

Interner Bericht
DESY F41
HASLAB 81/02
Februar 1981

| | | |
|-----------------------------|----------------|-----------------------|
| Eigentum der Property of | DESY | Bibliothek library |
| Zugang: Accessions: | - 3. APR. 1981 | |
| Leihfrist: Loan period: | 7 | Tage days |

Die Röntgenabsorptionsfeinstruktur
und ihre Anwendung auf Strukturuntersuchungen

von
Peter Rabe

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 FOR DEN INHALT
DIESES INTERNEN BERICHTES LIEGT
AUSSCHLIESSLICH BEIM VERFASSER."**

Die Röntgenabsorptionsfeinstruktur
und ihre Anwendung auf Strukturuntersuchungen

Habilitationsschrift
zur Erlangung der *venia legendi*
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Christian-Albrechts-Universität
zu Kiel

vorgelegt von
Peter Rabe
Kiel 1980

Inhalt

| | Seite |
|--|-------|
| 1. Einleitung | 1 |
| 2. Theoretische Beschreibung der Feinstruktur | 12 |
| 2.1 Wirkungsquerschnitt und Absorptionskoeffizient | 12 |
| 2.2 Formale Beschreibung der Feinstruktur, Einfachstreuung | 12 |
| 3. Auswertung von EXAFS-Daten | 25 |
| 3.1 Ermittlung der Feinstruktur $\chi(k)$ | 25 |
| 3.2 Anpassung von $\chi(k)$ im k -Raum | 30 |
| 3.3 Fouriertransformation | 30 |
| 3.4 Transformationsfenster | 33 |
| 3.5 Analyse im Ortsraum | 36 |
| 3.6 Inverse Fouriertransformation, Analyse im k -Raum | 41 |
| 3.7 Das E_0 -Problem | 46 |
| 3.8 Schwebungen | 49 |
| 4. Experiment | 52 |
| 4.1 Lichtquellen | 52 |
| 4.2 Monochromatoren | 57 |
| 4.3 Detektoren | 62 |
| 4.4 Höhere Ordnungen | 63 |
| 5. Alternative Techniken zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten | 66 |
| 5.1 Primärprozesse | 66 |
| 5.1.1 Transmission | 66 |
| 5.1.2 Reflektivität | 67 |
| 5.2 Sekundärprozesse | 74 |
| 5.2.1 Röntgenfluoreszenzausbeute | 76 |
| 5.2.2 Elektronenemission | 78 |
| 5.2.2.1 Photoelektronenausbeute | 79 |
| 5.2.2.2 Augerelektronenausbeute | 80 |
| 5.2.2.3 Gesamtelektronenausbeute | 81 |
| 5.2.3 Lumineszenzausbeute | 86 |
| 5.2.4 Einfluß des Glanzwinkels auf Ausbeuten von Sekundärprozessen | 88 |
| 5.3 Elektronenenergieverluste | 91 |

| | Seite |
|--|-------|
| 6. Alternative Methoden zur Bestimmung von Nahordnungsparametern | 95 |
| 7. Vergleich von Theorie und Experiment | 104 |
| 7.1 Streuung am Potential des Zentralatoms | 104 |
| 7.2 Streuamplituden und Stufenphasen | 105 |
| 7.3 Paarverteilungsfunktionen, Debye-Waller-Faktor | 113 |
| 7.4 Vielfachstreuung | 126 |
| 7.5 Relaxation, Vielteilcheneffekte | 130 |
| 7.6 Partielle Wirkungsquerschnitte | 133 |
| 7.7 Anisotropie | 136 |
| 8. Anwendungen | 144 |
| 8.1 Metallische Gläser | 145 |
| 8.2 Grenzflächen und dünne Schichten | 158 |
| 8.3 Wässrige Lösungen | 170 |
| 8.4 Komplexverbindungen | 179 |
| 8.5 Biomoleküle | 194 |
| Literatur | 200 |

1. Einleitung

Der Wirkungsquerschnitt freier Atome σ_a für die Absorption von Photonen im Röntgengebiet ($h\nu > 1 \text{ keV}$) ist gekennzeichnet durch seinen "sägezahnähnlichen" Verlauf mit der Photonenenergie (Fig. 1.1).

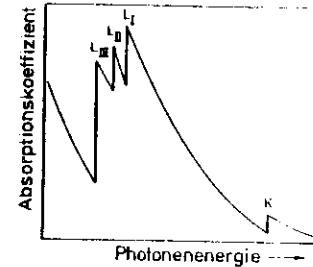


Fig. 1.1

Schematische Darstellung des Absorptionskoeffizienten im Röntgengebiet

Über große Spektralbereiche fällt σ_a monoton mit der Energie ab. Beim Überschreiten der Bindungsenergie eines Elektrons einer inneren Schale werden die bekannten Absorptionskanten, d.h. ein sprunghafter Anstieg von σ_a beobachtet. Die Lage und die Form der Kante sind charakteristisch für das absorbierende Atom. Übergänge im kantennahen Bereich in diskrete atomare Endzustände verursachen Strukturen im Absorptionskoeffizienten, die sich auf Bereiche von wenigen Elektronenvolt beschränken (Fig. 1.2).

Befindet sich das Atom in einem Verband von anderen Atomen, z.B. in einem Molekül, einer Flüssigkeit oder einem Festkörper, so werden oberhalb der Ionisationsgrenze zusätzliche Strukturen im Absorptionskoeffizienten beobachtet, die sich weit über die Kante hinaus erstrecken können. Traditionell unterscheidet man zwischen zwei Bereichen:

1. Dem kantennahen Bereich von einigen zehn Elektronenvolt: Hier werden Strukturen auf die Erzeugung von lokalisierten Elektron-Loch-Paaren, auf die Variation der Zustandsdichte sowie auf Vielteilchenanregungen, wie Plasmonen, zurückgeführt. Die experimentellen Ergebnisse in diesem Bereich und

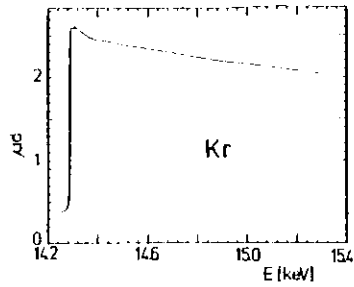


Fig. 1.2
Absorptionsspektrum von gasförmigem Kr im Bereich der K-Kante (Kincaid und Eisenberger (1975))

deren Interpretation wurden von Meisel, Leonhardt und Szargan (1977) zusammengefaßt.

2. Dem sich anschließenden hochenergetischen Bereich: Einen besonders einfachen Verlauf zeigt hier der Absorptionskoeffizient von symmetrisch aufgebauten Molekülen. Zum Beispiel wird im Di-cyclopentadienyl-eisen $Fe(C_5H_5)_2$ (Ferrocen) (Fig. 1.3), in dem das zentrale Eisenatom von zehn Kohlenstoffatomen in gleichem Abstand umgeben ist, eine sinusförmige Oszillation beobachtet.

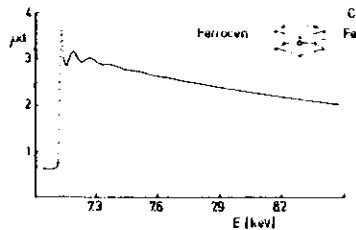


Fig. 1.3
Absorptionsspektrum von Di-cyclopentadienyl-eisen $Fe(C_5H_5)_2$ im Bereich der K-Kante des Eisens (Rabe et al. 1979 f)

In kristallinen Substanzen, wie z.B. im Cu (Fig. 1.4), kann diese ausgedehnte Feinstruktur wesentlich komplizierter sein. Sie stellt, wie später ausführlich diskutiert wird, eine Überlagerung von Schwingungen unterschiedlicher Periodizität dar.

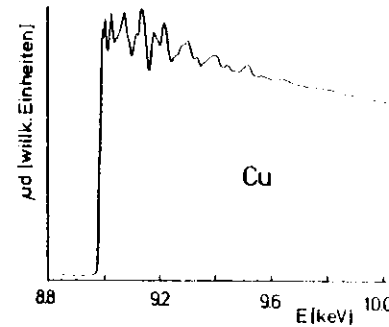


Fig. 1.4
Absorptionsspektrum von polykristallinem Cu im Bereich der K-Kante, aufgenommen bei $T = 80$ K (Böhmer und Rabe 1979)

Die Analyse des hochenergetischen Bereichs des Absorptionskoeffizienten von mehratomigen Systemen ist Gegenstand dieser Arbeit. Seit den ersten theoretischen Arbeiten von Kronig (1931, 1932a, 1932b) werden Strukturen in diesem Bereich als Kronig-Strukturen bezeichnet. In der jüngeren Literatur wird vorwiegend der Begriff "extended x-ray absorption fine-structure" verwendet. Wir werden die dafür übliche Abkürzung EXAFS benutzen.

Seit den dreißiger Jahren sind die bemerkenswerten Eigenschaften der EXAFS Gegenstand experimenteller und theoretischer Untersuchungen. Diese Untersuchungen führten zu einem unmittelbaren Zusammenhang zwischen der Form der Feinstruktur und der räumlichen Geometrie in der Umgebung des absorbierenden Atoms. Die Abstände der Extremwerte verringern sich mit wachsendem Abstand zwischen Zentral- und Nachbaratomen (Lytle et al. 1975, Martens et al. 1978a). In anisotropen Kristallen mit geringerer als kubischer Symmetrie ist bei Anregung mit polarisierter Strahlung die Feinstruktur abhängig von der Orientierung des elektrischen Vektors bezüglich der Achsen des Kristalls (Brown et al. 1977, Heald und Stern 1977a, Rabe et al. 1979b, Weber 1979). Mit wachsender Temperatur, d.h. mit zunehmender thermischer Auslenkung der Atome aus der Ruhelage wird die Amplitude der EXAFS stärker gedämpft (Hanawalt 1931, Schmidt 1961, 1963, Boster und Edwards 1968, Beni und Platzman 1976, Böhmer und Rabe 1979).

Zwei zunächst widersprüchliche Konzepte zur Beschreibung der Feinstruktur begleiten die experimentellen Untersuchungen seit ihrer Entdeckung:

1. In den ersten Arbeiten von Kronig (1931, 1932a) wird die Feinstruktur bei kristallinen Substanzen auf die periodische Anordnung der Atome und die daraus folgende Bandstruktur für die elektronischen Endzustände zurückgeführt. Die Wellenfunktion des Endzustands wird durch eine Blochwelle dargestellt. Auf Grund des periodischen Potentials werden verbotene Bereiche in den Energiebändern erwartet. Die Feinstruktur folgt aus einer Variation der Dichte der Endzustände an den Rändern der Brillouinzone. Diese Kronig'sche Theorie wird mit späteren Arbeiten (Hayasi 1949a, 1949b, 1960, Hayasi et al. 1962), die ebenfalls eine langreichweitige Ordnung voraussetzen, unter dem Begriff Fernordnungstheorie zusammengefaßt. Für das Matrixelement der Übergangswahrscheinlichkeit wird eine monotone Abhängigkeit von der Energie angenommen. Kronig zeigte, daß die energetischen Abstände der Unstetigkeiten im Absorptionskoeffizienten von den Kanten in Kristallen mit kubischer Symmetrie gegeben sind durch

$$E = \frac{\hbar^2}{8m} \frac{\alpha^2 + \beta^2 + \gamma^2}{a^2} \quad (1.1)$$

Hierin sind a die Gitterkonstante des Kristalls und α, β, γ die Miller'schen Indizes. Kronig hat die Vorhersagen dieses Modells mit Absorptionsspektren von Übergangsmetallen verglichen. Er findet, wie auch andere Autoren nach ihm (siehe z.B. Weber 1975) nur eine unbefriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. Stern (1974) hat außerdem die Änderung des Matrixelementes in Randbereichen der Brillouinzone abgeschätzt. Er kommt zu dem Schluß, daß dieser Beitrag ebenso wie die Änderung der Zustandsdichte einen vernachlässigbaren Einfluß auf die Übergangswahrscheinlichkeit ausübt. Die Fernordnungstheorien stehen zudem in ernsthaftem Widerspruch zu der Tatsache,

daß EXAFS nicht nur in kristallinen Substanzen, sondern auch in Materialien beobachtet wird, die nur eine Nahordnung zeigen.

2. In einer weiteren Arbeit hat Kronig (1932b) daher Oszillationen im Absorptionskoeffizienten oberhalb der Absorptionskante von zweiatomigen Molekülen auf eine Änderung des Matrixelementes zurückgeführt. Die Dichte der Endzustände wird als konstant angenommen. Das beim Absorptionsprozeß ausgelöste Photoelektron wird an den nächsten Nachbaratomen gestreut. Auslaufende Welle ψ_0 und rückgestreute Welle ψ_g überlagern sich und bilden den Endzustand. Der Überlapp dieser Gesamt-Wellenfunktion mit der des Grundzustandes ändert sich mit der Photonenenergie je nach der relativen Phasenlage von ψ_0 und ψ_g . Für die Modifikation des atomaren Wirkungsquerschnitts ist nur die Anwesenheit nächster Nachbarn erforderlich. Diese Theorie wird wie spätere Arbeiten (Kostarev 1941, Shiraiwa et al. 1958, Shiraiwa 1960, Kozlenkov 1961, 1963, 1964, Lytle 1964, 1966a, Vishnoi und Agarwal 1966, Izraileva 1966a, 1966b, Brümmer und Dräger 1968, Brümmer et al. 1970, Keilacker und Meisel 1973, 1974, Stern 1974, Lee und Pendry 1975, Ashley und Doniach 1975, Agarwal und Johri 1977), die sich von der Kronig'schen Molekültheorie durch verbesserte Beschreibungen der Endzustandswelle und der Potentiale des absorbierenden und streuenden Atoms unterscheiden, als Nahordnungstheorie bezeichnet. Alle Nahordnungstheorien beschreiben formal den Absorptionskoeffizienten oberhalb der Kanten als Funktion der Wellenzahl k der Photoelektronenwelle durch

$$\mu = \mu_0 (1 + \chi(k)) \quad (1.2)$$

mit

$$\chi(k) = \sum_j A_j(k) \sin(2kR_j + \phi_j) \quad (1.3)$$

Hierin steht μ_0 für den monotonen, d.h. atomähnlichen Anteil des Absorptionskoeffizienten. Die Variation des Matrixelementes führt zu dem k -abhängigen

oszillierenden Anteil. Die Periodizität der Einzelbeiträge wird durch den interatomaren Abstand R_j und die Phase ψ_j bestimmt. Die Amplitudenfunktionen enthalten u. a. Informationen über Art und Verteilung der Atome um das zentrale Atom. Summiert wird über die das Zentralatom umgebenden Koordinationssphären. Die Feinstruktur spiegelt daher die lokale Geometrie um das absorbierende Atom wieder.

Auf eine detaillierte Gegenüberstellung der älteren theoretischen Arbeiten, die den grundlegenden Veröffentlichungen von Kronig folgten, soll hier verzichtet werden. Der Leser sei auf die zusammenfassenden Arbeiten von Azaroff (1963) sowie Azaroff und Pease (1974) verwiesen. In der letzten Arbeit vergleichen die Autoren den Stand von Nahordnungs- und Fernordnungstheorien, wie er sich ihnen Anfang der siebziger Jahre darstellte. Sie kommen zu dem Schluß: "In no case is agreement with experiment complete enough to demonstrate clear superiority for any of the theories".

Dieses Bild hat sich in den letzten 10 Jahren gewandelt. Auf die Tatsache, daß zwischen den beiden theoretischen Ansätzen nur ein scheinbarer Widerspruch besteht, hat Schaich (1973) hingewiesen. Er zeigt, daß beide Näherungen Grenzfälle einer gemeinsamen Theorie sind. Die Anwendbarkeit der Nah- oder der Fernordnungstheorien wird durch die Größe der mittleren freien Weglänge λ der Photoelektronenwelle bestimmt. Die Fernordnungstheorien verlangen $\lambda \rightarrow \infty$, die Nahordnungstheorien $\lambda \rightarrow 0$. Mittlere freie Weglängen für inelastische Streuung von Photoelektronen betragen in dem interessierenden Energiebereich (50 eV - 1000 eV) nur wenige 10^{-8} cm (Powell 1974, Lindau und Spicer 1974). Das bedeutet, daß nur die unmittelbare Umgebung des absorbierenden Atoms den Absorptionskoeffizienten beeinflusst. Alle jüngeren theoretischen Arbeiten sind daher den Nahordnungstheorien zuzuordnen. Sie führen, wie wir später sehen werden, zu einer weitgehend quantitativen Übereinstimmung von Theorie und Experiment.

Seit Beginn der siebziger Jahre wird ein rasch wachsendes Interesse an der Untersuchung der EXAFS beobachtet (Stern 1978, Eisenberger und Kincaid 1978). Die Ursachen hierfür liegen teilweise in dem verstärkten Bemühen, zuverlässige Werte für Streuphasen und Streuamplituden der Photoelektronen zu berechnen. Für einen großen Teil der Elemente des Periodensystems sind diese Größen berechnet worden (Lee und Pendry 1975, Lagarde 1976, Lee et al. 1977, Lee und Beni 1977, Teo et al. 1977, Pettifer und McMillan 1977, Teo und Lee 1979). Sie bilden die Grundlagen für einen quantitativen Vergleich von Theorie und Experiment.

Mit der Verbesserung der theoretischen Beschreibung der EXAFS geht die Weiterentwicklung der experimentellen Ausrüstung einher. Seit der Entwicklung von Elektronenbeschleunigern für hohe Elektronenenergien stehen Strahlungsquellen hoher Leuchtdichte zur Verfügung, die in zunehmendem Maße im Röntgengebiet eingesetzt werden (Kunz 1979). Die Leuchtdichte der Synchrotronstrahlung von Speicherringen wie DORIS in Hamburg oder SPEAR in Stanford oder eines Synchrotrons wie DESY in Hamburg übersteigt die der Bremsstrahlung selbst der leistungsstärksten konventionellen Röntgenröhren um mehrere Größenordnungen (Parrat 1959, Eisenberger 1973, Rabe 1977). Damit können Wirkungsquerschnitte mit hoher Präzision in kurzer Zeit ermittelt werden.

Ein entscheidender Durchbruch für die Anwendung der Analyse der EXAFS stellt die Entwicklung von Verfahren dar, aus der Feinstruktur Informationen über die räumliche Geometrie in der Umgebung der absorbierenden Atome zu erhalten. Bereits 1965 werden von Levy (1965) Bindungslängen nächster Nachbarn um die zentralen Co, Cr und Mn-Atome aus Absorptionsspektren im Bereich der K-Kanten von Verbindungen dieser Elemente gewonnen. Unter Verwendung von Gleichung 1.2, der Annahme, daß nur eine Koordinationssphäre um das zentrale Atom den Absorptionskoeffizienten beeinflusst und der Annahme einer konstanten Phase ϕ wird R (in \AA)

aus dem energetischen Abstand ΔE (in eV) des ersten Maximum zum ersten Minimum im Absorptionskoeffizienten berechnet zu

$$R = \sqrt{151} \sqrt{\Delta E} \quad (1.4)$$

Eine ähnliche Analyse zur Bestimmung von Bindungslängen wird von Lytle (1966b) vorgeschlagen. Er ersetzt die Umgebung des absorbierenden Atoms durch unendlich hohe Potentialwände. Die Randbedingung, daß die Photoelektronenwelle in diese Wand nicht eindringen kann, gibt einen einfachen Zusammenhang zwischen den Nullstellen X_k der sphärischen Besselfunktion j_k und den Energien E der Extremwerte im Absorptionskoeffizienten

$$E = \frac{\hbar^2}{2mR^2} X_k^2 \quad (1.5)$$

Werden die Werte von E mit den Positionen der Maxima im Absorptionskoeffizienten identifiziert, so ist die Steigung der Geraden, die sich für E als Funktion von X_k^2 ergibt, durch die Bindungslänge bestimmt.

Beide Verfahren sind in einer Vielzahl von Fällen angewendet worden (siehe z.B. Adhyapak und Nigavekar 1978, Agarwal und Agarwal 1978, Agarwal und Johri 1978, Ballal und Mande 1978, Bhide und Bahl 1972, Chivate et al. 1968, Deshmukh et al. 1976, Padalia und Krishnan 1975, Pendharkar und Mande 1973, Prasad et al. 1977, Sarode und Chetal 1977, Saxena et al. 1974, Singh und Kashyap 1975). In beiden Verfahren wird angenommen, daß Beiträge zum oszillierenden Anteil des Absorptionskoeffizienten nur durch die nächsten Nachbarn des Zentralatoms verursacht werden, so daß die Anwendbarkeit auf wenige mehratomige Systeme einfacher Geometrie beschränkt wird. Die stark vereinfachenden Annahmen für die Potentiale von Aufatom und streuendem Atom lassen jedoch große Unsicherheiten für die Bestimmung von interatomaren Abständen erwarten. Vergleiche von Bindungslängen, die nach den Techniken von Levy und Lytle aus Absorptionsspektren ermittelt wurden, mit interatomaren Abständen, die mit Hilfe von Beugungsexperimenten bestimmt wurden, zeigen

mit Fehlern von 0,1 Å bis 0,3 Å die großen Unsicherheiten dieser Verfahren.

Die Arbeiten von Lytle, Sayers und Stern (Lytle et al. 1975, Stern et al. 1975) brachten einen wesentlichen Fortschritt für die Genauigkeit der Strukturbestimmung. Zur Trennung der Einzelbeiträge, die auf die Anwesenheit von Koordinationssphären in unterschiedlichem Abstand zurückzuführen sind, wenden die Autoren eine Fouriertransformation auf die Feinstruktur an. Das Ergebnis ist eine komplexe radiale Strukturfunktion, die die Ermittlung von Parametern wie Bindungslängen, Koordinationszahlen und Debye-Waller-Faktoren sowie die Bestimmung von Streuamplituden und Streuphasen der Photoelektronenwellen für einzelne Koordinationssphären erlaubt.

Durch die Weiterentwicklung dieser Analysetechnik werden heute Genauigkeiten für Nahordnungsparameter erzielt, die einen Vergleich mit anderen Methoden der Strukturbestimmung nicht mehr zu scheuen brauchen. So werden für interatomare Abstände routinemäßig Genauigkeiten von 0,01 Å, in günstigen Fällen auch bessere Werte erhalten (Rabe 1978). Damit hat sich die Analyse der EXAFS zu einer leistungsfähigen Methode zur Untersuchung der geometrischen Nahordnung entwickelt. Zweifellos sind die klassischen Beugungsexperimente dieser jungen Methode bei der Strukturbestimmung von Proben mit langreichweitiger Ordnung überlegen. Bei ungeordneten oder stark verdünnten mehrkomponentigen Materialien jedoch erfordert die Ermittlung von partiellen Paarkorrelationsfunktionen um ausgewählte Aufatome bei Röntgen-, Elektronen- oder Neutronenstreuexperimenten im allgemeinen einen großen Aufwand z.B. durch Ausnutzung der anomalen Dispersion, durch Kombination von Röntgen-, Neutronen- und Elektronenbeugung oder durch isomorphen Ersatz der Streuatome (Wagner 1978). Paarkorrelationen für solche Systeme wurden daher mit diesen Techniken nur in wenigen Fällen mit Erfolg bestimmt. Hier liegen die entscheidenden Vorteile der Anwendung der EXAFS: Von allen möglichen Paarkorrelationen tragen nur diejenigen bei, deren zentrales Atom durch die Wahl der

Absorptionskante festgelegt ist. Für die Ermittlung der Geometrie um ein ausgewähltes Aufatom bedeutet dieses eine erhebliche Vereinfachung gegenüber Streuexperimenten, bei denen alle Paar-Korrelationen berücksichtigt werden müssen.

Die vorliegende Arbeit gibt einen Überblick über den derzeitigen Stand der Untersuchungen der EXAFS. Im Kapitel 2 wird die theoretische Beschreibung der Feinstruktur vorgestellt. Ein Schwerpunkt dieser Arbeit ist die Darstellung der Analyseverfahren, mit deren Hilfe Strukturparameter in der Umgebung ausgewählter Atome mit hoher Genauigkeit ermittelt werden können (Kapitel 3). In Kapitel 4 werden die Eigenschaften von Lichtquellen und Monochromatoren beschrieben. Daran schließt eine vollständige Darstellung alternativer Techniken an (Kapitel 5), mit deren Hilfe die EXAFS bestimmt werden kann. In Kapitel 6 wird kurz die Analyse der EXAFS anderen Verfahren der Strukturbestimmung, wie Elektronen-, Neutronen- und Röntgenbeugung, gegenübergestellt. Berechnete und experimentell bestimmte Parameter, die die Amplituden und die Periode der EXAFS beeinflussen, werden in Kapitel 7 verglichen. Im abschließenden Kapitel 8 werden Strukturanalysen zusammengefaßt, die mit Hilfe der EXAFS durchgeführt wurden. Die Vielfalt der Fragestellungen, die dabei angeschnitten werden, soll das breite Spektrum der möglichen Anwendungen in Physik, Chemie und Biologie verdeutlichen.

Die eigenen Experimente wurden in Kiel und am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg (Haensel et al. 1977, Rabe et al. 1980) durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Arbeiten decken sich mit den in dieser Schrift gesetzten Schwerpunkten. Eine der Aufgaben war die Weiterentwicklung von Analysetechniken, mit dem Ziel, die Genauigkeiten für Koordinationszahlen, Bindungslängen, Debye-Waller-Faktoren sowie Streuamplituden und Streuphasen zu erhöhen (Rabe 1978, Martens et al. 1977, 1978a, Rabe et al. 1979b). Die dabei erzielten Ergebnisse konnten zu einem systematischen Vergleich zwischen Theorie und Experiment herangezogen

werden (Martens et al. 1978a, Rabe et al. 1978, 1979c, 1979d, Böhrer und Rabe 1979, Rabe und Wenck 1979). Daneben wurde die Reihe der Techniken, die EXAFS nachzuweisen, erweitert. Durch Untersuchung der spektralen Abhängigkeit der Elektronenausbeute (Martens et al. 1978b, 1979a, 1979b) und der Reflektivität (Martens und Rabe 1980a, 1980b) im Röntgengebiet wurden Verfahren entwickelt, Strukturinformationen aus oberflächennahen Bereichen von Festkörpern zu erhalten. Schließlich wurden eine Reihe von Strukturuntersuchungen an wässrigen Lösungen (Rabe et al. 1979e), Komplexverbindungen (Rabe et al. 1979f) und metallischen Gläsern (Haensel et al. 1979, 1980) durchgeführt.

