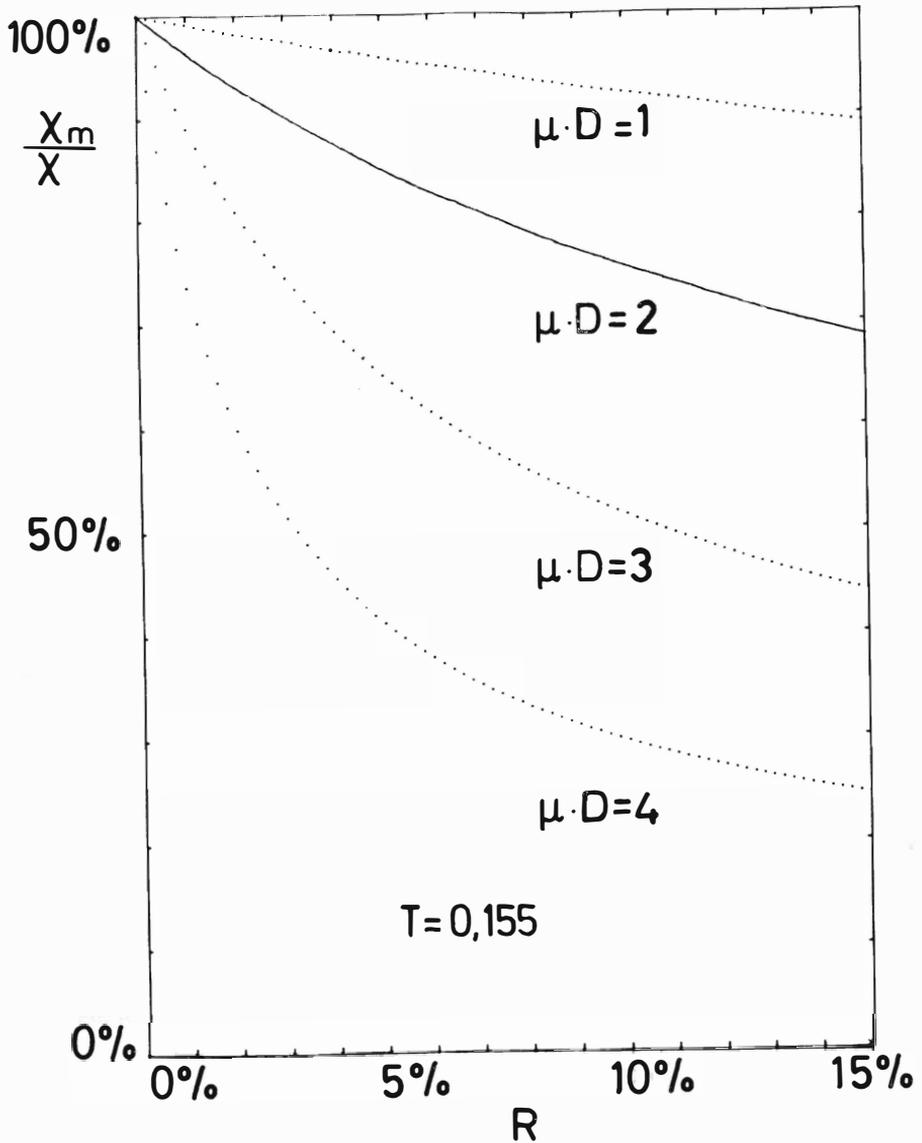


Fig. 3.9.1: Verhältnis von gemessener zu tatsächlicher EXAFS-Amplitude, berechnet als Funktion der Inhomogenität der Probe in Form des Prozentsatzes R von Löchern in der Probenfläche. Der Wert von $T = 0,155$ (s.Gl.3.9.1) entspricht z.B. dem metallischen Kupfer.

wie es z.B. bei Kupfer vorliegt, als Funktion von R berechnet für verschiedene Probendicken D (s. Fig. 3.9.1). Man sieht, daß in diesem Fall auch geringe Inhomogenitäten R , insbesondere bei dicken Proben, sehr starke Verkleinerungen der EXAFS-Amplituden bewirken. Dies wurde in qualitativer Form auch experimentell festgestellt: Bild 3.9.2 zeigt die Fouriertransformierten von zwei Messungen an Chrom, die auf die gleiche Weise aus den gleichlangen Absorptionsspektren gewonnen wurden. In der Messung an der Folie (durchgezogene Kurve) sind die Amplituden aller Schalen etwa um den gleichen Faktor höher als die aus der Messung an einem Pulver mit einer Korngröße von ca. 15 - 20 μm (punktierte Kurve). Bei Proben mit geringerem Kantenhub, d.h. bei stärkerer Untergrundabsorption ist dieser Effekt schwächer, wie Bild 3.9.3 zeigt. Den gleichen Effekt, auch bei homogenen Proben, kann Strahlung aus höheren Ordnungen des Monochromators bewirken (RTW80), da sie auch von der Probe kaum absorbiert wird.

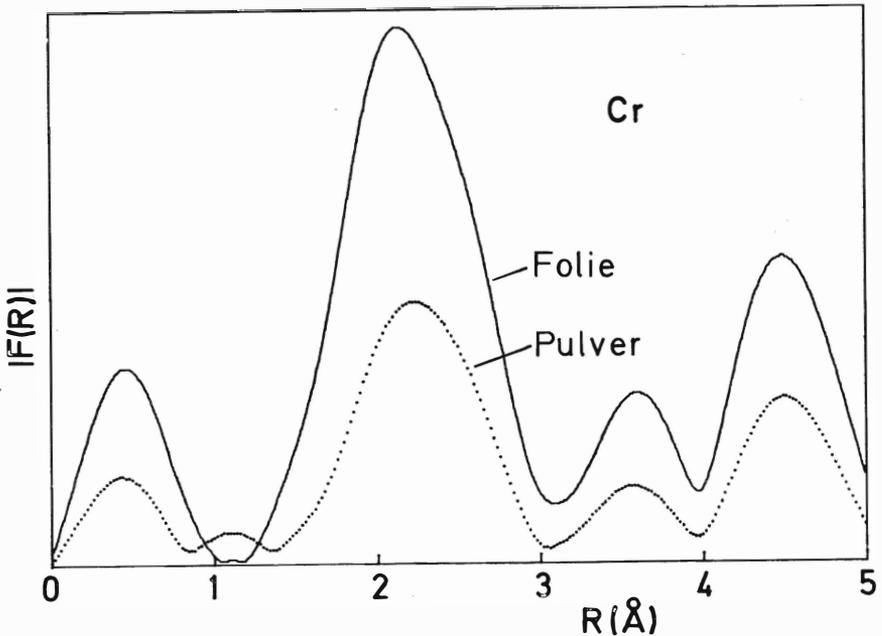


Fig. 3.9.2: Betrag der Fouriertransformierten (vgl. Abschn. 4.2) von χ_m aus einer Messung an Cr-Folie und Pulver. Man sieht, daß in der Pulverprobe die verschiedenen Frequenzanteile der Feinstruktur χ_m gleichmäßig um etwa einen Faktor 2 kleiner sind als bei der Folie.

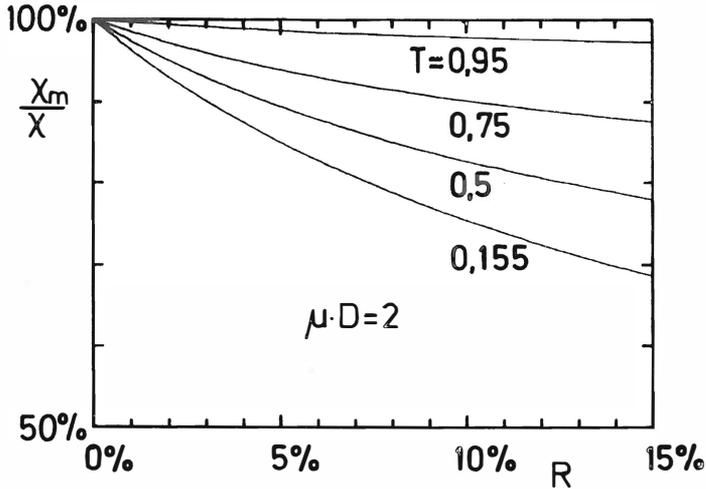


Fig.3.9.3: Verhältnis von gemessener zu tatsächlicher EXAFS-Amplitude in Abhängigkeit von der Inhomogenität R der Probe, berechnet für verschiedene Werte des Verhältnisses T der Absorption μ oberhalb der Kante zu μ unterhalb der Kante (s. Gl. 3.9.1).

Infolge der relativ starken Abhängigkeit der Amplitudenreduktion X_m/X von der Absorption der Probe $\mu \cdot D$ (s. Fig. 3.9.1) und der Abhängigkeit von μ von der Photonenenergie E etwa proportional zu E^{-3} ist auch eine Energieabhängigkeit der Amplitudenreduktion vorhanden. Sie ist am stärksten bei $E \approx E_K$ und nimmt dann zu höheren Energien hin ab. Diese Energieabhängigkeit wird stärker bei niedrigeren Kantenenergien.

4. Auswertung der Meßdaten strukturell bekannter Proben und Vergleich mit theoretischen Ergebnissen

4.1 Berechnung von $\chi(k)$

Der Ausgangspunkt für die Berechnung von $\chi(k)$ ist die Messung des Verhältnisses der Detektorsignale I_R und I_S vor und hinter der Probe als Funktion des Goniometerwinkels θ . Zur Eichung der Winkelskala wurden die tabellierten Energien der Absorptionskanten (Bear67) der untersuchten Elemente verwendet. Bei den Messungen an chemischen Verbindungen konnte dabei meist nicht die chemische Verschiebung der Kantenenergien berücksichtigt werden, so daß die nach

$$E = \frac{hc}{2d \sin\theta} \quad (4.1.1)$$

berechnete Photonenergieskala in einigen Fällen Fehler in der Größenordnung 5 - 10 eV aufweisen kann. Da die gemessenen Spektren nur eine Länge von ca. 1000 eV haben, handelt es sich dabei aber trotz der nichtlinearen Beziehung 4.1.1 zwischen E und θ im wesentlichen um eine konstante Verschiebung des gesamten Spektrums.

Man erhält das in Gl. 3.8.1 definierte Meßsignal S :

$$S(E) = \ln(I_R/I_S) = \mu(E) \cdot D + G(E)$$

Dabei ist μ der Absorptionskoeffizient der Probe mit der Dicke D und G eine monotone Funktion der Detektoreigenschaften (s. Gl. 3.8.1). G kann durch eine Messung ohne Probe bestimmt und von S subtrahiert werden (s. Fig. 4.1.1). Dazu kann G auch durch eine einfache Funktion (z.B. Polynom) approximiert werden, um das Rauschen des Leerspektrums zu eliminieren.

Als nächstes muß man den Anteil μ_b des Absorptionskoeffizienten μ , der durch den betrachteten Übergang verursacht wird, von dem Absorptionsuntergrund μ_u aller anderen Anregungen trennen:

$$\mu_b = \mu - \mu_u$$

Dies gelingt in den meisten Fällen sehr leicht, da μ_u in größerer Entfernung von Absorptionskanten gut durch eine Funktion der Form

$$\mu_u(E) = aE^{-3} + bE^{-4} \quad (4.1.1)$$

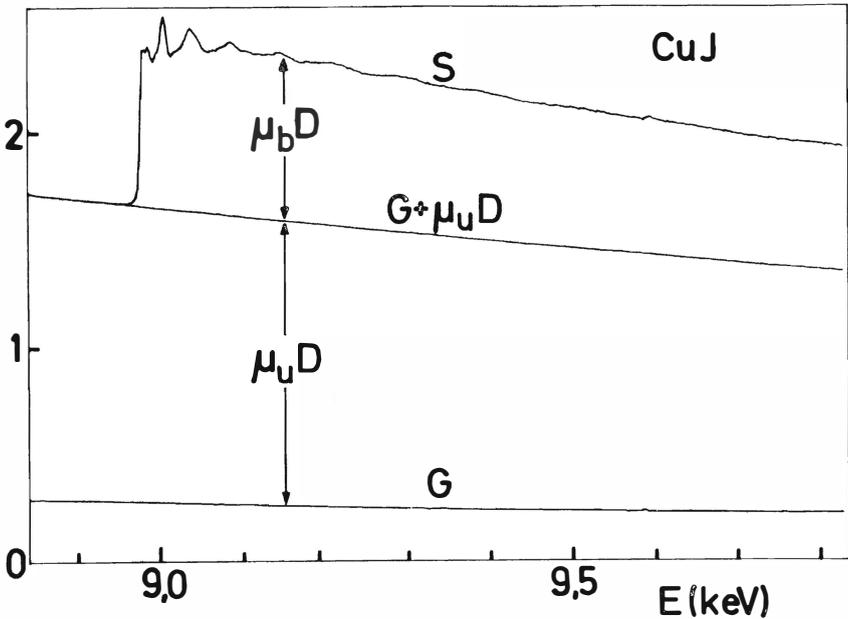


Fig.4.1.1: Messung an der Kupfer-K-Kante von CuJ.
Erläuterung der Größen s. Text.

angepaßt werden kann (Victoreen-Formel, Vict43). Diese Anpassung wird in einem ausreichenden Energieintervall unterhalb der Kantenenergie an $\mu \cdot D$ durchgeführt und in den Bereich oberhalb der Kante extrapoliert (s. Fig. 4.1.1).

Als nächstes wird die Energieskala E der Photonenenergie in die Wellenzahl k des Photoelektrons im Festkörper umgerechnet nach:

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2} (E - E_0)} \quad (4.1.2)$$

Hier wird anstelle der unbekanntten Energie E_0 meist die Kantenenergie oder ein Wert in ihrer Nähe als Nullpunkt der k -Skala verwendet. Hierauf wird an den entsprechenden Stellen noch eingegangen werden. Aus $\mu_b(k)$ wird nun $\chi(k)$ berechnet (s. Fig. 4.1.2 für CuJ), das die Form

$$\chi = \mu_b / \bar{\mu}_b - 1 \quad (4.1.3)$$

hat (s. Abschn. 2.1). Dazu wird zunächst $\bar{\mu}_b(k)$ als monotoner Anteil von μ_b

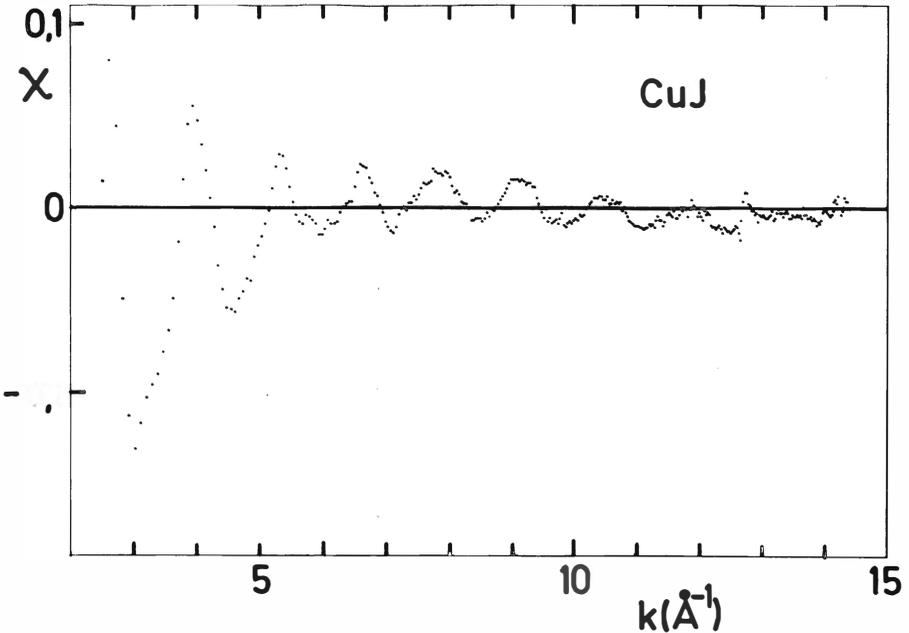


Fig. 4.1.2: χ als Funktion von k aus der Messung an CuJ (vgl. Fig. 4.1.1)

durch ein Polynom in k angepaßt (s. Fig. 4.1.1). Hierzu wurde meist ein Polynom zweiten, höchstens dritten Grades verwendet. Bei Polynomen höheren Grades besteht die Gefahr, daß die Oszillationen von $\mu(k)$ mit angepaßt werden.

Bild 4.1.2 zeigt außerdem, daß die Meßpunkte, die aus technischen Gründen in äquidistanten Schritten des Braggwinkels aufgenommen werden, bei den höheren k -Werten dichter liegen. Dies bedeutet eine Erhöhung der absoluten Meßgenauigkeit mit k , was wegen des generell starken Abfalls der Amplitude von χ günstig ist, da sich der verwertbare k -Bereich vergrößert. Bild 4.1.3 zeigt zum Vergleich die Ergebnisse für $\chi(k)$ bei Verwendung der Kantenenergie (oben) und eines um 20 eV niedrigeren Wertes für die Energie E_0 in Gl. 4.1.2.

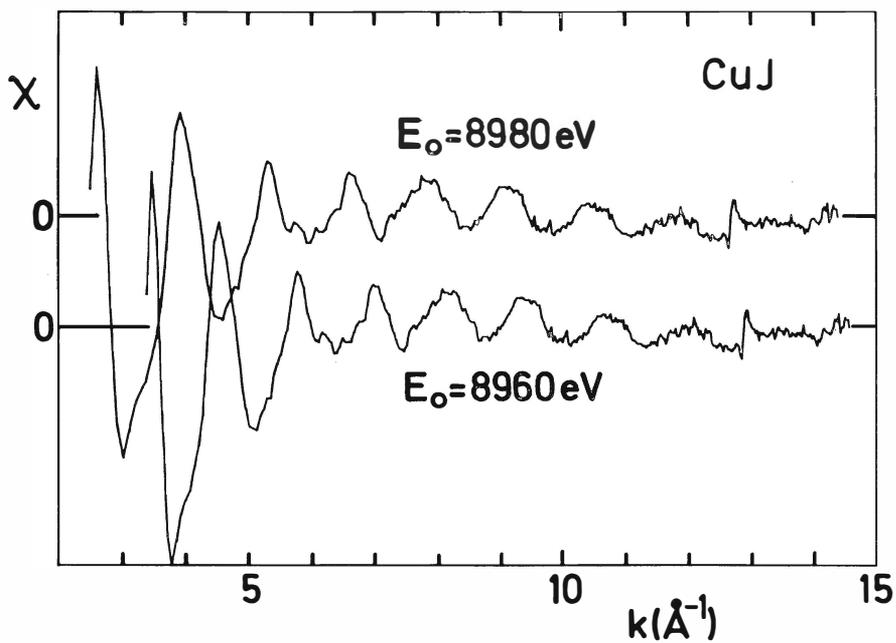


Fig. 4.1.3: $\chi(k)$ für zwei verschiedene Nullpunktenergien E_0 der k -Skala. Man sieht, daß sich der Unterschied von 20 eV vor allem im niedrigen k -Bereich ganz erheblich bemerkbar macht.

4.2 Fouriertransformation

Um den Ausdruck 2.1.1 für χ zu vereinfachen und in geeigneten Fällen auf einen einzigen Summanden reduzieren zu können, sowie um einen Überblick über Anzahl, Stärke und R_j -Werte der Summanden von χ (Streu-schalen) zu bekommen, ist es zweckmäßig, eine Fouriertransformation von $\chi(k)$ durchzuführen. Dazu wurde die folgende Transformation verwendet (Wern77):

$$F(r) = 1/\sqrt{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} f(k) \exp(2irk) \, d(2k) \quad (4.2.1)$$

$$f(k) = 1/\sqrt{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} F(r) \exp(-2irk) \, dr \quad (4.2.2)$$

Mit $f(k) = k \cdot \chi(k) \cdot w(k)$, wobei $w(k)$ eine Fensterfunktion darstellt, die nur in dem k -Bereich von Null verschieden ist, in dem sinnvolle Meßwerte vorliegen (d.h. etwa $2,5 \text{ \AA}^{-1} \leq k \leq 17 \text{ \AA}^{-1}$). Man kann nun zunächst formal die komplexe Funktion

$$g(k) = w(k) \cdot \sum_j A_j(k) \exp(i(2kR_j + \phi_j(k))) \quad (4.2.3)$$

definieren, so daß

$$\text{Im}(g(k)) = (g(k) - g^*(k)) / 2i = f(k)$$

Führt man nun die Fouriertransformation (FT) 4.2.1 aus, so erhält man:

$$\text{FT}(f(k)) = F(r) = \frac{1}{2i\sqrt{2\pi}} \left(\int_{-\infty}^{\infty} g(k) e^{2i kr} \, d2k - \int_{-\infty}^{\infty} g^*(k) e^{2i kr} \, d2k \right)$$

Dies ist mit $G(r) = \text{FT}(g(k))$:

$$F(r) = \frac{1}{2i} (G(r) - G^*(-r))$$

Da $G(r)$ und $G^*(-r)$ aufgrund der speziellen Form von $g(k)$ nur in mehr oder weniger schmalen r -Bereichen in der Nähe der Werte $-R_j$ ($+R_j$ für $G^*(-r)$) wesentlich von 0 verschieden sind, kann man im Bereich $r \gg 0$ den Beitrag von $G(r)$ zu $F(r)$ vernachlässigen und im Bereich $r \ll 0$ den Beitrag von $G^*(-r)$. Dies wird bei der Rücktransformation ausgenutzt.

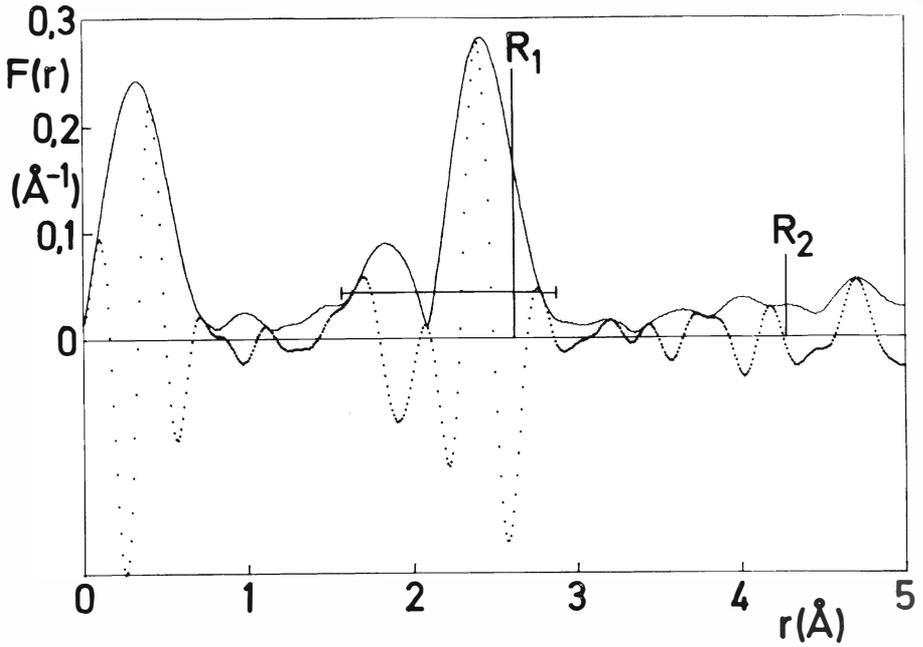
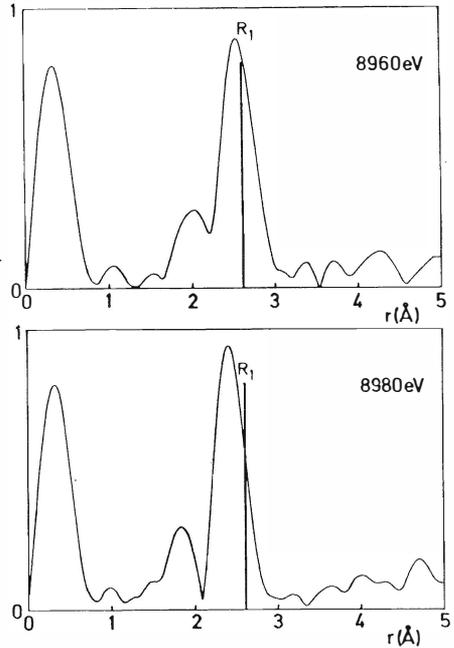


Fig. 4.2.1: Fouriertransformierte von $k \cdot \chi$ von CuJ mit Gaußfenster. Punktiert Realteil, durchgez. Betrag.

Fig. 4.2.2:

Beträge der Fouriertransformierten von $k \cdot \chi$ von CuJ mit Gaußfenster in willkürlichen Einheiten. Es wurden die beiden in Fig. 4.1.3 gezeigten Spektren $\chi(k)$ verwendet. Man sieht, daß sich die Form, Lage und Höhe der Struktur bei R_1 durch die E_0 -Verschiebung verändern.



In Fig. 4.2.1 wird für CuJ $|F(r)|$ und $\text{Re}(F(r))$ für $r > 0$ gezeigt. Die Werte R_j für $j = 1, 2$ sind als Senkrechte bei $r = R_j$ eingetragen. Der zu R_2 gehörige Beitrag ist nicht mehr deutlich zu erkennen. Dagegen fällt ein großes Maximum bei $r \approx 0,4 \text{ \AA}$. Diese Struktur ist von der genauen Form der Anpassung der Untergrundabsorption μ_b (vgl. 4.1) abhängig. Es gibt die Vermutung, daß in diesem Bereich eine Struktur durch die Streuung des Photoelektrons am Potential des Aufatoms selbst entstehen könnte (HPPB78). Auf solche Effekte wird in dieser Arbeit aber nicht eingegangen.

Die Form der zu einer Streuschale j gehörigen Struktur in $|F(r)|$ ist sowohl von dem entsprechenden Summanden $\chi_j(k)$ als auch von der Form der Fensterfunktion $w(k)$ abhängig. Diese hängen normalerweise wiederum beide von der Wahl des Nullpunkts der k -Skala ab. Dieser Einfluß ist in Bild 4.2.2 demonstriert.