2. Theoretische Beschreibung der Feinstruktur

2.1 Wirkungsquerschnitt und Absorptionskoeffizient

Die Wahrscheinlichkeit W_{if} für einen Übergang eines Elektrons aus einem Anfangszustand i der Energie E_i in einen Endzustand f der Energie E_f durch Absorption eines Photons der Energie $\hbar\omega$ wird beschrieben durch Fermis Goldene Regel

$$W_{if} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle f | V | i \rangle|^2 \delta(E_i - E_f + \hbar\omega) \quad (2.1)$$

Die Wechselwirkung mit dem elektromagnetischen Feld beschreiben wir durch den Operator

$$V = -\frac{e}{mc} \vec{p} \cdot \vec{A} + \frac{e^2}{2mc^2} \vec{A}^2 \quad (2.2)$$

mit dem Vektorpotential \vec{A} und dem Teilchenimpuls \vec{p} . In der Dipolnäherung wird daraus der Wirkungsquerschnitt berechnet zu

$$\sigma = 4\pi^2 \alpha \hbar\omega \sum_f |\langle f | \vec{r} \cdot \vec{e} | i \rangle|^2 \delta(E_i - E_f + \hbar\omega) \quad (2.3)$$

Hierin sind α die Feinstrukturkonstante, \vec{e} der Polarisationsvektor und \vec{r} der Ortsvektor des Teilchens. Mit der Teilchendichte n_c ergibt sich der experimentell zugängliche Absorptionskoeffizient

$$\mu = n_c \sigma \quad (2.4)$$

Weitere Beiträge, die zur Schwächung der elektromagnetischen Welle im Medium führen, wie z.B. elastische oder inelastische Streuung der Photonen werden im folgenden vernachlässigt. Üblicherweise wird σ in zwei Anteile aufgetrennt.

Unter der Annahme, daß das Matrixelement nur in solchen Bereichen wesentliche Änderungen im Absorptionskoeffizienten bewirkt, in denen die Dichte der Endzustände monoton mit der Energie verläuft, kann Gleichung 2.4 geschrieben werden in der Form

$$\mu = 4\pi^2 \alpha \hbar\omega n_c |M_{if}|^2 N(E) \quad (2.5)$$

Strukturen in μ werden daher entweder dem Matrixelement (Nahordnungstheorie)

$$M_{if} = \langle f | \vec{r} \cdot \vec{e} | i \rangle \quad (2.6)$$

oder der Zustandsdichte (Fernordnungstheorie)

$$N(E) = \sum_f \delta(E_i - E_f + \hbar\omega) \quad (2.7)$$

zugeordnet.

Wie in der Einleitung beschrieben, haben diese alternativen Möglichkeiten zu der langjährigen Kontroverse bei der Interpretation von Absorptionsspektren im Röntgengebiet geführt. Wir werden im folgenden nur die Variation im Matrixelement durch die das Aufatom umgebenden Nachbaratome (Nahordnungstheorie) diskutieren.

Es erweist sich als zweckmäßig, die Feinstruktur oberhalb der Absorptionskanten in der folgenden normierten Form darzustellen

$$\chi(k) = (\mu - \mu_0) / \mu_0 \quad (2.8)$$

Hierin sind μ_0 der atomähnliche monotone Anteil des Absorptionskoeffizienten und k die Wellenzahl der Photoelektronen. Für genügend hohe kinetische Energien kann k durch die Dispersion freier Elektronen dargestellt werden und mit Hilfe der Photonenenergie $\hbar\omega$ und der Bindungsenergie E_0 der Elektronen berechnet werden aus

$$k = \left\{ \frac{2m}{\hbar^2} (\hbar\omega - E_0) \right\}^{1/2} \quad (2.9)$$

2.2 Formale Beschreibung der Feinstruktur, Einfachstreuung

Um eine Verbesserung der Beschreibung der Modifikation des Matrixelements durch die Anwesenheit von Nachbaratomen haben sich in den letzten Jahren vor allem Stern (1974), Ashley und Doniach (1975) sowie Lee und Pendry (1975) bemüht. Während sich die Untersuchungen von Stern auf die Beschreibung der EXAFS an

K-Kanten beschränken, wird in den letzten beiden Arbeiten der allgemeine Fall beliebiger Symmetrie des Grundzustandes behandelt. Wir übernehmen hier die Notation von Lee und Pendry, die in ihrem Ergebnis mit den Ergebnissen der beiden anderen Arbeiten übereinstimmen.

Zur Veranschaulichung ist der Prozeß, der in diesem Abschnitt formal beschrieben wird, in Fig. 2.1 schematisch dargestellt. Das untere Teilbild a) zeigt die

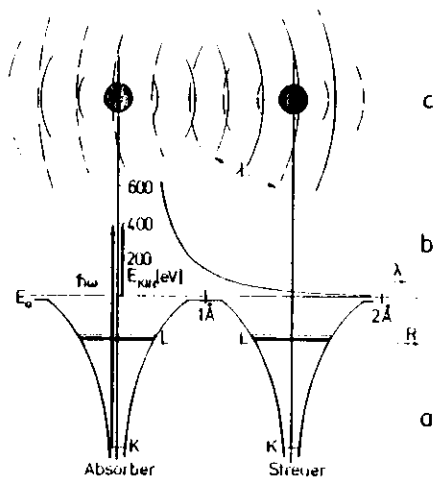


Fig. 2.1: Schematische Darstellung des Absorptionsprozesses.
 a) Potentiale des absorbierenden und streuenden Atoms mit K- und L-Niveaus; R interatomarer Abstand; E_0 Nullpunkt der Skala der kinetischen Energie E_{kin} der Photoelektronen; $\hbar\omega$ Photonenenergie;
 b) Zusammenhang zwischen kinetischer Energie E_{kin} und Wellenlänge λ der Elektronenwelle;
 c) Auslaufende (durchgezogen) und rückgestreute (gestrichelt) Elektronenwelle. Die punktierte Fläche symbolisiert die Wellenfunktion des K-Niveaus

Potentiale zweier Atome mit ihren K- und L-Niveaus. Durch Absorption eines Photons der Energie $\hbar\omega$ wird ein Atom ionisiert und ein Photoelektron mit der

kinetischen Energie E_{kin} erzeugt. Die auslaufende Elektronenwelle wird am Potential des Nachbaratoms gestreut. Durch Überlagerung von auslaufender und gestreuter Welle wird der Endzustand gebildet (Fig. 2.1c). Der Überlapp dieser Wellenfunktion mit der des Grundzustands bestimmt die Größe des Übergangsmatrixelementes. Durch Variation der Photonenenergie wird E_{kin} und damit die Wellenlänge der Elektronenwelle geändert (Fig. 2.1b). Damit verbunden ist eine Änderung des Matrixelementes, die zur Modulation des Absorptionskoeffizienten führt.

Wir beschreiben zunächst die auslaufende und die gestreute Welle durch Kugelwellen. Der auf diese Weise erhaltene Formalismus für die EXAFS (Gl. 2.10 mit Gl. 2.11) wird durch zwei Näherungen (ebene Wellen für den Endzustand, Gl. 2.12, und große Impulsüberträge $kR \gg 1$, Gl. 2.13) wesentlich vereinfacht. Für Übergänge aus s-symmetrischen Ausgangszuständen (K-, L_1 -Schalen) werden die allgemein gebräuchlichen Formen für $\chi(k)$ in den Gleichungen 2.16 und 2.17 wiedergegeben. Komplizierter und weniger gebraucht ist die Form von $\chi(k)$ für Übergänge aus p-Zuständen (Gl. 2.18 und 2.19).

Lee und Pendry (1975) gehen bei der Aufstellung des Formalismus für EXAFS von einer vom Aufatom auslaufenden Kugelwelle aus. Diese Welle wird am Ort des Streuzentrums nach sphärischen Harmonischen entwickelt. Die vom Streuzentrum, das sich im Abstand R_j vom Aufatom befindetet, auslaufende gestreute Kugelwelle wird wiederum in gleicher Weise am Ort des Zentralatoms entwickelt, und der Überlapp mit der Wellenfunktion des Rumpfzustandes berechnet. Damit wird folgende allgemeine Form für die Feinstruktur erhalten

$$\chi(k) = \sum_j \chi_j(k) \tag{2.10a}$$

$$\chi_j(k) = \frac{2 \operatorname{Re} \left(\sum_{m_0} \sum_{LM, \ell m} P_{\ell m, m_0, LM} Z_{LM, \ell m}^j P_{\ell m, \ell_0 m_0} e^{i(\delta_L^j + \delta_k^j)} \right)}{\sum_{m_0} \sum_{LM} |P_{\ell_0 m_0, LM}|^2} \tag{2.10b}$$

Summiert wird über alle Paare Aufatom-Streuzentrum. Hierin sind δ_ℓ^+ und δ_ℓ^- die Phasenverschiebungen, die die Elektronenwelle beim Verlassen bzw. beim Wiedereintritt in das Potential des Aufatoms erleidet. Die Symmetrie des Rumpfzustandes wird durch die Quantenzahlen ℓ_0, m_0 , die der auslaufenden Welle durch ℓ, m und die der rückgestreuten Welle durch L, M gekennzeichnet. Die $P_{\ell m, \ell_0 m_0}$ stehen für die radialen Dipolmatrixelemente.

Die Matrix $Z_{LM, \ell m}^j$ in Gl. 2.10b enthält alle Informationen über die Geometrie in der Umgebung des absorbierenden Atoms. Sie ist definiert durch

$$Z_{LM, \ell m}^j = v(-\hat{R}_j) S^{LM} T R^{\ell m} v(\hat{R}_j) \quad (2.11)$$

Die Elemente der Matrizen S^{LM} , T und $R^{\ell m}$ sowie des Vektors v sind gegeben durch

$$v_{\ell^+ m^+}(\hat{R}_j) = h_{\ell^+}^{(1)}(kR_j) Y_{\ell^+ m^+}(\hat{R}_j) \quad (2.11a)$$

$$(R^{\ell m})_{\ell^+ m^+, \ell^- m^-} = 4\pi i^{\ell - \ell^+ - \ell^-} (-1)^{m^+ + m^-} \int Y_{\ell m} Y_{\ell^+ m^+} Y_{\ell^- m^-} d\Omega \quad (2.11b)$$

$$T_{LM, \ell^+ m^+} = \delta_{L, \ell^+} \delta_{M, m^+} i e^{-i\delta_L} \sin \delta_L \quad (2.11c)$$

$$(S^{LM})_{L^+ M^+, L^- M^-} = 2\pi i^{L^+ - L^- - 1} (-1)^{M^+ + M^-} \int Y_{L^+ M^+} Y_{L^- M^-} Y_{L-M} d\Omega \quad (2.11d)$$

Diese allgemeine Form der Darstellung für $\chi(k)$ wird durch zwei Näherungen vereinfacht.

a) Sowohl die auslaufende Welle als auch die rücklaufende Welle werden am Ort des Streuzentrums bzw. des Aufatoms durch ebene Wellen, die die gleichen Amplituden wie die Kugelwellen besitzen, angenähert. Diese Näherung ist um so besser erfüllt, je geringer die Ausdehnung der Atompotentiale ist. In diesem Fall vereinfachen sich die Elemente der Matrix (Gl. 2.11) zu

$$Z_{LM, \ell m}^j = 2\pi^L Y_{LM}^*(-\hat{R}_j) Y_{\ell m}(\hat{R}_j) h_\ell^{(1)}(kR_j) \quad (2.12)$$

$$\cdot \sum_{\ell'} (2\ell'+1) i^{\ell'+1} e^{i\delta_{\ell'}} \sin \delta_{\ell'} h_{\ell'}^{(1)}(kR_j) (-1)^{\ell'}$$

Hierin sind: $Y_{\ell m}$ die Kugelflächenfunktionen
 $h_\ell^{(1)}$ die sphärischen Hankelfunktion erster Art
 δ_ℓ die Phase der ℓ -ten Partialwelle, bewirkt durch das Potential des Streuzentrums

b) In einer zweiten Näherung wird $kR_j \gg 1$ für alle R_j angenommen. In diesem

Fall erhält man über die asymptotische Näherung der Hankelfunktion

$$Z_{LM, \ell m}^j = -i2\pi i^{L-\ell} Y_{LM}^*(-\hat{R}_j) Y_{\ell m}(\hat{R}_j) \cdot \frac{e^{i2kR_j}}{k R_j^2} f(\theta) \quad (2.13)$$

mit

$$f(\theta) = \frac{1}{k} \sum_{\ell=0}^{\infty} (2\ell+1) e^{i\delta_\ell} \sin \delta_\ell P_\ell(\cos \theta) \quad (2.13a)$$

Die von Lee und Pendry (1975) berechneten Phasen δ_ℓ für Cu für $\ell = 0, \dots, 6$ sind in Abb. 2.2 als Funktion der Wellenzahl k dargestellt. Mit Hilfe der δ_ℓ kann dann die Streuamplitude gemäß Gl. 2.13a berechnet werden. Es zeigt sich,

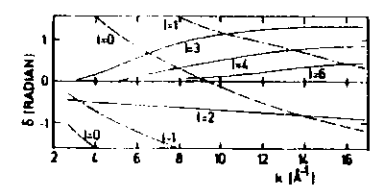


Fig. 2.2: Phasenverschiebungen δ für die Streuung von Elektronen an einem Cu-Atom als Funktion der Wellenzahl k der Elektronenwelle (nach Lee und Pendry 1975)

daß die δ_j über den gesamten k -Bereich im allgemeinen große Werte annehmen, so daß die früher für die Berechnung von Streuamplituden benutzte Bornsche Näherung bei schwereren Atomen selbst bei den höchsten Energien, bei denen die EXAFS beobachtet wird, nicht gültig ist.

Für die Einfachheit der Interpretation von EXAFS wird, wie wir später sehen werden, von entscheidender Bedeutung sein, welcher Anteil von $f(0)$ für $0 \neq \theta$ zu einem Beitrag zu $\chi(k)$ durch Vielfachstreuung führt. Wir zeigen daher in Abb. 2.3 die Winkelabhängigkeit des Betrages der Streuamplitude (Lee und Pendry 1975). Bemerkenswert ist die starke Überhöhung von $|f(0)|$ in Vorwärtsrichtung.

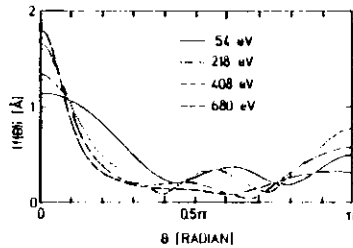


Fig. 2.3: Streuamplitude $|f(0)|$ als Funktion des Streuwinkels θ bei verschiedenen Elektronenenergien für Cu (nach Lee und Pendry 1975)

Diese Bündelung wächst mit wachsender Elektronenenergie, während die Rückwärtsstreuung, in deren Ursache EXAFS zu suchen ist, für Cu ein Maximum durchläuft. Auf dem monotonen Abfall von $|f(0)|$ bei hohen Energien beruht ein wesentlicher Teil der Dämpfung der EXAFS.

Für die erste und dritte Streuschale des Cu haben Lee und Pendry die komplexen Streuamplituden des Streuatoms, die numerisch nach Gl. 2.11 berechnet werden, verglichen mit Ergebnissen, die man in den Näherungen (Gl. 2.12 und 2.13) erhält.

Zu diesem Zweck wurden Beträge und Phasen der Funktion

$$\tilde{z}^j = e^{-2ikR_j} \sum_m z_{1m,1m}^j = |\tilde{z}^j| e^{i\phi_j} \quad (2.14)$$

für die erste und dritte Koordinationssphäre von Cu berechnet (Abb. 2.4).

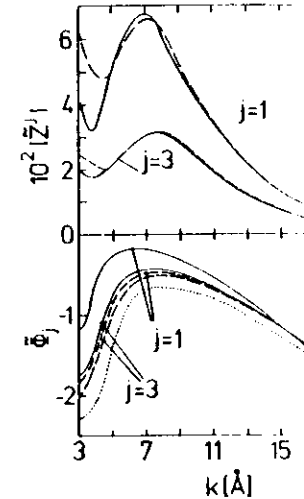


Fig. 2.4: Betrag und Phase der Funktion \tilde{z} (Gl. 2.14) für die erste und dritte Koordinationssphäre des Cu (Lee und Pendry 1975). Durchgezogene Linien: Berechnet mit Kugelwellen (Gl. 2.11); gestrichelte Linien: Näherung ebener Wellen (Gl. 2.12); punktierte Linie: Näherung für große kR -Werte (Gl. 2.13) (in dieser Näherung ist ϕ_j unabhängig vom Abstand)

Für $|\tilde{z}|$ führen alle Näherungen zu übereinstimmenden Ergebnissen oberhalb von $k = 5 \text{ \AA}^{-1}$. Die Phasen von \tilde{z} , die in der exakten Form (Gl. 2.11) und in der Näherung ebener Wellen (Gl. 2.12) berechnet wurden, sind deutlich abhängig vom interatomaren Abstand und unterscheiden sich über den gesamten k -Bereich von der allgemein benutzten abstandsunabhängigen Näherung (Gl. 2.13). Bei Benutzung von Gl. 2.13 für die Analyse von EXAFS Spektren können jedoch Unterschiede in der Phase von Streuatomen, die sich in unterschiedlichem Abstand vom Aufatom befinden, durch die individuelle Wahl des Nullpunktes der kinetischen Energie E_0 der Elektronen bei der Konversion der Energieskala der Photonen in die Wellenzahlskala der Elektronen ausgeglichen werden (siehe Kapitel 3.7).

In den Gleichungen 2.10 bis 2.13 wurde die Dämpfung der Photoelektronenwelle durch elastische und inelastische Streuung nicht berücksichtigt. Sie führt zu einem abnehmenden Beitrag zur EXAFS durch weiter vom Aufatom entfernte Streuatome. Diese Dämpfung wird in den folgenden Gleichungen mit einer mittleren freien Weglänge λ der Elektronen durch einen Faktor $\exp(-2R_j/\lambda)$ beschrieben. Untersuchungen der Beugung niederenergetischer Elektronen an Metallen haben gezeigt, daß die inelastische Streuung in guter Näherung durch einen Imaginärteil η der Gesamtenergie der Elektronen dargestellt werden kann (Pendry 1971, 1972, 1974). Oberhalb der Anregungsenergie für Plasmonen ist η nur schwach von der Elektronenenergie abhängig. Für Cu wurde ein Wert von $\eta = 4$ eV gefunden. Bei genügend hohen kinetischen Energien E der Elektronen ($E \gg \eta$) ergibt sich damit die mittlere freie Weglänge (Fig. 2.5) zu

$$\lambda_{inel} = \eta^{-1} \left(\frac{2\hbar^2}{m} E \right)^{1/2} = \frac{\hbar^2 k}{m\eta} \quad (2.15)$$

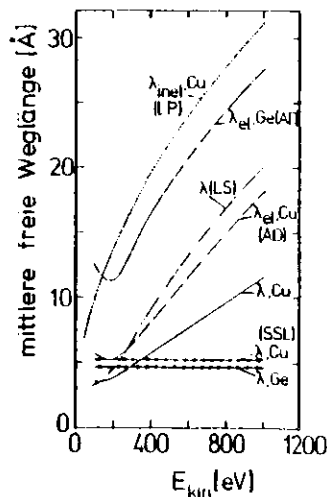


Fig. 2.5: Mittlere freie Weglängen der Elektronen für Ge und Cu als Funktion der kinetischen Energie: (.....) für inelastische Streuung an Cu (Lee und Pendry 1975); (-----) für elastische Streuung an Ge bzw. (-----) Cu (Ashley und Doniach 1975); (—) berechnet durch Addition der reziproken freien Weglängen für elastische und inelastische Streuung; (---) aus Zusammenstellung experimenteller Austrittstiefen (Lindau und Spicer 1974); aus EXAFS-Untersuchungen (Stern et al. 1975)

Ashley und Doniach (1975) haben für Cu und Ge mit Hilfe totaler Wirkungsquerschnitte für inelastische und elastische Streuung die Energieabhängigkeit der mittleren freien Weglänge berechnet. Es zeigt sich, daß die elastische Streuung (Fig. 2.5) den wesentlichen Beitrag zur Schwächung der Elektronenwelle liefert. Die mittlere freie Weglänge λ_{el} wächst in Cu von 3 Å bei 200 eV auf 8 Å bei 1000 eV. Für Ge werden über den gesamten Energiebereich größere Werte für λ gefunden. Die Ursache hierfür liegt in der geringeren Packungsdichte der Ge Atome im Diamantgitter im Vergleich zur Packungsdichte im fcc Gitter des Cu. In einer großen Zahl von Veröffentlichungen wird diese energieabhängige mittlere freie Weglänge durch einen konstanten Wert angenähert (Fig. 2.5). Diese Näherung führt insbesondere bei niedrigen Energien zu Diskrepanzen zwischen den Amplituden von berechneten und experimentell bestimmten EXAFS Spektren. Da die mittlere freie Weglänge sich monoton mit der Elektronenenergie ändert, hat diese Wahl keinen Einfluß auf Parameter, die aus der Periodizität der EXAFS ermittelt werden.

Für Cu ist die Gesamtweglänge λ , die aus der Summe der reziproken λ_{el} (Ashley und Doniach 1975) und λ_{inel} (Pendry 1971, 1972, 1974) berechnet wurde, mit aufgeführt in Fig. 2.5. Es zeigt sich, daß der von Stern et al. (1975) benutzte Wert von $\lambda = 5,2$ Å etwa den Mittelwert des k-abhängigen λ über den untersuchten Spektralbereich darstellt. Neben den berechneten λ zeigt Fig. 2.5 Werte für Cu, die einer Zusammenstellung experimentell ermittelter Austrittstiefen von Elektronen aus Festkörperoberflächen entnommen wurde (Lindau und Spicer 1974). Die starke Streuung der λ -Werte zeigt, daß dieser Parameter nur ungenau bekannt ist. Ein absoluter Vergleich von berechneten und experimentell bestimmten Streuamplituden erweist sich daher als schwierig.

Unter Verwendung von Gl. 2.10 und Gl. 2.13 können die Feinstrukturen der einzelnen Unterschalen berechnet werden. Für Übergänge von Elektronen aus s-symmetrischen Ausgangszuständen, d.h. von Elektronen aus der K- oder L_I -Schale erhält man

$$\chi_j(k) = \frac{3 \cos^2 \theta_j}{k R_j^2} |f(n)| e^{-2R_j/\lambda} \sin(2kR_j + \phi_{1j}(k)) \quad (2.16a)$$

Hierin ist θ_j der Winkel zwischen der Richtung des Polarisationsvektors und dem Vektor \vec{R}_j , der vom Aufatom zum Streuatom zeigt. Die Phase $\phi_{1j}(k)$ setzt sich aus einem Anteil des Aufatoms ($2\delta_j$) und einem Anteil des Streuatoms ($\arg(f(n))$) zusammen

$$\phi_{1j} = 2\delta_j + \arg(f_j(n)) - \pi \quad (2.16b)$$

Für kubische, polykristalline und amorphe Festkörper, Lösungen oder Gase kann nach Mittelwertbildung über alle Richtungen die Koordinationszahl N_j , d.h. die Gesamtheit gleichartiger Atome im Abstand R_j eingeführt werden. Gl. 2.16a geht dann über in

$$\chi_j(k) = \frac{N_j}{k R_j^2} |f(n)| e^{-2R_j/\lambda} \sin(2kR_j + \phi_{1j}(k)) \quad (2.17)$$

In dieser Form wird in Gl. 2.10a über alle Koordinationssphären (Schalen), die das zentrale Atom umgeben, summiert. Bei Übergängen von Elektronen aus p-symmetrischen Ausgangszuständen wird die Beschreibung von EXAFS kompliziert durch die Tatsache, daß Übergänge in Zustände unterschiedlicher Endsymmetrie zum Absorptionskoeffizienten beitragen. Die Feinstruktur nimmt hier die Form an

$$\begin{aligned} \chi_j(k) = & \frac{|f(n)|}{k R_j^2} e^{-2R_j/\lambda} \left\{ \frac{1}{2}(1+3\cos^2\theta_j) |P_{21}|^2 \sin(2kR_j + \phi_{2j}(k)) \right. \\ & + \frac{1}{2} |P_{01}|^2 \sin(2kR_j + \phi_{0j}(k)) \\ & + P_{01} P_{21} (1-3\cos^2\theta_j) \sin(2kR_j + \phi_{02j}(k)) \left. \right\} \\ & * \left\{ |P_{21}|^2 + \frac{1}{2} |P_{01}|^2 \right\}^{-1} \end{aligned} \quad (2.18a)$$

mit den Phasen

$$\phi_{2j} = 2\delta_j + \arg f_j(n) \quad (2.18b)$$

$$\phi_{0j} = 2\delta_0 + \arg f_j(n) \quad (2.18c)$$

$$\phi_{02j} = \delta_0 + \delta_2 + \arg f_j(n) \quad (2.18d)$$

P_{01} und P_{21} sind die radialen Dipolmatrixelemente zwischen der atomaren 2p Wellenfunktion und den Endzustandswellenfunktionen mit $l = 0$ bzw. $l = 2$. Gegenüber den Phasen ϕ_{1j} sind die Phasen in Gl. 2.18 um π verschoben.

Für isotrope Materialien verschwindet das gemischte Glied in Gl. 2.18a und $\chi_j(k)$ geht über in

$$\begin{aligned} \chi_j(k) = & \frac{N_j}{k R_j^2} |f_j(n)| e^{-2R_j/\lambda} \left\{ |P_{21}|^2 \sin(2kR_j + \phi_{2j}(k)) \right. \\ & + \left. \frac{1}{2} |P_{01}|^2 \sin(2kR_j + \phi_{0j}(k)) \right\} \\ & * \left\{ |P_{21}|^2 + \frac{1}{2} |P_{01}|^2 \right\}^{-1} \end{aligned} \quad (2.19)$$

Die Feinstruktur setzt sich aus den zwei Einzelbeiträgen zusammen, die mit den partiellen Wirkungsquerschnitte gewichtet sind.