Da $F(r)$ eine Faltung aus der Fouriertransformierten (FT) der Fensterfunktion $w(k)$ und der FT von $k \cdot \chi(k)$ ist, kann die Form und Breite der Peaks in $F(r)$ stark durch die Wahl der Fensterfunktion sowie des Energiennullpunkts beeinflusst werden. In dieser Arbeit wurden meist Gaußfunktionen verwendet, die mit einer geeigneten Potenz von k multipliziert wurden.

Die im folgenden mit "Gaußfenster" bezeichnete Fensterfunktion hat die Form:

$$\begin{aligned} w(k) &= \exp(-\ln 0,1)(k) & (4.2.4) \\ w(k) &= 0 \text{ sonst} \\ \text{mit } \Delta k &= (k_{\max} - k_{\min})/2 \\ \text{und } \bar{k} &= k_{\min} + \Delta k \end{aligned}$$

Die FT dieser Funktion hat nur sehr geringe Seitenstrukturen (vgl. Wern77).

Bei leichten Nachbaratomen ($Z \leq 35$) hat $|F(r)|$ ein einzelnes Maximum für jeden Wert R_j (SSL75), wenn man von kleinen Seitenstrukturen durch die Fensterfunktion einmal absieht. Bei schwereren Streuatomen zeigte sich dagegen eine charakteristische Aufspaltung jedes Beitrages in ein kleineres Maximum bei kleineren r -Werten und das Hauptmaximum bei $r \approx R_j$. Dies wird durch die mit zunehmender Ordnungszahl komplizierter verlaufende Rückstreuamplitude $f_j(\pi, k)$ verursacht (s. Abschn. 4.5.1).

4.3 Rücktransformation (Fourierfilterung)

Durch die Rücktransformation (Gl. 4.2.2) von $F(r) \cdot W'(r)$ mit z.B.:

$$\begin{aligned} W'(r) &= 1 \text{ für } R_1 \leq r \leq R_2 \text{ und} & 4.3.1 \\ W'(r) &= 0 \text{ sonst,} \end{aligned}$$

kann man bei geeigneter Wahl von R_1 und R_2 häufig den Anteil einzelner Summanden j von $\chi(k)$ bestimmen, sowie diese auch in Amplitude und Argument zerlegen.

Man berechnet dazu:

$$\begin{aligned} RT_j(k) &= \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} F(r) \cdot W'(r) e^{-2ikr} dr & 4.3.2 \\ &\approx \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \cdot \frac{-1}{2i} \int_{R_1}^{R_2} G^*(-r) \cdot W'(r) dr & (\text{Vgl. S. 55 unten}) \\ &= \frac{-1}{2i} \int_{-\infty}^{\infty} g_j^*(k') \cdot w'(k'-k) dk' \end{aligned}$$

Unter Vernachlässigung der Faltung erhält man also:

$$\begin{aligned} \text{Re}(RT_j(k)) &\approx \frac{1}{2} \text{Im}(g_j(k)) \text{ und} \\ \text{Im}(RT_j(k)) &\approx \frac{1}{2} \text{Re}(g_j(k)) \end{aligned}$$

Hieraus ergibt sich $A_j(k)$ und $2kR_j + \phi_j(k)$. Das Ergebnis für $j = 1$ in CuJ zeigt Fig. 4.3.1. Der Betrag der Rücktransformierten $w'(k)$ der Fensterfunktion $W'(r)$ im r -Raum hat für $W'(r)$ nach Gl. 4.3.1 die Form

$$\left| \frac{\sin 2\Delta r k}{k} \right| \text{ mit } \Delta r = (R_2 - R_1)/2.$$

Der Hauptpeak hat also eine Breite von $\pi/\Delta r$, so daß im Bereich $k < k_{\min} + \pi/2\Delta r$ und $k > k_{\max} - \pi/2\Delta r$ mit starken Fehlern gerechnet werden muß, da keine Entfaltung vorgenommen wurde. Bei einem typischen Wert für Δr von $0,75 \text{ \AA}$ verkleinert sich der verwertbare k -Bereich daher um ca. 2 \AA^{-1} von beiden Seiten gegenüber dem Bereich der Messung.

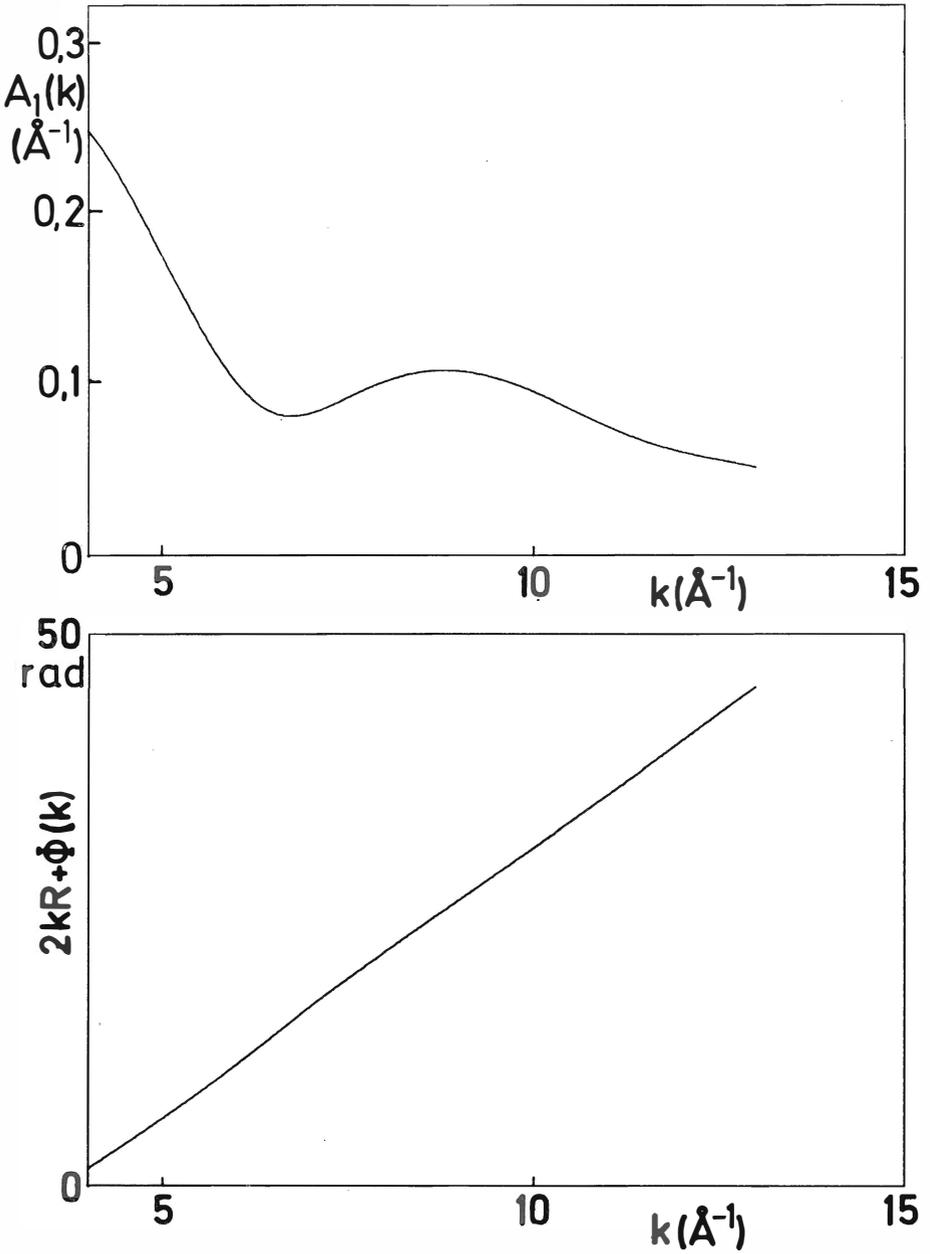


Fig. 4.3.1: Ergebnis der Rücktransformation der ersten Schale von CuJ im in Fig. 4.2.1 angegebenen Bereich. Oben Amplitude, unten Argument von χ_1 .

4.4.1 Abstandsbestimmung

Zur Bestimmung des Abstandswertes R_j aus der Phase $\arg(g_j(k))$ der komplexen Rücktransformierten $g_j(k)$ einer Schale (s. 4.3) ist die Kenntnis der Streuphase $\phi_j(k)$ erforderlich. Diese kann aus Messungen an Proben mit dem gleichen Paar Aufatom - Streuatom und bekanntem R_j experimentell bestimmt oder theoretisch berechnet werden. In beiden Fällen werden normalerweise unterschiedliche Energienullpunkte für die Festlegung der k -Skalen verwendet (vgl. 4.1). Man berücksichtigt dies, indem man für verschiedene Werte ΔE die Funktion:

$$\arg'(x_j(k)) := \arg(x_j(k'))$$

definiert mit

$$k' = \sqrt{k^2 + 2m \Delta E / \hbar^2}$$

Hierdurch versucht man zu erreichen, daß

$$R_j(k) = (\arg'(x_j(k)) - \phi_j(k)) / 2k \tag{4.4.1}$$

konstant wird. Ein Beispiel hierfür, in dem eine theoretisch berechnete Phase (TeLe79) verwendet wird, zeigt Fig. 4.4.1.

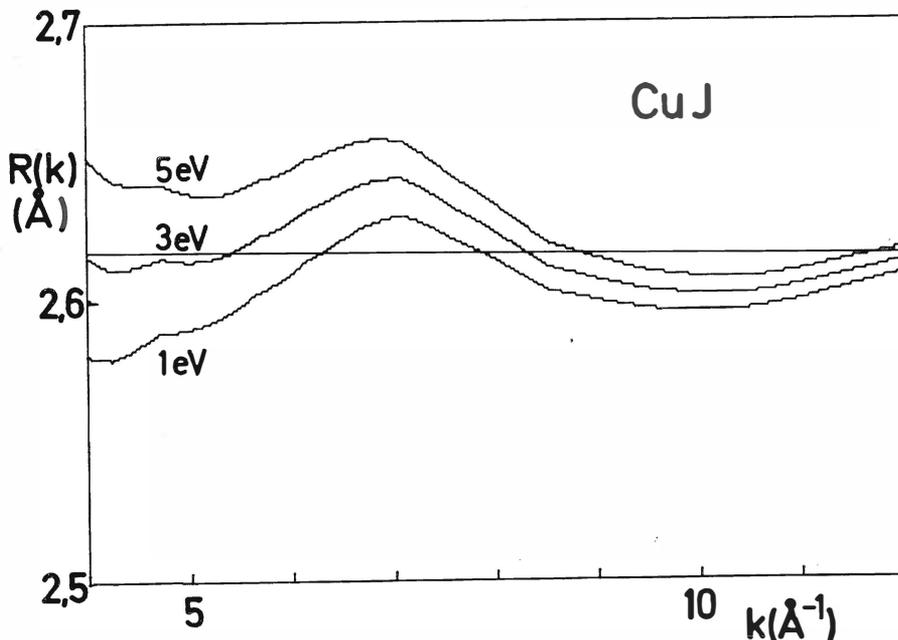


Fig. 4.4.1: Berechnung von $R_j(k)$ (s. Gl.4.4.1) für CuJ für verschiedene Werte ΔE zur Abstandsbestimmung.

Es handelt sich um den Cu-J-Abstand in CuJ. Die Kurve mit $\Delta E = 3$ eV kommt einer Konstanten am nächsten. Die eingezeichnete Gerade stellt den Literaturwert für R_1 von $2,617 \text{ \AA}$ (Wyck68) dar. Man erkennt, daß die Verschiebung von E_0 im niedrigen k -Bereich eine stärkere Änderung von $R(k)$ bewirkt als bei höheren k -Werten.

4.4.2 Vergleich der experimentell bestimmten und theoretisch berechneten Phasen

Zentralatom- und Rückstreuphasen sind für nahezu alle chemischen Elemente berechnet worden (TeLe79). Aus diesen Daten kann man für jede Probe $\Phi_j(k)$ entnehmen und damit eine Abstandsbestimmung durchführen. Um die Genauigkeit der theoretischen Phasen (und Rückstreumplituden, s. Abschn. 4.5) zu überprüfen, wurden Messungen an Proben mit bekannter Kristallstruktur durchgeführt. Durch Fourierfilterung wurden die Beiträge der nächsten Nachbarn isoliert und daraus, wie im vorigen Abschnitt beschrieben, R_1 bestimmt. Einige Funktionen $R_1(k)$ sowie die Literaturwerte für R_1 (Geraden) zeigt Fig. 4.4.2. Die Ergebnisse für R_1 sind in der Spalte R_E in Tabelle 4.4.1 angegeben. Die Differenzen zwischen R_E und dem jeweiligen Literaturwert R_D sind ebenfalls aufgelistet. Man sieht, daß diese Differenzen ΔR bei $0,01$ bis $0,02 \text{ \AA}$ liegen.

Bei diesem Vergleich ist zu beachten, daß auch die diffraktometrisch bestimmten Abstandswerte unter Umständen mit beachtlichen Fehlern behaftet sein können. Bei sehr einfachen Strukturen wie kubisch flächenzentrierten, Diamantgittern etc. liegen diese bei $0,001 \text{ \AA}$ oder darunter. Bei Kristallen mit komplizierterer Basis werden die Atomabstände aber oft nur auf $0,01 \text{ \AA}$ genau angegeben und in Einzelfällen scheinen auch noch größere Unsicherheiten in der Literatur vorzukommen (s. Kap. 5 und 7).

Die relativ starken Abweichungen der $R_1(k)$ von den Literaturwerten bei $k \approx 4 \text{ \AA}^{-1}$, die bei Co, Ni, Cu, Ge auftreten (s. Fig. 4.4.2) sind nur zu einem geringen Teil auf den Einfluß der Transformationsfenster zurückzuführen. Ähnlich starke Abweichungen treten bei den schwereren Streuatomen auch bei höheren k -Werten auf. Zur Verdeutlichung wurden aus den Rücktransformierten durch Einsetzen der Werte R_D für $R_1(k)$ in Gl. 4.4.1 experimentelle Phasen-

Probe	Nr. Art	Auf- atom	Streu- atom	Referenz für R_D	R_D (\AA)	R_E (\AA)	ΔR (\AA)	ΔE (eV)	σ_T (\AA)	σ_E (\AA)	ν
Ferrocen Mehrsches Salz	1 P	Fe	C	DOR36	2,045	2,052	+0,007	+25	-	0,050	0,41
	2 P	Fe	O	MCNM66	2,113	2,116	-0,014	+19	-	0,0719	0,52
GeS	3 F	Ge	S	BiHe78	2,441	2,437	-0,004	+12	-	0,0378	0,49
	4 F	Co	Co	Wyck68	2,502	2,492	-0,010	+13	0,0501	0,0495	0,59
Ni	5 F	Ni	Ni	"	2,492	2,476	-0,016	+12	0,0499	0,0422	0,61
	6 F	Cu	Cu	"	2,556	2,535	-0,021	+15	0,0566	0,0515	0,53
Cu	7 +	Ge	Ge	"	2,450	2,449	-0,001	+6	0,0434	0,0530	0,72
	8 F	Zr	Zr	"	3,205	-	-	-	0,0527	0,0557	0,66
Zr	9 F	Ag	Ag	"	2,889	2,879	-0,010	+15	0,0583	0,0604	0,49
	10 P	Cu	J	"	2,617	2,619	+0,002	+3	-	0,0524	0,42
CuI	11 F	Au	Au	"	2,884	2,879	-0,005	-	0,0559	-	0,74
	12 P	Th	Th	"	3,595	-	-	-	0,0518	-	-

Tab. 4.4.1: Übersicht über die zum Vergleich zwischen Experiment und Theorie herangezogenen Ergebnisse.

R_D ist der Abstand zwischen Auftom und Streuatom aus Röntgenbeugungs- und R_E der aus EXAFS-Messungen unter Verwendung der Phasen aus Tele79. ΔE ist die dabei erhaltene Differenz zwischen Energiennullpunkt der k-Skala und der Kantenenergie (vgl. Abschn. 4.4.1). σ_T ist die thermische Unschärfe der R-Werte berechnet nach dem Debye-Modell und σ_E die aus den EXAFS-Daten bestimmte (vgl. Abschn. 4.5.2). ν ist der Amplitudenverlustfaktor (s. Abschn. 4.5.2). Die Messungen wurden bei $T = 77$ K durchgeführt außer bei Nr. 1 und 2 ($T=295$ K). In Spalte 3 bedeutet P Pulverprobe, F Folie. Bei Ge wurde R_E und σ_E aus der Pulverprobe (kristallin) und ν aus der Folie (amorph) angegeben (vgl. Kap. 7).

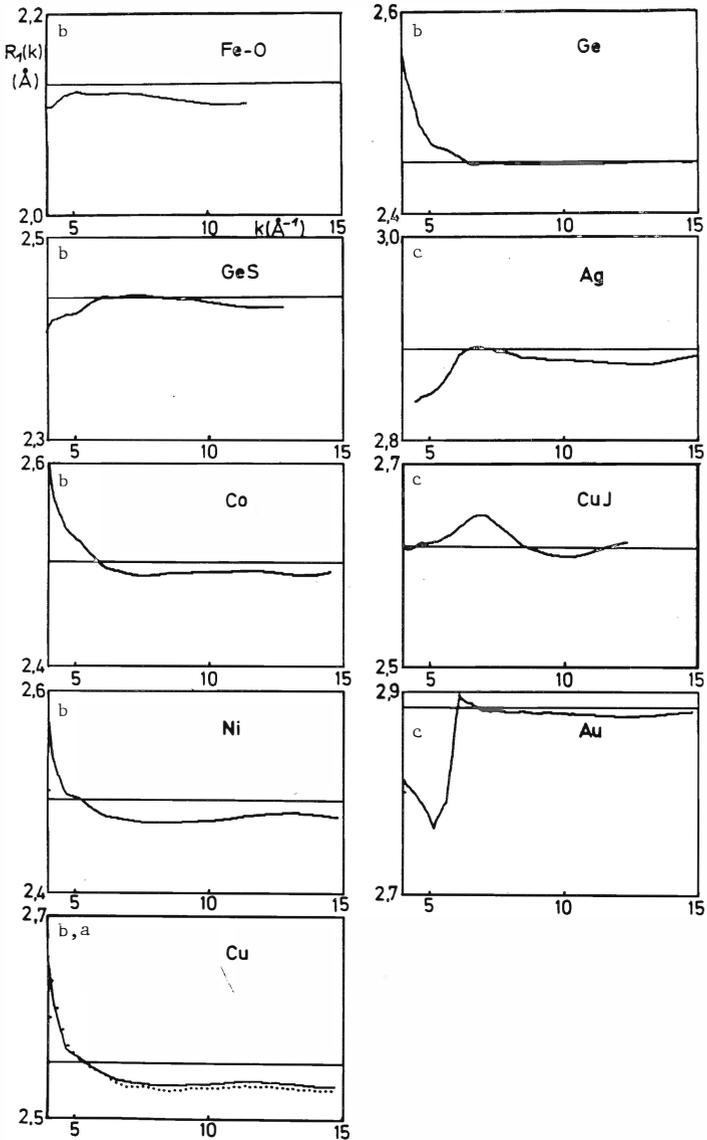


Fig. 4.4.2: Abstandsbestimmungen für die erste Schale an den Proben Nr. 2-11 in Tabelle 4.4.1. Bei 2-9 wurde die EXAFS an der K-Kante des jeweils unterstrichenen Atoms gemessen, bei 10 und 11 die an der L_{III} -Kante. Als Geraden sind die Literaturwerte (s. Tab. 4.4.1) eingetragen. Es wurden die Phasen b bzw. c (s. Tab. 4.4.2) aus Tele79 verwendet. Die punktierte Kurve für Cu wurde mit der Phase a erhalten.

funktionen $\Phi(k)$ bestimmt. Sie sind in Fig. 4.4.3 (durchgezogen) abgebildet. Hierbei wurden die bei der R-Bestimmung erhaltenen Energienullpunkte verwendet. Die theoretischen Phasen (TeLe79) sind punktiert eingezeichnet. Da Zentralatomphasen δ_e und die Rückstreuphasen $\arg(f(\pi))$ von Teo und Lee jeweils mit zwei verschiedenen Sätzen von Atomwellenfunktionen berechnet worden sind, ergeben sich vier Kombinationsmöglichkeiten, die in Fig. 4.4.3 mit a, b, c und d gekennzeichnet sind. Diese Bezeichnungen wurden wie folgt definiert:

	CR δ_e	HS δ_e
$\arg(f(\pi))^{\text{CR}}$	a	b
$\arg(f(\pi))^{\text{HS}}$	d	c

Tab. 4.4.2: Abkürzungen für die möglichen Kombinationen von Phasen aus TeLe79.

Dabei sind die mit CR gekennzeichneten Phasen mit Hilfe der Wellenfunktionen nach Clementi und Roetti und die mit HS gekennzeichneten mit Herrman-Skillman-Wellenfunktionen berechnet worden (TeLe79).

Trotz des deutlichen Unterschiedes zwischen den verschiedenen Phasen a und b bzw. c und d erhält man außer bei d für Silber mit beiden immer nahezu identische R-Werte. Dies ist für Cu in Fig. 4.4.2 demonstriert (durchgezogen mit Phase b, punktiert mit a). Der Unterschied in den Phasen wird durch die Variation des Energienullpunkts kompensiert. Die Clementi-Roetti-Wellenfunktionen sind für die Phasenberechnung an schwereren Atomen weniger gut geeignet, wie man z.B. an der Phase d für Ag in Fig. 4.4.3 erkennen kann.

Während die Zentralatomphasen $\delta_1(k)$ (bzw. $\delta_2(k)$ bei EXAFS an L_{III} -Kanten, s. Abschn. 2.2.1) für alle Atome monoton fallende Funktionen von k sind, zeigen die Rückstreuphasen $\arg f(\pi, k)$ nur für leichte Atome einen monotonen Verlauf. Bei schwereren Atomen ($Z > 25$) tritt eine zunehmende Strukturierung der Rückstreuphase auf (TeLe79). In den Bereichen stärkerer Krümmung der Phasen werden deutliche Unterschiede zwischen theoretischen und experimentellen Phasen beobachtet (Fig. 4.4.3), so daß diese k-Bereiche zur R-Bestimmung mit theoretischen Phasen weniger geeignet sind (s. Fig. 4.4.2).

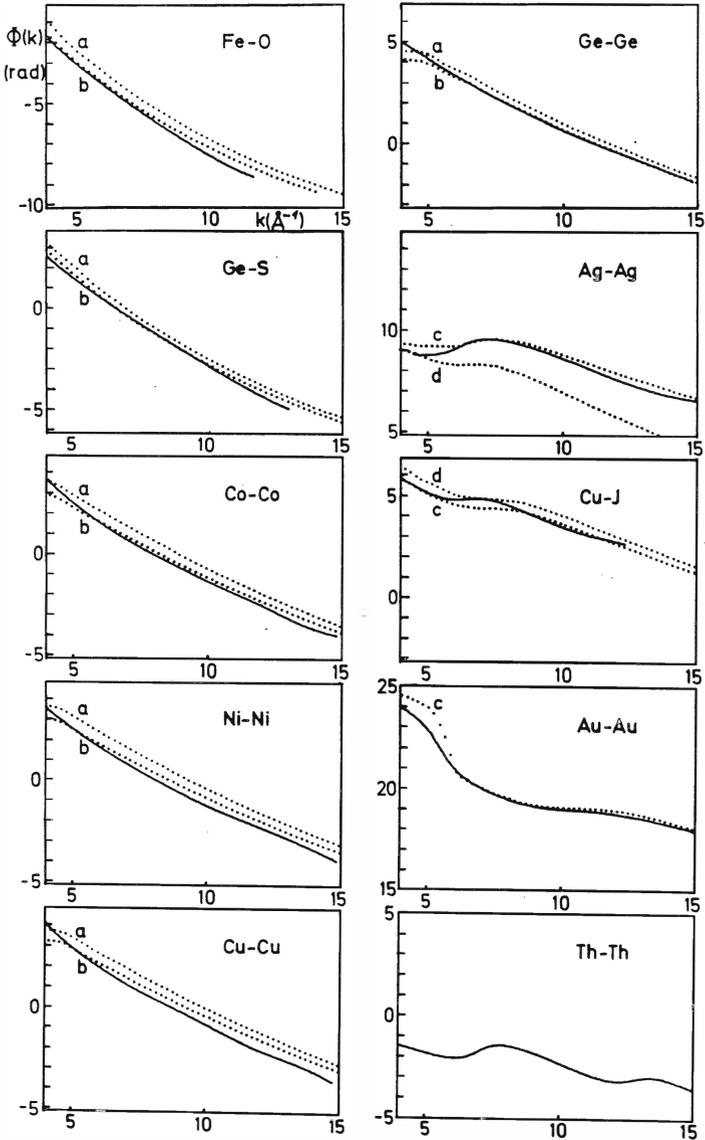


Fig. 4.4.3: Punktierter theoretische Phasen aus TeLe79 (s. Tab. 4.4.2) und durchgezogene experimentelle Phasen für die Proben 2-11 aus Tab. 4.4.1. Die experimentellen Phasen wurden mit Hilfe der E_0 Werte (s. Tab. 4.4.1) aus der R-Bestimmung (s. Fig. 4.4.2) und der Literaturwerte für R_1 (s. Tab. 4.4.1) aus den fouriergefilterten EXAFS-Daten berechnet.

4.5.1 Auswertung der Amplitudenfunktionen

Die Amplitudenfunktionen von χ

$$A_j(k) = \frac{N_j}{R_j^2} |f_j(\pi, k)| \cdot e^{-2R_j/\lambda(k)} \cdot e^{-2\sigma_j^2 k^2} \quad (4.5.1)$$

setzen sich aus fünf Faktoren zusammen. Jeder von ihnen kann bei genügend genauer Kenntnis der anderen aus der Rücktransformierten einer einzelnen Schale bestimmt werden. Es ist allerdings nicht sinnvoll, R_j aus A_j zu bestimmen, da dies durch den oszillierenden Anteil von χ sehr viel genauer möglich ist. Um einen Überblick und einen Vergleich mit den neuesten theoretischen Daten zu geben, wurde für strukturell bekannte Proben

$$B_1(k) = A_1(k) \cdot R_1^2/N_1 \quad (4.5.2)$$

aus den Rücktransformierten bestimmt (durchgezogen in Fig. 4.5.1) und mit den berechneten Werten für $|f_j(\pi, k)|$ (punktiert) verglichen.

Laut Gl. 4.5.1 unterscheiden sich $B_j(k)$ und $|f_j(\pi, k)|$ nur durch den Debye-Waller-Faktor $\exp(-2\sigma_j^2 k^2)$ und den Dämpfungsfaktor $\exp(-2R_j/\lambda(k))$. Alle Messungen (außer der am Mohrschen Salz ($T = 295K$), aus der die Sauerstoff-Amplitude gewonnen wurde) wurden bei $T = 77K$ durchgeführt, um σ_1 möglichst klein zu halten. Bei einigen einfach aufgebauten Substanzen war es auch möglich, zuverlässige Werte für σ_1 im Rahmen des Debye-Modells zu berechnen (s. Abschn. 4.5.2). In solchen Fällen wurde auch

$$C_1(k) = B_1(k) \exp(2\sigma_1^2 k^2) \quad (4.5.3)$$

berechnet und in Fig. 4.5.1 eingetragen.

Bei der Auswertung der Messung an Zirkon tritt eine Besonderheit auf: Zirkon besitzt zwei eng benachbarte Schalen bei $R_1 = 3,179 \text{ \AA}$ und $R_2 = 3,232 \text{ \AA}$, die bei der Fouriertransformation nicht getrennt werden. Man erhält daher bei der Rücktransformation eine mittlere Amplitude \bar{A} und eine mittlere Phase.

Für \bar{A} erhält man für mehrere Streuatome j :

$$\bar{A} = \sqrt{\text{Re}^2 + \text{Im}^2}$$

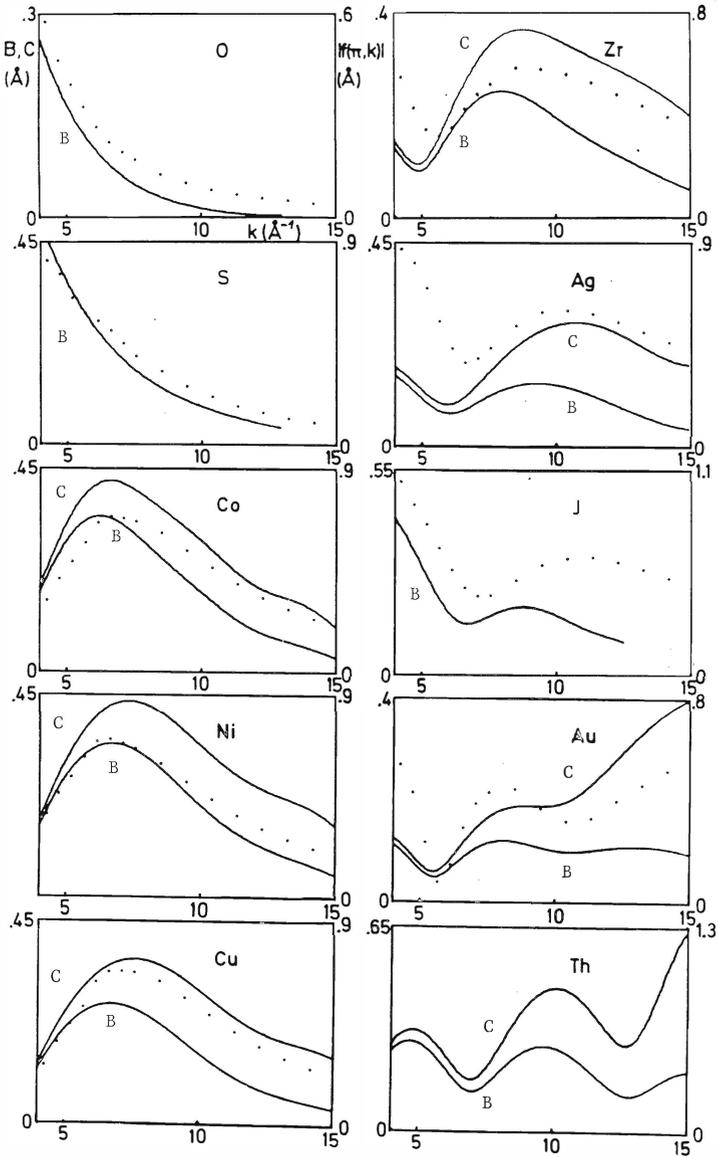


Fig. 4.5.1: Punktiert theoretische (TeLe79, rechte Skalen) und durchgezogene experimentelle Amplitudenfunktionen $B_j(k)$ und $C_j(k)$ (linke Skalen) für die Streuatome aus den Proben 2-6, 8-12 in Tab. 4.4.1.

$$\text{mit Re} = \sum_j A_j(k) \cos(2kR_j + \phi_j(k))$$

$$\text{und Im} = \sum_j A_j(k) \sin(2kR_j + \phi_j(k))$$

Bei gleichen Streuatomen kann man $|f_j(\pi, k)|$ aus den Summen und der Wurzel herausziehen. Die $\phi_j(k)$ sind gleich und haben daher keinen Einfluß auf \bar{A} , so daß man den Amplitudenreduktionsfaktor $A_R = \bar{A}/|f(\pi, k)|$ bei bekannter Struktur und bekannten Debye-Waller-Faktoren σ_j nach Gl. 4.5.1 und 4.5.2 erhält:

$$A_R = \left| \sum_j \frac{N_j}{R_j} \exp(2ikR_j - 2\sigma_j^2 k^2) \right| \quad (4.5.4)$$

Dabei sind die Unterschiede in den Dämpfungsfaktoren $\exp(-2R_j/\lambda(k))$ der einzelnen Summanden vernachlässigt worden.

Auf diese Weise wurden B_1 (mit $\sigma_j = 0$) und C_1 für Zirkon unter Verwendung der nach dem Debye-Modell berechneten Werte $\sigma_1 = 0,00275 \text{ \AA}^2$ und $\sigma_2 = 0,00280 \text{ \AA}^2$ bestimmt.

Die Amplitudenfunktionen von Zr, Ag und Au in Fig. 4.5.1 und Fig. 4.5.3 wurden auf die experimentelle Auflösung ΔE_E und die Lebensdauer verbreiterung ΔE_L der Lochzustände korrigiert durch die Faltung von $\exp(2ikR_j)$ mit einer Gaußfunktion der Halbwertsbreite

$$\Delta E = \sqrt{\Delta E_E^2 + \Delta E_L^2}$$

Man erhält den Reduktionsfaktor $U(E)$ für die Amplitude:

$$U(E) = \frac{2\sqrt{1n2}}{\Delta E \sqrt{\pi}} \left| \int_{-\infty}^{\infty} \exp(2iR' \cdot \sqrt{2m_e(E+E')}) / \pi^2 - \frac{4E'^2 1n2}{\Delta E^2} dE' \right| \quad (4.5.5)$$

$$\text{mit } E = \pi^2 k^2 / 2m_e.$$

Dabei ist R_1' ein Wert, der die mittlere Steigung von $\phi_1(k)$ mit berücksichtigt und daher etwas kleiner als R_1 ist. Die Integrale wurden numerisch in den Grenzen $|E'| \leq 4 \Delta E$ ausgewertet. Die Phasenänderung $\Delta\phi$, die sich aus Real- und Imaginärteil des Faltungsintegrals in Gl. 4.5.5 als

$$\Delta\phi = \arctan(\text{Im}(\int \dots) / \text{Re}(\int \dots))$$

ergibt, ist in den vorliegenden Fällen klein und kann weitgehend durch die Wahl von E_0 kompensiert werden.

Die in Fig. 4.5.1 gezeigten Amplitudenfunktionen werden in allen Fällen entscheidend durch die Rückstreuamplitude $f(\pi, k)$ geprägt. Sie weisen mit zunehmender Ordnungszahl Z des Streuatoms eine zunehmende Anzahl von Maxima und Minima auf.

Die Lage der Maxima und Minima der theoretischen Rückstreuamplituden (TeLe79) zeigt einen systematischen Verlauf mit der Ordnungszahl Z . Dies stimmt mit den hier durch Fourierfilterung gewonnenen experimentellen Ergebnissen gut überein. Theoretische und experimentelle Werte sind in Fig. 4.5.2 dargestellt. Man erkennt, daß insbesondere die Lage des ersten Maximums für schwere Atome stark durch den Debye-Waller Faktor beeinflusst wird. Werte von $B_1(k)$ und $C_1(k)$ desselben Streuatoms sind durch senkrechte Linien verbunden.

Während die Lage des ersten Maximums der theoretischen Rückstreuamplituden etwa durch die Gerade $0,18 \cdot (Z + 8) \text{ \AA}^{-1}$ beschrieben wird, liegen die weiteren Maxima und Minima auf Geraden der Form

$$k = 0,136 (Z - I) \text{ \AA}^{-1} \quad (4.5.6)$$

wobei I die Werte 0, 21 und 39 annimmt (TeLe79). Diese Geraden sind in Fig. 4.5.2 durchgezogen eingezeichnet. Teo und Lee weisen darauf hin, daß bei $Z=21$ bzw. 37 im Periodensystem die Reihen der 3d- bzw. 4d-Metalle beginnen. In diesem Zusammenhang kann man feststellen, daß das bei Thorium beobachtete dritte Maximum auf einer Geraden der Form (4.5.6) mit $I = 57$ liegt. Dies ist die Ordnungszahl von Lanthan, mit dem die Reihe der 4f-Elemente beginnt. Die entsprechende Gerade ist in Fig. 4.5.2 gestrichelt eingezeichnet.

Die Lage des ersten Minimums der experimentellen Amplitudenfunktionen zeigt einen etwas anderen Verlauf als in der Theorie. Die lineare Regression der ersten Minima von $C_1(k)$ liefert im Gegensatz zu Gl. 4.5.6 die Form $k = 0,158 (Z-10) \text{ \AA}^{-1}$. Diese Gerade ist in Fig. 4.5.2 ebenfalls gestrichelt eingetragen. Bei diesem Ergebnis ist die Wahl des Energienullpunkts der k -Skala zu berücksichtigen. Bei den vorliegenden Daten wurde jeweils der erste Wendepunkt der Absorptionskante verwendet. Um eine bessere Übereinstimmung mit der Theorie zu erhalten, müßte man E_0 für Zr, Ag und J 30 - 40 eV unterhalb der Kantenenergie E_K wählen. Bei Verwendung der aus der R-Bestimmung (s. Abschn. 4.4.2) erhaltenen E_0 -Werte, die regelmäßig höher als die Kantenenergie E_K lagen (s. Tab. 4.4.1), würde die Lage der ersten Minima der experimentellen

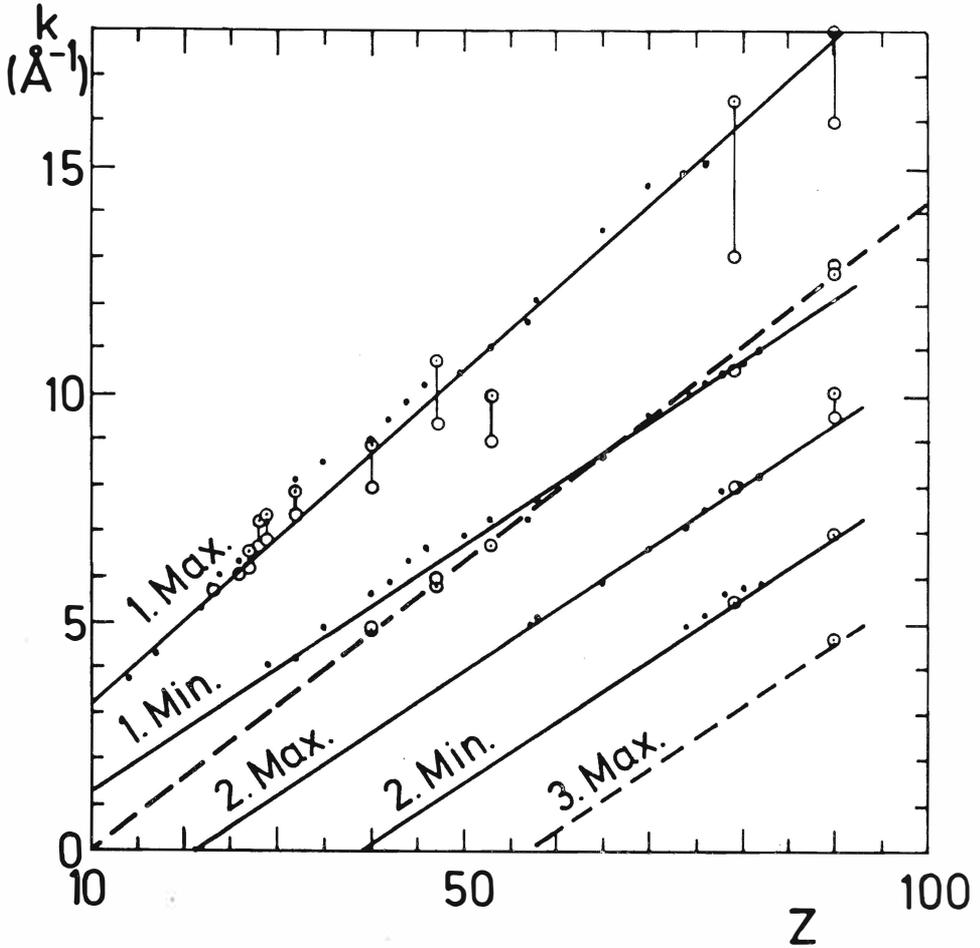


Fig. 4.5.2: Lage der Minima und Maxima in den berechneten Funktionen $|f(\pi, k)|$ (Punkte und durchgezogene Geraden, aus TeLe79) und den experimentellen Amplituden $B_1(k)$ (○) und $C_1(k)$ (●) als Funktion der Ordnungszahl Z . Gestrichelt sind für das dritte Maximum die Gerade $k = 0,136 \cdot (Z-57) \text{ \AA}^{-1}$ (s. Text) und für das erste Minimum der $C_1(k)$ die beste Gerade $k = 0,158 \cdot (Z-10) \text{ \AA}^{-1}$ eingetragen.

Amplituden noch etwas stärker von den theoretischen Werten abweichen.

Die Differenzen im Gesamtverlauf zwischen den $C_j(k)$ und den $|f_j(\pi, k)|$, die in Fig. 4.5.1 erkennbar werden, werden im folgenden Abschnitt behandelt, da sie in der Darstellung nach Gl. 4.5.7 deutlicher hervortreten.

4.5.2 Bestimmung von Koordinationszahlen und Debye-Waller-Faktoren

Die Bestimmung der Koordinationszahl N_j aus der experimentellen Amplitudenfunktion $A_j(k)$ (s. Gl. 4.5.1) ist aus verschiedenen Gründen schwierig. Zum einen sind homogene Proben und Freiheit von Streulicht und höheren Ordnungen des Monochromators experimentelle Voraussetzungen (s. Abschn. 3.9). Schwerwiegender ist aber, daß der Verlustfaktor v durch Mehrfachanregungen und inelastische Streuprozesse (in Gl. 4.5.1 in der Form $\exp(-2R_j/\lambda)$) angegeben) meist nicht exakt berücksichtigt werden kann. Die Kenntnis des Debye-Waller-Faktors $\exp(-2\sigma_j^2 k^2)$ ist für die Bestimmung von N_j nicht erforderlich. Zur Bestimmung von N_j und σ_j^2 definieren wir die Größe L :

$$L = \ln(A_j(k) / |f_j(\pi, k)|) \quad (4.5.7)$$

Trägt man L gegen k^2 auf, so erhält man eine Gerade, wenn der Verlustfaktor nicht k -abhängig ist. In Abb. 4.5.3 wurde dies für die reduzierten Amplituden $B_j(k)$ aus Fig. 4.5.1 ausgeführt. Die Extrapolation der erhaltenen Geraden nach $k = 0$ ergibt den Logarithmus des Verlustfaktors v (Zahlenwerte in Tab.4.1). Die Steigung der Geraden ist $2\sigma^2$ (Zahlenwerte in Tab. 4.4.1 unter σ_E). Die Werte für $|f(\pi, k)|$ wurden wieder aus TeLe79 entnommen.

Der Verlustfaktor v kann auch für ähnliche Substanzen (s. Co, Ni, Cu) unterschiedlich sein, da er von der Konfiguration der Valenzelektronen abhängt. Dadurch wird die Genauigkeit der Bestimmung von N_j auch bei Verwendung von experimentellen Amplitudenfunktionen, die aus Vergleichssubstanzen ermittelt wurden, beeinträchtigt.

Bei den schwereren Streuatomen treten in Fig. 4.5.3 starke Abweichungen von einer Geraden auf. Bei Au wurde deshalb eine Gerade mit der Steigung des berechneten $2\sigma^2$ -Wertes (s.u.) bei hohen k -Werten angepaßt und damit der v -Wert bestimmt. In den anderen Fällen geben die Geraden die bestmögliche Anpassung an L wieder.

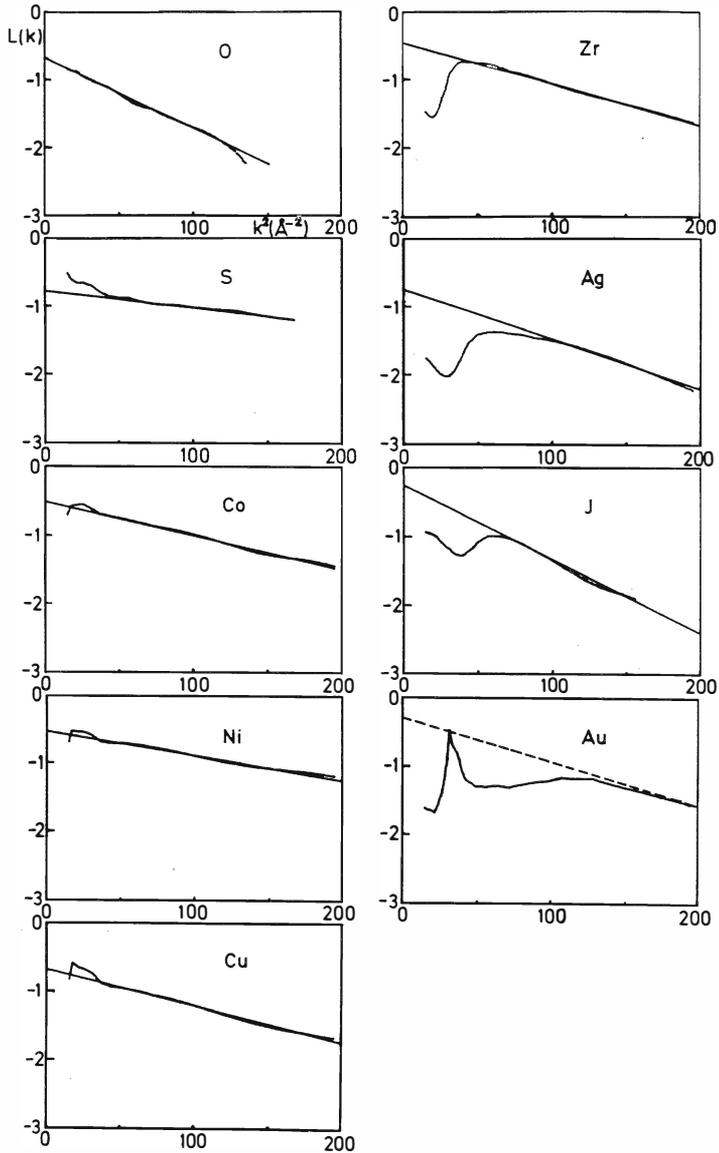


Fig. 4.5.3: Funktionen $L = \ln(B(k)/|f(\pi,k)|)$, die mit Hilfe der $|f(\pi,k)|$ aus TeLe79 für die Proben 2-6, 8-11 in Tab. 4.4.1 berechnet wurden. Die zusätzlich eingezeichneten Geraden dienen zur Bestimmung der Werte σ^2 und v , bei Au nur v (s. Text, Ergebnisse in Tab. 4.4.1) und stellen den idealisierten Verlauf von L dar.

Experimentelle Methoden zur Strukturuntersuchung wie die diffuse Röntgen-, Neutronen- oder Elektronenstreuung liefern nur für einfache Kristallstrukturen verlässliche σ -Werte. Die Einkristalldiffraktometrie ermöglicht es zwar, die thermischen Auslenkungen der Atome aus ihren mittleren Lagen im Kristallgitter zu bestimmen; aber um hieraus σ -Werte zu erhalten, muß die Korrelation der Auslenkungen benachbarter Atome bekannt sein. Diese kann derzeit nur für einfach aufgebaute Substanzen (z.B. Elemente mit kfz- oder krz-Struktur) berechnet werden (BePl76, BöRa79). Hierbei werden vereinfachende Annahmen über die Phononenzustandsdichte gemacht (z.B. Debye-Modell). Die auf diese Weise nach BePl76 berechneten σ -Werte sind ebenfalls in Tabelle 4.4.1 unter σ_T aufgeführt. Hierzu wurden die Debye-Temperaturen aus Kittel (Kitt76) verwendet. Die Genauigkeit der σ_E -Werte scheint nach diesen Ergebnissen bei etwa $\pm 0,005 \text{ \AA}$ zu liegen. Um Unsicherheiten in den theoretischen Amplitudenfunktionen und in der unbekanntem k-Abhängigkeit des Verlustfaktors ν zu vermeiden, zieht man sich bei EXAFS-Untersuchungen häufig auf die Bestimmung der Differenzen von σ^2 -Werten ähnlicher Systeme zurück.

Bei der Betrachtung der Amplituden der schwereren Streuatome, wie z.B. Ag und Au in Fig. 4.5.1 (Abschn. 4.5.1) und Fig. 4.5.3, fällt neben der nicht sehr guten Übereinstimmung der Lage und Schärfe der Maxima und Minima in $C_1(k)$ und $|f(\pi, k)|$ auf, daß $C_1(k)/|f(\pi, k)|$ im Bereich kleiner k-Werte erheblich kleiner ist als bei höheren k-Werten. Ein Fehler des berechneten σ^2 -Wertes kommt als Ursache hierfür offenbar nicht in Frage, da in diesem Fall die Darstellung 4.5.3 Geraden zeigen müßte.

Da diese Abweichung auch bei CuJ auftritt, aber bei Messungen an Os mit N- und S-Nachbarn nicht beobachtet wurde (RTWH79), ist offenbar das Streuatom allein für diesen Effekt verantwortlich. Vermutlich handelt es sich um eine Schwäche bei der Berechnung der Rückstreuamplitude $f(\pi, k)$. Auch die Rückstreuphasen zeigen im niedrigen k-Bereich starke Abweichungen von den experimentellen Werten (s. Fig. 4.4.2/3). Möglicherweise ist die in den Rechnungen von Teo und Lee gemachte Approximation der Photoelektronenwelle durch eine ebene Welle im Bereich der Atompotentiale bei schweren Atomen und kleinen R-Werten nicht genügend gut. Einen Hinweis darauf liefern die Rechnungen von Lee und Pendry (LePe75). Sie zeigen, daß die Näherung ebener Wellen im Bereich kleiner k-Werte größere Werte für $|f(\pi, k)|$ ergibt als die genauere Rechnung mit Kugelwellen. Die entstehenden Fehler in den Rückstreuphasen könnten zum Teil durch die freie Wahl des Energienullpunktes kompensiert werden.

4.6 Einfluß der Rücktransformation auf die Bestimmung von Phasen, Amplituden, R- und σ -Werten bei schweren Streuatomen.

Um festzustellen, wie groß die systematischen Fehler sind, die die Fourierfilterung bei den stark strukturierten Phasen- und Amplitudenfunktionen schwerer Streuatome bewirkt, wurde die folgende Modellrechnung durchgeführt. Aus der Phase und Amplitude von Au nach Teo und Lee wurde mit dem Abstandswert $R_1 = 2,884 \text{ \AA}$ für die erste Schale ein EXAFS-Spektrum $\chi_1(k)$ zusammengesetzt nach:

$$\chi_1(k) = \frac{1}{k} |f(\pi, k)| \cdot \sin(2kR_1 + \phi_1(k)) \quad (4.6.1)$$

Dies wurde im Bereich $3,8 \text{ \AA}^{-1} \leq k \leq 15,1 \text{ \AA}^{-1}$ mit einem mit k multiplizierten Gaußfenster transformiert und im Bereich $1,9 \text{ \AA} \leq r \leq 3,3 \text{ \AA}$ zurücktransformiert. Die Ausgangswerte von Phase und Amplitude sind in Fig. 4.6.1 a und b durchgezogen und die aus der Rücktransformation erhaltenen Werte punktiert eingetragen. Man erkennt, daß bei der Amplitude die erwarteten Abweichungen (s. Abschn. 4.3) an den Rändern des Transformationsbereichs auftreten. Diese in der Abbildung gekennzeichneten Bereiche haben eine Breite von ca. 2 \AA^{-1} . Die in dieser Arbeit gezeigten Daten sind alle von $k \approx 2,7 \text{ \AA}^{-1}$ an transformiert worden, so daß demnach mit Fenstereffekten nur bis etwa $4,7 \text{ \AA}^{-1}$ gerechnet werden muß.

Bei der Phase sind die Transformationsfehler geringer. Eine systematische Abweichung an den Rändern des Transformationsbereichs tritt nicht in Erscheinung. Auch der sehr steile Verlauf bei $5,5 \text{ \AA}^{-1}$ wird gut reproduziert.