In den bisherigen Ableitungen wurde davon ausgegangen, daß sich die Atome auf diskreten, zeitlich konstanten Positionen, die durch die Vektoren \vec{R}_j gekennzeichnet sind, aufhalten. Setzt man eine kontinuierliche Verteilung der Atome um ihre Ruhelage voraus, die durch eine Paarverteilungsfunktion $g_j(R)$ beschrieben wird, so verallgemeinern sich die einzelnen Terme in den Gl. 2.16 bis 2.19 zu (Eisenberger und Brown 1979, Haensel et al. 1979, 1980)

$$\chi_j(k) = B_j \frac{|f_j(n)|}{k} \int_0^\infty dR \frac{g_j(R) e^{-2R/\lambda}}{R^2} \sin(2kR + \phi_j(k)) \quad (2.20)$$

mit

$$\int_0^\infty g_j(R) dR = 1 \quad (2.20a)$$

Die Amplitudenfunktion B_j steht für Gewichtung von $\chi(k)$ durch die partiellen Wirkungsquerschnitte, die richtungsabhängigen Anteile bzw. die Koordinationszahlen.

Führt man einen mittleren Abstand R_j ein, so kann Gl. 2.20 ersetzt werden durch

$$\chi_j(k) = B_j \frac{|\hat{F}_j(\pi)|}{k} \left[\hat{F}_j(k) \right] \sin(2kR_j + \phi_j(k) + \arg \hat{P}_j(k)) \quad (2.21)$$

Hierin ist $\hat{P}(k)$ die Fouriertransformierte der durch die Faktoren $1/R^2$ und $e^{-2R/\lambda}$ modifizierten Paarverteilungsfunktion

$$\hat{P}_j(k) = \int_0^\infty \frac{g_j(R)}{R^2} e^{-2R/\lambda} e^{-2ik(R-R_j)} d(R-R_j) \quad (2.22)$$

Im Argument des Sinusterns von $\chi(k)$ erscheint ein zusätzlicher k -abhängiger Term, d.h. die Periodizität im k -Raum wird nicht nur durch den mittleren Abstand \bar{R} und die von der Struktur unabhängige Phase $\phi(k)$ bestimmt. Diese Tatsache hat einen erheblichen Einfluß auf die Bestimmung von Bindungslängen bei nicht-symmetrischen Paarverteilungen (siehe Kapitel 7.3).

In den meisten Fällen wird heute angenommen, daß $g_j(R)$ durch eine Gaußverteilung beschrieben und daß die Asymmetrie, die durch die Faktoren $1/R^2$ und $e^{-2R/\lambda}$ über dieser Verteilung erzeugt wird, vernachlässigt werden kann (Stern et al. 1975)

$$g_j(R) = \frac{1}{\sigma_j \sqrt{2\pi}} e^{-(R-R_j)^2/2\sigma_j^2} \quad (2.23)$$

In diesem Fall geht $\hat{P}_j(k)$ in die symmetrische Gaußverteilung über und $\chi(k)$ nimmt die Form an

$$\chi_j(k) = B_j \frac{|\hat{F}_j(\pi)|}{k} e^{-2R_j/\lambda} e^{-2\sigma_j^2 k^2} \sin(2kR_j + \phi_j(k)) \quad (2.24)$$

Die Gesamtphase wird hier nur durch den interatomaren Abstand R_j und die Streuphase $\phi_j(k)$ der Elektronenwelle bestimmt.

3. Auswertung von EXAFS-Daten

3.1 Bestimmung der Feinstruktur $\chi(k)$

Um einen Vergleich von EXAFS-Daten mit theoretischen Berechnungen und Strukturuntersuchungen mit Hilfe der Feinstruktur vornehmen zu können, muß diese aus dem experimentell bestimmten Absorptionskoeffizienten ermittelt werden. Der Absorptionskoeffizient stellt eine Überlagerung von Beiträgen dar, die durch Übergänge von Elektronen aus der betrachteten Schale ($\mu_o(1+\chi)$) sowie aus Übergängen von schwächer gebundenen Elektronen (μ_u) in kontinuierliche Endzustände verursacht wird.

$$\mu = \mu_o(1+\chi) + \mu_u \quad (3.1)$$

Hierin ist, wie oben bereits ausgeführt, μ_o der Anteil des Absorptionskoeffizienten, der dem betrachteten Zentralatom bei Fehlen von Nachbaratomen zugeordnet wird. Abgesehen vom kantennahen Bereich, in dem Übergänge in diskrete Endzustände ausgeprägte Strukturen in der Übergangswahrscheinlichkeit verursachen können, wird der Verlauf von μ_o als monoton mit der Photonenenergie angenommen. Dabei wird vernachlässigt, daß die Streuung der anlaufenden Photoelektronenwelle an dem Potential des Aufatoms zu einer zusätzlichen Struktur im Absorptionskoeffizienten führen kann (Holland et al. 1978) (siehe Kap. 7.1).

Bei der Auswertung von EXAFS-Daten wird zunächst der monotone Untergrund μ_u abgetrennt (Fig. 3.1). Dieser Schritt ist wesentlich für eine genaue Bestimmung von Strukturparametern, die aus den Amplituden von $\chi(k)$ ermittelt werden sollen. Der Verlauf von μ_u unterhalb der Absorptionskante als Funktion der Photonenenergie $\hbar\omega$ kann in guter Näherung durch

$$\mu_u(\hbar\omega) = C(\hbar\omega)^{-3} + D(\hbar\omega)^{-4} \quad (3.2)$$

beschrieben werden (Int. Tables 1968, Victoreen 1943, 1948, 1949). Diese Anpassung setzt voraus, daß das Nachweissystem linear für die stark unterschiedlichen Intensitäten vor und hinter der Absorptionskante ist. Andere Anpassungen mit Polynomen

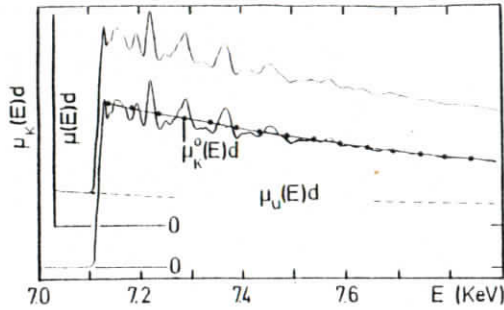


Fig. 3.1: Abzugsverfahren der monotonen Anteile (μ_0 und μ_0') des Absorptionskoeffizienten am Beispiel des Absorptionsspektrums des Eisens im Bereich der K-Kante (Werner 1979).

höherer Ordnungen sind untersucht worden (Hunter 1977). Sie führen jedoch in vielen Fällen zu einer Verzerrung des Untergrundes. Der vor den Kanten angepaßte Verlauf wird in den Bereich höherer Energien extrapoliert und von dem gesamten Absorptionskoeffizienten abgezogen. Das Ergebnis ist der Anteil des Absorptionskoeffizienten, der ausschließlich durch Übergänge von Elektronen aus der betrachteten Schale verursacht wird. Für eine Reihe von Cu-Verbindungen sind die Absorptionsspektren im Bereich der Cu-Kante in Fig. 3.2 und Fig. 3.3 (Kurven a) zusammengefaßt. Anhand dieser Spektren werden einige der weiteren Schritte der Auswertung demonstriert (Martens et al. 1978a).

Der zweite Schritt besteht in der Umrechnung der Energieskala in die Skala der Wellenzahlen k der Photoelektronenwelle gemäß Gleichung (2.9). Dabei ist die Wahl des Energienullpunktes E_0 zunächst einer gewissen Willkür unterworfen. Wir werden auf die geeignete Wahl von E_0 in Abschnitt 3.7 noch einmal zurückkommen.

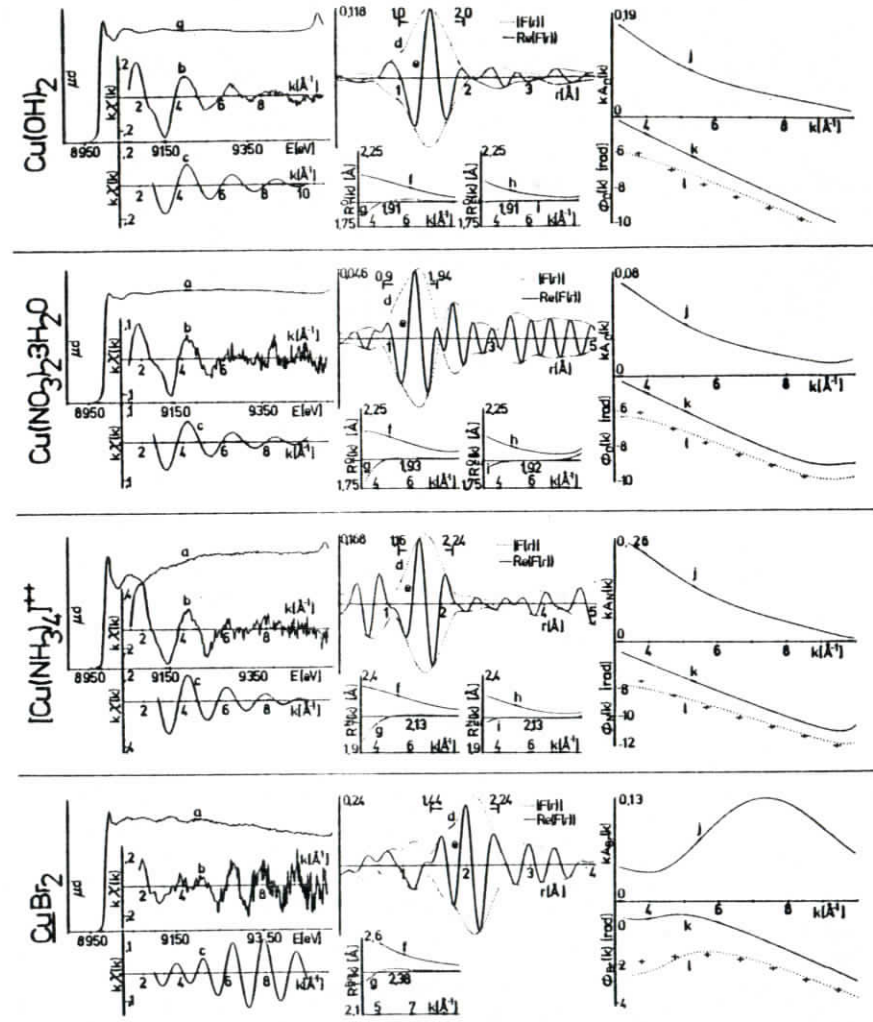


Fig. 3.2: Absorptionsspektren (a) von Cu(OH)_2 , $\text{Cu(NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu(NH}_3)_4]^{2+}$ und CuBr_2 , im Bereich der Cu K-Kante; (b) EXAFS; (c) EXAFS rekonstruiert mit Hilfe experimentell bestimmter Phasen und Amplitudenfunktionen sowie bekannten Strukturdaten; (d) und (e) Betrag und Realteil der Fouriertransformierten; (f) bis (i) Abstandsbestimmung nach Gl. 3.17: (f) und (h) bei Wahl der halben Kantenhöhe als Energienullpunkt E_0 , (g) und (i) nach Variation von E_0 (Gl. 3.21 und Tab. 3.3), R_l und R_p Abstände bestimmt mit Hilfe von theoretischen bzw. experimentellen Phasen $\phi(k)$; (j) Amplitudenfunktionen für die nächsten Nachbaratome; $\phi(k)$ Streuphasen $\phi(k)$; (l) Vergleich der experimentellen Phasen $\phi(k)$ nach Variation von E_0 (siehe Gl. 3.21 und Tab. 3.3 mit berechneten Phasen (Martens et al. 1978a)

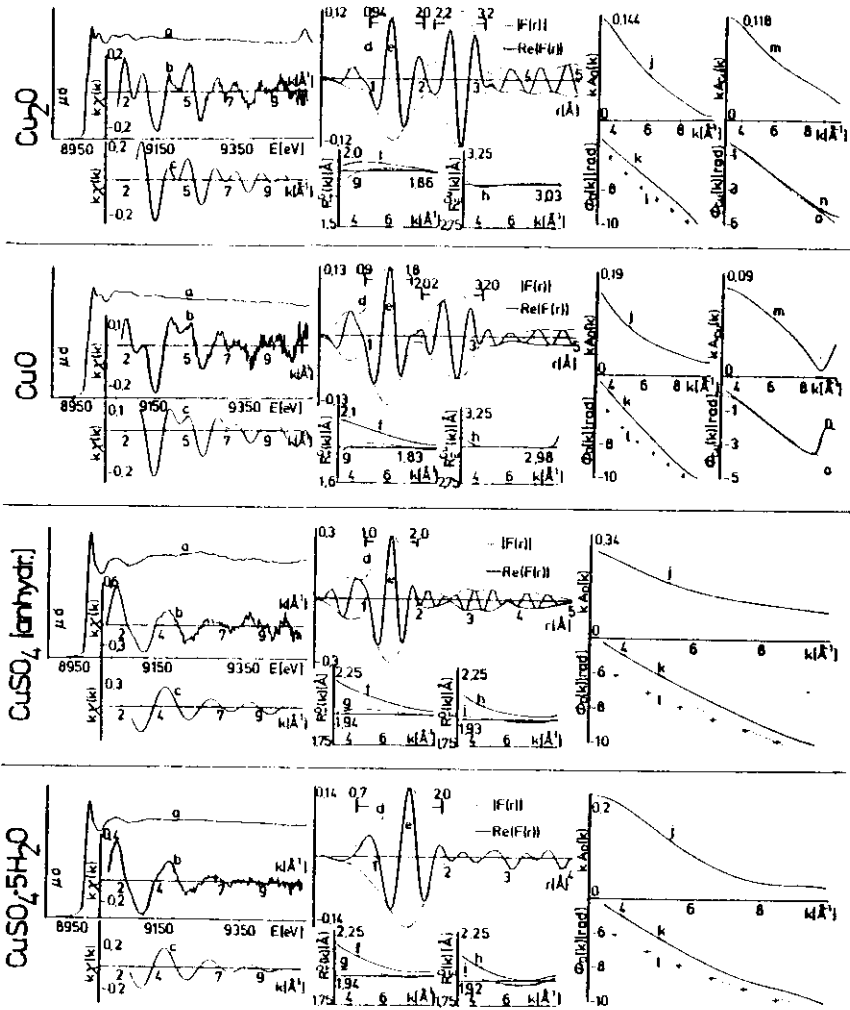


Fig. 3.3: Absorptionsspektren (a) von Cu_2O , CuO , CuSO_4 und $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. (b) bis (l) siehe Legende Fig. 3.2; (m) und (n) Amplitude und Phase für die zweitnächsten Cu-Nachbarn; (o) Phase des metallischen Cu. (Martens et al. 1978a)

In einem dritten Schritt wird der atomähnliche Anteil μ_0 subtrahiert, auf den dann das Ergebnis normiert wird. Das Ergebnis ist die EXAFS $\chi(k)$ (Fig. 3.2 und 3.3, Kurven b). Der Anteil μ_0 kann grundsätzlich durch das oben beschriebene Verfahren (Victoreen 1943, 1948, 1949) ermittelt werden. Es zeigt sich jedoch, daß in vielen Fällen μ_0 in dem Bereich, in dem die Feinstruktur beobachtet wird, von dem durch Gl. 3.2 beschriebenen Verlauf abweicht. Daher wird der mittlere Verlauf von μ durch Polynome in k angepaßt. Die Ordnungen dieser Polynome reichen von 1 (Lytle et al. 1975) bis 3 (Shulman et al. 1975, Cramer et al. 1976). Polynome höherer Ordnung erweisen sich als wenig zweckmäßig. Sie neigen bei der Anpassung dazu, der Feinstruktur zu folgen.

Eine alternative bzw. ergänzende Möglichkeit, den Untergrund zu beseitigen, besteht in der Fourierfilterung (Lytle et al. 1975, Martens et al. 1978a). Bei der Zerlegung des Spektrums in Harmonische der Grundfrequenz (das Reziproke der Anzahl der Meßpunkte) repräsentieren die ersten Koeffizienten den langwelligen Untergrund (Fig. 3.4). Durch Rücktransformation ohne die ersten Koeffizienten wird dieser Anteil unterdrückt.

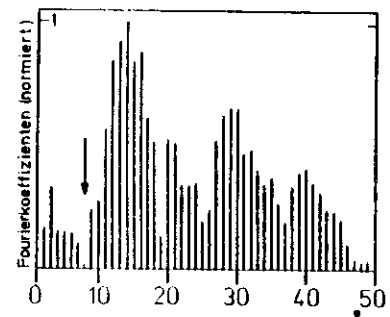


Fig. 3.4: Zerlegung der EXAFS in Harmonische der Grundfrequenz (das Reziproke der Anzahl der Meßpunkte). Die ersten Koeffizienten repräsentieren den langwelligen Untergrund. (Werner 1979)

3.2 Anpassungen von $\chi(k)$ im k-Raum

Die im k-Raum vorliegenden Feinstrukturen können mit Hilfe parametrischer Amplituden und Phasenfunktionen angepaßt werden (Cramer et al. 1976, 1978, Reed et al. 1977, 1978, Shulman et al. 1975, Teo et al. 1978a, 1978b, 1978c). Der Vorteil dieses Verfahrens liegt darin, daß die experimentellen Daten unverfälscht durch weitere Bearbeitung analysiert werden können. Randeffekte, die bei Fouriertransformationen zu einer effektiven Einschränkung des Datenbereichs führen, entfallen. Auf Grund der mit wachsender Zahl von Beiträgen rasch anwachsenden Zahl von Parametern jedoch ist dieses Verfahren nur für einfache Feinstrukturen oder nur in Verbindung mit den in folgenden Kapiteln dargestellten Auswerteverfahren einsetzbar.

3.3 Fouriertransformation

Bei einer Überlagerung von mehreren Beiträgen zur Feinstruktur bietet es sich an, die Gesamtstruktur mit Hilfe einer Fouriertransformation in ihre Einzelbeiträge aufzutrennen (Stern et al. 1975, Martens et al. 1978a). Zweckmäßigerweise wird ein einzelner Beitrag zur EXAFS (Gl. 3.20) dargestellt in der Form

$$\Delta_j(k) = k \chi_j(k) = \int_0^{\infty} dR B_j \frac{g_j(R)}{R^2} \operatorname{Im} \Lambda_j(k, R) \exp(2ikR) \quad (3.3)$$

mit

$$\Lambda_j(k, R) = f_j(n) \exp(-2R/\lambda + i\delta_k + i\delta_L) \quad (3.4)$$

In Gl. 3.4 sind δ_k und δ_L die Phasenverschiebungen, die die Elektronenwelle beim Verlassen (Drehimpulsquantenzahl ℓ) bzw. nach Streuung in einen Zustand mit der Drehimpulsquantenzahl l beim Wiedereintritt in das Zentralatom erleidet.

Diese Form (Gl. 3.3) wurde gewählt, da sie eine Trennung in den Anteil, der die reine Strukturinformation enthält ($g_j(R)$) und den Teil, der die k-Abhängigkeit von $\chi(k)$ bestimmt, verdeutlicht. Die Fouriertransformation wird über den positiven

Halbraum ausgeführt. Die Fouriertransformierte wird berechnet nach

$$V(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} d(2k) v(k) \exp(2ikr) \quad (3.5)$$

Zu ihr gehört die Umkehrung

$$v(k) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} dr V(r) \exp(-2ikr) \quad (3.6)$$

Die Begrenzung des Transformationsbereichs durch den endlichen Spektralbereich, in dem $\chi(k)$ beobachtet wird, sowie die Anwendung eines Transformationsfensters (siehe Abschnitt 3.4) kann durch die effektive Fensterfunktion $W(k)$ ausgedrückt werden. Zur Kompensation des Abfalls bei hohen k-Werten oder zur Bewichtung unterschiedlicher k-Bereiche erweist es sich häufig als zweckmäßig, die Feinstruktur mit verschiedenen Potenzen k^n ($n = 0, 1, 2, 3$) zu multiplizieren. Damit erhalten wir die komplexe Ortsfunktion

$$F(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \sum_j \int_0^{\infty} d(2k) \exp(2ikr) \Delta_j(k) k^n W(k) \quad (3.7)$$

$$= \sum_j \int_0^{\infty} dR \frac{g_j(R)}{R^2} \frac{1}{2i} \left[\xi_j^{(n)}(r+R, R) - \xi_j^{*(n)}(-r+R, R) \right]$$

mit

$$\xi_j^{(n)}(r+R, R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dr' \frac{w^{(n)}(r+R-r')}{(2i)^n} \lambda_j(r', R) \quad (3.8)$$

und

$$\lambda_j(r', R) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^{\infty} d(2k) \Lambda_j(k, R) \exp(2ikr') \quad (3.9)$$

Hierin sind $w^{(n)}$ die n-te Ableitung der Fouriertransformierten der Fensterfunktion $W(k)$ und $\lambda(r', R)$ die Fouriertransformierte der Funktion $\Lambda(k, R)$ (Gl. 3.4). Die Funktion $F(r)$ stellt eine Faltung der mit $1/R^2$ multiplizierten Paarverteilungsfunktion $g_j(R)$ mit der in Gl. 3.7 in eckigen Klammern stehenden Funktion dar.

Diese hängt ausschließlich von den Eigenschaften von Aufatom und Streuatom sowie vom Transformationsfenster, nicht aber von der Geometrie des Atomverbandes ab.

Die Funktion $\xi^{(n)}$ werden wir als Paarfunktion bezeichnen. Sie enthält als Faltung von $w^{(n)}$ mit λ sämtliche Informationen über den durch Streuamplitude, Streuphase und Lebensdauer charakterisierten angeregten Zustand.

Aus der Darstellung Gl. 3.7 wird ersichtlich, daß die Fouriertransformierte des EXAFS-Spektrums Strukturen liefert, die im positiven Halbraum durch $\xi^{(n)}$, im negativen Halbraum durch $\xi^{*(n)}$ bestimmt sind. Die Kurven d und e in Fig. 3.2 und 3.3 zeigen Betrag und Realteil der Fouriertransformierten der $\chi(k)$ von Cu-Verbindungen. Die Lagen der Maxima im Betrag der Fouriertransformierten sind gegenüber den wahren Abständen R_j durch die von k abhängigen Anteile der Phase $\phi(k)$ zu kleineren Abstandswerten verschoben. Die Größe der Verschiebung (0,2 bis 0,4 Å) hängt von der Art des Aufatoms und des Streuatoms ab (Kap. 7.2). Für eine Abstandsbestimmung müssen daher die Phasen bei der weiteren Analyse der Fouriertransformierten berücksichtigt werden.

Die Breite von Strukturen im Ortsraum wird im wesentlichen durch den Transformationsbereich vorgegeben. Für eine gaussförmige Paarverteilung mit $\sigma = 0,05$ Å wird diese Verbreiterung in Fig. 3.5 demonstriert (Werner 1979). Aus dem Verlauf von $F(r)$ kann also nicht unmittelbar auf eine Paarverteilung geschlossen werden. Mit der weiteren Analyse von $F(r)$ werden wir uns in den Kapiteln 3.5 und 3.6 beschäftigen.

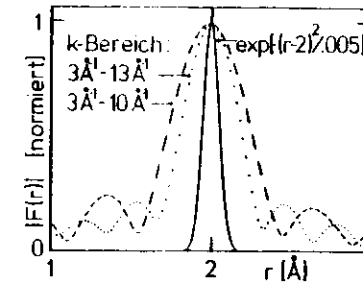


Fig. 3.5: Betrag der Fouriertransformierten von $\exp(-2\sigma^2 k^2) \sin(2kR)$ mit $R = 2$ Å und $\sigma = 0,05$ Å. Die durchgezogene Kurve ist die gaussförmige Paarverteilung. (Werner 1979)

3.4 Transformationsfenster

Wie oben gezeigt, wird der Verlauf von $\xi^{(n)}$ für fest vorgegebenes R_j wesentlich durch die Fensterfunktion $W(k)$ bestimmt. Einige häufig verwendete Fensterfunktionen sollen kurz dargestellt werden.

a) Rechteckfenster (Fig. 3.6a)

Das Transformationsgebiet wird eingeschränkt auf den Bereich $k_1 \leq k \leq k_2$

$$W(k) = \begin{cases} \text{const} & \text{für } k_1 \leq k \leq k_2 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.10)$$

Die Paarfunktion $\xi^{(n)}$ ist eine Faltung von λ mit der n -ten Ableitung von

$$w^{(n)}(r) = \frac{i^n}{r^{2n}} \{ \exp(-2ik_2 r) - \exp(-2ik_1 r) \} \quad (3.11)$$

Der Realteil und der Betrag dieser Funktion besitzen Extremwerte bei $r = 0$ unter der in den meisten Experimenten erfüllten Voraussetzung $k_2 \gg k_1$. Ein Nachteil dieses Transformationsfensters sind die langreichweitigen Seitenstrukturen, die proportional zu $1/r$ abfallen. Sie sind auf das abrupte Abschneiden an den Grenzen des Transformationsfensters zurückzuführen. Bei im Ortsraum eng benachbarten Schalen

führen diese Seitenschwingungen zu unerwünschten Interferenzen zwischen diesen Beiträgen.

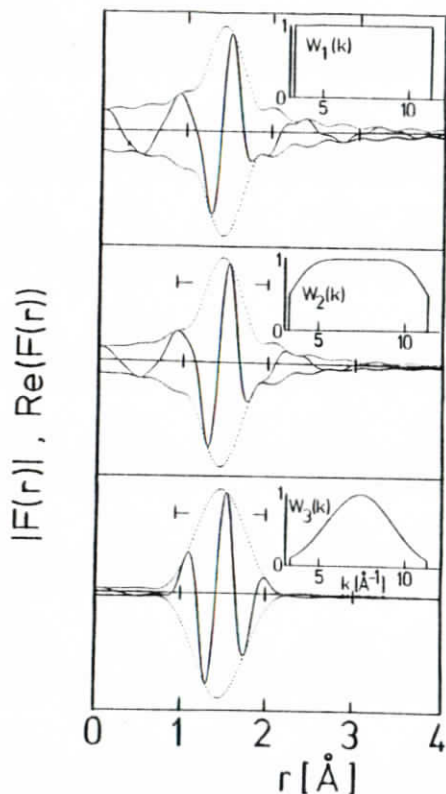


Fig. 3.6: Test verschiedener Fensterfunktionen mit Hilfe einer Modell-EXAFS für leichte Streuatome. $W_1(k)$: Rechteckfenster (Gl. 3.10); $W_2(k)$: Gaußverbreiteres Rechteckfenster (Gl. 3.12); $W_3(k)$: Gaußfenster (Gl. 3.13); Punktierter Linie: Betrag der Fouriertransformierten; durchgezogene Linie: Realteil der Fouriertransformierten. (Werner 1977)

Zu einer Reduzierung dieser Seitenstrukturen wurde eine Reihe von weiteren Fensterfunktionen eingeführt. Zu ihnen gehören

b) Gaußverbreitertes Rechteckfenster (Fig. 3.6b)

$$W(k) = \begin{cases} \int_{k_1}^{k_2} \sqrt{\frac{\pi}{a}} dk' \exp(-a(k-k')^2) & \text{für } k_1 \leq k \leq k_2 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.12)$$

Diese Fensterfunktion ist im k -Raum eine Faltung aus Rechteckfenster und Gaußfunktion. Im Ortsraum ergibt sich damit das Fenster als Produkt aus der Fouriertransformierten des Rechteckfensters mit einer Gaußfunktion.

c) Gaußfenster (Fig. 3.6c)

$$W(k) = \begin{cases} \exp\left[-a\left(\frac{k-(k_2+k_1)/2}{k_2-k_1}\right)^2\right] & \text{für } k_1 \leq k \leq k_2 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.13)$$

Die Fouriertransformierte des Gaußfensters im Ortsraum ist wiederum eine Gaußfunktion. Dieses Fenster gemeinsam mit einer adäquaten k -Gewichtung eines EXAFS-Spektrums hat sich besonders bei Spektren bewährt, bei denen große Amplituden bei kleinen k -Werten auftreten. Dadurch werden die experimentell unsicheren Bereiche an den Grenzen schwächer bewichtet, d.h. der Einfluß des statistischen Rauschens bei großen k -Werten sowie der Unsicherheit bei der Wahl des Energienullpunktes bei der Konversion von Energie- in die k -Skala (siehe Kapitel 3.7) werden reduziert.

d) Cosinus-Fenster

$$W(k) = \begin{cases} \frac{1}{2} (1 - \cos(\pi(k-k_1)/\Delta k)) & \text{für } k_1 \leq k < k_1 + \Delta k \\ 1 & \text{für } k_1 + \Delta k \leq k \leq k_2 - \Delta k \\ \frac{1}{2} (1 + \cos(\pi(k-(k_2-\Delta k))/\Delta k)) & \text{für } k_2 - \Delta k \leq k < k_2 \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (3.14)$$

Dieses Fenster hat etwa den gleichen Einfluß auf den Verlauf von $F(r)$ wie das gaußverbreiterte Rechteckfenster.

Die Wirkung der ersten drei genannten Transformationsfenster wurde von Werner (1977) an einem synthetischen EXAFS-Spektrum, dessen Verlauf im k -Raum typisch ist für leichte Streuatome, d.h. große Amplituden bei kleinen k -Werten und monotoner Abfall bei höheren k -Werten, überprüft. Die Ergebnisse sind in Fig. 3.6 wiedergegeben.

Es zeigt sich, daß für diesen Fall das Gaußfenster erwartungsgemäß die Seitenstrukturen stark unterdrückt. Allerdings führt die Reduzierung der Amplitude bei kleinen k -Werten und damit der effektiv eingeschränkte Transformationsbereich zu einer geringfügigen Verbreiterung der Struktur in $|F(r)|$. Die bei allen Fenstern, am stärksten jedoch bei dem Rechteckfenster, beobachteten Strukturen bei kleinen k -Werten rühren von dem bei negativen r -Werten (ξ^*) liegenden Maximum her.

In dieser Modellstruktur wird ein zusätzlicher langwelliger Untergrund nicht berücksichtigt. Solch ein Untergrund würde größere Amplituden bei kleinen r -Werten liefern. Hier erweist sich die Wahl des Fensters als besonders kritisch.

3.5 Analyse im Ortsraum

Die Funktion $F(r)$ erlaubt die Bestimmung von Strukturparametern. Die Amplituden der Strukturen in $|F(r)|$ sind bei einer symmetrischen Paarverteilung direkt proportional zu den Koordinationszahlen. Aus den Positionen dieser Strukturen folgen die Bindungslängen. Hierauf beruht die von Stern et al. (1975) vorgeschlagene Analyse von EXAFS-Daten. Die Streuphasen werden in dieser Arbeit als lineare Funktionen von k ange-

nommen. Damit sind die den einzelnen Streuschalen zugeordneten Maxima im Betrag der Fouriertransformierten um den zu k proportionalen Anteil α der Phase gegenüber den wahren Abständen verschoben. In Tabelle 3.1 sind die unter diesen Annahmen von Stern et al. (1975) bei zwei verschiedenen Temperaturen ermittelten Werte von α für Cu und Ge zusammengestellt. Mit Ausnahme der ersten Schale bei Raumtemperatur werden für die ersten Schalen ähnliche α -Werte von $0,22 \pm 0,03$ für Cu und $0,25 \pm 0,03$ für Ge gefunden. Die starken Schwankungen der α -Werte für weiter entfernte Schalen beruhen zweifellos darauf, daß durch die mit wachsendem Abstand dichter werdende Folge von Koordinationssphären durch Interferenz der Einzelbeiträge die Positionen im Ortsraum verfälscht werden. Die Unzuverlässigkeit dieser Werte drückt sich in den zunehmenden Fehlern aus. Sie erklären jedoch die Unterschiede der α -Werte für bestimmte Schalen bei den verschiedenen Temperaturen nicht vollständig.

Tabelle 3.1: Zusammenstellung der durch die k -abhängigen Anteile der Phase $\phi(k)$ bewirkten Verschiebungen α_j der Maxima in $|F(r)|$ (Stern et al. 1975). R_j interatomarer Abstand, $R_j - \alpha_j$ Positionen in $|F(r)|$. Alle Werte in Å.

| j | R_j | Cu | | Ge | | |
|---|-------|---|--|-------|---|---|
| | | T = 77 K $E_0 = -9,5$ eV α_j | T = 300 K $E_0 = -9,5$ eV α_j | R_j | T = 77 K $E_0 = -5$ eV α_j | T = 300 K E_0 variabel α_j |
| 1 | 2,56 | $0,23 \pm 0,03$ | $0,14 \pm 0,05$ | 2,45 | $0,25 \pm 0,03$ | $0,27 \pm 0,03$ |
| 2 | 3,62 | $0,20 \pm 0,03$ | $0,28 \pm 0,05$ | 4,00 | $0,23 \pm 0,03$ | $0,28 \pm 0,03$ |
| 3 | 4,43 | $0,23 \pm 0,03$ | $0,23 \pm 0,05$ | 4,68 | $0,25 \pm 0,03$ | $0,29 \pm 0,03$ |
| 4 | 5,11 | $0,27 \pm 0,03$ | $0,36 \pm 0,05$ | 5,65 | $0,16 \pm 0,05$ | $0,20 \pm 0,05$ |
| 5 | 5,72 | $0,14 \pm 0,05$ | $0,19 \pm 0,10$ | 6,16 | $0,17 \pm 0,05$ | $0,19 \pm 0,05$ |
| 6 | 6,26 | $0,09 \pm 0,05$ | $0,33 \pm 0,10$ | 6,92 | $0,34 \pm 0,05$ | $0,39 \pm 0,05$ |
| 7 | 6,76 | $0,32 \pm 0,05$ | $0,23 \pm 0,10$ | 7,34 | $0,14 \pm 0,05$ | $0,23 \pm 0,05$ |

Eine erweiterte Analyse von EXAFS-Daten im Ortsraum wurde von Hayes et al. (1976) und Gurman und Pendry (1976) vorgeschlagen. Hayes et al. (1976) generieren aus isolierten Strukturen in $F(r)$ eine komplexe Paarfunktion $\xi^{(n)}$, die sämtliche interessierende Eigenschaften (Streuamplitude, Paarverteilungsfunktion, Phasen ...) repräsentiert. Mit Hilfe dieser Paarfunktion werden Fouriertransformierte von komplizierteren Spektren angepaßt, wobei die Position, Amplitude und Breite der Paarfunktion als Parameter der Anpassung gewählt werden. Figur 3.7 illustriert diese Methode. Teil a) dieser Abbildung zeigt die Fouriertransformierte von kristallinem Ge,

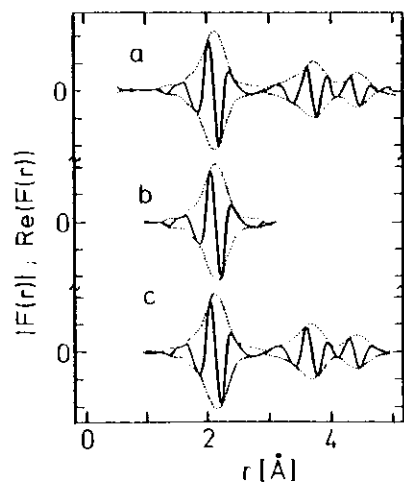


Fig. 3.7: Rekonstruktion der Fouriertransformierten mit Hilfe einer Paarfunktion (Hayes et al. 1976). a) Fouriertransformierte (— $\text{Re}(F(r))$, $\cdots |F(r)|$) der EXAFS von kristallinem Ge bei 77 K, berechnet mit Hilfe eines gaußverbreiterten Rechteckfensters; b) Paarfunktion, gewonnen aus dem Beitrag der ersten Schale; c) Rekonstruktion von $F(r)$ mit Hilfe der Paarfunktion und den in Tab. 3.2 aufgeführten Strukturparametern.

dessen Absorptionsspektrum bei 77 K aufgenommen wurde. Aus diesem Spektrum wurde die im Teil b) dargestellte Paarfunktion gewonnen. Ein durch die zweite Struktur in $F(r)$ verbleibender Rest im Bereich des ersten Maximums wurde durch die Subtraktion eines Teiles der Paarfunktion der ersten Schale, die um die Differenz der Bindungslängen zwischen 1. und 2. Schale zu größeren r -Werten verschoben wurde, beseitigt. Mit Hilfe dieser Paarfunktion und den in Tabelle 3.2 angegebenen

Tabelle 3.2: Strukturparameter für die Synthese von $F(r)$ von kristallinem Ge mit Hilfe einer Paarfunktion (Hayes et al. 1976) (siehe Fig. 3.7). Es bedeuten N die Koordinationszahl, Δr die Verschiebung, $\Delta\sigma$ die Verbreiterung und S die Amplitude der j -ten Paarfunktion bezogen auf die der ersten Schale.

| j | N | Δr (Å) | $\Delta\sigma$ (Å) | S |
|-----|-----|----------------|--------------------|------|
| 1 | 4 | 0,0 | 0,0 | 1,0 |
| 2 | 12 | 1,55 | 0,05 | 0,75 |
| 3 | 12 | 2,23 | 0,05 | 0,46 |

Parametern wurde die ursprüngliche komplexe Fouriertransformierte regeneriert (Fig. 3.7c). In Tab. 3.2 bedeutet S die durch inelastische Streuung der Elektronen bewirkte Abnahme der Beiträge zur EXAFS durch Atome, die weiter vom Aufatom entfernt sind. Aus diesem Verhältnis entnehmen Hayes et al. einen konstanten Wert für die mittlere freie Weglänge im Ge von 7,7 Å. Die in Tab. 3.2 aufgeführte zusätzliche Verbreiterung für die zweite Schale von 0,05 Å für die Paarverteilungsfunktion ist in ausgezeichneter Übereinstimmung mit Werten, die von Rabe et al. (1979d) bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der statischen und strukturellen Unordnung in kristallinem und amorphem Ge gefunden wurden. Für die nächsten und übernächsten Nachbarn im kristallinen Ge wird die Dämpfung der EXAFS durch thermische Schwingungen durch die Werte $\sigma_1^2 = 0,0019 \text{ Å}^2$ bzw. $\sigma_2^2 = 0,0024 \text{ Å}^2$ beschrieben. Diese Unterschiede führen genau zu der von Hayes et al. (1976) gefundenen Verbreiterung der Maxima im Ortsraum.

Ein ähnliches Verfahren für die Analyse von EXAFS-Daten schlagen Gurman und Pendry (1976) vor und demonstrieren es an einem Spektrum von Kupfer. Die Fouriertransformation wird ausgeführt, indem der Kern durch $\exp(-2ikR - i\phi(k))$ ersetzt wird. Die Abstandswerte und mittleren quadratischen Auslenkungen werden mit Hilfe eines Subtraktionsverfahrens erhalten. Mit Hilfe von berechneten Rückstreuamplituden und Phasen wird ein theoretisches $\chi(k)$ ermittelt. Die Fouriertransformierte der Differenz von experimentellem und theoretischem Spektrum, bei denen nacheinander die Beiträge der ersten bis dritten Schale subtrahiert worden sind, zeigt

Fig. 3.8. Abstandswert und mittlere quadratische Auslenkung der Atompaae wurden

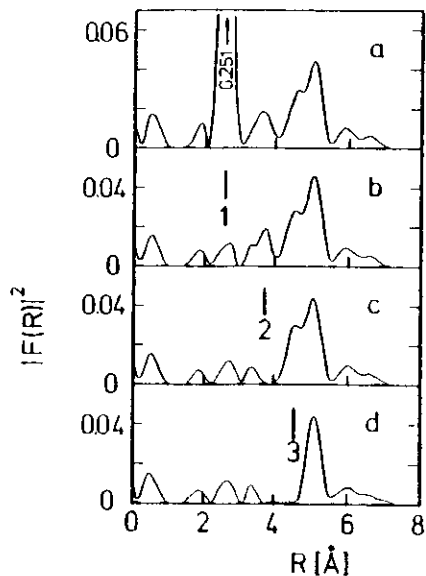


Fig. 3.8: Bestimmung von Strukturparametern mit Hilfe eines Abzugsverfahrens (Tab. 3.4) (Gurman und Pendry 1976). a) Quadrat des Betrages der Fouriertransformierten der EXAFS von Cu bei 77 K, berechnet bezüglich des Kerns $\exp(-i(2kR+\phi(k)))$ mit einem Gaußfenster (Gl. 3.13); b) wie (a) jedoch nach Abzug des Beitrags der ersten Streuschale; c) nach Abzug der Beiträge der ersten und zweiten Schale; d) nach Abzug der Beiträge der ersten drei Schalen.

Tabelle 3.3: Strukturparameter für Cu (Gurman und Pendry 1976). R_j wahrer Abstand, R_j^F aus der Fouriertransformierten (Fig. 3.8a), R_j^S gewonnen mit Hilfe des Subtraktionsverfahrens (Fig. 3.8).

| j | R_j (Å) | R_j^F (Å) | R_j^S (Å) | σ_j^2 (10^{-3} Å ²) |
|---|-----------|-------------|-------------|---|
| 1 | 2,56 | 2,51 ± 0,05 | 2,57 ± 0,01 | 3,6 ± 0,1 |
| 2 | 3,62 | 3,70 ± 0,1 | 3,68 ± 0,05 | 3,8 ± 0,7 |
| 3 | 4,43 | 4,50 ± 0,1 | 4,47 ± 0,05 | 4,5 ± 0,3 |
| 4 | 5,11 | 5,03 ± 0,1 | 4,95 ± 0,05 | 4,8 ± 0,3 |
| 5 | 5,72 | 5,92 ± 0,1 | 5,82 ± 0,1 | 4,9 ± 0,3 |

3.6 Inverse Fouriertransformation, Analyse im k-Raum

Die Aufgabe der inversen Fouriertransformation ist die Isolation von Beiträgen einzelner Streuschalen zu $\chi(k)$. Bei Verwendung eines geeigneten Transformationsfensters $W(k)$ in Gl. 3.7 ist die Information über eine einzelne Schale in einem begrenzten r -Bereich enthalten, so daß der Anteil, der auf eine einzelne Schale zurückzuführen ist, berechnet werden kann durch die komplexe Funktion

$$\bar{\Delta}_j(k) = \sqrt{2\pi} \int_{r_1}^{r_2} dr F(r) \exp(-2ikr) / (k^n W(k)) \quad (3.15)$$

Die Division durch $k^n W(k)$ macht die bei der Transformation in den Ortsraum verwendete Gewichtung rückgängig. Damit sind die Amplitudenfunktion (Fig. 3.2 und 3.3, Kurven j und m) und die Gesamtphase eines einzelnen Beitrages zu $\chi(k)$ bestimmt durch Betrag und Phase von $\bar{\Delta}_j(k)$.

Die Gleichung (3.15) stellt den Ausgangspunkt für die Bestimmung von Nahordnungsparametern in der Umgebung des absorbierenden Atoms dar. Das Argument von $\bar{\Delta}_j(k)$ verknüpft die Parameter Bindungslängen, Streuphasen und Energienullpunkt E_0 . Die Amplitudenfunktion enthält die korrelierten Parameter Koordinationszahl, Debye-Wallerfaktor, Streuamplitude und mittlere freie Weglänge der Elektronen. In einzelnen werden folgende Parameter bestimmt:

in der Weise variiert, daß die jeweiligen Beiträge zu $F(r)$ minimal wurden. Der Vergleich zwischen Abstandswerten, die unmittelbar $|F(r)|$ entnommen wurden, mit Abstandswerten, die durch das Differenzverfahren ermittelt wurden, zeigt die Verringerung der Fehler im letzteren Fall (Tab. 3.3). Die mittleren quadratischen Auslenkungen sind in guter Übereinstimmung mit Werten, die von Böhmer und Rabe (1979) mit Hilfe eines Debye-Modells, das die Koorelation der Bewegung nächster Nachbarn berücksichtigt, berechnet wurden.

a) Streuphasen $\phi(k)$

Mit Hilfe des Ausdrucks

$$\phi_j(k) = \arg(\bar{A}_j(k)) - 2kR_j \quad (3.16)$$

werden bei bekannten Bindungslängen R_j die für das Paar Aufatom-Streuatom charakteristischen Phasen bestimmt (Fig. 3.2 und 3.3 Kurven k und n, $E_0 =$ Lage der halben Kantenhöhe). Die Eindeutigkeit dieser Phasen ist unmittelbar verbunden mit der Eindeutigkeit des Wellenzahlmaßstabes. Der Nullpunkt bei der Konversion der Skala der kinetischen Energie der Elektronen in die Wellenzahl k ist ein mit Unsicherheiten verbundener Parameter, dessen Wahl später (Kap.3.7) diskutiert werden soll.

b) Die Bindungslängen aus

$$R_j = \{ \arg(\bar{A}_j(k)) - \phi_j(k) \} / 2k \quad (3.17)$$

Dieser Zusammenhang setzt die Kenntnis der Phase $\phi(k)$ voraus. Sie kann entweder experimentellen Daten entnommen werden (siehe a) (Fig. 3.2 und 3.3, Kurven h) oder als Summe von Einzelphasen, die für das absorbierende Atom δ_k sowie die streuenden Atome $\arg(f(u))$ berechnet werden (Fig. 3.2 und 3.3, Kurven f). Für die Wahl des Energienullpunktes gilt das unter a) Gesagte.

c) Mittlere quadratische relative Auslenkungen

Trägt man den Logarithmus des Verhältnisses zweier Amplitudenfunktionen, die entweder zu der gleichen Streuschale bei unterschiedlichen Temperaturen oder aber zu dem gleichen Atompaar in verschiedener Umgebung gehören, auf gegen das Quadrat der Wellenzahl, so ergibt sich eine Gerade mit der Steigung der Differenz der mittleren quadratischen Auslenkungen

$$\ln(A_1(k)/A_2(k)) = -2(\sigma_1^2 - \sigma_2^2)k^2 + \ln \frac{N_1}{N_2} \frac{R_2^2}{R_1^2} - 2(R_1 - R_2)/\lambda \quad (3.18)$$

Die absolute Bestimmung von σ^2 setzt die Kenntnis der übrigen k -abhängigen Größen, insbesondere $|f(u)|$ voraus. Sie können aus Referenzmessungen von Substanzen mit bekannten Atompaaren und bekannten Debye-Waller-Faktoren oder theoretischen Rechnungen entnommen werden.

d) Koordinationszahl N_j

Im einfachsten Fall unter Annahme symmetrischer Paarverteilungen werden die N_j der Amplitude der Fouriertransformierten im Ortsraum entnommen. Dieses Verfahren ist jedoch unzuverlässig, da durch Interferenz eng benachbarter Schalen verfälschte Amplituden in $|F(r)|$ vorgetäuscht werden können. Als Beispiel sei die von Hayes et al. (1976) mit Hilfe einer Paarfunktion für Ge simulierte Strukturfunktionen in Fig. 3.9 angeführt. Die Überlagerung von zwei Paarfunktionen

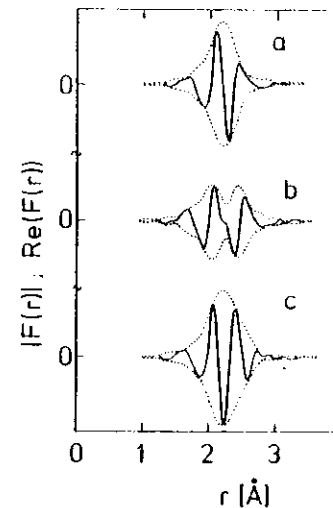


Fig. 3.9: Interferenz in der Fouriertransformierten (— $\text{Re}(F(r))$, $\cdots |F(r)|$) bei eng benachbarten Schalen (Hayes et al. 1976). a) Ge-Paarfunktion für eine Schale mit 4 Atomen (Fig. 3.7b); b) $F(r)$ nach Addition einer zweiten um 0,16 Å zu größeren r -Werten verschobenen und mit 4 Atomen besetzten Schale; c) $F(r)$ nach Addition einer zweiten, um 0,33 Å zu größeren r -Werten verschobenen und mit 2 Atomen besetzten Schale. Die vertikalen Skalen sind willkürlich, aber identisch in den drei Fällen.

gleicher Amplitude, d.h. gleicher Koordinationszahl mit einer Abstandsdifferenz von 0,16 Å führt zu der in Fig. 3.9b dargestellten Struktur. Obwohl in diesem Fall die doppelte Anzahl von Atomen vorliegt, wird die Amplitude von $|F(r)|$ durch

die destruktive Interferenz verfälscht. Ein ähnliches Verhalten ergibt sich im zweiten Fall, bei dem ein Verhältnis der Koordinationszahlen von 2:1 und eine Abstandsdifferenz von $0,33 \text{ \AA}$ angenommen wurde. Der Beitrag der Schale in größerem Abstand ist nur noch als Schulter auf der Seite großer r -Werte zu erkennen. Eine genauere Analyse von Abstandsdifferenzen in diesen Fällen ist möglich mit Hilfe der Schwebungsmethode (Martens et al. 1977), die in Abschnitt 3.8 besprochen wird. Eine Bestimmung der relativen Koordinationszahlen ist mit Hilfe von Gl. 3.18 möglich. Der Achsenabschnitt wird bestimmt durch N_1/N_2 . Die Abstandswerte können aus der Gesamtphase bestimmt, die mittleren freien Weglängen λ nach Gl. 2.15 abgeschätzt werden.

Vergleicht man die in diesem und im vorangegangenen Kapitel beschriebenen Auswertetechniken, so hat die Interpretation von EXAFS-Spektren im Ortsraum gegenüber der Analyse im k -Raum zweifellos den Vorteil, daß die experimentellen Daten nicht durch eine weitere Transformation verfälscht werden. Andererseits wird der Verlauf von $F(r)$ durch korrelierte Parameter beeinflusst. Die Breite von Strukturen in $|F(r)|$ wird bestimmt durch den Transformationsbereich, die Fensterfunktion $W(k)$, den Verlauf der Streuamplitude $|f(k)|$ und die Paarverteilung $g(r)$, die Amplituden in $|F(r)|$ zusätzlich durch die Koordinationszahl N und die mittlere freie Weglänge λ der Photoelektronenwelle. In der Phase von $F(r)$, die sich im Verlauf des Real- bzw. Imaginärteils von $F(r)$ widerspiegelt, sind die Bindungslänge R , die Streuphase $\phi(k)$ der Elektronenwelle und der Energienullpunkt E_0 (Kap. 3.7) verknüpft. Bei der Analyse im Ortsraum müssen daher sämtliche Parameter gleichzeitig berücksichtigt werden. Darüber hinaus kann deren gegenseitige Beeinflussung nicht ausgeschlossen werden. Die teilweise Entkopplung dieser Größen durch die inverse Fouriertransformation stellt den entscheidenden Vorteil der Interpretation im k -Raum dar. Dabei muß allerdings die Verfälschung der Spektren an den Rändern des Transformationsbereiches in Kauf genommen werden, die sich bei der Wahl eines geeigneten Transformationsfensters auf kleine Bereiche im k -Raum beschränkt. Für die Amplitude

der Modellfeinstruktur, die bei der Untersuchung des Einflusses der Transformationsfenster auf den Verlauf von $F(r)$ benutzt wurde, wird dies in Fig. 3.10 gezeigt. Bei Verwendung des gaußverbreiterten Rechteckfensters werden starke Abweichungen zwischen der Amplitude der Modell-EXAFS und der durch inverse Fouriertransformation gewonnenen Amplitude über den gesamten k -Bereich beobachtet. Ein Gaußfenster dagegen verzerrt die Amplituden nur bei kleinen k -Werten. Die Phasen zeigen in allen Fällen ähnliche Verläufe.