Um den Einfluß der Fourierfilterung auf die Bestimmung von R-Werten sowie σ - und v -Werten zu zeigen, wurden, wie in den Abschnitten 4.4.1 bzw. 4.5.2 beschrieben, die Größen $R_1(k)$ und $L(k)$ berechnet. Sie sind in Fig. 4.6.1 c und d in der gleichen Weise wie für die experimentellen Daten in Fig. 4.4.2 und Fig. 4.5.3 abgebildet. Man erkennt, daß beide Funktionen nur im Bereich $k < 6,3 \text{ \AA}^{-1}$ auffällig von den Werten R_1 bzw. 0 abweichen.

Diese Effekte sind aber erheblich kleiner als die in den vorigen Abschnitten festgestellten Abweichungen zwischen Experiment und Theorie, die daher als real anzusehen sind.

Ein Teil der aufgetretenen Folgen der Fourierfilterung könnte außerdem durch die hier durchgeführte lineare Interpolation der Tabellenwerte der Phase und Amplitude hervorgerufen worden sein. Aufgrund der relativ großen Abstände der berechneten Werte im k -Raum ergibt sich ein eckiger Verlauf (s. Fig. 4.6.1 a, b). Die Auswirkung der Fourierfilterung auf den in Wirklichkeit sicher glatteren Verlauf von Phase und Amplitude dürfte daher noch geringer sein.

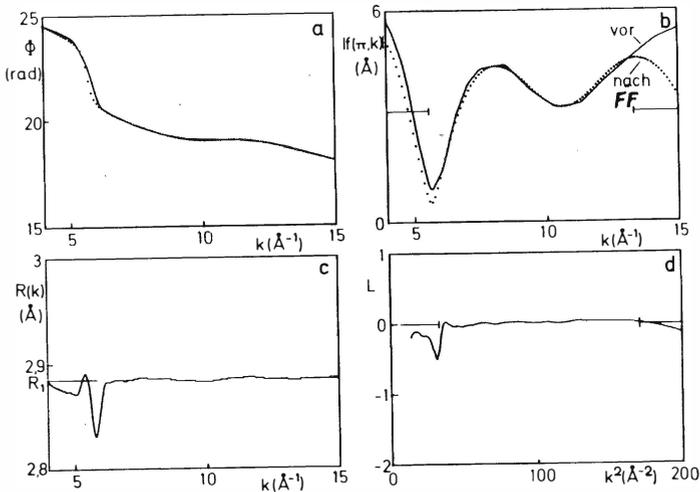


Fig. 4.6.1: Demonstration der Fehler durch die Fourierfilterung.(FF)
 a und b: Durchgezogene Phase $\phi(k)$ und Amplitude vor der Fourierfilterung und punktiert danach (Einzelheiten s. Text). Die Balken in b geben den Bereich an, in dem mit Fenstereffekten (vgl. Abschn. 4.3) gerechnet werden muß.
 c: R-Bestimmung (s. Abschn. 4.4.1) aus der Rücktransformierten von Gl. 4.6.1 mit der Phase aus Gl. 4.6.1 (durchgez. in Fig. 4.6.1a).
 d: Logarithmus L des Verhältnisses der Amplitude der Rücktransformierten von Gl. 4.6.1 (punktiert in Fig.4.6.1b) zur ursprünglichen Amplitude (durchg.in Fig.4.6.1b) gegen k^2 (analog Fig. 4.5.3).

5. Richtungsabhängige Messungen an einem GeS-Einkristall

An orientierten Proben mit nicht zu hoher Symmetrie sollte man prinzipiell die in Abschnitt 2.1.1 beschriebene Richtungsabhängigkeit der EXAFS beobachten können. Besonders günstig ist hierfür die Verwendung von linear polarisierter Röntgenstrahlung, wie sie die Synchrotronstrahlung darstellt (vgl. 3.4.). Die Anisotropie der EXAFS ist erst in einigen wenigen Arbeiten eindeutig nachgewiesen worden (BES77, HeSt77, HeSt78). Um die besonderen Möglichkeiten, die sich hieraus für die Strukturanalyse eröffnen, zu untersuchen, wurden Messungen an der Ge-K-Kante an einem GeS-Einkristall durchgeführt. Dabei handelt es sich um einen Schichtkristall mit orthorhombischer Symmetrie, dessen Struktur aus diffraktometrischen Messungen (BiHe78, WiSc79) bekannt ist. Man kann sehr leicht Schichten von einigen μm Dicke senkrecht zur b-Achse des Kristalls abziehen und so geeignete Proben erhalten. Diese sollten dann bei Durchstrahlung in b-Richtung mit polarisierter Strahlung bei Drehung der Probe um die b-Achse winkelabhängige Absorptionsspektren zeigen. Diese Anordnung ist in Fig. 5.1 skizziert. Der Winkel φ_j ist der in dem Amplitudenfaktor der EXAFS in Gl. 2.1.4 auftretende Winkel.

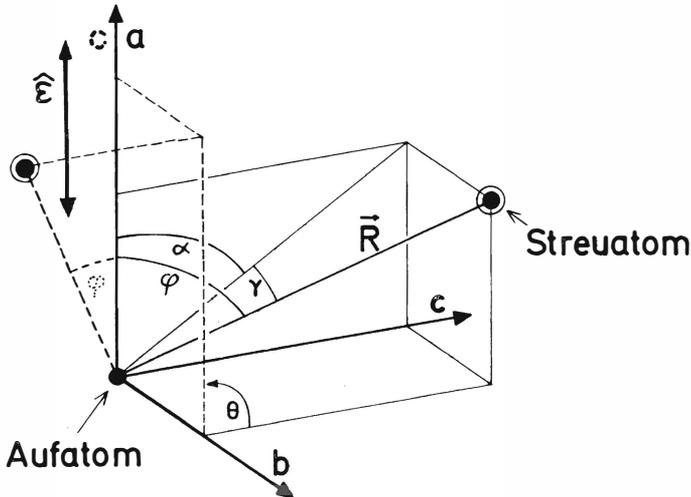


Fig. 5.1: Zur Definition der verwendeten Winkel. Die Verhältnisse bei Drehung des Kristalls um $\theta = 90^\circ$ sind unterbrochen angedeutet. φ ist der Winkel zwischen \vec{R} und $\hat{\epsilon}$ während α und γ sich auf die Kristallachsen beziehen und durch die Drehung daher nicht verändert werden.

Bei dieser Anordnung bleibt die effektive Probendicke konstant. Dadurch werden Schichtdickeeffekte, die sich bei der Rotation um andere Achsen störend bemerkbar machen können, von vornherein ausgeschlossen. Dafür wird natürlich auch nur ein Teil der winkelabhängigen Strukturdaten ausgenutzt. Es ist in diesem Fall sinnvoll, zusätzlich die Winkel α und γ (s. Fig. 5.1) zu betrachten, die so definiert sind, daß

$$\cos^2 \varphi = \cos^2(\alpha - \theta) \cos^2 \gamma$$

Bei der Rotation um \vec{b} um den Winkel θ ändert sich offenbar nur der Term, der α enthält. α läßt sich daher durch Messung bei verschiedenen Winkeln θ im allgemeinen modulo π bestimmen. In diesem hochsymmetrischen Kristall treten allerdings immer Nachbaratome mit $+\alpha$ und $-\alpha \pmod{\pi}$ gemeinsam auf.

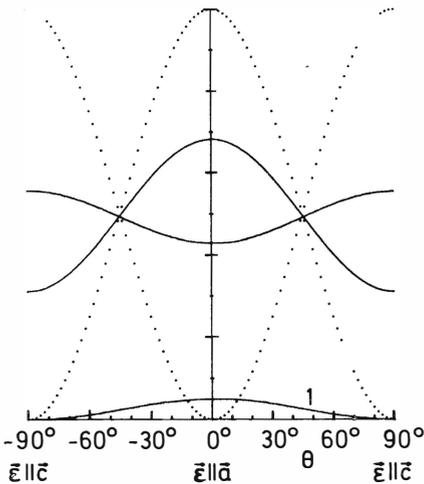


Fig. 5.2:

Winkelabhängige Amplitudenfaktoren für einige Nachbarschalen j in GeS als Funktion des Drehwinkels θ , berechnet nach Gl. 5.1 mit Hilfe der Strukturdaten aus BiHe78 (vgl. Tab. 5.1). Durchgezogen für Schwefel- und punktiert für Germaniumnachbarn (vgl. Fig. 5.5).

Man erhält daher Amplitudenfaktoren der Form

$$1/2 (\cos^2(\alpha - \theta) + \cos^2(-\alpha - \theta)) \cos^2 \gamma = \cos^2 \gamma (1 + \cos 2\theta \cdot \cos 2\alpha) / 2 \quad (5.1)$$

Diese Faktoren sind offenbar symmetrisch gegenüber Vorzeichenvertauschung von θ und α . Fig. 5.2 zeigt sie für einige Nachbarschalen j in GeS.

5.1 Meßdaten und Auswertung im r-Raum

Nachdem die Richtungen der Kristallachsen in der Probe mit Hilfe einer Laue-Aufnahme festgestellt worden waren, wurden Messungen mit verschiedenen Drchwinkeln θ (s. Fig. 5.1) durchgeführt. Bei der Nomenklatur der Kristallachsen wurde die Definition in Wyck68 zugrundegelegt. Im folgenden werden die Spektren mit $a||\epsilon$ ($\theta=0^\circ$) und $c||\epsilon$ ($\theta=90^\circ$) diskutiert (s. Fig. 5.3)

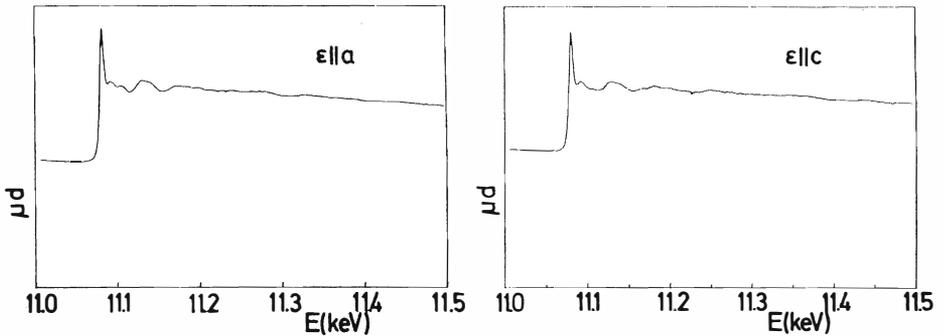


Fig. 5.3: Absorption (willk.Einh.) eines GeS-Einkristalls im Bereich der Ge-K-Kante als Funktion der Photonenenergie bei Durchstrahlung in b-Richtung für zwei Polarisationsrichtungen. Der Polarisationsgrad beträgt 94% (berechnet nach Abschn. 3.4 und 3.5).

Wie in Abschnitt 4.1 beschrieben, wurde daraus $k \cdot \chi(k)$ berechnet. Der Deutlichkeit halber wurde in den in Fig. 5.4 abgebildeten Daten das hochfrequente statistische Rauschen durch eine Fourierfilterung (Transformation mit anschließender Rücktransformation nur des r-Bereichs von 0 bis 6 \AA) eliminiert.

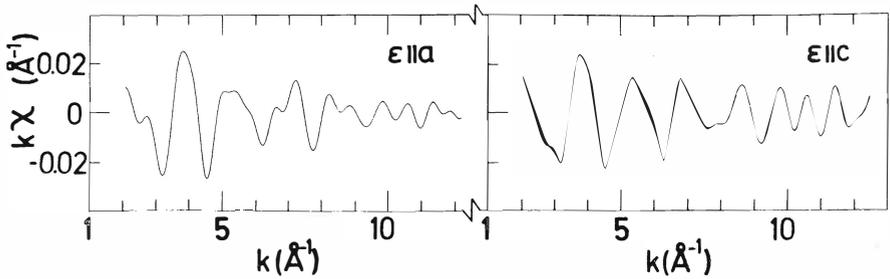


Fig. 5.4: Fouriergefilterte Funktionen $k \cdot \chi(k)$ aus den in Fig. 5.3 gezeigten Absorptionsspektren berechnet wie in Abschnitt 4.2 beschrieben

Man erkennt bereits deutliche Unterschiede zwischen den Spektren. Diese zeigen sich noch klarer in der Fouriertransformierten, deren Betrag in Fig. 5.5 gezeigt wird.

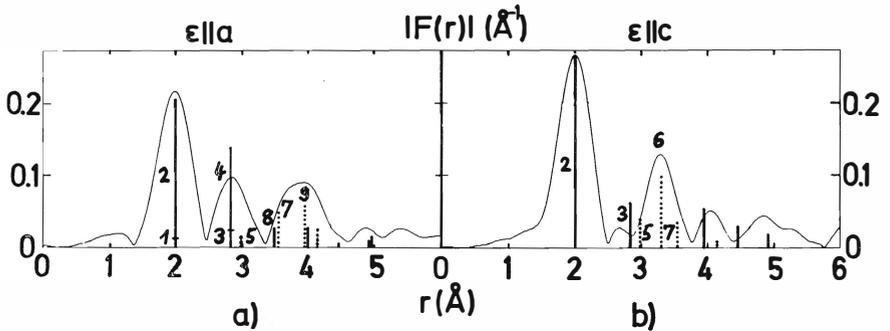


Fig. 5.5: Beträge der Fouriertransformierten der Funktionen $k \cdot \chi$ aus Fig. 5.4 mit den nach der Röntgenstrukturanalyse (BiHe78) zu erwartenden Maxima dargestellt durch vertikale Balken.

In dieser Abbildung sind außerdem als Balken die Lagen und Höhen der Maxima eingetragen, die man näherungsweise nach der Strukturanalyse von Bissert und Hesse (BiHe78) erwarten kann. Dazu wurden zunächst die $|R_j|$ berechnet. Aufgrund der k-abhängigen Phasenverschiebungen ϕ_j liegen die Maxima in $|F(r)|$ bei den r-Werten $R_j - P_S$ für Schwefel-Nachbarn und bei $R_j - P_G$ für Germanium-Nachbarn.

$P_S = 0,44 \text{ \AA}$ wurde aus der Position des ersten Maximums in $|F(r)|$ des Spektrums mit $\epsilon||c$ entnommen und $P_G = 0,3 \text{ \AA}$ in gleicher Weise aus $|F(r)|$ eines mit demselben Fenster transformierten Spektrums von Germanium. Die Balken für S-Atome sind durchgezogen, die für Ge-Atome punktiert eingetragen.

Zur näherungsweisen Bestimmung der zu erwartenden Maxima wurden aus den Daten in BiHe78 die Amplitudenfaktoren

$$U_j = \frac{E_j}{R_j^2} \exp(-2R_j/\lambda) \cdot \frac{1}{4} \sum_{i=1}^k \sum_{\ell} 3 \cos^2 \varphi_{i\ell}$$

für jede Schale berechnet.

Dabei läuft die Summe über ℓ über alle gleichartigen Nachbaratome im Abstand R_j von einem zentralen Germaniumatom. Da die Einheitszelle vier Ge-Atome enthält, wurde diese Summe für jedes von ihnen ausgeführt und über alle gemittelt. λ wurde zu 6 \AA gewählt. Der Faktor E_j enthält alle übrigen Einflüsse auf die Maxima, insbesondere $|f_j(\pi, k)|$, den Debye-Waller-Faktor und das Transformationsfenster. E_j wurde für alle S-Schalen einmalig durch die erste S-Schale im Spektrum $\epsilon||c$ festgelegt und für die Ge-Atome wieder durch die Messung an Germanium.

Beim Vergleich mit den experimentellen Daten muß man daher beachten, daß nicht berücksichtigt wurde, daß die Debye-Waller-Faktoren für die verschiedenen Schalen im allgemeinen wegen der abnehmenden Korrelation der Bewegung zu größeren R_j -Werten hin kleiner werden. Hinzu kommt, daß sich eng benachbarte Schalen in $|F(r)|$ nicht notwendig additiv überlagern. Die Übereinstimmung ist daher als sehr gut zu bezeichnen.

5.2 Zuordnung der Schalen und Berechnung von Bindungsrichtungen

Aufgrund der unterschiedlichen Rückstreuamplituden der verschiedenen Elemente (vergl. Abschn. 4.5) ist es häufig möglich, durch die Wahl geeigneter Transformationsfenster der Maxima in $|F(r)|$ den verschiedenen Atomen in der Probe zuzuordnen, auch wenn aufgrund starker Überlagerung der Summanden eine Rücktransformation einzelner Schalen nicht möglich ist. Die Ergebnisse bei Verwendung von verschiedenen Fensterfunktionen zeigt Abb. 5.6. Im oberen Bild wurde der Transformationsbereich auf 5 bis 12 \AA^{-1} eingeschränkt. Das Ergebnis bei Verwendung des vollen Bereichs von $1,7 \text{ \AA}^{-1}$ bis 12 \AA^{-1} (wie in Fig. 5.6) ist zum Vergleich gestrichelt eingezeichnet.

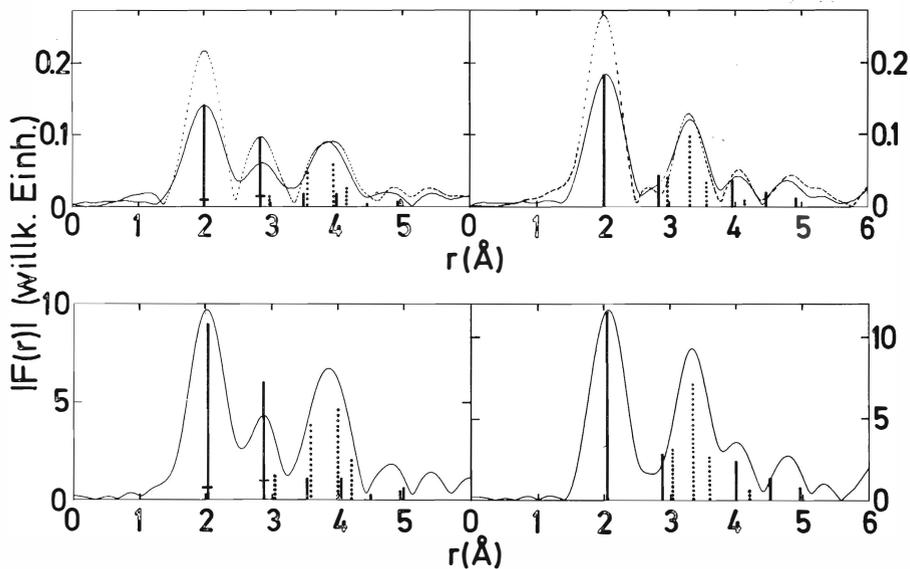


Fig. 5.6: Beträge der Fouriertransformierten bei Verwendung unterschiedlicher Fensterfunktionen zur Identifizierung der Streuatome anhand ihrer unterschiedlichen Rückstreuamplituden. Die Funktionen $k^D \cdot \chi(k)$ wurden jedesmal zusätzlich mit einem Gaußfenster (s. Gl. 4.2.4) multipliziert.

Etwas Ähnliches bewirkt die im unteren Bild dargestellte Transformierte von $k^3 \cdot \chi(k)$ über den vollen Bereich. In beiden Fällen wird der Bereich der höheren k -Werte relativ stärker gewichtet. Dadurch werden die Maxima die von Ge-Atomen herrühren, höher bzw. die von S kleiner, da $|f(\pi, k)|$ von Ge bei höheren k -Werten größer ist als von S. Der Verlauf der experimentellen Amplitudenfunktionen ist zum Vergleich in Fig. 5.7 abgebildet.

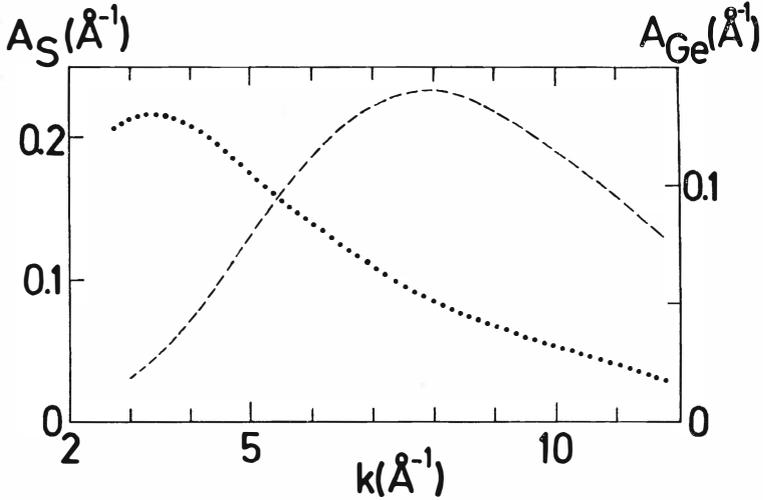


Fig. 5.7: Verlauf der experimentellen Amplitudenfunktionen $A_j(k)$ für S (punktiert, aus GeS, $\epsilon \parallel c$, $j=2$) und Ge (aus Ge, $j=1$).

Man kann also anhand von Fig. 5.6 und 5.7 klar die ersten Maxima in $|F(r)|$ den verursachenden Elementen zuordnen (s. Tabelle 5.1), in Übereinstimmung mit der Strukturanalyse (BiHe 78). Die Strukturen bei höheren r -Werten ($r > 4,5 \text{\AA}$) sind wegen der hohen Wahrscheinlichkeit von Mehrfachstreuung und ihrer geringen Höhe nicht verwertbar.

Aus der Abhängigkeit der Peakhöhen in den Fouriertransformierten vom Drehwinkel θ kann mit Hilfe von Gl. 5.1 der Winkel α_j (Definition der Winkel s. Fig. 5.1) für die identifizierbaren Schalen ermittelt werden. Tabelle 5.1 enthält die Ergebnisse sowie die aus den Daten der Strukturanalyse (BiHe 78) berechneten Werte für R_j , α_j , γ_j und N_j . Die Abhängigkeit der Amplitudenfaktoren von θ (s. Fig. 5.2) zeigt, daß die Messungen bei $\theta = 0$ und $\theta = 90^\circ$ besonders gut zur Bestimmung von α_j geeignet sind, da sich hier kleine Fehler (bis zu einigen Grad) in der Orientierung der Probe nicht auswirken können.

R_j	Element		α_j		γ_j	N_j	j
	BiHe 78	EXAFS	BiHe 78	EXAFS			
2,4407	S		0		76,97	1	1
2,4414	S	S	48,72	48±2	7,11	2	2
3,269	S	S	34,0	30±5	5,30	2	3
3,278	S		0		60,64	1	4
3,322	Ge		59,05		50,28	2	5
3,641	Ge	Ge	90,0	90±5	0	2	6
3,887	Ge		40,28		43,58	4	7
3,924	S		0		46,73	1	8
4,297	Ge	Ge	0	0±10	0	2	9

Tabelle 5.1: Strukturparameter von GeS.

Die in der Spalte α_j gemachten Fehlerangaben beziehen sich daher nur auf die Auswirkung der geschätzten Fehler in der Bestimmung der Maxima der Fouriertransformierten infolge von Rauschen oder (vor allem) Seitenstrukturen der Nachbarschalen.

Bei der Bestimmung von α_2 wurde die beim gleichen R-Wert liegende Schale $j = 1$ wegen der sehr viel kleineren Amplitudenfaktoren vernachlässigt, obwohl sie einen anderen α_j -Wert hat (vgl. Fig. 5.2). Der dadurch entstehende Fehler in α_2 beträgt -0,8 Grad.

5.3 Bestimmung von Bindungslängen

Für die ersten zwei Strukturen in $|F(r)|$ des Spektrums mit $\epsilon||a$ und die erste bei $\epsilon||c$ wurden Rücktransformationen durchgeführt und mit Hilfe der theoretischen Phasen (TeLe79) wie in Abschn. 4.4.2 beschrieben, Abstandsbestimmungen durchgeführt. Dabei stellte sich heraus, daß die zweite Schale in $\epsilon||a$ keinen konstanten R-Wert liefert. Die Störungen durch die Nachbarschalen sowie durch die Ge-Nachbarn bei $R_5 = 3,322 \text{ \AA}$ (s. Fig. 5.5) sind als Ursache dafür anzusehen. Die anderen beiden R-Bestimmungen weisen dagegen die übliche Qualität auf (vgl. Fig. 4.4.2). Die Ergebnisse sind in Tabelle 5.2 im Vergleich mit den aus den verschiedenen Strukturbestimmungen in der Literatur berechneten Abständen angegeben:

	EXAFS	Wyck68	BiHe78	WiSc79
$R_1 (\epsilon a)$	2,437	2,497	2,441	2,438
$R_2 (\epsilon a)$	3,24	3,203	3,269	3,279
$R_1 (\epsilon c)$	2,443	2,497	2,441	2,438

Tabelle 5.2: Ge - S - Abstände in \AA

Die EXAFS-Werte für R_1 sind offenbar im Rahmen der üblichen Genauigkeit von $0,02 \text{ \AA}$ nicht mit der älteren Strukturanalyse verträglich, während sie mit den Werten der beiden neuen Arbeiten ausgezeichnet übereinstimmen. Beim Wert für R_2 , bei dem auch die beiden neuen Strukturanalysen um $0,01 \text{ \AA}$ differieren, kann eine solche Aussage nicht getroffen werden, da der Verlauf von $R_2(k)$ bereits auf einen zusätzlichen Fehler von ca. $0,03 \text{ \AA}$ hindeutet und der erhaltene EXAFS-Wert gerade auf halbem Weg zwischen der alten und den neuen Strukturanalysen liegt.

6. EXAFS-Messungen an kristallinem und amorphem Germanium bei verschiedenen Temperaturen

Kristallines Germanium besitzt Diamantstruktur mit einer Gitterkonstanten von $d = 5,658 \text{ \AA}$ bei $T = 293 \text{ K}$ (Wyck 68). Zur Struktur des amorphen Germaniums gibt es eine ganze Anzahl recht unterschiedlicher experimenteller Ergebnisse und verschiedene Modellvorstellungen. Eine Zusammenfassung bis 1973 gibt MoAd73. Damals war besonders die Frage, ob und wenn ja in welcher Form und in welchem Umfang das amorphe Ge aus mikrokristallinen Bereichen aufgebaut ist, kontrovers. Mit Hilfe der Röntgenbeugung konnte aber gezeigt werden, daß verschiedene Herstellungsverfahren für amorphes Ge (Ionenzerstäubung und Elektrolyse (ShPa72), Aufdampfen und Ionenimplantation in kristallines Ge (ChTu78)) zu nicht unterscheidbaren Strukturfunktionen, d.h. zu sehr ähnlichen Strukturen führen. Diese Strukturfunktionen sind nicht mit mikrokristalliner Struktur verträglich. Graczyk und Chaudhari zeigten 1975, daß elektronenmikroskopische Hinweise auf mikrokristalline Bereiche in amorphem Ge nicht zwingend sind (GrCh75). So geht man heute meist davon aus, daß die Struktur des amorphen Ge etwa dem Polk-Modell (Polk 71), das im folgenden noch näher beschrieben wird, entspricht und keine mikrokristallinen Bereiche enthält.

In diesem Kapitel wird unter anderem untersucht werden, welchen Beitrag EXAFS-Messungen zur Aufklärung der Struktur des amorphen Ge leisten können.

Die in dieser Arbeit verwendeten Proben wurden durch Pulverisierung eines Ge-Einkristalls (kristallines Ge) sowie durch Aufdampfen auf eine Al-Folie bei Raumtemperatur (amorphes Ge) präpariert. Bei EXAFS-Messungen an amorphem Ge tritt in der Fouriertransformierten nur ein Maximum für die nächste Nachbarschale auf, während im kristallinen Ge auch deutlich weiter entfernte Schalen zu erkennen sind (s. Fig. 6.1 b,c). Die ersten Schalen sind in Fig. 6.1 mit 1, 2 und 3 gekennzeichnet. Im Gegensatz zu einer älteren Arbeit (SSL71), wo im amorphen Ge auf eine zweite Schale geschlossen wurde, wird das

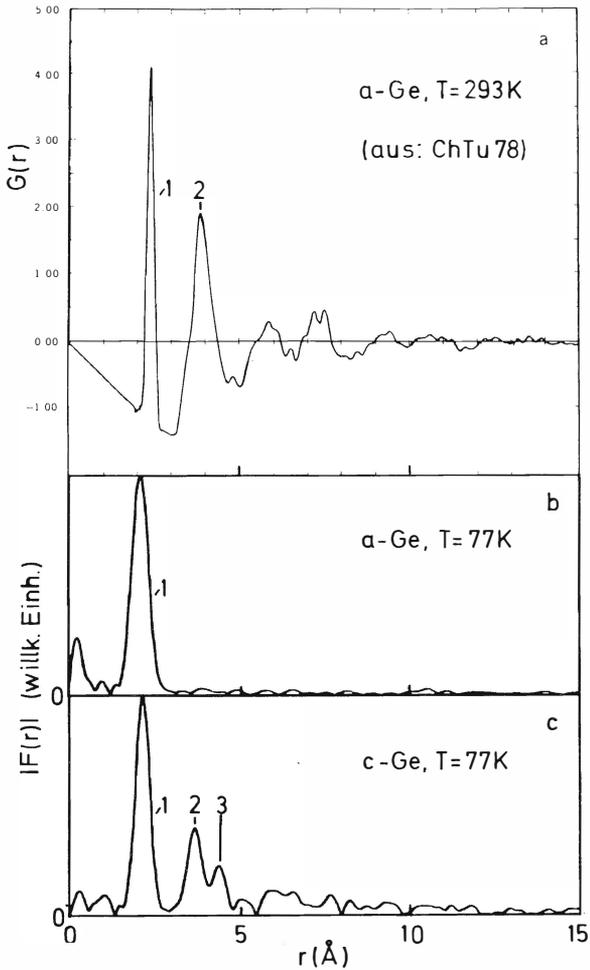


Fig. 6.1: a: Radiale Strukturfunktion von amorphem Germanium aus Röntgenbeugungsdaten (ChTu78).

b und c: Betrag der Fouriertransformierten der EXAFS-Daten von amorphem und kristallinem Ge. Die ersten Koordinationssphären sind mit 1, 2 und 3 gekennzeichnet.

Verschwinden der höheren Schalen in amorphem Ge auch in HaHu77 festgestellt. Die Strukturfunktionen aus Röntgenbeugungsmessungen zeigen dagegen bei amorphem Ge bereits bei Zimmertemperatur Strukturen bis zu r-Werten von über 10 \AA (s. Fig. 6.1 a).

Dieser scheinbare Gegensatz läßt sich dadurch verstehen, daß bei amorphen Substanzen die zweiten und höheren Maxima und Minima der Strukturfunktionen immer erheblich breiter sind als im Kristall, was einen sehr viel höheren Debye-Waller-Term in den entsprechenden Amplitudenfunktionen bewirkt. Dadurch liegt die Streufunktion bzw. $\chi(k)$ für diese Schalen nur im Bereich sehr kleiner k-Werte oberhalb der Nachweisgrenze. Da EXAFS-Daten erst von $k \gtrsim 2,5 \text{ \AA}^{-1}$ an verwertet werden können, geht die meiste Information verloren. Bei der Großwinkelbeugung kann man dagegen bereits Meßdaten in einem Bereich erhalten, der bei EXAFS $k > 0,1 \text{ \AA}^{-1}$ entsprechen würde. Daher bleibt dort auch die Information über breite Verteilungsfunktionen voll erhalten.

6.1. Bestimmung von σ^2 -Werten und Vergleich mit berechneten Werten

Aus Messungen an kristallinem und amorphem Ge (a-Ge) im Temperaturbereich von 77 K bis 500 K wurden durch Rücktransformation auf $R_j = 1 \text{ \AA}$ und $N_j = 1$ reduzierte Amplitudenfunktionen $B_j(k)$ (s. Gl. 4.5.2) bestimmt. Aus diesen $B_j(k)$ wurden mit Hilfe der theoretischen Rückstreumplitude $|f(\pi, k)|$ aus TeLe79 σ^2 -Werte bestimmt, wie in Abschnitt 4.5 beschrieben. Um einen Eindruck von der Genauigkeit dieser Bestimmung zu geben, sind einige Funktionen $L = \ln(B_j(k)/|f(\pi, k)|)$ gegen k^2 aufgetragen in Fig. 6.2 abgebildet, und zwar in Fig. 6.2a für amorphes Ge bei verschiedenen Temperaturen für die erste Schale und in 6.2b für kristallines Ge bei 77 K für die ersten drei Schalen ($j = 1, 2, 3$). Man sieht, daß im niedrigen k -Bereich stets eine charakteristische Struktur auftritt. Die Ursache dafür ist das Minimum in $|f(\pi, k)|$ bei ca. $4,5 \text{ \AA}^{-1}$, das in den $B_j(k)$ nicht auftritt (s. Fig. 6.2c). Diese Erscheinungen wurden bereits in Abschnitt 4.5.2 diskutiert. Der betroffene k -Bereich kann für die σ -Bestimmung nicht verwendet werden.

Der Ordinatenabschnitt der Geraden für $j = 1$ in Fig. 6.2b für kristallines Ge ($L(0)$ ist der Logarithmus des Verlustfaktors v , vgl. Abschn. 4.5.2) ist erheblich kleiner als beim amorphen Ge (Fig. 6.2a). Dies läßt sich durch die Inhomogenität der Pulverprobe des kristallinen Ge erklären. Das amorphe Ge konnte dagegen in Form einer homogenen Folie präpariert werden.

Die Ergebnisse dieser σ^2 -Bestimmungen sind in Tabelle 6.1 in den Spalten σ_{iR}^2 zusammengestellt.

T	amorph		kristallin		
	2			2	
77	0.35		0.28	0.38	0.39
295	0.49	0.485	0.33	0.80	1.02
395	0.53	0.545	0.36	1.08	1.4
490	0.595	0.597			

Tab. 6.1: σ^2 -Werte in 0.01 \AA^2 von Ge aus der Rücktransformation (σ_{iR}^2) und aus den Höhen der Maxima in $|F(r)|$ (s. Text).

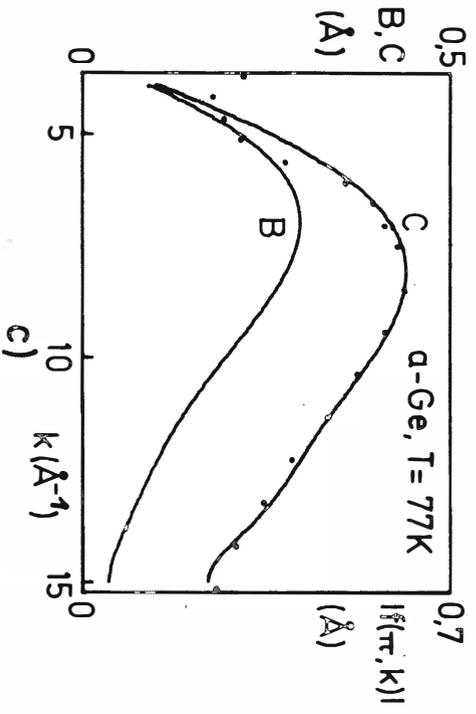
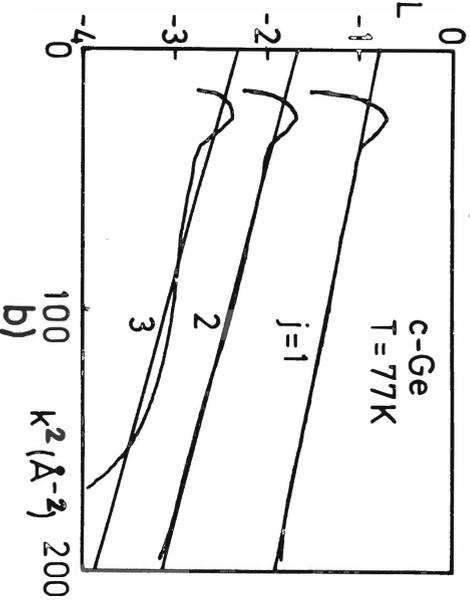
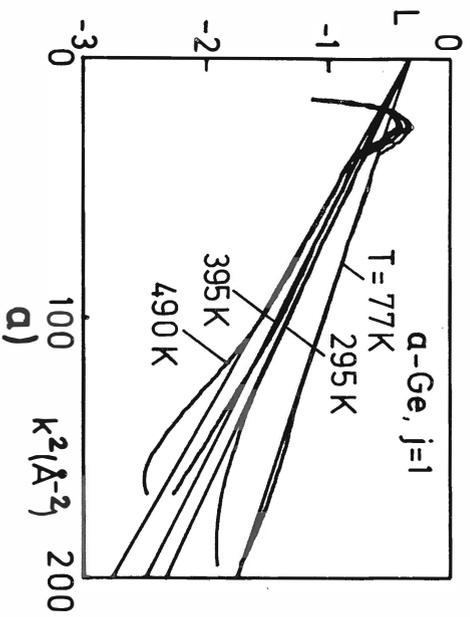


Fig. 1.2

b: $L_j(k) = \sum_j L_j(\pi) |j(\pi)|$ (vgl. Abschn. 4.5.2)
 für die erste Schale in amorphem Ge bei verschiedenen Temperaturen (a) und für die ersten drei Schalen (1, 2, 3) bei 77K in c-Ge. Die eingezeichneten Geraden geben die bestmögliche Anpassung an die $L(k)$ an. Aus ihrer Steigung wurden die Werte σ_{IR}^2 in Tab. 1.1 bestimmt.
 c: Experimentelle (B,C, durchgezogen) und theoretische $|F(\pi, k)|$, punktiert, (Tele79) Amplitude von Ge.

Bei den weiter entfernten Schalen, besonders bei höherer Temperatur, ist diese Methode weniger gut geeignet, da die genaue Form der Amplitudenfunktionen wegen ihrer geringen Höhe relativ zu den statistischen Meßfehlern verloren geht. Deshalb wurde alternativ dazu die Änderung des σ^2 -Wertes im Vergleich zur Messung bei 77 K bestimmt durch Multiplikation von $\chi(77 \text{ K})$ mit $\exp(-2\Delta\sigma^2 k^2)$ so, daß die Höhen der Maxima im Betrag der Fouriertransformierten übereinstimmen. Dabei wurde für alle Messungen dieselbe Fensterfunktion (Gaußfenster (s. Gl. 4.2.4), $\chi \cdot k$ von $2,7 \text{ \AA}^{-1}$ bis 14 \AA^{-1}) und der gleiche Energienullpunkt verwendet. Zu diesen Werten wurde dann $\sigma_{iR}^2(77 \text{ K})$ addiert und das Ergebnis in den Spalten σ_{iF}^2 in Tabelle 6.1 aufgeführt.

Auf entsprechende Weise kann auch die Mindestgröße des σ_{2a}^2 -Wertes für die zweite Schale in a-Ge bei 77 K abgeschätzt werden: Zunächst wird $\chi_c(k)$ des kristallinen Ge(c-Ge) mit dem Quotienten der Verlustfaktoren $V_{1a}/V_{1c} = 1,6$ der ersten Schale im amorphen bzw. kristallinen Ge multipliziert, um die Auswirkung der Inhomogenität der Probe von c-Ge auf die Höhe der Maxima in $|F(r)|$ (s. oben) zu eliminieren. Dann werden $k \cdot \chi_a(k)$ des amorphen Ge und $k \cdot \chi_c' = k \cdot \chi_c \cdot \exp(-2\Delta\sigma^2 k^2) \cdot V_{1a}/V_{1c}$ im gleichen k -Bereich ($2,8 - 13,2 \text{ \AA}^{-1}$) mit der gleichen Fensterfunktion (Gaußfenster, s. Gl. 4.2.4) transformiert, wobei $\Delta\sigma^2$ so gewählt wird, daß das Maximum in $|F(r)|$ der zweiten Schale in c-Ge auf den Wert von $|F(r)|$ von a-Ge beim gleichen r -Wert absinkt. Man erhält so $\Delta\sigma^2 = 0,025 \text{ \AA}^2$ und daraus $\sigma_{2a}^2 \geq \Delta\sigma^2 + \sigma_{2c}^2 = 0,029 \text{ \AA}^2$. Die in der Tabelle 6.1 enthaltenen Werte sind in Fig. 6.3 zum Vergleich mit theoretischen Werten abgebildet. Die nach dem Debye-Modell (BePL76) berechneten Werte für σ_{ic}^2 (durchgezogene Kurven, Bezeichnung DMi) stimmen nur qualitativ mit den experimentellen Werten überein. Dies ist aufgrund der stark homöopolaren Bindung der Ge-Atome verständlich, die durch relativ komplizierte Kräfte (s. z.B. Webe 77) zwischen nächsten Nachbarn charakterisiert wird. Von Nielsen und Weber (NiWe79) wurden σ_c^2 -Werte in einem Modell, das diese Kräfte berücksichtigt (bond-charge-model, BCM), berechnet. Die Kurven sind in Fig. 6.3 gestrichelt eingetragen. Die Übereinstimmung mit den Meßwerten ist für σ_{1c}^2 offenbar wesentlich besser. Als obere Schranke für die σ^2 -Werte ist σ_{∞}^2 eingetragen, das der unkorrelierten Relativbewegung zweier Atome entspricht, also die Summe der Quadrate ihrer absoluten Auslenkungen darstellt.

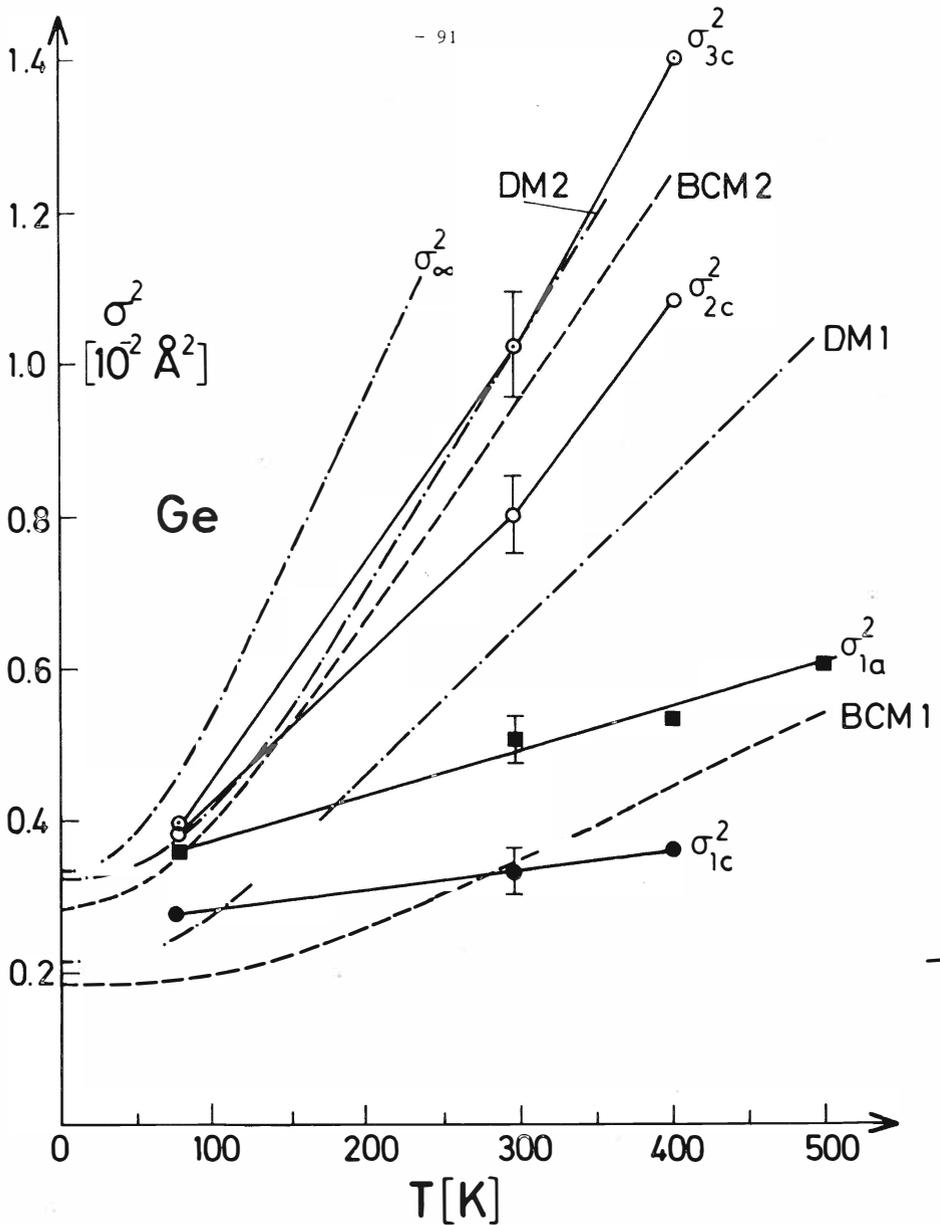


Fig. 6.3: Experimentelle σ^2 -Werte für nächste Nachbarn in amorphem Ge (■) und die drei nächsten Nachbarn in kristallinem Ge (●, ○ und ⊙) aus EXAFS-Messungen als Funktion der Temperatur. Berechnete Werte für kristallines Ge nach dem Debye-Modell (-·-·-, DM1, RTW80a) und dem Modell mit Bindungsladungen (- - -, BCMi, NiWe79) für die erste und zweite Schale (i=1,2) sowie für unkorrelierte Bewegung (σ_∞^2) nach dem Debye-Modell.

6.2 Bestimmung von R-Werten und Diskussion der EXAFS-Ergebnisse im Hinblick auf die Struktur von amorphem Germanium

Aus der Rücktransformation der ersten Schalen wurden die Ge-Ge Abstände für amorphes und kristallines Ge bestimmt. Sie stimmen bei Verwendung der theoretischen Phase aus TeLe79 bis auf $\pm 0.01 \text{ \AA}$ mit dem Literaturwert von 2.450 \AA für kristallines Ge (Wyck68) überein. Aus den EXAFS-Daten ergibt sich weiter, daß der Abstand nächster Nachbarn R_1 in kristallinem und amorphem Ge im Rahmen der Meßgenauigkeit ($\pm 0.005 \text{ \AA}$) gleich ist.

Hierbei stellt sich allerdings die allgemein bei amorphen und anscheinend auch gelegentlich bei kristallinen (EiBr79) Substanzen wichtige Frage nach der genauen Form der Verteilungsfunktion der R-Werte. Wie in Abschnitt 2.1.2 erläutert, führt eine asymmetrische Verteilungsfunktion zu einem zusätzlichen Phasenbeitrag im Ausdruck für $\chi(k)$ (s. Gl.2.1.12). Wenn dieser Beitrag nicht berücksichtigt wird, erhält man meist einen zu kleinen R-Wert (s. z.B. HRTW80, Wern79). Man kann aufgrund des eingeschränkten k-Bereichs aus den EXAFS-Daten allein keine Information über die Symmetrie der Verteilungsfunktion erhalten. Die Ergebnisse der Röntgenstreuexperimente (z.B. ChTu78) weisen aber deutlich auf eine symmetrische Verteilungsfunktion für R_1 im amorphen Ge hin, da sie ebenfalls den gleichen R_1 -Wert wie in c-Ge liefern.

Beim a-Ge tritt nur eine geringfügige strukturelle Verbreiterung der Paarverteilungsfunktion gegenüber dem kristallinen Zustand auf. Der erhaltene σ_{1a} -Wert von 0.07 \AA bei Raumtemperatur stimmt gut mit dem von Shevchik und Paul (ShPa72) aus Röntgenbeugungsmessungen mit ca. 0.08 \AA angegebenen Wert überein. Der zweitnächste Nachbarabstand ist dagegen so unscharf, daß aus den EXAFS-Daten nur $\sigma_{St}^2 > 0.025 \text{ \AA}^2$ abgeschätzt werden kann. Hieraus ergibt sich unter der Annahme einer tetraedrischen Koordination wie im kristallinen eine minimale Variationsbreite der Bindungswinkel von $\pm 6,5^\circ$. Die Röntgenbeugung ergibt hier einen Wert von $\pm 10^\circ$ (ShPa72).

Diese Ergebnisse sind mit dem Strukturmodell von Polk (Polk71) verträglich. In diesem Modell besteht das amorphe Ge (oder Si) aus tetraedrisch koordinierten Atomen. Die Bindungswinkel weichen im Mittel um $\pm 10^\circ$ vom regulären Tetraederwinkel $109,47^\circ$ ab. Die einzelnen Tetraeder sind auf ungeordnete Weise durch gemeinsame Ecken oder Kanten miteinander verbunden. Der nächste Nachbarabstand R_1 hat in diesem Modell ohne Berücksichtigung der Gitterschwingungen eine mittlere Schwankungsbreite von nur ca. $\sigma_{St} = 0.03 \text{ \AA}$. Eine eventuelle Änderung von R_{1a} gegenüber R_{1c} läßt sich aus dem Modell nicht entnehmen.

Die experimentell bestimmten σ_a^2 -Werte lassen sich als Summe aus einem thermischen (σ_{tha}^2) und einem strukturellen Anteil (σ_{sta}^2) auffassen. Unter der plausiblen Annahme, daß bei $T = 0 \text{ K}$ $\sigma_{tha}^2 \geq \sigma_{thc}^2$ und $\sigma_{tha}^2 - \sigma_{thc}^2 = \min$ folgt aus der Extrapolation der Temperaturabhängigkeit der σ_1^2 -Werte in Fig. 6.3 nach $T = 0 \text{ K}$, daß $\sigma_{Sta} \leq 0.03 \text{ \AA}$ in guter Übereinstimmung mit dem Modell. Die von Polk zum Vergleich mit seinem Modell herangezogenen Messungen von σ_1^2 in a-Si und c-Si bei Zimmertemperatur berücksichtigen die auch bei Si zu erwartende stärkere Temperaturabhängigkeit von σ_1^2 in a-Si nicht. σ_{St} für die nächsten Nachbarn in a-Si ist daher vermutlich kleiner als der von Polk angenommene Wert $\sqrt{\sigma_{1a}^2(295\text{K}) - \sigma_{1c}^2(295\text{K})} = 0.09 \text{ \AA}$ (Polk71). Dieser Wert ist erheblich größer als der aus dem Modell (0.03 \AA).

Zum eventuellen Vorhandensein nahezu ungestörter mikrokristalliner Bereiche läßt sich aus den vorliegenden Daten folgendes entnehmen: Aus dem Fehlen der zweiten Schale in der Fouriertransformierten (Fig. 6.1) folgt, daß höchstens 10 % der Atome innerhalb solcher Bereiche von wenigstens 5 Atomen Größe (1 Tetraeder) liegen können. Mit "nahezu ungestört" ist dabei gemeint, daß $\sigma_{St2} \leq \sigma_{th2}$.

7. Strukturuntersuchung an den Hexacyanoferrat-(II) und (III) Komplexen und an Ferrocen

An den in diesem Kapitel untersuchten Substanzen sind bereits Strukturanalysen mit Röntgenbeugung und anderen Methoden durchgeführt worden. Danach stellen die Hexacyanoferrat-Komplexe näherungsweise Oktaeder dar, an deren Ecken die C-N-Gruppen so angeordnet sind, daß Fe, C und N hintereinander auf einer Geraden liegen. Das Ferrocenmolekül besteht aus zwei parallelen ebenen C_5H_5 -Ringen mit dem Fe-Atom auf der Mitte der Verbindungslinie zwischen den Zentren der Ringe. Im gasförmigen Zustand wurde das Ferrocen bereits mehrfach mit der Methode der Elektronenbeugung untersucht. Das Molekül besitzt D_{5h} -Symmetrie und der Abstand Fe-C beträgt nach der neuesten Arbeit (HaNi68) $R=2,064 \pm 0,003 \text{ \AA}$.

Im festen Zustand wurde das Ferrocen 1956 untersucht (DOR56). Die Autoren finden für Fe-C R-Werte zwischen 2.015 und 2.062 \AA bei einem mittleren Wert von 2.045 \AA . Trotz dieser unterschiedlichen Abstände wird davon ausgegangen, daß das Molekül im Festkörper nahezu ungestörte D_{5d} -Symmetrie hat, d.h., daß alle Fe-C-Abstände gleich sind.