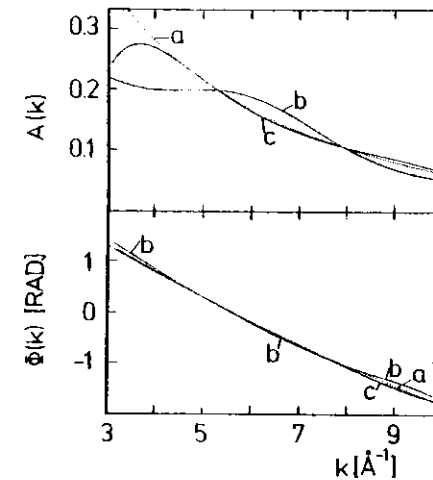


Fig. 3.10: Test des Einflusses der Fensterfunktion auf Amplituden $A(k)$ und Phasen $\phi(k)$ der EXAFS (Werner 1977). a) Modell-Amplitude und -Phase; b) und c) gewonnen durch inverse Fouriertransformation der in Fig. 3.6 gekennzeichneten Bereiche (b) gaußverbreitertes Rechteckfenster $W_2(k)$, c) Gaußfenster $W_3(k)$.

Daß die EXAFS im wesentlichen durch die Beiträge nächster Nachbarn bestimmt ist, wird noch einmal durch die gute Übereinstimmung der experimentell bestimmten EXAFS (Fig. 3.2 und 3.3, Kurven b) mit den Kurven c) deutlich. Diese Feinstrukturen (c) wurden mit Hilfe von bekannten Abstandswerten und Koordinationszahlen sowie experimentellen Phasen und Amplitudenfunktionen der nächsten bzw. der zweitnächsten (im Fall des Cu_2O und CuO) Nachbarn berechnet.

3.7 Das E_0 -Problem

Die bei der Bestimmung von Nahordnungparametern benutzten k -abhängigen Größen sind nur dann als eindeutig zu betrachten, wenn der Nullpunkt, der für die Umrechnung des Energie- in den Wellenzahlmaßstab festgelegt werden muß, eindeutig bestimmt werden kann. Dieses gilt insbesondere für die Streuphasen $\phi(k)$. Im allgemeinen ist der Wert von E_0 unbekannt. Die Berechnung von k geht von der Dispersion freier Elektronen aus, die bei kleinen k -Werten nicht erfüllt wird. Für Materialien, die dem Modell des freien Elektronengases nahekommen, z.B. Al, wird E_0 in guter Näherung durch die Unterkante des Valenzbandes bestimmt.

Ein Wert von 12 eV unterhalb des Wendepunktes der K -Kante des Al wurde von Fontaine et al. (1979a) bei Verwendung der Streuphasen von Lee und Beni (1977) gefunden. Dieser Wert ist nahe an der Unterkante des Valenzbandes (11,7 eV) und in guter Übereinstimmung mit dem Nullpunkt des von Lee und Beni (1977) verwendeten Muffin-Tin-Potentials.

Im allgemeinen jedoch muß der Wert von E_0 in die Strukturanalyse einbezogen werden. Wird der Energienullpunkt um ΔE_0 verschoben, so geht der Wellenzahlmaßstab k in einen neuen Maßstab k' über

$$k' = (k^2 - \frac{2m}{\hbar^2} \Delta E_0)^{1/2} \quad (3.19)$$

Die Änderung des k -Maßstabes führt zu einer Modifikation der Phasen:

$$\phi'(k') = \phi(k) - 2r(k'-k) \quad (3.20)$$

In großen Abständen von der Absorptionskante, d.h. für $k^2 \gg \frac{2m}{\hbar^2} \Delta E_0$ geht Gl. 3.20 über in

$$\phi'(k') = \phi(k) + \frac{2mr\Delta E_0}{\hbar^2 k} \quad (3.21)$$

Der Einfluß eines falsch gewählten E_0 wirkt sich also insbesondere im kantennahen Bereich aus. Bei unkorrekter Wahl von E_0 ändert sich die Gesamtphase um den zu

k^{-1} proportionalen Term. In Fig. 3.2 und 3.3, Kurven 1 wird gezeigt, daß eine geringfügige Änderung von E_0 (Tab. 3.4) für experimentell bestimmte Phasen zu einer guten Übereinstimmung mit berechneten Phasen (Lee und Pendry 1975) führt. Weiterhin ergibt sich, daß mit einer willkürlichen Wahl von E_0 kein willkürlicher Abstandswert vorgetäuscht werden kann. Eine Änderung des Abstandswertes um ΔR bewirkt einen zusätzlichen Term in der Gesamtphase $\Delta\phi = 2k\Delta R$, dessen Einfluß also bei großen k -Werten deutlich wird. Verschiedene Verfahren sind angewandt worden, den Einfluß von E_0 auf die Strukturbestimmung zu minimalisieren:

a) Die Multiplikation der Feinstruktur mit einer hohen Potenz von k bei der Transformation bewirkt die Strukturen bei großen k -Werten, so daß der Einfluß von E_0 stark reduziert wird.

b) Der Energienullpunkt wird als freier Parameter eingeführt. Von Lee und Beni (1977) wurde gezeigt, daß der Imaginärteil der Fouriertransformierten von $\chi(k)/|F(r)|$ bezüglich des Kerns $\exp(2ikR - i\phi(k))$ eine symmetrische Funktion um den Abstandswert R ist. Eine Variation von E_0 um wenige Elektronenvolt führt zu einer Übereinstimmung der Lagen der Maxima im Imaginärteil und Betrag von $F(r)$. Gleichzeitig erscheinen dann die Maxima bei den bekannten Abstandswerten.

c) Eine alternative Methode wurde von Martens et al. (1978a) verwendet. Aus der durch Fourierfilterung eines Spektrums ermittelten Gesamtphase einer Streuschale wird der Abstand dieser Atome vom Zentralatom nach Gl. (3.17) bestimmt. Die über k aufgetragene Funktion $R(k)$ muß konstant sein. Abweichungen von einem konstanten Wert werden durch Variation von E_0 weitgehend beseitigt (Fig. 3.2 und 3.3, Kurven g mit berechneten, Kurven i mit experimentell bestimmten Phasen). Das auf diese Weise ermittelte $R(k) = \text{const}$ ergibt mit hoher Zuverlässigkeit den korrekten interatomaren Abstand (Tab. 3.4).

d) Mit Hilfe der in Abschnitt 3.8 beschriebenen Schwebungsmethode (Martens et al. (1977) läßt sich die Differenz der Phasen für benachbarte Schalen bei bekannter Geometrie berechnen. Aus den k -Werten der experimentell bestimmten Schwebungs-

knoten (k_e), die bei Vielfachen von $n/(2\Delta R)$ erwartet werden, ergibt sich die Differenz zwischen gewähltem und richtigem Nullpunkt zu

$$\Delta E_0 = \left(\frac{n\pi}{2\Delta R}\right)^2 - k_e^2 \quad (3.22)$$

Dieses Verfahren zur Bestimmung von E_0 wird erschwert durch die Beiträge der Mehrfachstreuung, die im Bereich der zweiten Streuschale auftreten, und die gegenüber denen der Einfachstreuung eine zusätzliche aber unbekanntere Phasenverschiebung besitzen. Darüber hinaus kann die Näherung ebener Wellen (siehe Abschnitt 2.2) für unterschiedliche atomare Abstände verschieden gut erfüllt sein.

3.8 Schwebungen

Die Auflösung von eng benachbarten Schalen wird im Ortsraum durch die Breite der den einzelnen Schalen zugeordneten Strukturen, d.h. im wesentlichen durch den für die Fouriertransformation zur Verfügung stehenden k -Bereich beschränkt. Eine einfache Methode, auch einzelne Streuschalen aufzulösen und deren Abstandsdifferenz ohne Kenntnis der Streuphasen zu bestimmen, beruht auf der Tatsache, daß zwei Streuschalen zu einer Schwebung in $\chi(k)$ führen (Martens et al. 1977). Befinden sich die beiden Schalen im Abstand R_1 und R_2 vom Aufatom und sind deren Einzelbeiträge durch die Amplitudenfunktion $A_1(k)$ und $A_2(k)$ und die Phasen $\phi_1(k)$ und $\phi_2(k)$ gekennzeichnet, so ergibt sich für die Summe dieser beiden Beiträge

$$\chi(k) = \bar{A}(k) \sin(2k\bar{R} + \bar{\phi}(k)) \quad (3.23)$$

mit

$$\bar{A}(k)/A_1(k) = \left\{ 1 + C^2 + 2C \cos(2\Delta Rk + \phi_1(k) - \phi_2(k)) \right\}^{1/2} \quad (3.23a)$$

$$\bar{\phi}(k) = \frac{\sin(\phi_1 + \Delta Rk) + C \sin(\phi_2 - \Delta Rk)}{\cos(\phi_1 + \Delta Rk) + C \sin(\phi_2 - \Delta Rk)} \quad (3.23b)$$

$$C = A_2(k)/A_1(k) \quad (3.23c)$$

Ein besonders einfacher Fall liegt vor, wenn in den beiden Schalen gleiche Atomsorten vorliegen. In diesem Fall ist $\phi_1 = \phi_2$. Die mittlere Phase $\bar{\phi}$ nimmt dann die Form an

$$\bar{\phi}(k) = \phi(k) - \tan^{-1} \frac{1-C}{1+C} \tan(\Delta Rk) \quad (3.23d)$$

In diesem Fall werden die Lagen der Extremwerte von $\bar{A}(k)$ und der Wendepunkte von $\bar{\phi}(k)$ wesentlich bestimmt durch die Differenz der Bindungslängen und bieten daher eine einfache Möglichkeit eng beieinanderliegende Schalen von Atomen aufzulösen. Das Verhältnis der Amplituden $\bar{A}(k)/A_1(k)$ nimmt Extremwerte an für $k = n\pi/(2\Delta R)$. Bei den gleichen Werten zeigt die Differenz der Phasen $\bar{\phi}(k) - \phi(k)$ Wendepunkte.

Für eine Modellfeinstruktur mit $R = 0,3 \text{ \AA}$ ist der Betrag der Fouriertransformierten in Fig. 3.11 dargestellt. Der Beitrag von zwei Schalen ist noch zu erkennen, jedoch ist die Bestimmung der Abstandsdifferenz direkt aus $\{F(\tau)\}$ offensichtlich mit einem größeren Fehler behaftet. Die inverse Fouriertransformation über den gekennzeichneten Bereich liefert die in c und d aufgeführten mittleren Amplitudenfunktionen $\bar{A}(k)$ und Phasen $\bar{\phi}(k)$ für verschiedene Verhältnisse C der Amplitudenfunktionen. Aus den Lagen der Extremwerte kann die Differenz der Abstände mit einer Genauigkeit von $0,005 \text{ \AA}$ bestimmt werden.

Die Stärke der Modulation von $\bar{A}(k)/A_1(k)$ sowie von $\bar{\phi}(k) - \phi(k)$ wird durch das Verhältnis der C Amplitudenfunktionen bestimmt. Sie erlaubt daher bei bekannten Abstandswerten die Ermittlung von relativen Koordinationszahlen. Im allgemeinen werden die Lagen der Extremwerte in $\bar{A}(k)$ durch $A_1(k)$ modifiziert. Ist die Streuamplitude $\{f(n)\}$, die den Verlauf der Amplitudenfunktion wesentlich bestimmt, aus Referenzmessungen oder aus Rechnungen bekannt, kann deren Einfluß berücksichtigt werden. Bei leichten Streuatomen oder bei hohen Energien kann die k -Abhängigkeit von $A(k)$ proportional zu k^{-2} angenommen werden (Bornsche Näherung).

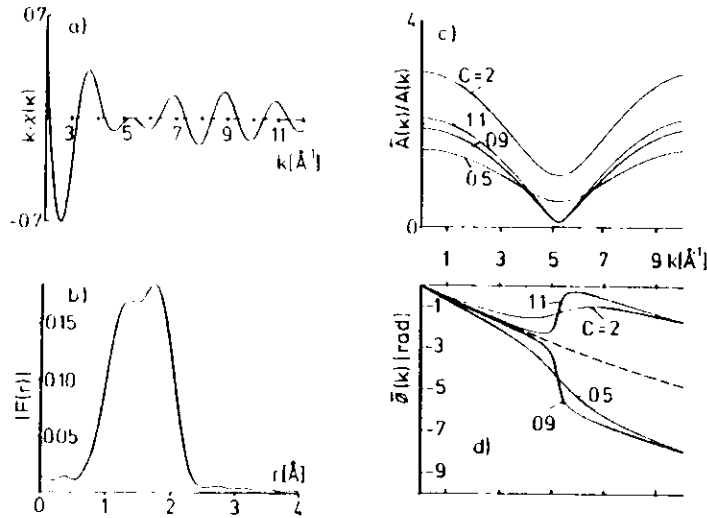


Fig. 3.11: Schwebungen durch eng benachbarte Schalen
 a) Modell-EXAFS für zwei Schalen gleicher Koordinationszahl und Abstandsdifferenz $0,3 \text{ \AA}$; b) Fouriertransformierte von (a). Amplituden (c) und Phasen (d) für verschiedene Parameter $C = A_2/A_1$ (Gl. 3.23) (Rabe 1978)

4. Experiment

Einen typischen experimentellen Aufbau, wie er für Absorptionsmessungen im Röntgengebiet verwendet wird, zeigt Fig. 4.1 (Rabe et al. 1980). Als Strahlungsquelle

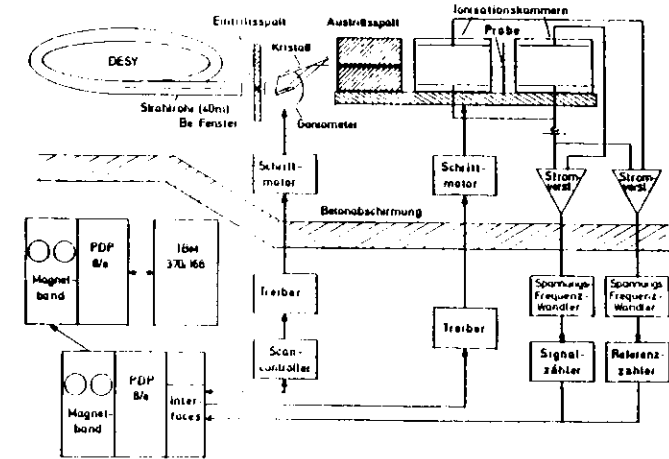


Fig. 4.1: Experimenteller Aufbau für EXAFS-Untersuchungen am DESY (Rabe et al. 1980)

wird hier das Deutsche Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg verwendet. (Ein Vergleich verschiedener Röntgenquellen folgt in Kap. 4.1.) Der Monochromator besteht aus einem Einkreisgoniometer mit einem Doppelkristall in paralleler Anordnung (Kap. 4.2). Der Nachweis des monochromatischen Röntgenstrahls erfolgt mit Ionisationskammern (Kap. 4.3). Über Stromverstärker, Spannungs-Frequenz-Wandler und Zähler werden die Signale in einen Kleinrechner eingelesen. Der Rechner steuert die Positionierung des Monochromatorkristalls und die Höhe des Tisches, auf dem das Nachweissystem und die Probe montiert sind.

4.1 Lichtquellen

Die Untersuchung der schwachen Modulation des Absorptionskoeffizienten erfordert intensive Strahlungsquellen mit kontinuierlichen Spektren. Bis vor wenigen Jahren wurde für diese Experimente das kontinuierliche Bremspektrum von Röntgenröhren

genutzt. Der Bau von Elektronenbeschleunigern im GeV-Bereich ergab durch die von den Elektronen abgestrahlte Synchrotronstrahlung neue intensive Quellen, welche die Röntgenspektroskopie entscheidend gefördert haben. Die Eigenschaften der Synchrotronstrahlung, die in ausführlichen Darstellungen beschrieben worden sind (Tombeulian und Hartman 1956, Haensel und Kunz 1967, Godwin 1968, Madden 1974, Haensel und Zimmerer 1976, Winick und Bienenstock 1978, Kunz 1979) sollen hier kurz den Eigenschaften von Röntgenröhren gegenüber gestellt werden.

Einen schematischen Vergleich dieser beiden Quellen zeigt Fig. 4.2 (Rabe 1977).

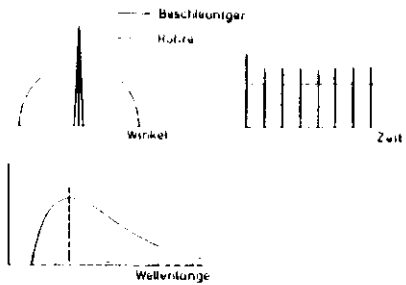


Fig. 4.2:
Schematischer Vergleich der Intensitäten von Röntgenröhren und Elektronenbeschleunigern (Rabe 1977)

Die von einer Röntgenröhre ausgesandte Strahlung verläßt den Brennfleck der Elektronen auf der Anode weitgehend isotrop. Demgegenüber wird die Synchrotronstrahlung nur in einen engen Raumwinkel emittiert (Fig. 4.2a). Der Öffnungswinkel ist bestimmt durch die Elektronenenergie und die Wellenlänge der Strahlung. Die Bündelung nimmt mit wachsender Photonenenergie zu und beträgt bei 10 keV etwa 0,1 Grad.

Die spektrale Verteilung (Fig. 4.2b) der Röntgenstrahlen von Röhren setzt sich aus dem kontinuierlichen Bremsspektrum und den zum Teil um Größenordnungen intensiveren charakteristischen Linien zusammen. Diese Linien, die nicht nur durch das Anodenmaterial, sondern auch durch Verunreinigungen der Anode hervorgerufen werden, schränken den nutzbaren Spektralbereich der Röhren für Absorptionsmessungen stark ein. Der Vorteil der Synchrotronstrahlung besteht in ihrem strukturlosen Spektrum,

das sich vom harten Röntgengebiet bis in den infraroten Spektralbereich erstreckt.

Fig. 4.2c zeigt den zeitlichen Verlauf der abgestrahlten Leistung. In der Regel werden im Röntgengebiet Quellen mit hoher zeitlichen Konstanz der Strahlungsleistung verwendet (auf gepulste Röntgenröhren soll hier nicht eingegangen werden). Demgegenüber stellt ein Beschleuniger eine gepulste Quelle dar. Der Pulsabstand beträgt je nach Betriebsart 2 nsec bis 1 nsec mit einer Pulslänge von 0,1 bis 1 nsec. Am Synchrotron variiert die Strahlungsleistung durch den Beschleunigungszyklus, bei DESY z.B. mit einer Frequenz von 50 Hz. Die hochfrequente Zeitstruktur im Röntgengebiet stellt unter Umständen erhöhte Anforderungen an das zeitliche Auflösungsvermögen von Detektoren.

Eine weitere Eigenschaft der Synchrotronstrahlung ist deren hoher Polarisationsgrad. In der Ebene der Elektronenbahn ist die Strahlung linear polarisiert mit dem elektrischen Vektor parallel zu dieser Ebene. Oberhalb und unterhalb dieser Ebene tritt ein mit dem elektrischen Vektor senkrecht zur Bahnebene schwingende Komponente hinzu. Der Gesamtpolarisationsgrad hängt vom ausgenutzten Winkelbereich ab. Die Abhängigkeit des Polarisationsgrades am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY von der Höhe d eines Austrittsspaltess in 37 m Entfernung vom Tangentialpunkt der Elektronenbahn bei einer Elektronenenergie von 7,2 GeV und einer Photonenenergie von 10 keV zeigt Fig. 4.3 (Rabe et al. 1980). Bei üblichen Höhen von einigen

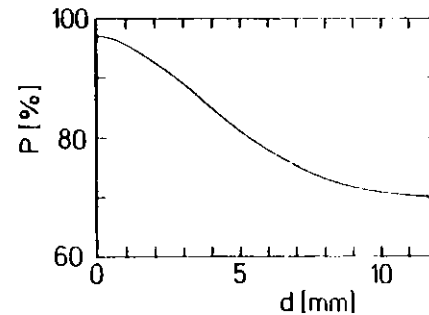


Fig. 4.3:
Polarisationsgrad der Synchrotronstrahlung am DESY als Funktion der Austrittsspalthöhe d im Abstand von 37 m vom Tangentialpunkt für eine Elektronenenergie von 7,2 GeV und eine Photonenenergie von 10 keV (Rabe et al. 1980)

Millimetern werden Polarisationsgrade von mehr als 80 % erreicht. Dagegen ist der Polarisationsgrad der Bremsstrahlung nur schwer zu berechnen (Dyson 1973). Er ist abhängig von der Wellenlänge der Photonen, dem Abnahmewinkel von der Anode, der Ordnungszahl des Anodenmaterials und der Anodenspannung.

In Fig. 4.4 werden die von einer mit einer Cu-Anode betriebenen Röntgenröhre und die vom Synchrotron DESY abgestrahlten Intensitäten (Zahl der Photonen pro Sekunde, pro Raumwinkelintervall und pro Auflösungsintervall) quantitativ verglichen (Rabe et al. 1980). Für diese Darstellung wurden folgende Parameter angenommen:

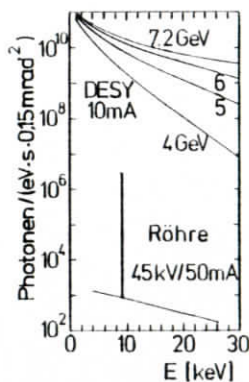


Fig. 4.4:
Vergleich der Intensitäten der Bremsstrahlung und der K_{α} -Linien einer Röntgenröhre mit Cu-Anode mit der Synchrotronstrahlung von DESY (Rabe 1977, Rabe et al. 1980)

Die Röhre wird mit einer Spannung von 45 kV und einem Strom von 50 mA betrieben. Der Abnahmewinkel der Röntgenstrahlung von der Anode beträgt 20° . Die Röhre ist mit einem Be-Fenster von 1 mm Dicke versehen. Die Absorption durch das die Röhre umgebende Medium wird vernachlässigt. Für einen Raumwinkel von $0,15 \times 1 \text{ mrad}^2$ (vertikaler/horizontaler Breite) wurde der Intensitätsverlauf des Bremskontinuums für eine Energiebreite von 1 eV und die Intensität der K_{α_1} Strahlung aufgezeichnet. Für DESY wurden Elektronenenergien von 7,2 GeV, 6 GeV, 5 GeV und 4 GeV und ein Elektronenstrom von 10 mA angenommen.

Diese Darstellung zeigt die wesentlich höheren Intensitäten der Synchrotronstrahlung gegenüber den Intensitäten der Bremsstrahlung. Bei gleicher Auflösung und gleichem Signal-/Rauschverhältnis verlängern sich die Meßzeiten an Röntgenröhren

um bis zu sechs Größenordnungen im Vergleich zum Synchrotron. Die Untersuchung der EXAFS bei stark verdünnten Proben durch Nachweis von Sekundärprodukten geringer Ausbeute (Kap. 5.2) wird daher erst an Beschleunigern möglich.

Eine Erhöhung der Intensitäten gegenüber den oben diskutierten Quellen ist sowohl an Beschleunigern als auch an Röntgenröhren möglich. An Speicherringen kann der Elektronenstrom um mindestens eine Größenordnung gesteigert werden. Daneben werden Magneten eingesetzt, in denen durch höhere Feldstärken die Krümmungsradien der Elektronenbahn verkleinert (Wiggler) und damit das Spektrum der Synchrotronstrahlung zu höheren Energien erweitert wird. Auf Einzelheiten der Beschleuniger, an denen die Synchrotronstrahlung im Röntgengebiet genutzt wird, kann hier nicht eingegangen werden. Eine Übersicht findet man bei Kunz (1979).

Die zur Zeit leistungsstärksten Röntgendrehanodengeneratoren erreichen Maximalleistungen von 90 kW (60 kV, 1500 mA). Damit läßt sich gegenüber der oben betrachteten Röntgenröhre die Intensität noch um mehr als eine Größenordnung steigern. Selbst für diese Quelle zeigt sich die Unterlegenheit der kontinuierlichen Bremsstrahlung im Vergleich zur Synchrotronstrahlung.

Für das Experiment von entscheidender Bedeutung ist die am Experiment zur Verfügung stehende Intensität. Sie wird bei beiden Quellen durch den nutzbaren Raumwinkel Ω bestimmt. Am DESY wird bei einer Photonenenergie von 10 keV in einem Abstand von 37 m von der Quelle mit einem Spalt von 6 mm Höhe bereits die gesamte vertikale Strahlungskeule erfaßt. Wegen dieser geringen Divergenz der Synchrotronstrahlung kann an Beschleunigern die nutzbare Intensität nur durch Vergrößerung des Winkels in der Ebene der Elektronenbahn erhöht werden. Hierfür können bei streifendem Glanzwinkel arbeitende Spiegel eingesetzt werden. Ein mit Platin bedampfter Toroidspiegel, der 6 mrad horizontaler Divergenz ausnutzt, befindet sich am Speicherring SPEAR in Stanford im Einsatz (Hastings et al. 1978a). Mit Hilfe dieses Spiegels werden bei einer Photonenenergie von 7,1 keV, einer Auflösung von 5 eV, einer

Elektronenenergie von 3,7 GeV und einem Strom von 40 mA Photonenflüsse von 10^{12} Photonen/sec erreicht. Dies bedeutet eine Steigerung der Intensität um einen Faktor 50 und des Photonenflusses um einen Faktor 150 gegenüber Instrumenten, die ohne abbildende Optik arbeiten.

An Röntgenröhren kann durch Verwendung von gebogenen Kristallen ein größerer Raumwinkel ausgenutzt werden. Mit Hilfe eines gekrümmten LiF (200) Kristalls einer reflektierenden Fläche von $2,5 \times 2,5 \text{ cm}^2$ erreichen del Cueto und Shevchik (1978a) bei einer Photonenenergie von 10 keV und einer Energieauflösung von 10 eV an einem Drehanodengeber (60 keV, 200 mA) mit Molybdänanode einen Photonenfluß von 5×10^7 Photonen/sec.

Zusammenfassend liefert der Vergleich der Röntgenquellen folgende Ergebnisse:

1. Die Synchrotronstrahlung ist bei Elektronenenergien oberhalb von 2 - 3 GeV um mehrere Größenordnungen intensiver als das Bremskontinuum von Röntgenröhren.
2. Ist eine hohe Winkelauflösung notwendig, wird die Intensität der Synchrotronstrahlung auch die Intensität von charakteristischen Linien übersteigen. Der Grad der Überlegenheit eines Beschleunigers richtet sich danach, wie stark die Divergenz der Röntgenstrahlen im Experiment eingeschränkt werden muß.