In $K_3Fe(CN)_6$ und $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ liegt das Eisen formal als Fe^{3+} bzw. Fe^{2+} -Ion vor. Aus der Form der kantennahen Feinstruktur an der Fe-K-Kante (s. Fig. 7.1) ergibt sich jedoch bereits, daß die Art der chemischen Bindung des Eisens in den beiden Komplexen sehr ähnlich sein muß. Die geringe relative Kantenverschiebung von nur 1 eV (Obas78), die durch die vorliegenden Ergebnisse bestätigt wird (s. Fig. 7.1) zeigt, daß die Ionizität des Eisens in beiden Komplexen ähnlich ist. Bei ionischen Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Verbindungen erhält man eine um mehrere eV höhere K-Kantenenergie für die Fe^{3+} -Verbindung (s. z.B. Abschn. 8.1). Auch die in Mössbauer-Experimenten festgestellte Isomerieverschiebung ist für die beiden Komplexverbindungen sehr ähnlich und läßt auf eine ähnliche Elektronenkonfiguration am Eisen schließen (ShSu65).

		$K_3Fe(CN)_6$			$K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$			Ferrocen	
		Fe-C	N _j	Fe-N	Fe-C	N _j	Fe-N	Fe-C	N _j
Diffraktometrie	R ₁	1,92	2	3,00	1,884	2	2,989	2,010	2
	R ₂	1,90	2	3,08	1,941	2	3,079	2,050	2
	R ₃	1,89	2	3,03	2,141	1	2,967	2,069	2
	R ₄				2,091	1	2,951	2,070	2
	R ₅							2,024	2
	\bar{R}		1,903		3,037	1,980		3,009	2,045
σ_{St}^2		0,00013		0,0012	s.		0,0031	0,0006	
EXAFS	R _E ¹	1,934			1,900				
	R _E	1,947			1,908			2,052	
	σ_E^2	0,0013		0,00253	0,00257		0,00143	0,0025	
	v	0,583		1,415	0,778		1,296	0,406	

Tab. 7.1: Abstands- und σ^2 -Werte für $K_3Fe(CN)_6$, $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ und Ferrocen aus diffraktometrischen Messungen (FGM69, KKWN64 bzw. DOR56) sowie aus EXAFS-Messungen (s.u.). Die Werte σ_{St}^2 wurden aus der Darstellung in Fig. 7.5 bestimmt, aus der auch die Verlustfaktoren v und die σ_E^2 -Werte entnommen wurden. Beim Fe-C-Abstand in $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ ergeben die diffraktometrischen Daten keine lineare Amplitudenreduktion in der Darstellung in Fig. 7.5, so daß kein σ_{St}^2 -Wert angegeben wurde. R_E sind die unter Verwendung theoretischer Phasen (s.Fig. 7.4) erhaltenen Abstände und R_E¹ die mit Hilfe der experimentellen Phase aus Ferrocen unter Verwendung von R_D = 2,045 Å bestimmten Werte (vgl.Fig.7.3). Die Werte R_E¹ haben eine Genauigkeit von $\pm 0,005 \text{ \AA} + \Delta R_D$ wo ΔR_D der Fehler des Wertes R_D ist. Die Fehlergrenze für R_E beträgt $\pm 0,02 \text{ \AA}$.

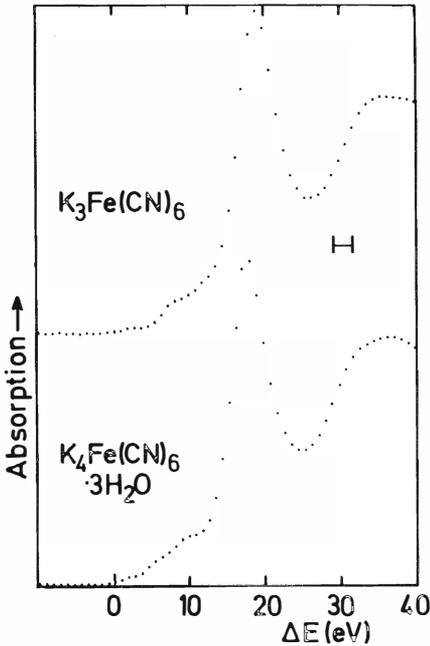


Fig. 7.1: Absorption von $K_3Fe(CN)_6$ und $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ in willkürlichen Einheiten. Der Abstand der Meßpunkte beträgt 0,89 eV, die Auflösung 2,5 eV und der Abstand zwischen den Hauptmaxima 1,1 eV. Der Nullpunkt der Energieskala wurde durch den ersten Wendepunkt der K-Kante von metallischem Eisen (s. Fig. 8.1) festgelegt ($7111 \pm 1,5$ eV).

Im Gegensatz hierzu deuten die bisherigen Strukturuntersuchungen an $K_3Fe(CN)_6$ und $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ auf erhebliche Unterschiede in der geometrischen Struktur der Fe-Komplexe hin. Während in $K_3Fe(CN)_6$ der Fe-Komplex bei Raumtemperatur nur geringe Abweichungen von der Oktaedersymmetrie zeigt (FGM69), wurden stark unterschiedliche Fe-C-Abstände in $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ ermittelt (KKWN64). Die Fe-C- und Fe-N-Abstände aus diesen Arbeiten sind in Tabelle 7.1 zusammengestellt. Die Größe N_j gibt die Anzahl der in einem Komplex vorkommenden Bindungen mit R. an. Der mittlere Wert \bar{R} der Fe-C-Abstände (s. Tab. 7.1) ist nach diesen Arbeiten beim Fe^{3+} -Komplex kleiner als beim Fe^{2+} -Komplex.

7.1 Vergleich der EXAFS-Ergebnisse im Ortsraum

Zur Überprüfung der mittleren Fe-C- und Fe-N-Bindungslängen \bar{R} (s. Tab. 7.1) sowie der großen Unterschiede dieser Bindungslängen bei $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3 H_2O$ nach KKW64 (s. Tab. 7.1) wurden EXAFS-Messungen im Bereich der Eisen-K-Kante durchgeführt. Fig. 7.2 zeigt die Beträge der Fouriertransformierten der EXAFS-Daten. Es wurde $k^3 \cdot \chi$ im k-Bereich von $2,7 \text{ \AA}^{-1}$ bis 14 \AA^{-1} mit einem Gaußfenster (s. Gl. 4.2.4) transformiert. Der Energienullpunkt der k-Skala lag bei der Energie - 5 eV in Fig. 7.1. Dadurch ergab sich die bestmögliche Trennung der C- und N-Schalen der Hexcyanokomplexe. Die Fouriertransformierten von $K_3Fe(CN)_6$ und $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3 H_2O$ zeigen eine starke Ähnlichkeit. Bemerkenswert ist, daß das zweite, durch die N-Atome verursachte Maximum etwa die gleiche Höhe hat wie das der C-Schale, obwohl C und N nahezu identische Rückstreuamplituden besitzen und der Faktor $\exp(-2R_j/\lambda(k)/R_j^2)$ in der EXAFS-Amplitude (vgl. Gl. 4.5.1) daher eine deutlich geringere Höhe des N-Maximums bewirken müßte. Die Überhöhung der Beiträge der zweiten Schale beruht auf der Mehrfachstreuung, die hier nicht vernachlässigbar ist. Hierauf wird in Abschn. 7.4 näher eingegangen. Aufgrund der Wahl des Energienullpunkts und der Fensterfunktion konnte eine Trennung der Beiträge von C- und N-Streuatomen bei der Rücktransformation erreicht werden. In der Fouriertransformierten von Ferrocen tritt wegen der kleinen Streuamplitude des Wasserstoffs nur die C-Schale in Erscheinung.

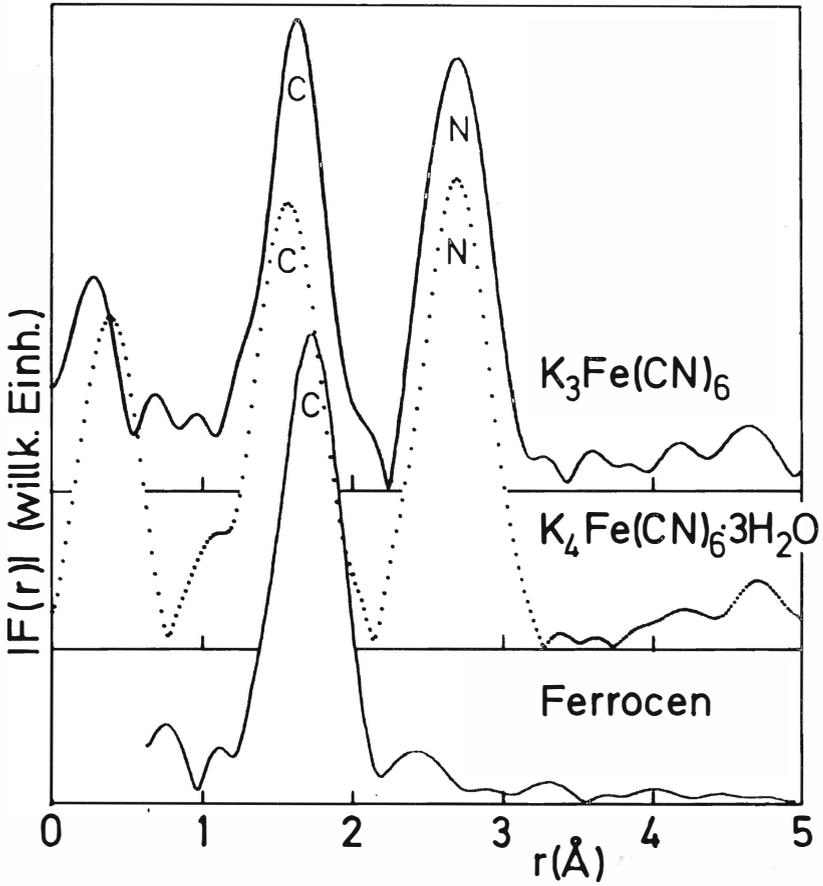


Fig. 7.2: Beträge der Fouriertransformierten der EXAFS-Daten von $K_3Fe(CN)_6$, $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ und Ferrocen im Bereich der Fe-K-Kante. Die Strukturen im Bereich $r \lesssim 1 \text{ \AA}$ sind Artefakte der Datenaufbereitung (vgl. Abschn. 4.2).

7.2 Bestimmung von Abständen

Zunächst wurden aus den Rücktransformierten der einzelnen Schalen, wie in Abschnitt 4.4 beschrieben, die Argumente $2kR_j + \phi_j(k)$ bestimmt. Aus den Differenzen der Argumente erhält man analog wie in Abschn. 4.4.1 beschrieben $\Delta R(k)$, das bei geeigneter Wahl des Energienullpunkts konstant wird. Das Ergebnis ΔR für die Differenzen zwischen den Fe-C-Abständen der Blutlaugensalze und dem Fe-C-Abstand in Ferrocen zeigt Fig. 7.3.

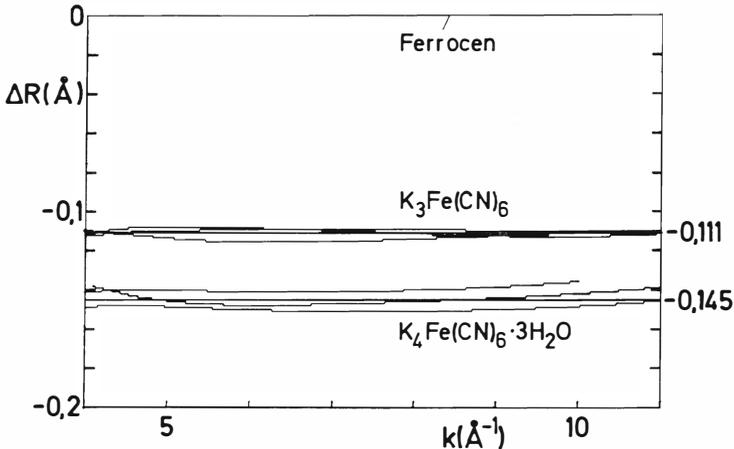


Fig. 7.3: Bestimmung der Differenzen der Fe-C-Abstände zwischen $K_3Fe(CN)_6$ und Ferrocen sowie $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ und Ferrocen. Mit $R(\text{Ferrocen}) = 2,045 \text{ \AA}$ (DOR56) erhält man $R(K_3Fe(CN)_6) = 1,934 \text{ \AA}$ und $R(K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O) = 1,90 \text{ \AA}$.

Die unterschiedlichen Kurven für die gleichen Substanzen entstanden durch die Verwendung von verschiedenen Messungen und sollen einen Eindruck von der Genauigkeit der Ergebnisse liefern. Hier zeigt sich, daß im Gegensatz zu den diffraktometrischen Werten (s. Tab. 7.1) der mittlere Fe-C-Abstand in $K_3Fe(CN)_6$ größer ist als in $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$. Das gleiche Ergebnis wurde auch für 0,2-molare wäßrige Lösungen der beiden Substanzen gefunden. Hier scheint der Fe-C-Abstand sich im Vergleich zum Festkörper geringfügig zu erhöhen ($0,007 \text{ \AA} \pm 0,007 \text{ \AA}$).

Die Differenzbildung der Fe-N-Argumente liefert einen um $0,023 \text{ \AA}$ $\pm 0,008 \text{ \AA}$ größeren Wert im Fe(III)-Komplex. Obwohl hier aufgrund der Mehrfachstreuung unbekannte Streuphasen vorliegen, erscheint die Annahme, daß in den beiden ähnlichen Komplexen die Fe-N-Phasen gleich sind, gerechtfertigt. Mit diesem Wert stimmt die Abstandsdifferenz aus den Strukturanalysedaten in Tab. 7.1 von $0,028 \text{ \AA}$ gut überein.

Die Bestimmung der absoluten Fe-C-Abstände mit den theoretischen Phasen von Teo und Lee (TeLe79) liefert die in Fig. 7.4 durchgezogen gezeigten Funktionen $R_1(k)$. Alternativ dazu wurde die C-Rückstreuphase nach LTS77 verwendet und in Fig. 7.4 punktiert eingetragen. Der Verlauf von $R(k)$ ist hier flacher. Die erhaltenen R-Werte (kurz gestrichelte Geraden) sind für Ferrocen und $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3 H_2O$ geringfügig niedriger als bei Verwendung der Phasen aus TeLe79 (lang gestrichelt).

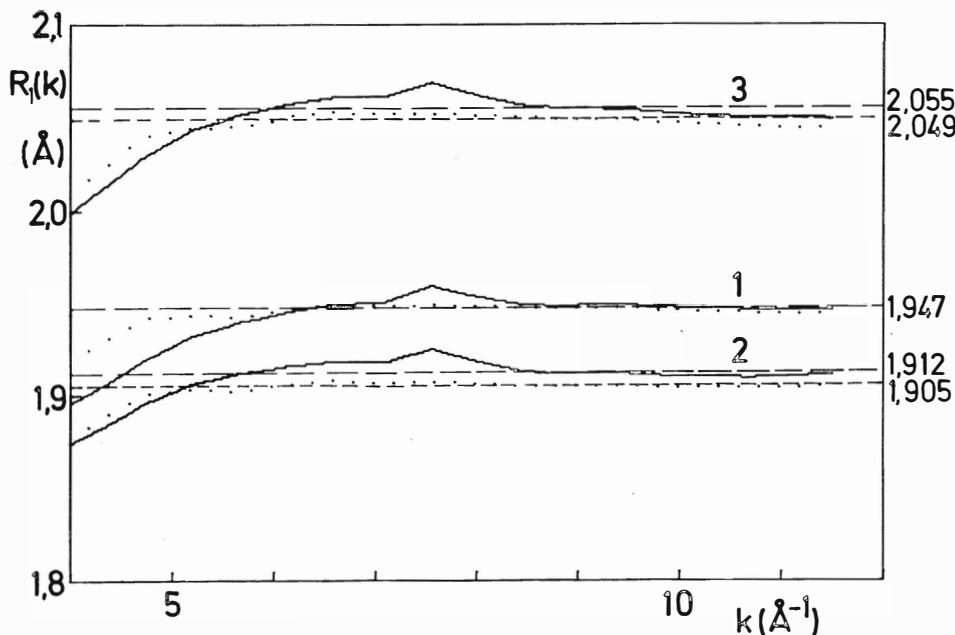


Fig. 7.4: Bestimmung der Fe-C-Abstände in Ferrocen (3), $K_3Fe(CN)_6$ (1) und $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ (2) mit Hilfe der theoretischen Phasen aus TeLe79 (durchgezogen) und mit der C-Rückstreuphase aus LTS77 (punktiert). Die erhaltenen R-Werte (in \AA) sind rechts angegeben und eingezeichnet (--- für — und - - - für ...).

Aufgrund dieser Ergebnisse muß man davon ausgehen, daß die $\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Komplexe folgende Eigenschaften aufweisen:

1. Der mittlere Fe-C-Abstand ist in $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ um $0,034 \pm 0,005 \text{ \AA}$ größer als in $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Dies steht im Einklang mit Molekülorbitalbetrachtungen (Obas78), die für das zusätzliche Elektron in $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ein bindendes Orbital ergeben, und mit der größeren chemischen Stabilität dieses Komplexes.
2. Der mittlere C-N-Abstand scheint sich in $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ gegenüber $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zu verkleinern. Die Differenz beträgt $0,011 \pm 0,013 \text{ \AA}$.

7.3 Analyse der Amplitudenfunktionen

Aus den aus den Rücktransformierten erhaltenen reduzierten Amplituden $B(k)$ (s. Gl. 4.5.2) wurden, wie in Abschn. 4.5.2 beschrieben, mit Hilfe der theoretischen Amplitudenfunktionen von Teo und Lee (TeLe79) σ^2 -Werte bestimmt. Die Funktionen $L(k)$ (Def. Gl. 4.5.7) zeigt durchgezogen Fig. 7.5. Die aus der Steigung der ebenfalls eingezeichneten angepaßten Geraden bestimmten σ^2 -Werte sind in Tabelle 7.1 in der Zeile σ^2 angegeben. Bei den σ^2 -Werten für Fe-N ist zu beachten, daß die Mehrfachstreuung durch das dazwischenliegende C-Atom unberücksichtigt blieb. Trotzdem erhält man für $L(k^2)$ in guter Näherung Geraden und die σ^2 -Werte liegen im üblichen Rahmen. Überraschend ist, daß $\sigma_C(K_3Fe(CN)_6) \approx \sigma_N(K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O)$ und $\sigma_N(K_3Fe(CN)_6) \approx \sigma_C(K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O)$ ist (s. Tab. 7.1). 0,2-molare wäßrige Lösungen dieser Substanzen zeigen im Rahmen der Meßgenauigkeit (hier etwa $0,0004 \text{ \AA}^2$) die gleichen σ^2 -Werte für die C-Schalen. Als Beispiel ist in Fig. 7.5 a eng punktiert L für die Lösung von $K_3Fe(CN)_6$ eingezeichnet.

Die Ordinatenabschnitte $v = L(0)$ (Zahlenwerte in Tab.7.1) sind für die N-Schalen erheblich höher als die üblichen Werte, die für nächste Nachbarn um 0,6 liegen, für zweitnächste noch darunter (s. z.B. Fig. 6.2b). Dies ist eine Folge der Mehrfachstreuung.

Der niedrige v -Wert von Ferrocen ist wahrscheinlich auf die Inhomogenität der Probe aufgrund der relativ groben Körnung des Ferrocen-Pulvers (ca. $10 - 15 \mu\text{m}$) zurückzuführen (vgl. Abschnitt 3.9). Der Unterschied in den v -Werten der C-Schalen in $K_3Fe(CN)_6$ und $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3 H_2O$ beruht zum großen Teil auf der Verwendung der R-Werte aus der Literatur (s. Tab. 7.1, R). Bei Verwendung der mit EXAFS bestimmten Werte R_E zur Amplitudenreduktion erhält man anstelle von $v = 0,583$ für $K_3Fe(CN)_6$ und $v = 0,778$ für $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ die Werte $v = 0,610$ bzw. $v = 0,722$. Der verbleibende Unterschied könnte auf unterschiedliche Inhomogenitäten der Proben (vgl. Abschn. 3.9) zurückzuführen sein.

Wenn in einer Schale Streuatome mit geringfügig unterschiedlichen Abständen enthalten sind, dann wird die Amplitudenfunktion im Vergleich zu dem Fall, daß alle Abstände gleich sind durch die Interferenz dieser Einzelbeiträge um einen k -abhängigen Reduktionsfaktor $A_R(k)$ vermindert. Dieser wurde nach

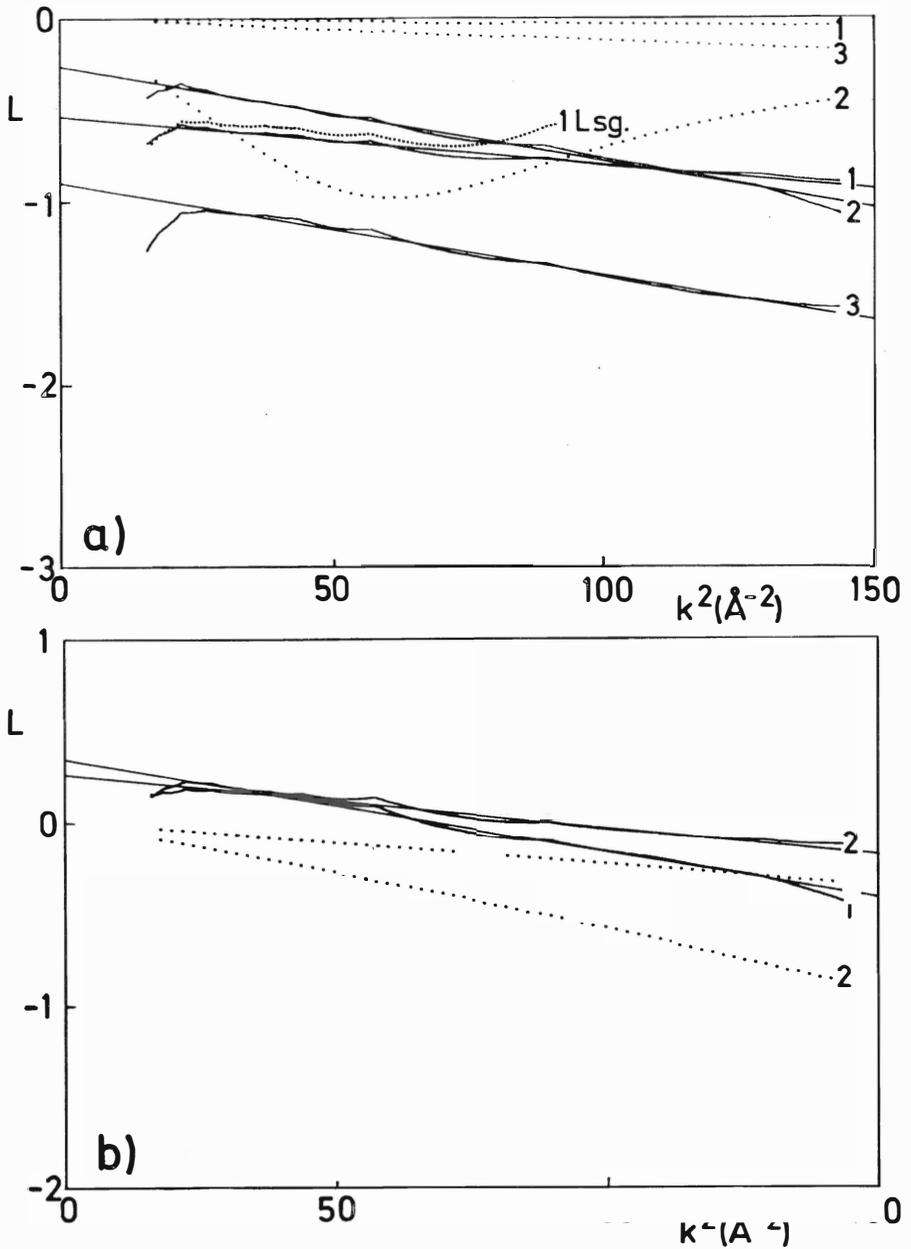


Fig. 7.5: Weit punktiert die nach den Strukturdaten aus Beugungsexperimenten (s.Tab. 7.1) zu erwartenden Amplitudenreduktionsfaktoren A_R durch Schwebungen (s. Text). Durchgezogen und eng punktiert $L(k)_R = B(k)/|f(\pi, k)|$ (s. Text) für die C-Schalen (Fig. 7.5a) und die N-Schalen (Fig. 7.5b). Die Kurven für die Proben $K_3Fe(CN)_6$, $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ und Ferrocen sind mit 1,2 bzw. 3 gekennzeichnet.

Gl. 4.5.5 für die Abstandswerte der C- und N-Schalen aus den diffraktometrischen Messungen (s. Tab. 7.1) berechnet. Die Ergebnisse für $\ln(A_R(k))$ sind in Fig. 7.5 weit punktiert eingetragen. In den meisten Fällen ergeben sich näherungsweise Geraden, so daß man die Auswirkung der Schwebungen als einen strukturell bedingten zusätzlichen Wert σ_{st}^2 beschreiben kann. Diese aus Fig. 7.5 entnommenen Werte sind in Tabelle 7.1 als σ_{st}^2 eingetragen.

Der Verlauf von $\ln(A_R)$ für die C-Schale in $K_4Fe(CN)_6$ zeigt jedoch ein deutliches Minimum (s. Fig. 7.5a). Es ist offensichtlich, daß die in KKWN64 angegebene Verteilung der R-Werte für diese Schale nicht mit den EXAFS-Ergebnissen verträglich ist. Auch für die N-Schale in $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ ergibt sich eine Diskrepanz, da $\sigma_{st}^2 > \sigma_E^2$ (s. Fig. 7.5b). Hierbei könnte eingewandt werden, daß die N-Amplitude durch die Mehrfachstreuung gerade so von $|f(\pi, k)|$ abweichen könnte, daß ein zu kleiner σ^2 -Wert vorgetäuscht wird. In diesem Fall stellt sich aber die Frage, warum bei $K_3Fe(CN)_6$ diese Abweichung nicht auftritt (hier ist $\sigma_{st}^2 < \sigma_E^2$) obwohl die Überhöhung der Amplitude und die Phasenänderung (s. Abschn. 7.4) durch die Mehrfachstreuung bei beiden Substanzen auftreten.

7.4 Auswirkung der Mehrfachstreuung auf Amplitude und Phase der N-Schalen

Aus den rücktransformierten der C- und N-Schalen von $K_3Fe(CN)_6$ und $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ wurden mit Hilfe der Abstandswerte die Fe-C- und die Fe-N-Phasen berechnet (s. Abschn. 4.4). Wegen der Unsicherheiten in den aus Beugungsexperimenten ermittelten R-Werten wurden für R_{Fe-C} die aus EXAFS bestimmten Werte (R_E in Tab. 7.1) verwendet. Damit ergibt sich ein mittlerer C-N-Abstand (Mittel über beide Substanzen) von $1,0955 \text{ \AA}$. Mit diesem Wert wurden die Phasendifferenzen

$$\Delta\phi = \phi_{Fe-N} - \phi_{Fe-C}$$

ermittelt. Sie sind in Fig. 7.6 durchgezogen abgebildet. Da die EXAFS-Daten für $K_3Fe(CN)_6$ einen um $0,01 \text{ \AA}$ kleineren Wert für R_{C-N} ergeben als für $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$, wurde für $K_3Fe(CN)_6$ auch $R_{C-N} = 1,0855 \text{ \AA}$ eingesetzt und $\Delta\phi$ punktiert in Fig. 7.6 abgebildet. Der Energienullpunkt der k-Skala wurde für alle diese Rechnungen bei 7111 eV (0 in Fig. 7.1) festgelegt.

Die Differenz $\Delta\phi_E$ der Fe-N und Fe-C-Phase für Einfachstreuung ist klein, weil sich C und N in der Ordnungszahl nur um 1 unterscheiden. $\Delta\phi_E$ aus berechneten Phasen (TeLe79) wurde in Fig. 7.6 zum Vergleich (weit punktiert) eingetragen. Die Differenz zwischen $\Delta\phi$ und $\Delta\phi_E$ beträgt etwa $3,4 \text{ rad}$. Ein solcher Wert von ungefähr π scheint bei allen Fällen von Mehrfachstreuung an einer linearen Kette von gleichen oder wie hier annähernd gleichen Streu-atomen aufzutreten. Dies zeigte sich bei der Untersuchung der vierten Schalen in kubisch flächenzentrierten Gittern (Cu, Ni, Au). Dort tritt auch eine Überhöhung der Rückstreuamplitude in Erscheinung.

Die reduzierten Amplitudenfunktionen $B_j(k)$ (Def. s. Abschn. 4.5.1) der N- und der C-Schalen zeigt Fig. 7.7. Die Funktionen unterscheiden sich nur durch einen konstanten Faktor. Die gute Übereinstimmung der N-Amplitude mit der theoretischen N-Amplitude geht schon aus Fig. 7.5 hervor. Der wesentliche Einfluß der Mehrfachstreuung auf die Amplitude ist somit eine Erhöhung um einen konstanten Faktor M, dessen Größe sich aus Fig. 7.7 abschätzen läßt. Die reduzierte N-Amplitude ist dort etwa um einen Faktor 2,2 größer als die C-Amplitude. Bei Einfachstreuung wäre sie etwa um einen Faktor $\Delta V = \exp(-2\Delta R/\lambda)$ (vgl. Gl. 2.2.1) kleiner, was mit $\Delta R = 1,096 \text{ \AA}$ und $\lambda \approx 6 \text{ \AA}$ $\Delta V \approx 0,7$ ergibt, so daß die Amplitudenüberhöhung $M \approx 3,2$ beträgt.

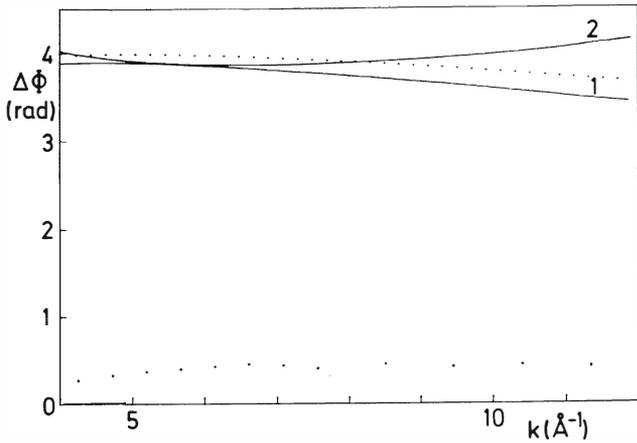


Fig. 7.6: Weit punktiert die Phasendifferenz für Einfachstreuung $\Delta\phi_E = \phi_{\text{Fe-N}} - \phi_{\text{Fe-C}}$ nach den Daten von Teo und Lee (TeLe79). Die experimentelle Phasendifferenz $\phi_{\text{Fe-N}} - \phi_{\text{Fe-C}}$ aus $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (Kurven 1) und $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (Kurve 2) berechnet mit $R(\text{C-N}) = 1,0955 \text{\AA}$ (durchgezogen) bzw. punktiert mit $R(\text{C-N}) = 1,0855 \text{\AA}$.

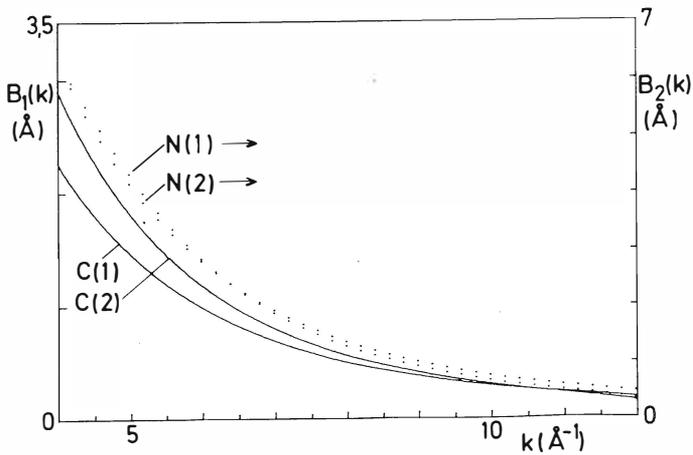


Fig. 7.7: Reduzierte Amplituden $B_i(h)$ für C (linke Skala) und N (rechte Skala) aus $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ (1) und $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

8. Untersuchung von Eisensalzen in wässriger Lösung im Hinblick auf die Struktur der Hexaquo Komplexe von Fe^{2+} und Fe^{3+}

Das Eisen bildet in den Ionisierungsstufen 2^+ und 3^+ in wässrigen Lösungen Hexaquo Komplexe $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]$, wie aus der Untersuchung elektrolytischer Phänomene bekannt ist. Die Stabilität dieser Komplexe ist geringer als die der im vorigen Kapitel untersuchten $\text{Fe}(\text{CN})_6$ -Komplexe. Nur $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ läßt sich dauerhaft in kristalliner Form darstellen, z.B. in Form des Mohr'schen Salzes $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$. Die Einkristalldiffraktometrie hat gezeigt (MCNW67), daß hier die sechs O-Atome der Wassermoleküle die Ecken eines nahezu regelmäßigen Oktaeders bilden, in dessen Mittelpunkt das Fe-Ion liegt. Die Bindung zwischen Fe^{2+} und H_2O hat stark ionischen Charakter. Dies äußert sich in einer Kantenverschiebung gegenüber dem metallischen Eisen von 10 eV (s. Fig. 8.1). Beim Hexaquo Komplex von Fe^{3+} beträgt die Kantenverschiebung 13 eV (s. Fig. 8.1).

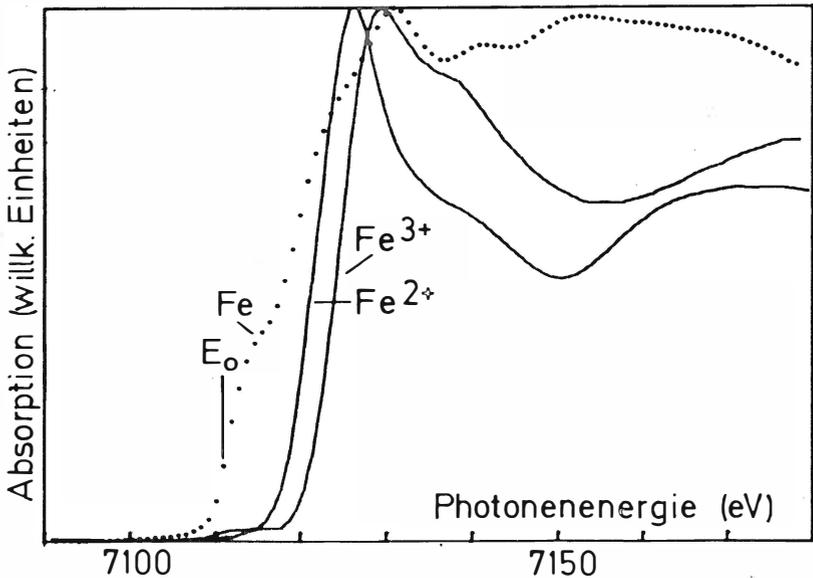


Fig. 8.1: Absorption von metallischem Eisen (punktiert) sowie Fe^{2+} und Fe^{3+} in wässriger Lösung (Proben c und f, s. Tab. 8.2) in willkürlichen Einheiten im Bereich der Fe-K-Kante. Zur Festlegung der Energieskala wurde dem mit E_0 gekennzeichneten Meßpunkt der Energiewert 7111,2 eV zugeordnet.

In den kristallinen Salzen $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ liegt ebenfalls eine oktaedrische Umgebung der Eisenatome vor. Dabei liegen jeweils zwei Cl-Atome an gegenüberliegenden Ecken eines Oktaeders. Die Oktaeder sind etwas verzerrt. Die Bindungslängen sind in Tabelle 8.1 zusammengestellt.

	$\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	N
$R_1(\text{Fe-O})$	2,08	2,07 \pm 0,02	
$R_2(\text{Fe-O})$	2,12	-	-
R (Fe-Cl)	2,53	2.30 \pm 0.02	
Referenz	MPVM72	Lind67	

Tabelle 8.1: Abstandswerte (in Å) aus den Röntgenstrukturanalysen. N ist die Zahl der Atome im angegebenen Abstand von Fe.

Um zunächst festzustellen, ob und unter welchen Bedingungen sich in Lösung Hexaquo Komplexe bilden und ob man diese anhand der EXAFS-Ergebnisse von den $[\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ -Komplexen unterscheiden kann, wurden Messungen an sechs Proben durchgeführt, deren Ergebnisse für $\chi \cdot k$ Fig. 8.2 a-f zeigt. Der Energienullpunkt der k-Skalen wurde für alle Messungen auf den in Fig. 8.1 angegebenen Wert der Kantenenergie von metallischem Eisen (7111 eV) festgelegt. Die Zuordnung der Abkürzungen a, b.... zu den untersuchten Proben gibt Tabelle 8.2 an.

Fe^{2+}	Fe^{3+}
a: $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	d: $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$
b: konzentrierte wäßrige Lösung von $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	e: 2-molare Lösung von $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 5-m Salzsäure
c: konzentrierte wäßrige Lösung von Mohr'schem Salz	f: 2-molare Lösung von $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in Wasser
g: Mohr'sches Salz	h: 2-molare Lösung von $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 5-m Salpetersäure

Tabelle 8.2: Untersuchte Proben und ihre Abkürzungen

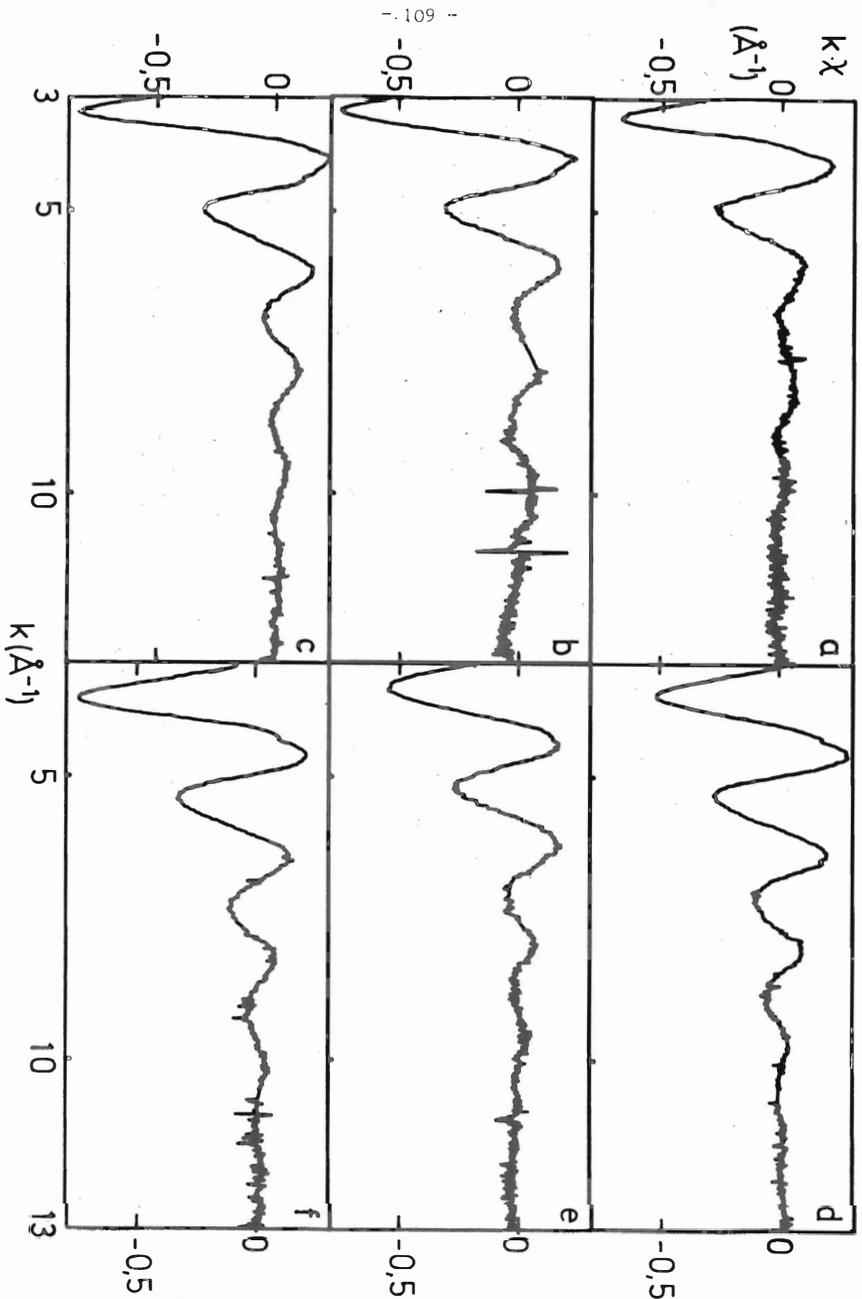


Fig. 8.2: Die aus den Absorptionsspektren der Proben a-f (s. Tabelle 8.2) erhaltenen Funktionen $k \cdot \chi(k)$. Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

8.1 Diskussion der Meßergebnisse im Ortsraum

Die sechs in Fig. 8.2 gezeigten Spektren zeigen einen recht ähnlichen Verlauf, aus dem die Unterschiede nicht ohne weiteres ersichtlich sind. Fig. 8.3 zeigt daher die Beträge (durchgezogen) und Realteile (punktiert) der Fouriertransformierten dieser Spektren. Es wurde $k^3 \chi$ mit einem Gaußfenster (s. Gl. 4.2.4) im k -Bereich von 3 bis 13 \AA^{-1} transformiert. Bei den kristallinen Proben a und d sind auch die R -Werte aus der Röntgenstrukturanalyse (s. Tabelle 8.1) eingezeichnet. Der Realteil der Fouriertransformierten wurde mit eingezeichnet, weil man aus Unterschieden in der relativen Lage der Maxima von Betrag und Realteil auf Unterschiede in der Phase der betreffenden Schale zwischen den verschiedenen Spektren schließen kann.

Bei der Analyse der Fouriertransformierten in Fig. 8.3 ist zunächst zu beachten, daß alle Strukturen mit Maxima des Betrages bei r -Werten unter 1 \AA auf der Art der Anpassung des mittleren Absorptionskoeffizienten μ_b beruhen und keine physikalische Relevanz haben (s. Abschn. 4.1). Bei $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (a) sieht man, daß Sauerstoff- und Chlornachbarn bereits getrennte Maxima in $|F(r)|$ ergeben, während in $\text{FeCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (d) aufgrund der kleineren R -Differenz zwischen O und Cl nur ein Maximum in $|F(r)|$ auftritt. Bei der Lösung des Mohr'schen Salzes (c) ist festzustellen, daß die erste Schale im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch mit der des kristallinen Mohr'schen Salzes (g) ist, das in Fig. 8.3 nicht gezeigt wird. Dies zeigt sich auch bei dem Vergleich von Amplitude und Phase aus den Rücktransformierten der ersten Schale von c und g (s. Abschn. 8.2). Man kann daher davon ausgehen, daß man bei Probe c den gleichen Komplex $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ vor sich hat wie in g.

Die konzentrierte Lösung von $\text{FeCl}_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (b) unterscheidet sich in ihrer Fouriertransformierten sowohl von a als auch von c signifikant. Das erste Maximum von $|F(r)|$ liegt beim gleichen r -Wert ($1,63 \text{ \AA}$) wie bei a und $0,07 \text{ \AA}$ niedriger als bei c. Das zweite Maximum bei a tritt bei b nur in Form einer Schulter auf. Das Maximum in $\text{Re}(F(r))$ bei $1,9 \text{ \AA}$ ist sowohl bei a als auch bei b erheblich niedriger als bei c.

Es ist daher zu vermuten, daß in b ein chlorhaltiger Komplex auftritt. Es ist jedoch offensichtlich, daß die Struktur dieses Komplexes von dem $[\text{FeCl}_2(\text{H}_2\text{O})_4]$ -Oktaeder in a (s. Tab. 8.1) abweicht, oder daß zusätzlich noch andere Konfigurationen auftreten.

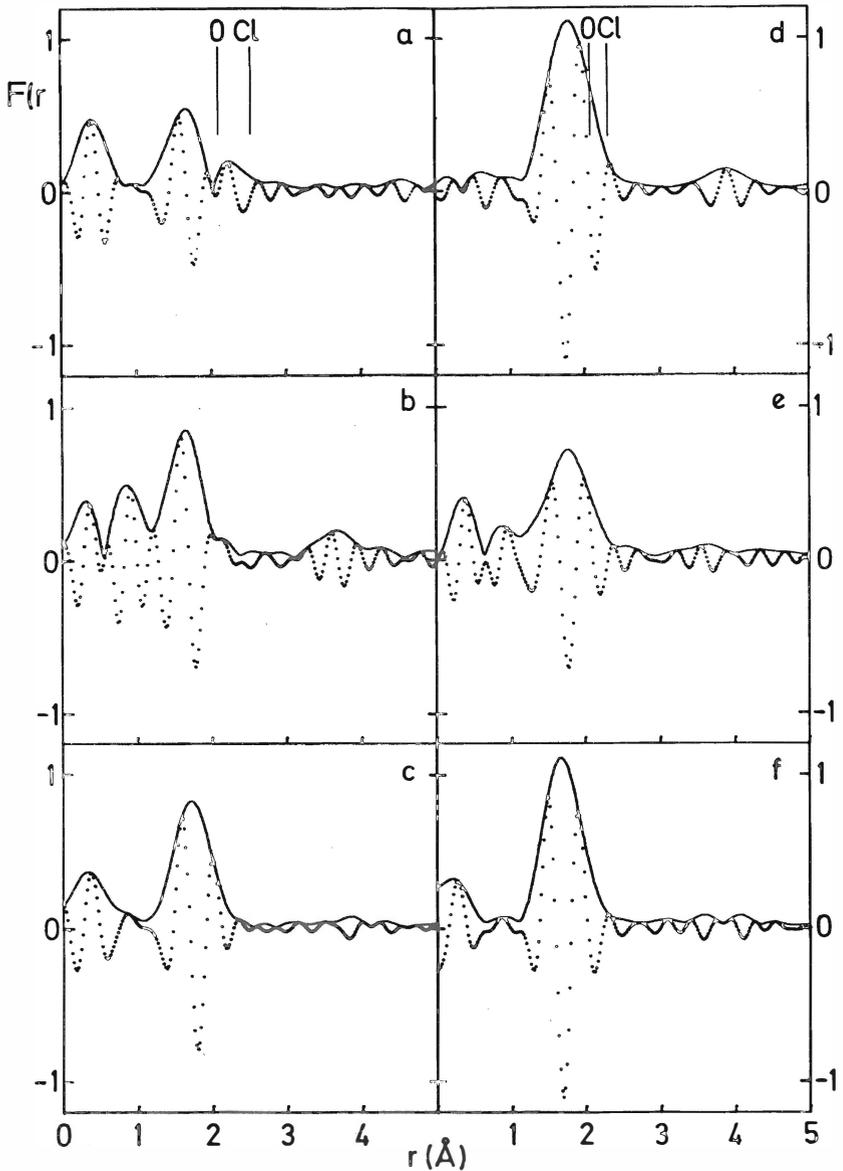


Fig. 8.3: Beträge (durchgezogen) und Realteile (punktiert) der Fouriertransformierten der Proben a-f (s. Tab.8.2) in relativen Einheiten. Da alle Spektren mit der gleichen Fensterfunktion (s. Text) transformiert wurden, sind die Werte von $F(r)$ der verschiedenen Proben untereinander direkt vergleichbar.

Ähnliches läßt sich beim Vergleich der Fouriertransformierten von d, e und f feststellen. Das Maximum von $|F(r)|$ liegt bei d und e bei $1,78 \text{ \AA}$ und bei f bei $1,65 \text{ \AA}$. Das Maximum in $\text{Re}(F(r))$ bei $r \approx 1,5 \text{ \AA}$ ist bei d deutlich kleiner und bei f deutlich größer als das Maximum bei $r \approx 2 \text{ \AA}$. Bei e sind beide Maxima etwa gleich. Die Halbwertsbreite der Strukturen in $F(r)$ beträgt bei d und e $0,7 \text{ \AA}$ und bei f $0,6 \text{ \AA}$. Während die Rücktransformation für f (s. Abschn. 8.2) eindeutig auf einen Hexaquokomplex hinweist, tritt bei der Lösung in Salzsäure (e) offenbar auch ein chlorhaltiger Komplex auf.

Eine weitere Auswertung der Messungen an b und e durch Fourierfilterung und Parameteranpassung von χ wäre mit Hilfe berechneter Phasen- und Rückstreuamplituden (z.B. TeLe79) möglich. Die Qualität der Daten (s. Fig. 8.2) läßt ein solches Vorgehen jedoch nicht sinnvoll erscheinen.

8.2 Strukturuntersuchung der Eisenhexaquo Komplexe

Bei den in Fig. 8.2 und 8.3 abgebildeten Messungen an den Proben c und f sowie den Proben g und h (s. Tab. 8.2) wurde der erste Summand von χ durch Fourierfilterung (s. Abschn. 4.3) isoliert und in Argument und Amplitude zerlegt. Aus der Messung am Mohr'schen Salz (g) wurde mit Hilfe der theoretischen Phase (TeLe79) der Fe-O-Abstand $R_1 = 2,118 \text{ \AA}$ bestimmt. Fig. 8.4 zeigt punktiert $R_1(k)$ (vgl. Abschn. 4.4.1). Dieser Wert stimmt im Rahmen der üblichen Genauigkeit von $\pm 0,02 \text{ \AA}$ mit dem Wert von $2,13 \text{ \AA}$ aus der Röntgenstrukturanalyse (MCNW67) überein. Beide Werte sind in Fig. 8.4 gestrichelt eingetragen. Außerdem wurde mit $R_1 = 2,13 \text{ \AA}$ aus der Messung am Mohr'schen Salz die (experimentelle) Fe-O-Phase berechnet (s. Abschn. 4.4.1), und damit die Funktionen $R_1(k)$ bestimmt für eine weitere Messung an kristallinem Mohr'schen Salz (g), an der Lösung des Mohr'schen Salzes (c), an der FeCl_3 -Lösung in Wasser (f) und in Salpetersäure (h). Diese Funktionen wurden durchgezogen in Fig. 8.4 eingetragen. Aus dem konstanten Verlauf der R-Werte in Fig. 8.4 ergibt sich, daß es sich in allen Proben nur um Sauerstoffnachbarn mit annähernd gleichem Abstand handelt.

Man findet für die Lösung des Mohr'schen Salzes einen um $0,004 \text{ \AA}$ niedrigeren R-Wert im Vergleich zum Kristall, was etwa die Fehlergrenze für die Abstandsdifferenzen darstellt (s. Kurve g). Die beiden Lösungen von FeCl_3 ergeben ebenfalls innerhalb der Meßgenauigkeit den gleichen R-Wert. Der Fe-O Abstand im Hexaquo Komplex des Fe^{3+} ist hiernach also in der Lösung um $0,038 \pm 0,005 \text{ \AA}$ kleiner als der des Fe^{2+} .

Aus den Rücktransformierten wurden mit Hilfe der R-Werte $2,069 \text{ \AA}$ bzw. $2,130 \text{ \AA}$ und der für die Komplexe in Lösung ebenfalls angenommenen Koordinationszahl 6 und der berechneten Rückstreuamplitude (TeLe79) für die FeCl_3 -Lösung in Wasser sowie das feste und gelöste Mohr'sche Salz die Funktionen $L(k)$ berechnet (Def. in Gl. 4.5.2). Die Ergebnisse zeigt Fig. 8.5. Die eingezeichneten Geraden dienen wieder zur Bestimmung der σ^2 - und v -Werte. Die Werte zeigt Tabelle 8.3.