4.2 Monochromatoren

Auf Grund der unterschiedlichen Strahlungscharakteristiken von konventionellen Quellen und Elektronenbeschleunigern werden unterschiedliche Montierungen für Kristallmonochromatoren verwendet. Wegen des nahezu parallelen Strahlungsbündels der Synchrotronstrahlung ist die Monochromatisierung mit ebenen Kristallen möglich. Die Monochromatisierung mit Hilfe eines einzelnen Kristalls erweist sich an intensiven Röntgenquellen als problematisch. Durch die hochenergetische Komponente

der Strahlung wird Röntgenfluoreszenzstrahlung erzeugt, die gemeinsam mit elastisch und inelastisch gestreuten Photonen zu einem beträchtlichen Strahlungsuntergrund führt. Dieser Anteil läßt sich jedoch leicht durch einen zweiten Kristall eliminieren. Eine Vielzahl von Montierungen für Monochromatoren mit ebenen Kristallen sind für den Einsatz an Synchrotronstrahlungsquellen vorgeschlagen worden (Beaumont und Hart 1974, Bonse et al. 1976). Sie lassen sich klassifizieren (Fig. 4.5) in a) stark dispersive antiparallele Anordnungen (+,+), b) schwach dispersive quasi-parallele Anordnungen (+,-) mit Gitterkonstanten $d_1 \neq d_2$, c) nicht dispersive parallele Anordnungen aus zwei Kristallen (+,-) mit $d_1 = d_2$ und Kombinationen dieser Anordnungen.

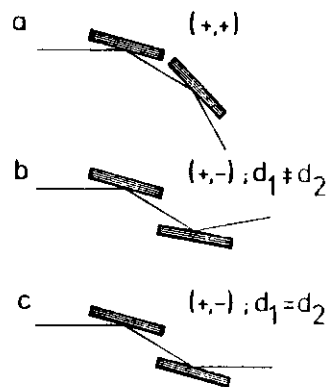


Fig. 4.5: Doppelkristallmontierung
 a) Stark dispersive antiparallele (+,+)
 b) schwach dispersive quasiparallele (+,-) Anordnung mit Gitterkonstanten $d_1 \neq d_2$ und
 c) nicht dispersive parallele Anordnung mit $d_1 = d_2$.

Die Auflösung der (+,+)-Anordnung wird bestimmt durch die Bandbreite $\Delta E/E$ der Einzelkristalle, die unter Annahme eines konstanten Strukturfaktors unabhängig von der Wellenlänge ist. Für Si liegen diese Bandbreiten im Bereich 10^{-6} bis 10^{-4} . Diese geringen Werte führen in vielen Fällen zu einer unnötigen Einschränkung des nutzbaren Raumwinkels und damit zu einem unnötigen Intensitätsverlust. Daher wird für EXAFS-Untersuchungen vorwiegend die parallele nicht dispersive (+,-)-Anordnung verwendet. Hier verläuft die Richtung des reflektierten Strahls parallel zur Richtung des einfallenden Strahles. Ohne hohen mechanischen Aufwand können umfangreiche Nachweissysteme in den monochromatischen Strahl gebracht werden. Am

einfachsten wird diese Montierung mit Hilfe eines aus einem Block geschnittenen Nutenkristalls realisiert (Fig. 4.6). In diesem Fall bleibt zwar die Richtung des

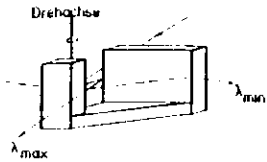


Fig. 4.6: Nutenkristall

reflektierten Strahles erhalten, seine Höhe ändert sich jedoch mit der Änderung des Braggwinkels, so daß das Nachweissystem bei einem Abstand der Kristallschenkel D und einem Braggwinkel θ gemäß $H = 2D \cos \theta$ nachgefahren werden muß. Bei individueller Aufhängung der beiden Kristalle kann diese Höhenänderung vermieden werden, wenn der zweite Kristall neben der Rotation eine zusätzliche Translation ausführt (Lemonnier et al. 1978).

Die Auflösung des Monochromators ergibt sich aus der Divergenz der Röntgenstrahlung und der Breite der Reflexionskurve des Kristalls. Die am DESY mit Hilfe eines Ge(111) und eines Si(220) Nutenkristalls bei Austrittsspalthöhen von 2 mm und 4 mm in einem Abstand von 37 m vom Quellpunkt erreichbaren Auflösungen zeigt Fig. 4.7 (Rabe et al. 1980). Es zeigt sich, daß bei Verwendung eines Ge-Kristalls bei niedrigen Energien ($E < 5$ keV) die Auflösung vorwiegend durch die Bandbreite des Kristalls, bei hohen Energien durch die Divergenz der Synchrotronstrahlung vorgegeben ist. Wegen der schmalen Reflexionskurve des Si (Kohra et al. 1978) wird hier die Auflösung praktisch nur durch die Divergenz der Strahlung bestimmt.

An konventionellen Röntgenröhren führt die Verwendung von ebenen Kristallen zu einer erheblichen Einschränkung des nutzbaren Raumwinkels. Diese Beschränkung kann durch den Einsatz von fokussierenden Kristalloptiken behoben werden. Von den vielen Anordnungen, die zur Fokussierung und Monochromatisierung von Röntgenstrahlen eingesetzt worden sind (Bertin 1975, Meisel et al. 1978, Witz 1969), hat

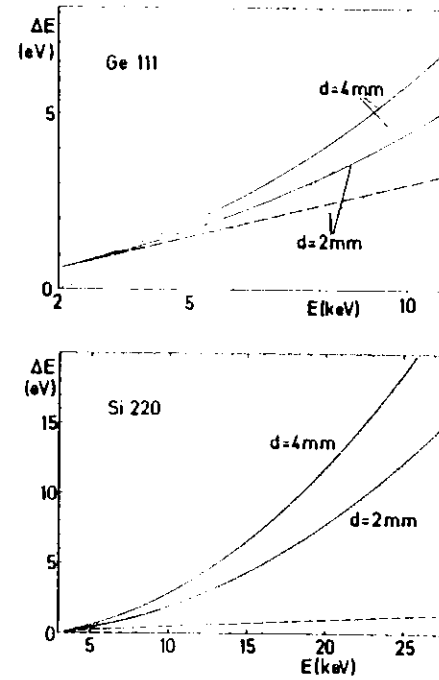


Fig. 4.7: Auflösung eines Monochromators am DESY in 37 m Entfernung vom Tangentialpunkt mit Ge(111) und Si(220) Nutenkristallen für Austrittsspalthöhen von 2 mm und 4 mm als Funktion der Photonenenergie (durchgezogene Kurven). Die Werte wurden berechnet als quadratische Summe aus den Beiträgen, die durch die Bandbreite der Kristalle bei ideal parallelem Strahl (gestrichelt) und durch die vertikale Divergenz bei verschwindender Bandbreite der Kristalle (punktirt) verursacht werden (Rabe et al. 1980).

die Montierung nach Johannsen (Fig. 4.8) wegen der geringen Abbildungsfehler die größte Verbreitung gefunden (Johannsen 1933, Del Cueto und Shevchik 1978a, Knapp et al. 1978). Kristall, Quelle und Austrittsspalt befinden sich auf dem Rowlandkreis mit dem Radius R . Der Kristall wird zunächst auf $2R$ geschliffen und dann auf den Radius R gebogen, so daß die Netzebenen einen Krümmungsradius $2R$ aufweisen.

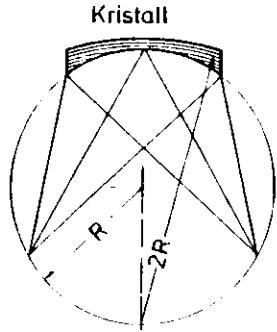


Fig. 4.8:
Kristallmontierung für fokussierendes
Röntgenmonochromator nach Johansson (1933)

Bei Röntgenröhren, die durch ihren mechanischen Aufbau eine Bewegung des Röhrenkopfes mit der Anode zulassen, kann die Fokussierungsbedingung am Rowlandkreis durch gemeinsames Schwenken von Quelle und Austrittsspalt um die Normale des Kristalles aufrechterhalten werden. Solche Spektrometermontierungen sind gut geeignet bei Verwendung von abgeschmolzenen Röhren mit stationärer Anode. An Drehanodengeneratoren kann durch den festen Aufbau des Röhrenkopfes und durch die begrenzte Größe des Fensters die Röntgenstrahlung nur in einem begrenzten Raumwinkelbereich ausgenutzt werden. Die fest vorgegebene Richtung der Strahlung bedingt einen aufwendigen Aufbau des Spektrometers, wie er beispielsweise in dem Linearspektrometer (Fig. 4.9) realisiert ist. Der Kristall wird linear verschoben. Dabei ändert sich die Wellenlänge der reflektierten Strahlung nach

$$\lambda = \frac{d}{R} \cdot x$$

wobei x der Abstand des Kristalls von der Quelle ist. In dieser Montierung bewegt sich der Mittelpunkt des Rowlandkreises auf einem Kreis mit dem Radius R, dessen Mittelpunkt sich wiederum am Ort der Quelle befindet. Der Austrittsspalt bewegt sich auf einer Lemniskate.

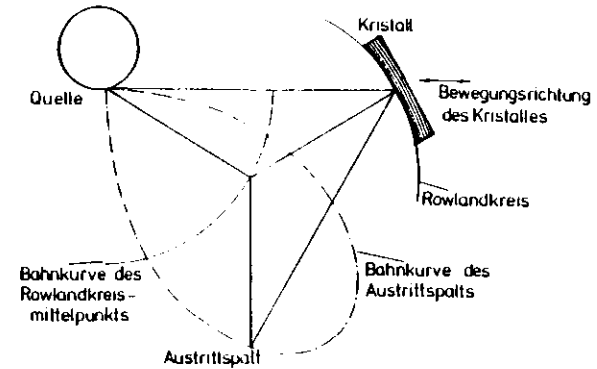


Fig. 4.9: Linearspektrometer

Für einen begrenzten Spektralbereich kann ein fokussierendes Röntgenspektrometer mit Hilfe eines kommerziellen Zweikreisgoniometers realisiert werden. Der Kristall wird um den Radius des Rowlandkreises versetzt an der θ -Achse, der Austrittsspalt wie üblich an der 2θ -Achse angebracht. Der spektrale Bereich wird durch den von der Röhre angebotenen Raumwinkelbereich begrenzt, der jedoch im allgemeinen groß genug ist, den für EXAFS interessierenden Spektralbereich (~ 1000 eV) zu überstreichen.

4.3 Detektoren

Die in Abschnitt 5 diskutierten Techniken zur Aufnahme des Absorptionskoeffizienten erfordern Nachweissysteme für Röntgenstrahlung, Elektronen und Photonen niedriger Energie. Eine Vielzahl von Detektoren befindet sich bei verschiedenen Experimenten im Einsatz, auf die im Rahmen dieser Arbeit nicht eingegangen werden kann. Bei den gebräuchlichsten Techniken (Absorption, Fluoreszenzausbeute) werden Ionisationskammern und Szintillationszähler eingesetzt. Die Ionisationskammer (Brown 1976) ist ein durch Fenster abgeschlossenes, mit Sammelelektroden für Ionen und Elek-

tronen ausgerüstetes Gasvolumen. Die durch Absorption der Photonen erzeugten Ladungsträger werden durch ein elektrisches Feld ($E \approx 200 \text{ V/cm}$) getrennt. Die für die Erzeugung eines Ionenpaares benötigte Energie von etwa 30 eV ist praktisch unabhängig vom Füllgas der Ionisationskammer und bestimmt die Größe des nachgewiesenen Signals. Die Zahl der nachgewiesenen Photonen wird durch die Geometrie der Kammer, das Füllgas und den Druck bestimmt und richtet sich nach dem Spektralbereich in dem die Untersuchungen durchgeführt werden. Die hervorragenden Eigenschaften dieses Detektors sind seine einfache Konstruktion und daher die geringen Kosten, die hohe Stabilität und Linearität. Er ist daher besonders gut geeignet für den Nachweis hoher Photonenströme, wie sie an Beschleunigern auftreten. Wegen der fehlenden Eigenverstärkung und der damit verbundenen geringen Empfindlichkeit sind Ionisationskammern für niedrige Intensitäten weniger gut geeignet.

Der am weitesten verbreitete Detektor für geringe Intensitäten ist der Szintillationszähler. Die nach dem Absorptionsprozeß in einem Kristall erzeugten Fluoreszenzphotonen werden mit Hilfe eines Photomultipliers nachgewiesen. Die maximal nachweisbare Zählrate wird durch die Lebensdauer des leuchtenden Zentrums bestimmt. Sie beträgt für Tl dotierte Alkalihalogenide etwa 230 nsec und begrenzt die Zählrate auf 10^6 Photonen/sec. Die Quantenausbeute liegt zwischen 90 und 100 % in einem großen Spektralbereich. Der Nachteil dieser Kristalle sind ihre Empfindlichkeit gegenüber Luftfeuchtigkeit, thermischen Instabilitäten sowie ihrer mechanischen Instabilität.

4.4 Höhere Ordnungen

Ein Problem an Beschleunigern mit hohen Elektronenenergien stellen die höheren Ordnungen im monochromatischen Strahl dar. Für die Beseitigung dieser Beiträge bieten sich mehrere Verfahren an:

a) In großem Abstand von den Absorptionskanten verschiebt sich der Grenzwinkel der Totalreflexion proportional zur Wellenlänge der Röntgenstrahlung (siehe Kap. 5.1.2). Ein Spiegel reflektiert die höheren Ordnungen nicht oder nur mit geringer Ausbeute, wenn der Glanzwinkel und das Spiegelmaterial so gewählt werden, daß $\phi_c^{(n)} < \phi < \phi_c^{(1)}$ ist, wobei $\phi_c^{(n)}$ der Grenzwinkel der Totalreflexion bei der Wellenlänge der n-ten Beugungsordnung ist. Dieses Verfahren ist um so wirksamer, je schärfer der Abfall der Reflektivität im Bereich des Grenzwinkels ist, d.h. je geringer die Absorption des Spiegelmaterials ist. Allerdings sind die Reflektivitäten beim doppelten Grenzwinkel immer noch im Bereich 0,1 - 1 %.

b) Da die integrale Reflektivität des Monochromatorkristalls durch den Strukturfaktor bestimmt wird, können bei der Wahl eines Kristalls mit geeigneter Symmetrie bestimmte Beugungsordnungen reduziert werden. So verschwindet beispielsweise bei Kristallen mit Diamantstruktur, in denen Si und Ge als leicht zugängliche Kristalle mit geringer Versetzungsdichte kristallisieren, der Strukturfaktor für alle gemischten geraden und ungeraden Millerschen Indizes und für $\alpha + \beta + \gamma = (2n + 1) 2$ (Int.Tables 1969). Wählt man daher z.B. die Ebene (111) als reflektierende Ebene, wird die 2. Beugungsordnung unterdrückt.

c) Die Braggwinkel für die verschiedenen Beugungsordnungen sind auf Grund des unterschiedlichen Brechungsindex des reflektierenden Materials unterschiedlich (Fig. 4.10). Verstimmt man die beiden Kristalle so stark, daß die wesentlich

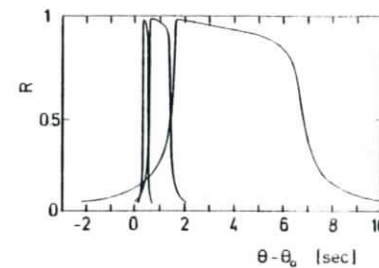


Fig. 4.10: Reflexionskurven für den Si 220 Braggreflex bei $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ und die zweite (440) und dritte (660) Beugungsordnung bei $\lambda = 0,77 \text{ \AA}$ bzw. $\lambda = 0,385 \text{ \AA}$ für σ -Polarisation (Hart und Rodrigues 1978)

schmalere Reflexionskurven für die höheren Ordnungen nicht mehr überlappen, wird der reflektierte Strahl bei einem geringfügigen Intensitätsverlust in der ersten Ordnung nur noch Photonen dieser Wellenlänge enthalten. Von Hastings et al. (1978a) wurde mit Hilfe dieser Technik am Speicherring Spear in Stanford bei Verwendung eines Ge(III) Doppelkristalles die 3. Beugungsordnung unterdrückt. Dabei nimmt die Intensität in der ersten Beugungsordnung um 25 % ab.

Bei Verwendung von verschiedenen Kristallen (Si 220 - Ge 220) konnten Bonse et al. (1976) gegenüber der Fundamentalfrequenz eine Reduzierung der Intensität um 3×10^{-3} in der ersten Harmonischen am DESY in Hamburg erzielen.

d) Im niederenergetischen Röntgengebiet hat sich die Unterdrückung von höheren Ordnungen durch Kantenfilter bewährt. Im hochenergetischen Spektralbereich sind die Absorptionskoeffizienten vergleichbar, wenn zwischen der Grundfrequenz und der ersten Harmonischen eine Absorptionskante des Filtermaterials auftritt.

Andererseits sind die Absorptionskoeffizienten für die Harmonischen kleiner als die der Grundfrequenz, so daß diese Technik nicht angewendet werden kann.

5. Alternative Techniken zur Bestimmung des Absorptionskoeffizienten

5.1 Primärprozesse

5.1.1 Transmission

Im einfachsten Experiment wird der Absorptionskoeffizient in einem Transmissionsexperiment bestimmt. Der Absorptionskoeffizient folgt aus der auf die Probe einfallenden (I_0) und der von der Probe durchgelassenen Intensität (I) durch

$$\mu = \frac{1}{d} \ln(I_0/I) \quad (5.1)$$

Ein wesentlicher Parameter ist dabei die Dicke d der Probe. Unterschiedliche Kriterien werden angewendet zur Optimierung der Schichtdicke (Einfluß des Rauschens von I_0 und I , Einfluß eines Untergrundes) (Rose und Shapiro 1948, Parratt et al. 1957, Jaclevic et al. 1977). In allen Fällen liegen die günstigsten Werte für μd zwischen 2,55 (kein Untergrund) und 1,3 (Signal : Untergrund = 1 : 1). Wird das Rauschen der Signale nur durch das Rauschen der Intensität I bestimmt, so ist die optimale Schichtdicke der Probe gegeben durch

$$d_{\text{opt}} = \frac{2}{\mu} \quad (5.2)$$

Die relative Unsicherheit des Absorptionskoeffizienten ergibt sich daraus zu

$$\frac{\Delta\mu}{\mu} = \frac{e}{2} \frac{1}{\sqrt{I_0}} \quad , \quad e = 2,718... \quad (5.3)$$

Im allgemeinen setzt sich der Absorptionskoeffizient aus einem Untergrund μ_u , der durch Absorption an schwächer gebundenen Elektronen in der Probe verursacht wird, und dem Anteil μ_s der betrachteten inneren Schale zusammen.

$$\mu = \mu_s + \mu_u \quad (5.4)$$

Für verdünnte Proben wird damit die relative Unsicherheit bestimmt durch

$$\frac{\Delta\mu_s}{\mu_s} = \frac{e}{2} \frac{\mu}{\mu_s} \frac{1}{\sqrt{I_0}} \quad , \quad e = 2,718... \quad (5.5)$$

Eine weitere Größe, die auf die Qualität der Absorptionsdaten entscheidenden Einfluß hat, ist die Homogenität der Schichtdicke der Probe. Der Einfluß auf die Amplituden der EXAFS kann in einfacher Weise für Proben berechnet werden, bei denen ein Bruchteil v der Gesamtfläche aus Löchern besteht, während der Rest eine homogene Dicke d besitzt. Das Verhältnis der gemessenen zur tatsächlichen Amplitude χ_m/χ oberhalb der Absorptionskanten ist in Fig. 5.1 als Funktion von v dargestellt (Rabe et al. 1980).

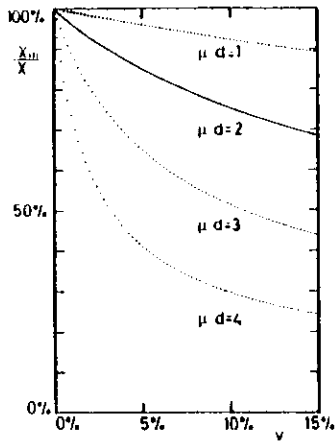


Fig. 5.1:
Verhältnis von gemessener zur wahren Amplitude von $\chi(k)$ als Funktion der Inhomogenität der Probendicke ausgedrückt durch den prozentualen Lochanteil v der Fläche einer Probe konstanter Dicke. Die Werte wurden berechnet für verschiedene Probendicken d , für Photonenenergien $E > E_k$ (E_k Kantenenergie) und ein Verhältnis der Absorptionskoeffizienten $\mu(E > E_k)/\mu(E < E_k) = 0,155$ (wie z.B. K-Kante des Cu) (Rabe et al. 1980)

Die Werte wurden berechnet für $\mu(h\nu > E_k)/\mu(h\nu < E_k) = 0,155$, ein Wert, der dem des metallischen Cu entspricht. Erwartungsgemäß bewirken bei dicken Proben (große μd) kleine Inhomogenitäten bereits eine erhebliche Reduzierung der gemessenen Amplituden. Werden Strukturparameter aus der EXAFS-Amplitude ermittelt, muß daher besondere Sorgfalt auf die Probenpräparation verwandt werden. Die Periodizität der Feinstruktur wird jedoch nur unwesentlich durch Inhomogenitäten beeinflusst.

5.1.2 Reflektivität

Die Reflektivität R einer Grenzfläche zwischen Vakuum und einem Medium mit dem komplexen Brechungsindex $n = 1 - \delta - i\beta$ folgt aus den Fresnelschen Gleichungen. Für senkrecht (R_{\perp}) bzw. parallel (R_{\parallel}) zur Einfallsebene polarisierte Röntgenstrahlen

und für kleine Glanzwinkel ϕ ($\sin \phi \approx \phi$) kann R näherungsweise durch folgende Gleichungen dargestellt werden (Berghem und Schein 1931).

$$R_{\perp} = \frac{a^2 (\phi - a)^2 + \beta^2}{a^2 (\phi + a)^2 + \beta^2} \quad (5.6)$$

$$R_{\parallel} = \frac{a^2 (\phi (1 - 2\delta) - a)^2 + \beta^2 (1 - 2a\phi)^2}{a^2 (\phi (1 - 2\delta) + a)^2 + \beta^2 (1 + 2a\phi)^2} \quad (5.7)$$

$$a^2 = \frac{1}{2}(\phi^2 - 2\delta + \sqrt{(\phi^2 - 2\delta)^2 + 4\beta^2}) \quad (5.8)$$

Für unpolarisierte Strahlung ergibt sich die Reflektivität zu

$$R_{\text{up}} = \frac{1}{2}(R_{\perp} + R_{\parallel}) \quad (5.9)$$

Die mit den exakten Fresnelschen Gleichungen (Henke 1972) bei einer Wellenlänge von $8,34 \text{ \AA}$ berechnete Reflektivität von Gold wird in Fig. 5.2 mit den über die Gleichungen 5.6 bis 5.8 angenäherten Reflektivitäten für verschiedene Glanzwinkel verglichen (Tegeler 1974). Die Abweichungen vor allem unterhalb des Grenzwinkels der Totalreflexion sind klein gegenüber anderen experimentellen Unsicherheiten, so daß die Reflektivität in guter Näherung durch eine der Gleichungen 5.6 oder 5.7 beschrieben werden kann. Die Reflektivitäten für verschiedene Verhältnis β/γ zeigt Fig. 5.3 (Tegeler 1974). Der Realteil des Brechungsindex bestimmt den Grenzwinkel ϕ_c der Totalreflexion

$$\phi_c = \sqrt{2\delta} \quad (5.10)$$

Unterhalb dieses Winkels wird die Reflektivität wesentlich durch den Imaginärteil des Brechungsindex beeinflusst.

Der Zusammenhang von δ und β mit dem Absorptionskoeffizienten ist gegeben durch

$$\mu = \frac{4\pi\beta(1-\delta)}{\lambda} \quad (5.11)$$

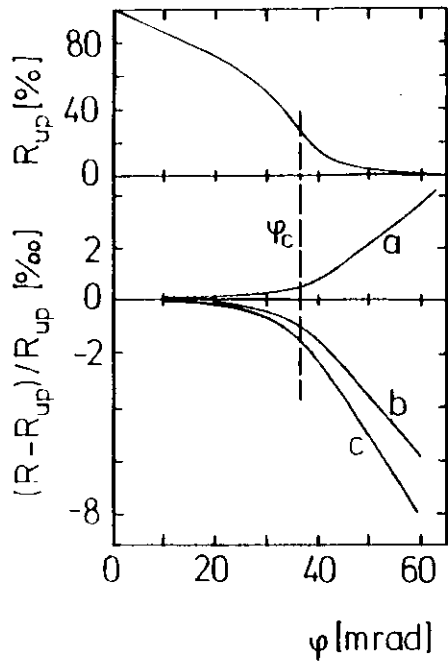


Fig. 5.2:
Reflektivität R_{up} für unpolarisierte Strahlung berechnet nach den exakten Fresnelschen Gleichungen und Vergleich von R_{up} mit a. Näherung für R (Gl. 5.6), b. exakte Form für R und c. Näherung für R (Gl. 5.7). (Tegeler 1974)

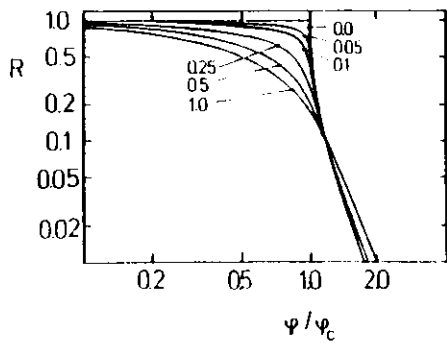


Fig. 5.3:
Reflektivität R als Funktion des normierten Glanzwinkels φ/φ_c für verschiedene Parameter $\beta/6$ (Tegeler 1974)

Hierin bedeutet λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlen. Im Bereich langwelliger Röntgenstrahlen ($7 \text{ \AA} - 130 \text{ \AA}$) ist ein Vergleich der Absorptionskoeffizienten der Metalle Al, Ti, V, Cr und Au sowie den Isolatoren SiO_2 und Polystyrol, die durch Transmissions- und Reflektivitätsmessungen gewonnen wurden, von Ershov (1967) durchgeführt worden. Die absoluten Werte von μ stimmen über einen großen Spektralbereich gut überein. Ein Vergleich von Strukturen im kantennahen Bereich liegt allerdings nicht vor.

Für NaCl wurde von Barchewitz et al. (1978) die Reflektivität in der Umgebung der Na K-Kante mit Absorptionsmessungen verglichen. In Fig. 5.4 sind die dieser Arbeit entnommenen Ergebnisse für die Reflektivität bei drei verschiedenen Glanzwinkeln sowie die Gegenüberstellung von Absorptions- und dem bei einem Glanzwinkel von 8 mrad aufgenommenen Reflexionsspektren zusammengestellt. Bei

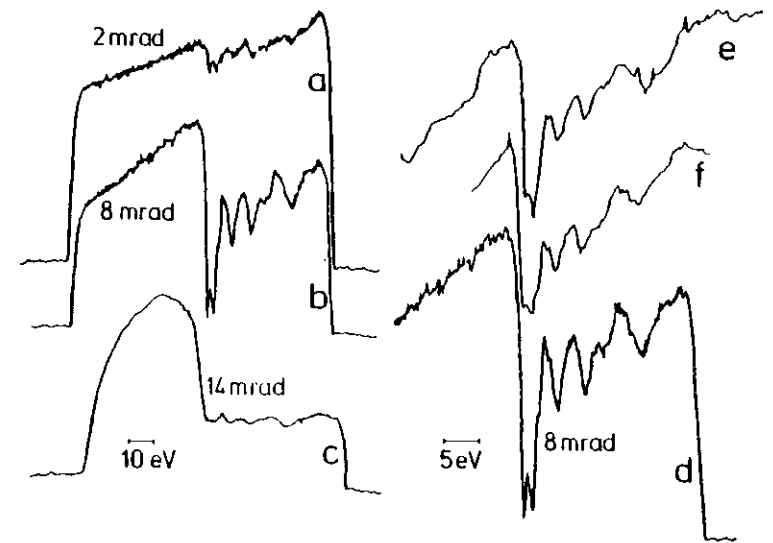


Fig. 5.4: Von NaCl im Bereich der Na K-Kante bei verschiedenen Glanzwinkeln reflektierte Intensität (a-d) und Vergleich mit Transmissionsspektren (e und f). (a-e: Barchewitz et al. 1978; f: Rule 1944).

kleinen Glanzwinkeln sind die Lagen der in der Reflektivität beobachteten Strukturen im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch mit den in einem Transmissionsexperiment beobachteten. Für die Berechnung von μ wird jedoch im allgemeinen der vollständige Satz von Werten von δ und β über den gesamten interessierenden Spektralbereich benötigt. Diese Werte können durch Anpassung von Reflektivitäten, die als Funktion des Glanzwinkels für verschiedene Photonenenergien gemessen wurden, ermittelt werden. Neben dem in dieser Arbeit interessierenden Absorptionskoeffizienten erhält man durch diese Messungen auch den Realteil des Brechungsindex. Die Reflektivität als Funktion der Photonenenergie für verschiedene Glanzwinkel im Bereich von $\psi = 0,210^\circ$ bis $\psi = 0,360^\circ$ nahe der Cu K-Kante zeigt Fig. 5.5 (Martens und Rabe 1980b). Die Reflektivität weicht deutlich vom Verlauf des Absorptionskoeffizienten für Glanzwinkel, die größer werden als der Grenzwinkel der Totalreflexion ψ_c , ab.

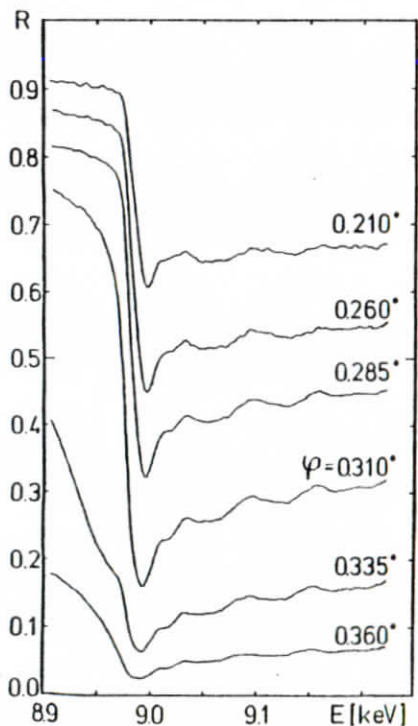


Fig. 5.5:
Reflektivität einer 400 Å dicken Cu-Schicht auf Glas als Funktion der Photonenenergie im Bereich der Cu K-Kante für verschiedene Glanzwinkel (Martens und Rabe 1980b).

Der mögliche Anwendungsbereich von Reflektivitätsmessungen im Röntgengebiet liegt in der Empfindlichkeit auf oberflächennahe Bereiche. Nach Parratt (1954) ergibt sich die Tiefe, in der die Intensität der Röntgenstrahlen auf $1/e$ ihres Anfangswertes abgesunken ist, mit $x = \psi/\psi_c$ und $y = \beta/\delta$ zu

$$z_{1/e} = \frac{1}{\sqrt{8\pi}} \frac{\lambda}{\psi_c} \left[\sqrt{(x^2-1)^2 + y^2} - (x^2-1) \right]^{-1/2} \quad (5.12)$$

Für Cu bei 1,36 Å und 1,39 Å (Cu K-Kante bei 1,38 Å) sind die Eindringtiefen als Funktion von ψ in Fig. 5.6 dargestellt. Bemerkenswert sind die geringen Werte zwischen 20 Å und 50 Å unterhalb und der steile Anstieg im Bereich des Grenzwinkels der Totalreflexion.

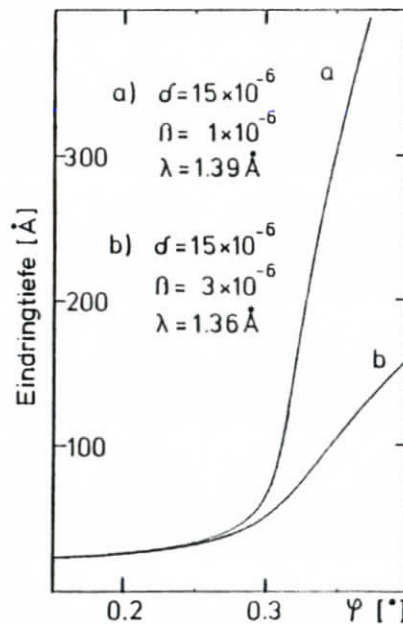


Fig. 5.6:
Eindringtiefe von Röntgenstrahlen in eine Cu Oberfläche (Wellenlänge der K-Kante $\lambda_K = 1,38 \text{ Å}$) (Martens und Rabe 1980b)

Ein Vergleich der nach Gl. 5.6 bzw. Gl. 5.7 berechneten und experimentell bestimmten Reflektivitäten zeigt oberhalb φ_c große Unterschiede (Parratt 1954, Fukamachi et al. 1978, Martens und Rabe 1980b). (Siehe Fig. 5.7e, experimentelle Werte für Glas und berechnete Werte (----)). Da hier die Eindringtiefe der Photonenwelle groß wird (Fig. 5.6) kann dieser Unterschied nur durch einen weiteren Verlust im Volumen der Probe, der nicht durch die Fresnelschen Gleichungen beschrieben wird, erklärt werden. Der genaue Mechanismus dieses Verlustes ist nicht bekannt. Die experimentellen Reflektivitäten R_{exp} lassen sich jedoch sehr gut beschreiben durch den empirischen Zusammenhang (Martens und Rabe 1980b)

$$R_{exp}(n, \varphi) = R(n, \varphi) \cdot \exp(-\mu_z \cdot z_{1/c}(n, \varphi)) \quad (5.13)$$

Hierin sind $R(n, \varphi)$ die nach Gl. 5.6 bzw. 5.7 berechneten Reflektivitäten und $z_{1/c}(n, \varphi)$ die Eindringtiefe der Photonenwelle (Gl. 5.12). μ_z ist ein frei wählbarer Parameter. Die Analyse von gemessenen Reflektivitäten von Cu hat gezeigt, daß μ_z linear vom Absorptionskoeffizienten μ abhängt. Fig. 5.7e zeigt die gute Übereinstimmung der gemessenen (Punkte) und nach Gl. 5.13 berechneten (durchgezogene Kurve) Reflektivität. Auch für die Reflektivitäten einer etwa 400 Å dicken

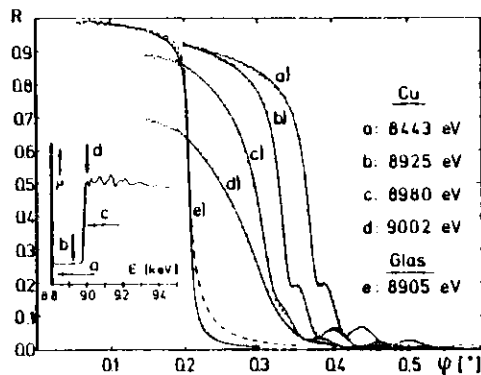


Fig. 5.7: Gemessene Reflektivität (Punkte) einer 400 Å dicken Cu-Schicht auf Glas (a-d) sowie einer reinen Glasoberfläche (e) als Funktion des Glanzwinkels φ für verschiedene Photonenenergien (---- angepaßt mit Hilfe von Gl. 5.6; — angepaßt mit Hilfe von Gl. 5.13). (Martens und Rabe 1980b)

Cu-Schicht auf einem Glasträger wird über den gesamten Winkelbereich sehr gute Übereinstimmung mit Gl. 5.13 gefunden (Fig. 5.7a bis d). Diese Verbesserung für die theoretische Beschreibung der Reflektivität ist entscheidend für die Genauigkeit von optischen Konstanten, die durch Anpassung an experimentelle Daten gewonnen werden. Für die weitere Analyse von Reflexionsspektren (Kap. 8.6) sollte daher stets Gl. 5.13 herangezogen werden.

Grundsätzlich bietet sich also die Möglichkeit, Tiefenprofile, d.h. Strukturuntersuchungen in verschiedenen Tiefen einer Probe durchzuführen. Gegenüber den noch zu besprechenden Techniken, die den Nachweis der Absorption über Sekundärprozesse führen, bietet das Verfahren der Totalreflexion bei Experimenten, die die Oberfläche von festen Körpern untersuchen, den Vorteil der hohen Intensität. Gegenüber dem einfallenden Strahl wird der reflektierte Strahl nur wenig geschwächt. Ein Nachteil der Reflexionsmessungen liegt in der Schwierigkeit der Probenpräparation. Da bei kleinen Glanzwinkeln gearbeitet werden muß, werden hohe Anforderungen an die Güte der Probenoberfläche in Bezug auf Rauigkeit und Welligkeit gestellt. Experimente dieser Art verlangen einen stark kollimierten Röntgenstrahl, sind also an Röhren mit fokussierender Optik praktisch nicht durchführbar. Ein weiterer Nachteil für die Strukturanalyse liegt in der schwierigen Datenanalyse.

5.2 Sekundärprozesse

Der Nachweis von Produkten, die durch Sekundärprozesse nach der Anregung des Aufatoms entstehen, stellt eine weitere Alternative dar, den Absorptionsprozeß nachzuweisen. Alle Techniken haben zum Ziel, verdünnte Proben zu untersuchen. Dies ist gleichbedeutend mit einer Einschränkung der räumlichen Bereiche, aus denen Informationen erhalten werden. Die mit diesen Verfahren zu untersuchenden Proben können grob in zwei Kategorien eingeteilt werden:

- a) Dicke Proben mit geringen Konzentrationen von Gastatomen. In diese Kategorie fallen Systeme wie metallorganische Verbindungen, Biomoleküle und verdünnte Legierungen. Die Einschränkung des Informationsbereichs bedeutet hier die Unter-

drückung von Signalen, die durch Absorption von Photonen in der Matrix hervorgerufen werden.

b) Dünne Proben, in denen die zu untersuchenden Atome in konzentrierter Form vorliegen. Unter diese Kategorie fallen die Grenzflächen von Festkörpern. Besonders interessant sind geometrische Strukturen von Oberflächenatomen und deren Reorganisation unter dem Einfluß äußerer Parameter. Techniken, die diese Systeme untersuchen, müssen den Informationsbereich auf oberflächennahe Bereiche einschränken.

Nach dem Anregungsprozeß, bei dem die primären Photoelektronen erzeugt werden, relaxiert das Atom. Bei der strahlungslosen Relaxation entstehen Augerelektronen. Im dazu konkurrierenden Prozeß kehrt das System unter Emission von Röntgenfluoreszenzphotonen in den Grundzustand zurück. Augerelektronenausbeuten und Röntgenfluoreszenzausbeuten sind in Fig. 5.8 als Funktion der Ordnungszahl dargestellt.

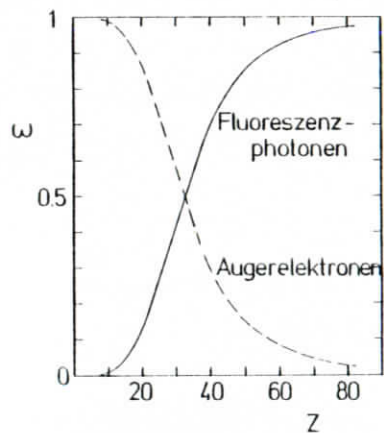


Fig. 5.8:
KLL-Augerelektronen- und K_{α} -
Fluoreszenzausbeuten als
Funktion der Ordnungszahl Z
(Burhop 1952)

Während bei mittleren Ordnungszahlen beide Prozesse mit vergleichbarer Wahrscheinlichkeit ablaufen, dominiert bei leichten Elementen der Augerprozeß, bei schweren Elementen die Rekombination durch den strahlenden Zerfall.

In Molekülen und Kristallen kann die durch Elektronen und Fluoreszenzphotonen zur Verfügung gestellte Energie schrittweise an die Umgebung abgegeben werden. Dabei ist die Ausbildung von Zwischenzuständen möglich, die wiederum durch ihren strahlenden Zerfall von der Existenz eines primären angeregten Zustandes zeugen.

Die Ausbeuten aller dieser Nebenprodukte tragen die Information über die Absorptionswahrscheinlichkeit. Ihr Nachweis kann daher als Maß für die Übergangswahrscheinlichkeiten dienen. Auf die möglichen Anwendungen dieser Techniken soll im folgenden kurz eingegangen werden.

5.2.1 Röntgenfluoreszenzausbeute

Die Energie der Fluoreszenzphotonen ist charakteristisch für die Ordnungszahl des betrachteten Atoms. Bei selektivem Nachweis dieser Photonen wird der Untergrund, der durch Absorption an schwächer gebundenen Elektronen verursacht wird, unterdrückt. Dieses Verfahren wird daher zur Absorptionstechnik bei stark verdünnten Proben konkurrenzfähig.

Unter einigen vereinfachenden Annahmen berechnen Jaklevic et al. (1977) die statistischen relativen Fehler für dünne konzentrierte Proben zu

$$\frac{\Delta \mu_s}{\mu_s} = \left(I_0 \epsilon (\Omega/4\pi) \mu_s d \right)^{-1/2} \quad (5.14)$$

Für dicke, verdünnte Proben ergibt sich

$$\frac{\Delta \mu_s}{\mu_s} = \left(\frac{\mu(E) + \mu(E_F)}{I_0 \epsilon (\Omega/4\pi) \mu_s(E)} \right)^{1/2} \quad (5.15)$$

Hierin sind E und E_F die Energie der anregenden bzw. Fluoreszenzphotonen, ϵ die Fluoreszenzausbeute und Ω der Raumwinkel, in dem die Fluoreszenzphotonen nachgewiesen werden können. Der Vergleich mit Gl. 5.5 zeigt, daß die relative Unsicherheit beim Transmissionsverfahren proportional zu μ_s^{-1} ist, während sie bei der Fluoreszenzausbeute mit $\mu_s^{-1/2}$ verläuft, d.h. daß bei geringen Konzentrationen

der Nachweis von Fluoreszenzphotonen ein günstigeres Signal/Rauschverhältnis liefert.

Neben der Erzeugung von Fluoreszenzphotonen werden Photonen elastisch oder inelastisch gestreut. Daher ist zum Nachweis der Fluoreszenzphotonen ein Nachweissystem mit angemessener Energieauflösung notwendig. Grundsätzlich bieten sich verschiedene Nachweissysteme an:

1) Halbleiterdetektoren mit nachgeschalteter Pulshöhenanalyse liefern zwar die geforderte Auflösung von 100 - 200 eV (Brown 1976), die Zählraten, die von diesen Systemen verarbeitet werden können, sind jedoch beschränkt auf Werte unterhalb von etwa 10^5 Impulse/sec. Bei einem hohen Untergrund von gestreuten Photonen können diese Geräte also nicht eingesetzt werden.

2) Szintillationszähler erlauben den Nachweis höherer Zählraten. Von Brown et al. (1976) wurde bei der Untersuchung von Metallproteinen die Fluoreszenz-Strahlung mit Hilfe von NaJ-Szintillationskristallen, die in der horizontalen Ebene unter einem Winkel von 90° zur Richtung des Synchrotronstrahls angeordnet waren, nachgewiesen. Mit diesem Detektor kann in einfacher Weise die Sekundärstrahlung in einem großen Raumwinkel ausgenutzt werden. Andererseits kann nicht zwischen Fluoreszenzstrahlung und elastisch und inelastisch gestreuten Photonen diskriminiert werden. Auf Grund des hohen Polarisationsgrades der Synchrotronstrahlung wird zwar der Beitrag von elastisch gestreuten Photonen zum Gesamtsignal bei dieser Anordnung minimal. Dennoch erzeugen auf Grund der endlichen Ausdehnung des Szintillationskristalls diese Photonen einen wesentlichen Untergrund, der zu einer Einschränkung der Vorteile dieser Technik bei niedrigen Konzentrationen führt.

3) Monochromatoren mit fokussierender Kristalloptik (Kap. 4.2) unterdrücken den hohen Streuphotonenanteil bereits vor dem Nachweis. Diese Monochromatoren nutzen jedoch im allgemeinen einen kleinen Raumwinkel aus. Eine interessante Kristall-

montierung, die für Kristalle mit großer Mosaikbreite verwendet werden kann, wurde von Hastings et al. (1978b) vorgeschlagen. Ein auf eine Gummiunterlage aufgeklebter Graphitkristall wird in einzelne rechteckige Kristalle von einigen mm^2 Größe zersägt. Die Unterlage kann elastisch verformt in einen Träger mit rotationselliptischer Oberfläche eingeführt werden. Krümmungsradien des Ellipsoids sind vorgegeben durch die Wellenlänge der nachzuweisenden Fluoreszenzstrahlung und können durch Wechsel der Träger verändert werden. Durch diese rotations-symmetrische Anordnung wird ein Raumwinkel von $0,02 \times 4\pi$ nutzbar.

5.2.2 Elektronenemission

Diese Kategorie von Experimenten läßt sich nach den kinetischen Energien der emittierten Elektronen unterteilen. Fig. 5.9 zeigt schematisch ein Energieniveauschema mit einem typischen Elektronenspektrum. Es setzt sich aus drei Anteilen zusammen:

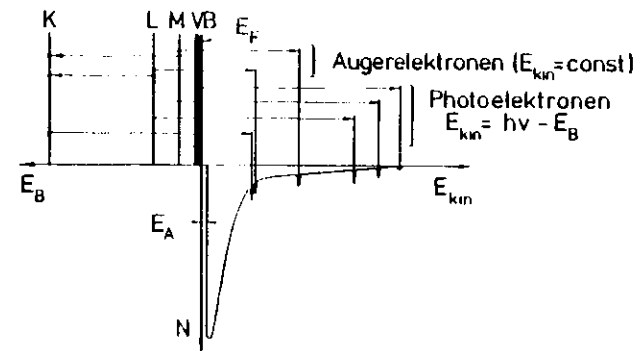


Fig. 5.9: Energieniveauschema und Elektronenenergieverteilung nach Anregung mit Photonen der Energie $h\nu$. K,L,M Energieniveaus; VB Valenzband, E_F Fermienergie; E_B Bindungsenergie; E_A Austrittsarbeit; E_{kin} kinetische Energie; N Zählrate.

- a) Photoelektronen, die die Probe verlassen, ohne inelastisch gestreut worden zu sein. Die Energie dieser Elektronen ändert sich mit der Photonenenergie.
- b) Augerelektronen, deren Energie unabhängig von der Photonenenergie und charakteristisch für das absorbierende Atom ist.
- c) Inelastisch gestreute Elektronen, deren Anteil bei niedrigen kinetischen Energien dominiert.

Die mittlere freie Weglänge der Elektronen variiert mit der kinetischen Energie (Fig. 2.5). Sie beträgt in dem interessierenden Energiebereich von 10 eV bis 1 keV wenige \AA bis etwa 30 \AA (Lindau und Spicer 1974, Powell 1974). Durch Nachweis der Sekundärelektronen werden daher Informationen über oberflächennahe Bereiche erhalten.

5.2.2.1 Photoelektronenausbeute

Wie von Lee (1976) gezeigt wurde, führt der Nachweis der ungestreuten Photoelektronen zu einem Signal, das nur dann zum Absorptionskoeffizienten proportional ist, wenn diese Elektronen über einen Raumwinkel von 4π gesammelt werden. An Festkörperoberflächen ist diese Forderung im allgemeinen jedoch nicht gewährleistet. Bei einkristallinen Oberflächen und Adsorbaten auf Oberflächen führt die Interferenz von Photoelektronen am Ort des Detektors mit Anteilen, die von Nachbaratomen gestreut werden, zu einer charakteristischen Winkelverteilung der Elektronenemission. Diese Verteilung verändert sich mit der kinetischen Energie der Elektronen, d.h. mit der Photonenenergie. Darüber hinaus ändert sich die Austrittstiefe der Elektronen mit ihrer kinetischen Energie. Während die letzte Erscheinung monoton mit der kinetischen Energie der Elektronen verläuft, führt die Änderung der Winkelabhängigkeit zu einer Modulation des Signals in Abhängigkeit von der kinetischen Energie der Elektronen. Diese Interferenzen, die in der winkelaufgelösten Photoemission beobachtet werden, spiegeln die Geometrie in der Umgebung des absorbierenden Atoms wieder und können daher zu deren Analyse

herangezogen werden (Liebsch 1974, 1976). Sie werden jedoch nicht durch den in Abschnitt 2 dargestellten Formalismus für EXAFS beschrieben. Damit werden Strukturen in der Ausbeute erzeugt, die sich der EXAFS Erscheinung überlagern und eine einfache Analyse solcher Daten erschweren. Bei polykristallinen Proben wird jedoch eine Mittelung über alle Winkel erwartet, so daß diese Erscheinung keine Rolle spielt.

5.2.2.2 Augerelektronenausbeute

Beim Nachweis der Augerelektronen wird die Tatsache ausgenutzt, daß die Wahrscheinlichkeit für die Emission eines Augerelektrons proportional zur Wahrscheinlichkeit für die Erzeugung eines Loches in einer inneren Schale, d.h. zum Absorptionskoeffizienten ist (Lee 1976, Landman und Adams 1976, Citrin et al. 1978). Da die Augerelektronen mit fester kinetischer Energie emittiert werden, entfällt hier das Problem, der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen zusätzlichen Interferenz. Mit Hilfe eines Elektronenenergieanalysators werden Elektronen herausgefiltert, deren Energie charakteristisch ist für das Atom, dessen Umgebung untersucht werden soll. Damit wird, wie bei der Fluoreszenzausbeute der Untergrund, der durch die Absorption von Photonen an schwächer gebundenen Elektronen verursacht wird, unterdrückt. Das Signal/Rauschverhältnis ist durch Gl. 5.14 gegeben, da das Verhältnis von Austrittstiefe der Elektronen zur Eindringtiefe der Photonen im Röntgengebiet klein ist.

Das Hauptproblem bei dieser Untersuchungstechnik sind die geringen Elektronenausbeuten. Neben dem ungünstigen Verhältnis von Eindringtiefe der Photonen zur Austrittstiefe der Elektronen beschränkt der nutzbare Raumwinkel bei der Energieanalyse der Elektronen die Gesamtausbeute. Zusätzliche Probleme treten im weichen Röntgengebiet bei der Untersuchung von leichten Elementen auf. Auf Grund der niedrigen Energie der Augerelektronen kann hier die kinetische Energie von ungestreuten Photoelektronen mit der kinetischen Energie der Augerelektronen über-

einstimmen. Diese Koinzidenz führt zu zusätzlichen Strukturen in den Augerelektronenausbeutespektren, die eine Analyse der Spektren unmöglich machen (Stöhr 1978, Stöhr et al. 1978, Stöhr et al. 1979).

5.2.2.3 Gesamtelektronenausbeute

Der Nachweis sämtlicher von der Probe ermittelter Elektronen stellt experimentell das einfachste Verfahren dar, den Absorptionskoeffizienten mit Hilfe von Sekundärelektronenausbeuten zu reproduzieren. Die Elektronen werden mit Hilfe eines Zugfeldes von der Probe abgesaugt und, ohne sie nach ihren kinetischen Energien zu selektieren, mit einem Photomultiplier nachgewiesen. Diese Technik wurde zuerst im niederenergetischen Röntgengebiet von Lukirskii und Mitarbeitern (1964, 1966) und später von Gudat und Kunz (1972) (siehe auch Gudat 1974) angewendet. Dabei konnte gezeigt werden, daß bei genügend hohen Photonenenergien die Gesamtausbeute direkt proportional zum Absorptionskoeffizienten ist. Eine Analyse der Feinstruktur, die in der Gesamtausbeute oberhalb der K-Kante des Cu gemessen wurde, wurde von Martens et al. (1978b) (siehe auch Martens 1977) durchgeführt. Dabei konnte gezeigt werden, daß die in den Spektren der Gesamtausbeute enthaltenen Strukturinformationen identisch mit denen der Absorptionsspektren sind. Die Untersuchungen wurden später auf einkristalline Oberflächen ausgedehnt, bei denen ebenfalls die Analogie der Feinstrukturen in Absorption und Elektronenausbeute gezeigt werden konnte (Martens et al. 1979b).