	FeCl ₃ -Lsg. (f)		
$\sigma^2 (\text{\AA}^2)$	0,0052	0,0054	0,0056
v	0,72	0,57	0,52

Tab. 8.3

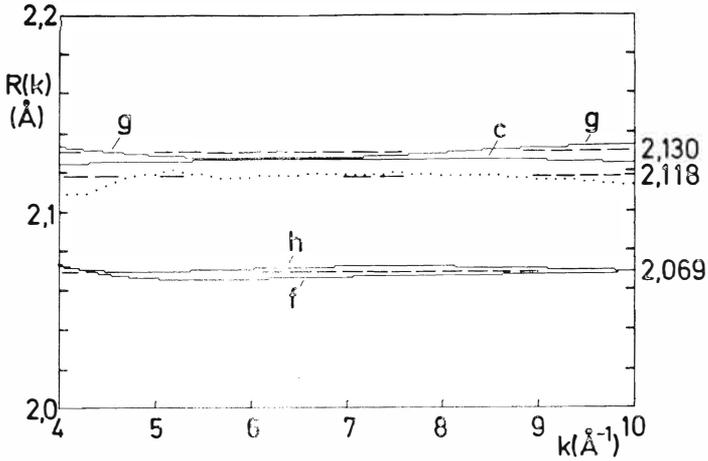


Fig. 8.4: Abstandsbestimmung.

Punktiiert: $R(k)$ von Probe g (s. Tab. 8.2) mit theoretischer Phase (TeLe79)
Durchgezogen: Abstandsdifferenzen zu Probe g zuzüglich des R -Werts von 2,13 \AA aus der Röntgenbeugung für g (MCNW67) für Fe^{2+} - (c und g) und Fe^{3+} -Hexaquo-komplexe (h,f).
Gestrichelt die rechts angegebenen R -Werte.

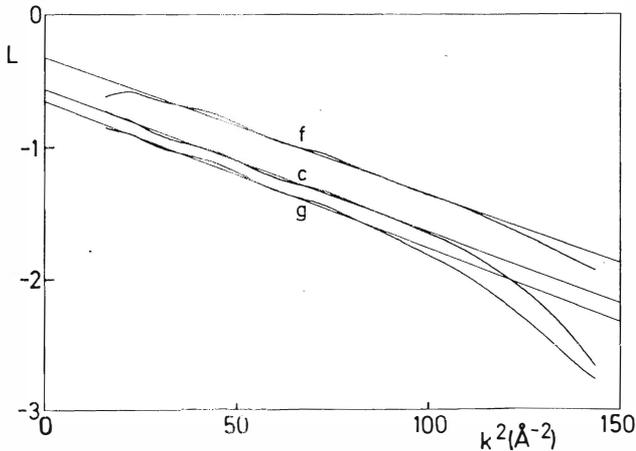


Fig. 8.5: Bestimmung von σ^2 und r mit Hilfe der theoretischen Rückstreuamplitude für Sauerstoff (TeLe79) aus $L(k)$ für die Proben f, c und g (s. Tab. 8.2). Die aus den eingezeichneten Geraden bestimmten σ^2 und v -Werte zeigt Tabelle 8.3. Die Abweichungen von den Geraden bei $k^2 > 100 \text{\AA}^{-2}$ sind Transformationsfenstereffekte (vgl. Abschn. 4.6).

Die σ^2 -Werte sind bei den drei Proben ähnlich, während die Verlustfaktoren v sich deutlich unterscheiden. Der Unterschied im v -Wert zwischen dem festen Mohr'schen Salz und der Lösung beruht wahrscheinlich auf einer geringen Inhomogenität der festen (Pulver-) Probe (s. Abschn. 3.9). Der hohe Wert der FeCl_3 -Lösung ist auf diese Weise nicht zu erklären. Die Möglichkeit einer höheren Koordinationszahl (man würde zur Erklärung des Unterschiedes etwa $N = 7,5$ erhalten) ist unwahrscheinlich, da man in diesem Fall eine höheren σ^2 -Wert erwarten müßte. Der Unterschied läßt sich durch die höhere Wahrscheinlichkeit für Mehrfachanregungen bei Fe^{2+} erklären. Die zur Reduktion der EXAFS-Amplitude führenden Mehrfachanregungen (vgl. Abschn. 2.2.3) sind im Falle des Fe^{2+} und Fe^{3+} im wesentlichen Anregungen der sechs bzw. fünf 3d-Elektronen, da diese die niedrigste Bindungsenergie haben. Beim Fe^{3+} bilden die fünf 3d-Elektronen eine abgeschlossene Schale mit dem Bahndrehimpuls 0. Das zusätzliche 3d-Elektron bei Fe^{2+} hat daher eine geringere Bindungsenergie, was zu einer überproportional höheren Anregungswahrscheinlichkeit für Mehrfachanregungen führt.

Zusammenfassung

Aus Messungen der Röntgenabsorptionsfeinstruktur an Proben mit bekannter Kristallstruktur wurden EXAFS-Phasen- und -Amplitudenfunktionen (s. Gl. 2) insbesondere für schwere Streuatome (Ordnungszahl $Z > 35$) bestimmt (s. Kap. 4). Diese Funktionen verlaufen für leichte Streuatome ($Z \lesssim 18$) monoton mit der Wellenzahl k des Photoelektrons. Bei zunehmender Ordnungszahl wird in der Rückstreuamplitude zunächst ein Maximum beobachtet, dessen Position zu höheren k -Werten wandert. Bei weiterer Zunahme der Ordnungszahl des Streuatoms treten nacheinander zusätzliche Minima und Maxima auf, deren Positionen ebenfalls mit Z zu höheren k -Werten wandern (s. Abschn. 4.5). Die Phasenverschiebungen $\phi(k)$ zeigen einen in ähnlicher Weise komplizierter werdenden Verlauf bei zunehmender Ordnungszahl des Streuatoms (s. Abschn. 4.4). Dies wird auch durch Rechnungen von Teo und Lee (TeLe79) vorausgesagt. Der quantitative Vergleich dieser Ergebnisse mit dem Experiment zeigt jedoch, daß insbesondere bei niedrigen k -Werten stärkere Diskrepanzen auftreten. Der Betrag der berechneten Streuamplituden für schwere Atome ist in diesem Bereich zu groß und sein erstes Minimum liegt bei zu hohen k -Werten. Auch die berechneten Phasen zeigen hier stärkere Abweichungen vom Experiment. Die Ursache dafür ist möglicherweise die Näherung der Photoelektronenwellenfunktion als ebene Welle im Bereich des Potentials des Streuatoms.

Trotz dieser Abweichungen erreicht man bei Abstandsbestimmungen mit Hilfe der theoretischen Phasen bei schweren Streuatomen Genauigkeiten von $\pm 0,02 \text{ \AA}$ (s. Abschn. 4.4). Dieser Wert ist auch bei leichteren Streuatomen typisch. Bei der Verwendung von Phasenfunktionen, die experimentell aus strukturell bekannten Proben ermittelt wurden, können dagegen Genauigkeiten von $\pm 0,005 \text{ \AA}$ erreicht werden.

Die Bestimmung von Koordinationszahlen und Debye-Waller-Faktoren (s. Abschn. 4.5.2) mit Hilfe der berechneten Amplitudenfunktionen ist bei schweren Atomen aufgrund der genannten Abweichungen nur begrenzt möglich. Insbesondere die Bestimmung von Koordinationszahlen wird generell durch den Amplitudenverlustfaktor erschwert, der auf Mehrfach-

anregungen und inelastischer Streuung des Photoelektrons beruht (s. Abschn. 2.2). Dieser Verlustfaktor wird von der Konfiguration der Valenzelektronen des absorbierenden Atoms bestimmt (s. Abschn. 8.2) und kann daher nicht ohne weiteres aus Messungen an Vergleichssubstanzen bestimmt werden.

Durch die lineare Polarisation der Synchrotronstrahlung ist es möglich, die Richtungsabhängigkeit der EXAFS (s. Abschn. 2.1.1) zur Ermittlung der dreidimensionalen Anordnung der Streuatome in der Probe auszunutzen. Dies ist an orientierten Proben bei nicht zu hoher Symmetrie der Umgebung der absorbierenden Atome möglich und wurde am Beispiel von einkristallinem GeS durch Messungen im Bereich der Ge-K-Kante demonstriert (Kapitel 5, RTW80a). Die Ergebnisse werden durch die neueren Röntgenstrukturanalysen dieser Substanz bestätigt.

Aus Messungen an kristallinem Germanium (Kap. 6) wurde die Temperaturabhängigkeit der mittleren thermischen relativen Auslenkungen σ der Nachbaratome als Funktion der Temperatur bestimmt. Man findet eine starke Korrelation der Bewegung nächster Nachbarn. Die Funktion $\sigma^2(T)$ läßt sich insbesondere für die nächsten Nachbarn erwartungsgemäß nicht gut durch eine Rechnung nach dem Debye-Modell beschreiben (RTW79a). Diese Rechnung (BeP176) liefert dagegen gute σ -Werte für Elemente mit kubisch-flächenzentriertem Gitter (s. Abschn. 4.5). Anhand von Messungen an amorphem Ge wurde auf die Problematik der Strukturbestimmung mit EXAFS bei amorphen Substanzen eingegangen. Man findet für amorphes Ge eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse mit dem Strukturmodell von Polk.

Messungen an der Eisen-K-Kante in $K_3Fe(CN)_6$ und $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ sowie Ferrocen als Vergleichssubstanz zeigten, daß bei komplizierteren Strukturen die Bindungslängen aus diffraktometrischen Messungen an Einkristallen mit größeren Unsicherheiten behaftet sein können (Kap. 7). Die Ergebnisse für die mittleren Fe-C Abstände in $K_3Fe(CN)_6$ und $K_4Fe(CN)_6 \cdot 3H_2O$ von $R_1 = 1,934 \text{ \AA}$ bzw. $R_2 = 1,900 \text{ \AA}$ zeigen, daß das zusätzliche Elektron im $\{Fe(CN)_6\}^{4-}$ -Komplex ein bindendes Orbital besetzt. Dies war aufgrund der höheren chemischen Stabilität dieses Komplexes zu erwarten und geht auch aus Molekülorbitalrechnungen hervor. Im Gegensatz dazu ergaben die bisherigen Strukturanalysen,

daß $R_1 < R_2$. Bei den beiden Komplexverbindungen tritt außerdem der Fall auf, daß Mehrfachstreuung des Photoelektrons erhebliche Beiträge zur Feinstruktur liefert. Die Atome Fe, C und N liegen auf einer Geraden. Die experimentellen Fe-N-Phasen erhöhen sich dadurch um einen annähernd konstanten Wert von 3,4 rad und die Amplitude für die N-Schalen erhöht sich etwa um einen Faktor 3 im Vergleich zu den Werten ohne Mehrfachstreuung. Dieser Effekt ist typisch für das Auftreten von zwei annähernd gleichen hintereinander liegenden Streuatomen.

Eine Strukturuntersuchung an flüssigen Proben wurde an wässrigen Lösungen von Eisensalzen durchgeführt (Kap. 8). Insbesondere wurde die Struktur der Hexaquo Komplexe von Fe^{2+} und Fe^{3+} untersucht. Man findet als Fe-O Abstände 2,126 Å für Fe^{2+} und 2,069 Å für Fe^{3+} . Die Genauigkeit dieser Werte beträgt etwa $\pm 0,01$ Å, die der Abstandsdifferenz $\pm 0,006$ Å. Die σ^2 -Werte beider Komplexe sind im Rahmen der Meßgenauigkeit gleich und betragen (bei $T = 295$ K) $\sigma^2 = 0,0053$ Å².

Zur Durchführung der Absorptionsmessungen im Photonenenergiebereich von 5 keV bis 30 keV wurde im Rahmen dieser Arbeit eine Apparatur aufgebaut, die als Strahlungsquelle das Deutsche Elektronen-Synchrotron (DESY) in Hamburg benutzt (s. Kap. 3). Mit dieser Apparatur können Werte für den Absorptionskoeffizienten in Meßzeiten von 1s mit einem relativen statistischen Fehler unter 10^{-3} bestimmt werden. Die für die Absorptionsmessungen verwendete monochromatische Strahlung ist linear polarisiert mit einem Polarisationsgrad von über 90%. Photonenfluß und Energieauflösung des Monochromators wurden experimentell überprüft und stimmen mit den berechneten Werten überein. Die Apparatur wird von einem Kleinrechner (PDP8/e) gesteuert, so daß Meßablauf und Datenspeicherung automatisch erfolgen.

Die Ergebnisse dieser Arbeit zeigen, daß die Analyse der EXAFS eine wertvolle Ergänzung der klassischen Methoden zur Strukturaufklärung darstellt. Wünschenswerte Weiterentwicklungen wären verbesserte Streuphasenberechnungen für schwerere Atome und eine weitergehende theoretische Behandlung des Verlustfaktors durch Mehrfachanregungen (s. Abschn.2.2.3). Im experimentellen Bereich wird zur Zeit an einer weiteren Erhöhung der statistischen Meßgenauigkeit durch Verwendung des Speicherrings DORIS als Lichtquelle sowie Ausnutzung eines größeren Raumwinkels durch einen totalreflektierenden Fokussier-

spiegel gearbeitet. Außerdem wird die Erweiterung des Spektralbereichs zu niedrigeren Energien betrieben, um auch die Umgebungen leichterer Atome ($Z < 22$) untersuchen zu können. Parallel dazu wird versucht, durch fokussierende Monochromatoren mit Röntgenröhren so hohe Photonenflüsse zu erreichen, daß man auch im Labor bei vertretbaren Meßzeiten gute EXAFS-Spektren erhält. Dieser Entwicklung kommt entscheidende Bedeutung für die zu erwartende Entwicklung der EXAFS-Untersuchungen zu einer zusätzlichen Standardmethode der Strukturbestimmung zu.

LITERATURVERZEICHNIS

- AsDo75 - C.A. Ashley und S. Doniach, Phys.Rev.B, 11, 1279 (1975)
- BaCo64 - B.W. Batterman und H. Cole, Rev.Mod.Phys. 36, 681 (1964)
- Bear67 - J.A. Bearden, Rev.Mod.Physics, 39, 78 (1967)
- BeBu67 - J.A. Bearden und A.F. Burr, Rev.Mod.Physics 39, 125 (1967)
- BeHa74 - J.H. Beaumont und M. Hart, J.Phys.E, 7, 823 (1974)
- BePL76 - G. Beni und P.M. Platzman, Phys.Rev.B, 14, 1514 (1976)
- BES77 - G.S. Brown, P. Eisenberger und P. Schmidt, Sol.Stat.Comm., Vol.24, 201 (1977)
- BiHe78 - G. Bissert und E. Hesse, Acta cryst. B34, 1322 (1978)
- BLP76 - G. Beni, P.A. Lee und P.M. Platzman, Phys.Rev. B, Vol.13, 5170 (1976)
- BMS76 - U. Bonse, G. Materlik und W. Schröder, J.Appl.Cryst. 9, 223 (1976)
- BöRa79 - W. Böhmer und P. Rabe, J. Phys. C 12, 2465 (1979)
- CEK76 - P.H. Citrin, P. Eisenberger und B.M. Kincaid, Phys. Rev. Lett. 36, 1346 (1976)
- ChTu78 - P. Chaudhari und D. Turnbull, Science, 199, 11 (1978)
- DeNo66 - Dearnaley und Northrop, "Semiconductor Counters for Nuclear Radiation", 2nd edition (E.&F.N.Spon Ltd., London, 1966) S. 21
- DOR56 - J.D. Dunitz, L.F. Orgel und A. Rich, Acta Cryst., 9, 373 (1956)
- EbBe70 - W. Ebeling und G.W. Bennett, DESY-Int.Ber. DESY SI-70/6
- Ebel77 - W. Ebeling, private Mitteilung
- EiBr79 - P. Eisenberger und G.S. Brown, Sol.State Comm. 29, 481 (1979)
- Fair75 - R.W. Fairchild, Thesis, Cornell Univ. (1975)
- FGM69 - B.N.Figgis, M. Gerloch und R. Mason, Proc.Roy.Soc. A309, 91 (1969)
- GrCh75 - J. Graczyk und P. Chaudhari, J.Non-Cryst. Solids 17, 299 (1975)
- GuKu79 - W. Gudat und C. Kunz, in "Synchrotron Radiation", Hrsg. C. Kunz, (Springer-Verlag, Berlin 1979) S. 68
- HaHu77 - T.M. Hayes und S.M. Hunter in "The Structure of Non-Crystalline Materials", Hrsg. P.H. Gaskell, (Taylor&Francis, London, 1977), S. 69
- HaNi68 - A. Haaland und J.E. Nilsson, Acta Chem.Scand. 22, 2653 (1968)
- Harm77 - A. Harmsen, unveröffentlichte Ergebnisse
- HeSt77 - S.M. Heald und E.A. Stern, Phys.Rev. B, Vol.16, 5549 (1977)
- HeSt78 - S.M. Heald und E.A. Stern, Phys.Rev. B, Vol.17, 4069 (1978)
- HKE78 - J.B. Hastings, B.M. Kincaid und P. Eisenberger, Nucl.Instr. & Methods, 152 167 (1978)
- HPPB78 - B.W. Holland, J.B. Pendry, R.F. Pettifer und J. Bordas, J. Phys. C 11, 633 (1978)
- HRTW80 - R. Haensel, P. Rabe, G. Tolkiehn und A. Werner, Proc. NATO Advanced Study Inst. "Liquid and Amorphous Metals" ed. E. Lüscher (wird veröffentlicht)
- IvPo44 - D.D. Ivanenko und I. Pomeranchuk, Phys.Rev. 65, 343 (1944)
- KAMH78 - K. Kohra, M. Ando, T. Matsushita und H. Hashizume, Nucl.Instr. and Methods 152, 161 (1978)

- Kinc77 - B.M. Kincaid, J. Appl. Phys. 48, 2684 (1977)
- Kitt76 - C. Kittel, "Einführung in die Festkörperphysik", (R.Oldenbourg, München, 1976), S. 261
- KKWN64 - R. Kiriyaama, H. Kiriyaama, T. Wada, N. Niizeki und H. Hirabayashi, J. Phys. Soc. Japan 19, 540 (1964)
- Kunz79 - C. Kunz in "Synchrotron Radiation" Hrsg. C. Kunz, (Springer-Verlag Berlin 1979)
- LBPS61 - H. Leisi, J.H. Brunner, C.P. Perdrisat und P. Scherrer, Helvetica Physica Acta 34, 161 (1961)
- LeBe77 - P.A. Lee und G. Beni, Phys. Rev. B, Vol. 15, 2862 (1977)
- LePe75 - P.A. Lee and J.B. Pendry, Phys. Rev. B 11, 2795 (1975)
- Lich69 - A.J. Lichtenberg. "Phase Space Dynamics of Particles", (John Wiley & Sons, New York, 1969)
- Lind67 - M.D. Lind, J. Chem. Phys. 47, 990 (1967)
- LiSp74 - L. Lindau und W.E. Spicer, J. El. Spectr. & Rel.Phenom. 3, 409 (1974)
- LSS75 - F.W. Lytle, D.E. Sayers und E.A. Stern, Phys. Rev. B 11, 4825 (1975)
- LTS77 - P.A. Lee, B.K. Teo, A.L. Simons, J. Am. Chem. Soc. 99, 3856 (1977)
- MaKo79 - G. Materlik und V.O. Kostroun, Rev. Sci. Instr. 51, 86 (1979)
- MCNW67 - H. Montgomery, R.V. Chastain, J.J. Natt, A.M. Witkowsky und E.C. Lingafelter, Acta Cryst. 22, 775 (1967)
- MLS77 - A. Meisel, G. Leonhardt und R. Szargani, "Röntgenspektren und chemische Bindung" (Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig, 1977)
- MoAd73 - S.C. Moss und D. Adler, Comments on Solid St. Phys. 5, 47 (1973)
- MPVM72 - J. Meunier-Piret und M. Van Meersche, Acta Cryst. B28, 2329 (1972)
- NHMK73 - K. Nakayama, H. Hashizume, A. Miyoshi, S. Kikuta und K. Kohra, Z. Naturforsch. 28a, 632 (1973)
- Nie174 - U. Nielsen, Int. Ber. DESY F41-74/3
- NiWe79 - O.H. Nielsen und W. Weber, Vorabdruck, J. Phys. C 13, 2449 (1980)
- Obas78 - M. Obashi, Jap. J. Appl. Phys. 17, 563 (1978)
- PiLi77 - P. Pianetta und I. Lindau, J. Electron Spectr. & Rel. Phen. 11, 13 (1977)
- Polk71 - D.E. Polk, J. Non-Cryst. Solids 5, 365 (1971)
- Powe74 - C.J. Powell, Surface Science 44, 29 (1974)
- RSM78 - J.J. Rehr, E.A. Stern, R.L. Martin und E.R. Davidson, Phys. Rev. B 17, 560 (1978)
- RTW78 - P. Rabe, G. Tolkiehn und A. Werner, Jap.J.Appl.Phys. 17, 215 (1978)
- RTW79 - P. Rabe, G. Tolkiehn und A. Werner, J.Phys. C 12, 899 (1979)
- RTW79a - P. Rabe, G. Tolkiehn und A. Werner, J.Phys. C 12, L545 (1979)
- RTW80 - P. Rabe, G. Tolkiehn und A. Werner, Nucl.Instr. and Methods 171, 329 (1980)

- RTW80a - P. Rabe, G. Tolkiehn und A. Werner, J. Phys. C 13, 1857 (1980)
- RTWH79 - P. Rabe, G. Tolkiehn, A. Werner und R. Haensel, Z. Naturforsch. 34a, 1528 (1979)
- Schi68 - L.I. Schiff "Quantum Mechanics", (McGraw-Hill, New York, 1968), S. 119
- Schw46 - J. Schwinger, Phys. Rev. 70, 798 (1946) und 74, 1912 (1949)
- ShPa72 - N.J. Shevchik und W. Paul, J. Non-Cryst. Solids 8-10, 381 (1972)
- ShSu65 - R.G. Shulman und S. Sugano, J. Chem. Phys. 42, 39 (1965)
- SSL71 - D.E. Sayers, E.A. Stern und F.W. Lytle, Phys.Rev.Lett. 27, 1204 (1971)
- SSL75 - E.A. Stern, D.E. Sayers und F.W. Lytle, Phys.Rev.B 11, 4836 (1975)
- Ster74 - E.A. Stern, Phys.Rev.B 10, 3027 (1974)
- TeLe79 - B. K. Teo und P. A. Lee, J. Am. Chem Soc. 101, 2815 (1979)
- TLSE77 - B.K. Teo, P.A. Lee, A.L. Simons, P. Eisenberger und B.M. Kincaid, J. Am. Chem. Soc. 99, 3854 (1977)
- Vict43 - J.A. Victoreen, J. Appl. Phys. 14, 95 (1943)
- Warr69 - B.E. Warren, "X-ray diffraction" (Addison-Wesley, Reading, 1969)
- Weas76 - R.C. Weast (Hrsg.) "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 58th edition (CRC Press, Inc., Palm Beach, 1976) S.E 147ff.
- Webe77 - W. Weber, Phys. Rev. B 15, 4789 (1977)
- Wern77 - A. Werner, Diplomarbeit Universität Kiel 1977
- Wern79 - A. Werner, Dissertation, Universität Kiel, 1979
- WiSc78 - H. Wiedemeier und H.G. v. Schnering, Z. Krist. 148, 295 (1978)
- Wyck68 - R.W. Wyckoff, "Crystal Structures", (New York, Interscience Publishers, 1968)

Danksagung

Die vorliegende Arbeit fertigte ich als Gast in der Forschungsgruppe F41 am Deutschen Elektronensynchrotron DESY an.

Die Anregung zu dieser Arbeit gab Prof. Dr. R. Haensel. Ich bin ihm für die Förderung und persönliche Unterstützung der Arbeit dankbar.

Für seine Unterstützung beim Aufbau der Apparatur sowie für die aktive und kritische Diskussion der Ergebnisse danke ich Herrn Dr. P. Rabe.

Auch die enge Zusammenarbeit mit Herrn Dr. A. Werner soll an dieser Stelle hervorgehoben werden.

Ferner danke ich Herrn M. Krüger für die Anfertigung der Cr-, Cu-, Ge-, Ag- und Au-Folien, die als Proben verwendet wurden, Frau Ch. Nissen für die Orientierung des GeS-Einkristalls, den Herren G. Hochweller, Dr. H. Frese, C. Ott und A. Teske für ihre Unterstützung bei Aufbau und Programmierung des Experimenterechners sowie Frau U. Steusloff und Frau A. Schmidt für die sorgfältige Durchführung der Schreivarbeiten.

Schließlich möchte ich den vielen Mitgliedern der Gruppe F41 und des Instituts für Experimentalphysik der Universität Kiel danken, die zur Durchführung dieser Arbeit in einer erfreulichen Atmosphäre beigetragen haben.

Lebenslauf:

- 30.9.1950 - geboren in Hamburg, Staatsangehörigkeit deutsch
Eltern: Ulrich Tolkielm
Gertrud Tolkielm, geb. Eckardt
- 1957-61 - Besuch der Volksschule in Hamburg
- 1961-70 - Besuch des Gymnasiums Uhlenhorst-Barmbek in Hamburg
- März 1970 - Abitur
- April 1970 - Beginn des Physik-Studiums an der Universität Hamburg
- Sommers. 1972 - Diplomvorprüfung in Physik
- Sommers. 1974 - Beginn der experimentellen Diplomarbeit am Institut für Experimentalphysik der Univ. Hamburg bei Prof. Dr. G. Zimmerer. Thema: "Untersuchung der Lumineszenz von festem Xenon mit Hilfe von Emissions- und Anregungsspektroskopie im Temperaturbereich von 5 bis 75 K".
- April 1976 - Diplomhauptprüfung und Erhalt des Diploms
- Mai 1976 - Anstellung am Inst. f. Experimentalphysik der Universität Kiel und Beginn der Dissertation unter der Leitung von Prof. Dr. R. Haensel.
- Mai 1980 - Einreichung der Dissertation