Verschiedene Ursachen führen dazu, daß die Winkelabhängigkeit der Photoemission, die zur Nichtäquivalenz von Photoelektronenausbeute und Absorption führt, keinen Einfluß auf die Strukturen oberhalb der Absorptionskanten ausübt, wenn der Gesamtphotostrom gemessen wird:

a) Bei polykristallinen Materialien führt die willkürliche Anordnung der Mikrokristallite relativ zur Photonen- und zur Polarisationsrichtung zu einer Mittelung über alle Raumwinkel.

b) Bei genügend hohen Photonenenergien enthält die Ausbeute hauptsächlich Sekundärelektronen, die durch die Kaskade der Augerelektronen gebildet werden. Diese Annahme wird bestätigt durch die Tatsache, daß im kantennahen Bereich die Strukturen in beiden Techniken gleich sind. Es werden keine Verschiebungen der Kante, bedingt durch die Austrittsarbeit der Probe, beobachtet. Fig. 5.10 zeigt einen Vergleich des Absorptionskoeffizienten von polykristallinem Ge mit der Photoelektronenausbeute einer einkristallinen Ge(111) Oberfläche oberhalb der K-Kante

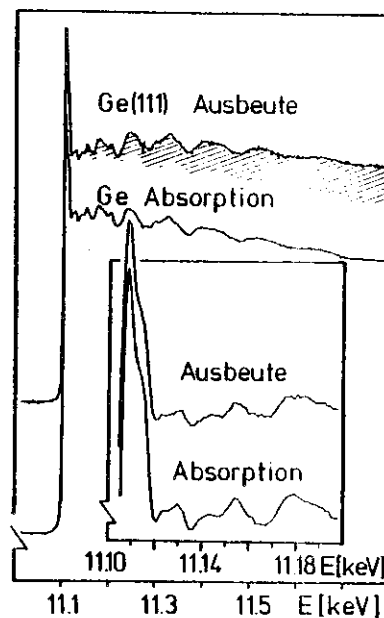


Fig. 5.10: Vergleich der totalen Elektronenausbeute einer Ge(111) Oberfläche mit dem Absorptionskoeffizienten von polykristallinem Ge als Funktion der Photonenenergie E im Bereich der K-Kante (Martens et al. 1979b).

(Martens et al. 1979b). Der Einsatz zeigt die unmittelbar oberhalb der Kante beobachtete weiße Linie. Gegenüber dem Absorptionskoeffizienten wird in der Ausbeute ein schwächerer Abfall zu höheren Photonenenergien beobachtet. Dieser Unterschied kann qualitativ auf den wachsenden Beitrag der Photoelektronen zum Gesamtsignal zurückgeführt werden. Die Feinstrukturen erweisen sich jedoch in allen Fällen als identisch. Ein Vergleich von Absorption und Gesamtelektronen-

ausbeute an polykristallinem Ni sowie einem Ni(111) Einkristall zeigt Fig. 5.11.

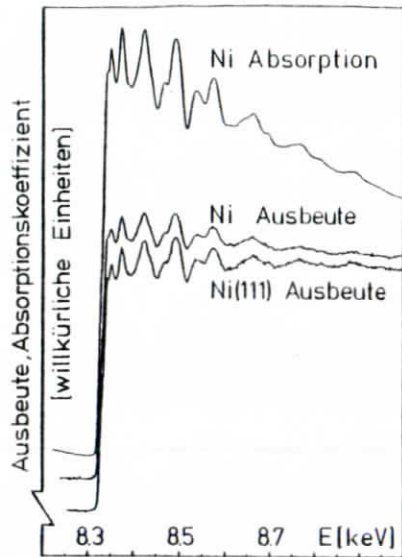


Fig. 5.11:
 Vergleich des Absorptionskoeffizienten von polykristallinem Ni mit der totalen Elektronenausbeute einer einkristallinen (111) und einer polykristallinen Ni Oberfläche als Funktion der Photonenenergie E im Bereich der K-Kante (Martens et al. 1979b).

Auch hier wird der schwächere Abfall der Gesamtausbeute bei hohen Photonenenergien gegenüber der Absorption beobachtet. Die aus diesen Spektren berechneten Feinstrukturen $\chi(k)$ (Fig. 5.12) weisen die gleiche Periodizität auf. Allerdings sind die Amplituden von $\chi(k)$ in den Ausbeutespektren gegenüber den Absorptionsspektren um einen über den gesamten Spektralbereich nahezu konstanten Faktor reduziert. Diese Tatsache, die auch bei anderen Materialien gefunden wurde, ist noch ungeklärt. Mögliche Ursachen sind i) die Normalisierung von Ausbeutespektren mit den in Abschnitt 3.1 diskutierten Verfahren ist inkorrekt, da die unterschiedlichen primären Beiträge (Augerelektronen, Photoelektronen) unterschiedliche Energieabhängigkeiten ober- und unterhalb der Kante besitzen. ii) Beim Nachweis der Sekundärelektronen werden Kanäle der Anregung erfaßt, die zwar zum Gesamtwirkungsquerschnitt beitragen, jedoch keine Information über die von den nächsten Nachbarn elastisch gestreuten Elektronen mit sich tragen. Beide Aussagen sind ungeklärt

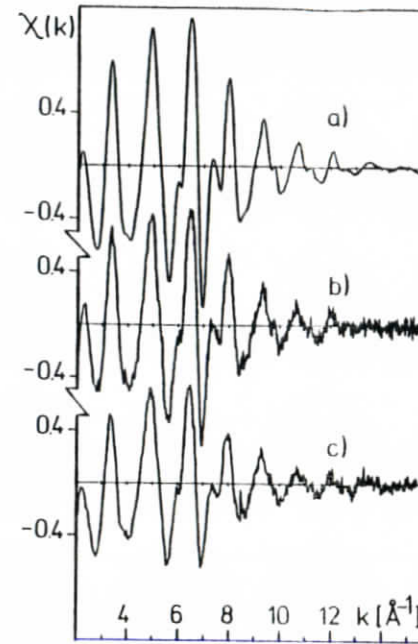


Fig. 5.12:
 Vergleich der Ni EXAFS der in Fig. 5.11 gezeigten Spektren als Funktion der Wellenzahl k. a) Absorption, b) totale Ausbeute der (111) Oberfläche und c) der polykristallinen Oberfläche. (Martens et al. 1979b)

und müssen daher als Spekulation betrachtet werden. Die Bestimmung von Bindungslängen wird jedoch durch diese Unterschiede nicht beeinflusst. Dieses wird deutlich durch die Identität der Nulldurchgänge von $\chi(k)$ in allen Fällen.

c) Die Informationstiefe ist groß im Vergleich zur mittleren freien Weglänge einzelner Elektronen. Im Gegensatz zu den vorher diskutierten Elektronenausbeute-techniken wird das Signal durch Elektronen bestimmt, die mehrere Streuprozesse erfahren haben. Dadurch werden Elektronen aus tieferen Schichten an die Oberfläche der Probe transportiert, so daß das nachgewiesene Signal im wesentlichen Informationen über das Volumen des Festkörpers enthält.

Zwei unterschiedliche Verfahren bieten sich an, diese Informationstiefe zu bestimmen: 1) Durch Änderung des Glanzwinkels der Photonen wird die Zahl der in oberflächennahen Bereichen absorbierten Photonen geändert. Bei bekannten Ab-

sorptionskoeffizienten kann aus einer Winkelabhängigkeit die Austrittstiefe der Elektronen ermittelt werden (siehe Abschnitt 5.2.4). 2) Das Ausbeutespektrum eines mit einer dünnen Deckschicht bedampften Substrates liefert unmittelbar die in den beiden Komponenten erzeugten relativen Anteile von Elektronen, wenn die beiden Absorptionskanten gleichzeitig vermessen werden. Mit Hilfe dieser Technik wurden relative Kantenhöbe von Cu und Ni für dünne Cu Schichten, die auf eine Ni Unterlage aufgedampft wurden, bestimmt (Martens et al. 1979b, Fig. 5.13). Der Kantenhub ist definiert als das Verhältnis des Zuwachses der Ausbeute beim Überschreiten der Kante zur Ausbeute unmittelbar vor der Kante. Mit Hilfe des für die

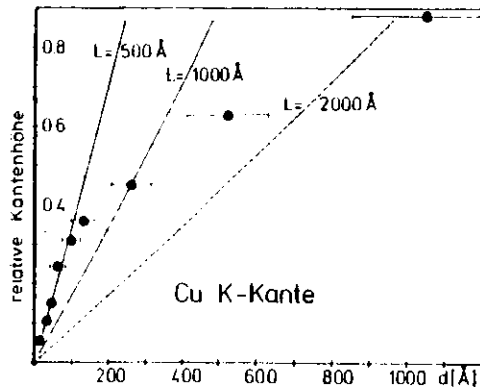


Fig. 5.13: Abhängigkeit der relativen Cu-Kantenhöhe (Zuwachs der Ausbeute beim Überschreiten der K-Kante zur Ausbeute vor der Kante) als Funktion der Dicke d einer Cu-Schicht auf einer Ni-Unterlage. Die durchgezogenen Linien sind Ergebnisse von Rechnungen nach Gl. 5.17 für verschiedene Austrittstiefen L der Elektronen (Martens et al. 1979b)

Abhängigkeit der Ausbeute von dem Glanzwinkel der Photonen entwickelten Modells (Kap. 5.2.4) wurden relative Kantenhöbe für verschiedene mittlere freie Weglängen der Elektronen berechnet. Sie zeigen, daß für diese Technik typische Austrittstiefen von 1000 \AA bis 2000 \AA zu erwarten sind. Diese Werte sind in Übereinstimmung mit den Werten, die aus der Winkelabhängigkeit der Ausbeute ermittelt wurden (Martens et al. 1978b). Andererseits zeigt Fig. 5.13, daß die experimentellen

Ergebnisse im Rahmen dieses einfachen Modells nicht durch nur einen Wert für die mittlere freie Weglänge beschrieben werden können. Dieses Ergebnis ist nicht verwunderlich, da das genaue Bild des Elektronentransportes an die Oberfläche durch eine einfache exponentielle Dämpfung des Elektronenflusses angenähert wurde. Eine genauere Beschreibung muß die Änderung der Weglängen der Elektronen mit ihrer kinetischen Energie (Fig. 2.5) in die Beschreibung einbeziehen.

Alle Punkte führen zu einer Mittelung über den gesamten Raumwinkel, lassen jedoch eine geringere Oberflächenempfindlichkeit als bei den partiellen Ausbeuten erwarten. Demgegenüber steht die einfachere Technik des letzten Verfahrens. Mögliche Anwendungsbereiche erstrecken sich daher auf Proben, die nicht in Form dünner Schichten präpariert werden können oder Materialien, bei denen strukturelle Änderungen im Bereich von 100 \AA bis 1000 \AA an der Oberfläche erwartet werden.

5.2.3 Lumineszenzausbeute

In Isolatoren führt die Anregung mit hochenergetischen Photonen zur Bildung von lokalisierten Elektron-Loch-Paaren, den Exzitonen. Diese können unter Emission von Photonen zerfallen. Im Bereich der Ca K-Kante wurden Lumineszenzausbeuten von CaF_2 von Bianconi et al. (1978) vermessen und mit Absorptionsspektren und Röntgenfluoreszenzausbeuten verglichen (Fig. 5.14). Mit wachsender Photonenenergie steigt die Lumineszenzausbeute monoton an, ein Effekt, der auf der Konversion der hochenergetischen Teilchen in niederenergetische Lumineszenzphotonen beruht. An der K-Kante nimmt die Lumineszenzausbeute um etwa 5 % ab und zeigt oberhalb der Kante eine der Absorptionsfeinstruktur vergleichbare Struktur. Da alle Photonen in der Probe absorbiert werden und das gesamte Lumineszenzlicht die Probe verlassen kann, müssen konkurrierende Prozesse, die die Bildung von strahlend rekombinierenden Exzitonen verhindern, für die Tatsache verantwortlich sein, daß die EXAFS in der Lumineszenzausbeute beobachtet werden kann. Ein möglicher Konkurrenzprozess

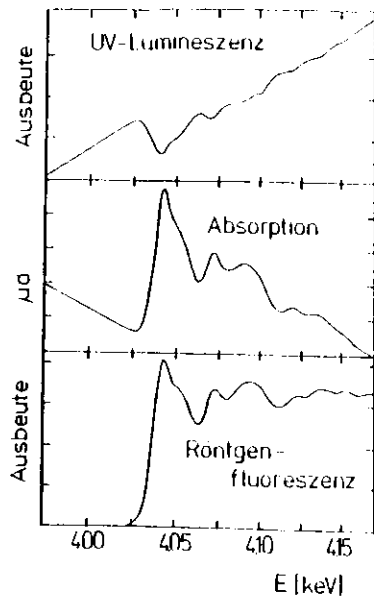


Fig. 5.14:
Vergleich der Ausbeuten von UV-Lumineszenz und Röntgenfluoreszenz mit dem Absorptionskoeffizienten von CaF₂ im Bereich der Ca K-Kante (Bianconi et al. 1978)

ist die Erzeugung von K_α Röntgenfluoreszenzphotonen, die auf Grund ihrer großen Reichweite die Probe verlassen und deren Energie damit für die Erzeugung von Exzitonen nicht mehr zur Verfügung steht. Die Fluoreszenzausbeute für Ca beträgt 0,125, ist also von der gleichen Größenordnung wie die Verringerung der Lumineszenzausbeute. Da ein Teil dieser Photonen wieder reabsorbiert wird und zur Ausbildung von angeregten Zuständen beiträgt, ist die beobachtete Änderung der Lumineszenzausbeute kleiner als dem Anteil der Fluoreszenzausbeute entspricht.

Eine weitere Möglichkeit ist die strahlungslose Rekombination der angeregten Zustände in oberflächennahen Bereichen (Fano 1940, Kingsley und Prener 1972). Welcher dieser Prozesse überwiegt, kann aus den Messungen von Bianconi et al. (1978) nicht geschlossen werden. Messungen der Schichtdickenabhängigkeit der

Lumineszenzausbeute im Röntgengebiet können Aufschluß über die jeweiligen Beiträge liefern.

5.2.4 Einfluß des Glanzwinkels auf die Ausbeuten von Sekundärprozessen

Für die Ausbeuten von Sekundärprozessen ist der Glanzwinkel der Photonen der entscheidende Parameter. Bei streifendem Einfall nimmt die Eindringtiefe der Photonen ab. Damit steigt die Anzahl der im oberflächennahen Bereich erzeugten Sekundärprodukte. Aus einer Schicht der Dicke d erhält man mit den Absorptionskoeffizienten μ der einfallenden Strahlung und μ' der Sekundärstrahlung*) eine Ausbeute von

$$P(d) = \frac{1}{2} I_0 (1-R) \frac{\mu}{\sin\phi} \frac{1 - \exp(-d(\mu'/\sin\theta + \mu/\sin\phi))}{\mu'/\sin\theta + \mu/\sin\phi} \frac{\Omega}{4\pi} \quad (5.16)$$

Hierin sind θ und ϕ die Winkel, die der sekundäre bzw. der gebrochene Strahl im Innern des Kristalls mit der Oberfläche bilden, Ω der Raumwinkel in dem die Sekundärprodukte nachgewiesen werden, R die Reflektivität der Probe und I_0 die einfallende Intensität. Bei streifendem Einfall, d.h. $\sin\phi \ll \mu$ wird die Ausbeute praktisch unabhängig vom Absorptionskoeffizienten. Die Wahl des optimalen Glanzwinkels stellt also einen Kompromiß zwischen der Erhöhung des Signals und dem Verschwinden von Strukturen in der Ausbeute bei kleinen Glanzwinkeln dar.

Eine genauere Analyse dieser Erscheinung wurde für die Elektronengesamtausbeute von Martens et al. (1978b) durchgeführt. Da in diesem Fall alle Elektronen nachgewiesen werden, muß Gl. 5.16 über den Halbraum integriert werden. Das Ergebnis für endliche Schichtdicken d lautet

*) Bei der Röntgenfluoreszenzausbeute ist μ' der Absorptionskoeffizient der Probe bei der Energie der charakteristischen Linien. Bei der Emission primärer Elektronen ist $1/\mu'$ die mittlere freie Weglänge für inelastische Streuung. Für die Gesamtausbeute stellt $1/\mu'$ eine über alle Elektronenenergien gemittelte mittlere freie Weglänge dar.

$$P = \frac{1}{2} I_0 (1-R) \left[1 - \frac{\sin \psi}{\mu L} \left(\tan\left(\frac{\mu L}{\sin \psi} + 1\right) + E_1\left(-\frac{\mu d}{\sin \psi} + \frac{d}{L}\right) \right) \right. \tag{5.17}$$

$$\left. - \exp\left(-\frac{\mu d}{\sin \psi}\right) \left[\exp\left(-\frac{d}{L}\right) - \left(\frac{\sin \psi}{\mu L} + \frac{d}{L}\right) E_1\left(\frac{d}{L}\right) \right] \right]$$

mit

$$E_1(x) = \int_x^\infty \frac{1}{x'} e^{-x'} dx' \tag{5.17a}$$

Für große Schichtdicken geht die Ausbeute über in

$$P = \frac{1}{2} I_0 (1-R) \left[1 - \frac{\sin \psi}{\mu L} \tan\left(\frac{\mu L}{\sin \psi} + 1\right) \right] \tag{5.18}$$

Die Ausbeute ist also nur abhängig vom Winkel ψ und dem Produkt aus Absorptionskoeffizient und mittlerer freier Weglänge L der Elektronen. Für $\sin \psi \gg \mu L$ wird $R \rightarrow 0$ und die Ausbeute ist direkt proportional zum Absorptionskoeffizienten

$$P = \frac{1}{4} I_0 \frac{\mu L}{\sin \psi} \tag{5.19}$$

Für verschiedene optische Konstanten ist die auf die Ausbeute bei $\psi = 90^\circ$ normierte Ausbeute in Fig. 5.15 dargestellt. In allen Fällen steigt mit abnehmendem Glanzwinkel die Ausbeute an und fällt bei einsetzender Totalreflexion rasch wieder ab.

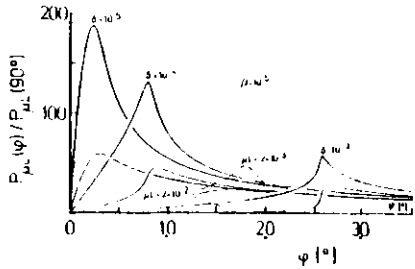


Fig. 5.15: Elektronenausbeute als Funktion des Glanzwinkels ψ normiert auf die Ausbeute bei $\psi = 90^\circ$, berechnet nach Gl. 5.18 (Martens 1977)

Die Änderung der Ausbeute bei Änderung des Absorptionskoeffizienten und des Glanzwinkels wird am einfachsten demonstriert an der Änderung der Ausbeute beim Überschreiten der Kante relativ zur Ausbeute vor der Kante. In Fig. 5.16 sind die so

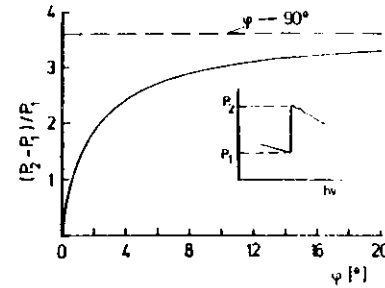


Fig. 5.16: Relativer Kantenhub in der Elektronenausbeute des Cu als Funktion des Glanzwinkels (Martens 1977)

definierten, gemessenen Kantenhöhe von Cu als Funktion des Glanzwinkels aufgetragen. Man erkennt, daß der Kantenhub und das bedeutet gleichzeitig der Kontrast von Strukturen oberhalb der Kante mit abnehmendem Glanzwinkel abnimmt. Damit verbunden ist eine Änderung der relativen Anteile von primär an der L-Kante erzeugten Elektronen. Dieses Verhalten wird noch einmal demonstriert in Fig. 5.17 an der Winkelabhängigkeit der Ausbeute. Berechnet wurden die Kurven mit den optischen Konstanten für Cu mit

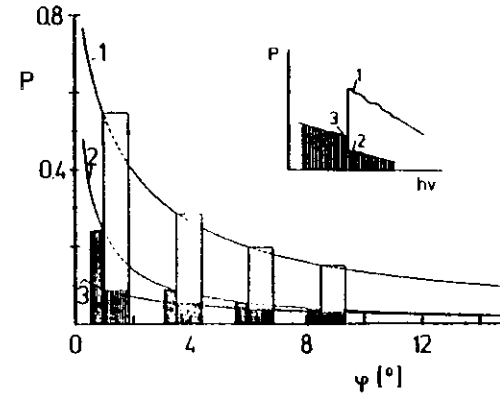


Fig. 5.17: Abhängigkeit der Ausbeute vom Glanzwinkel für Cu. 1) Gesamtausbeute (K,L,M,...) oberhalb der Kante; 2) Beitrag zur Gesamtausbeute oberhalb der Kante durch Absorption an L,M,...-Schalen; 3) Gesamtausbeute unterhalb der Kante (Martens et al. 1978b)

Hilfe von Gl. 5.18. Durch vertikale Balken ist die Absorptionskante symbolisiert, wobei der schraffierte Anteil die Erzeugung von Elektronen durch Absorption an der L-Schale und entsprechend die offene Fläche durch Absorption an der K-Schale darstellt. Das Überschreiten der Kante ist mit einer Abnahme des L-Anteils verbunden. Diese Tatsache gewinnt an Bedeutung bei der Normalisierung von Ausbeutespektren mit Verfahren, wie sie für Absorptionsspektren entwickelt wurden. Bei kleinen Glanzwinkeln wird die Amplitude der Feinstruktur verfälscht und damit Aussagen über Parameter, wie Koordinationszahlen und Debye-Waller-Faktoren erschwert.

5.3 Elektronenenergieverluste

Der Energieverlust hochenergetischer Elektronen ($E_{kin} \approx 200 \text{ keV}$) ist ein Maß für das elektronische Anregungsspektrum (Daniels et al. 1970). Für kleine Impulsüberträge q , d.h. $q \cdot r_e \ll 1$ (r_e Radius des Ausgangszustandes) ist der differentielle Wirkungsquerschnitt direkt proportional zum Absorptionskoeffizienten (Platzman und Wolff 1973)

$$\frac{d\sigma^2}{d\Omega d\omega} = \frac{4 r_0^2}{q^2 (h/mc)^4} \sum_{\vec{f}} |\langle f | \vec{\epsilon}_q \cdot \vec{r} | i \rangle|^2 \delta(\omega_f - \omega_i - \omega)$$

Hierin sind r_0 der klassische Elektronenradius und $\vec{\epsilon}_q$ der Einheitsvektor in q -Richtung.

In einer Reihe von Energieverlustspektren sind EXAFS Oszillationen beobachtet worden (Colliex und Jouffrey 1972; Ritsko et al. 1974; Ritsko et al. 1976; Kincaid et al. 1978). Ritsko et al. (1974) haben Energieverlustmessungen an Al im Bereich der $L_{II,III}$ -Kante durchgeführt (Fig. 5.18). Strukturen oberhalb von etwa 20 eV von der Kante, die in vergleichbarer Weise im Absorptionsspektrum und im Energieverlustspektrum beobachtet werden, werden als EXAFS gedeutet. Ein einfaches Modell, in dem die Streuamplitude in Bornscher Näherung für ein Rechteckpotential berechnet wird, gibt die wesentlichen Strukturen des Verlustspektrums wieder.

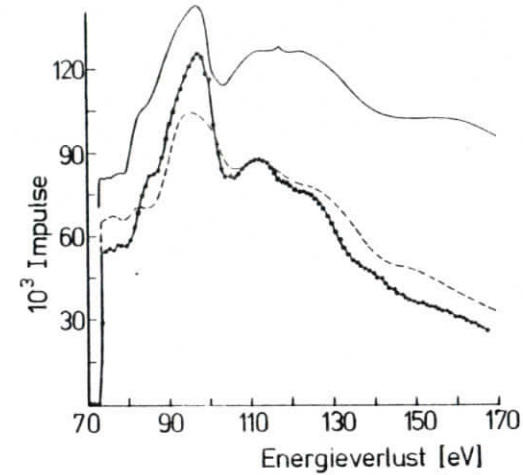


Fig. 5.18: Elektronenenergieverlustspektrum (Punkte), Absorptionskoeffizient (durchgezogene Linie) und Modellrechnungen (Bornsche Näherung und Rechteckpotentiale) für Wirkungsquerschnitte im Bereich der $L_{II,III}$ -Kanten des Al (Ritsko et al. 1974)

Eine quantitative Analyse der EXAFS oberhalb der K-Kante des Kohlenstoffs in einkristallinem Graphit wurde von Kincaid et al. (1978) durchgeführt. Das erste Maximum in der Fouriertransformierten der EXAFS (Fig. 5.19) wird den nächsten Nachbarn zugeordnet. Die zweiten und dritten Schalen verursachen das zweite Maximum, das auf Grund des beschränkten Transformationsbereichs und der geringen Abstandsdifferenz von $0,38 \text{ \AA}$ nicht aufgelöst wird. Mit Hilfe von berechneten Streuphasen wird ein Abstand nächster Nachbarn von $1,42 \pm 0,02 \text{ \AA}$ in sehr guter Übereinstimmung mit dem bekannten Abstand von $1,42 \text{ \AA}$ erhalten.

Ein quantitativer Vergleich der Zählraten der von Kincaid et al. (1978) verwendeten Apparatur (Energieauflösung $0,5 \text{ eV}$, transversale Impulsauflösung $0,1 \text{ \AA}^{-1}$, Elektronenenergie 200 keV , Elektronenstrom $1 \mu\text{A}$) mit der Photonenzahl der Synchrotronstrahlung des Speicherrings Spear (3 GeV , 50 mA) bei gleicher relativer Energieauflösung zeigt, daß im Bereich der Kohlenstoff-K-Kante die Synchrotronstrahlung

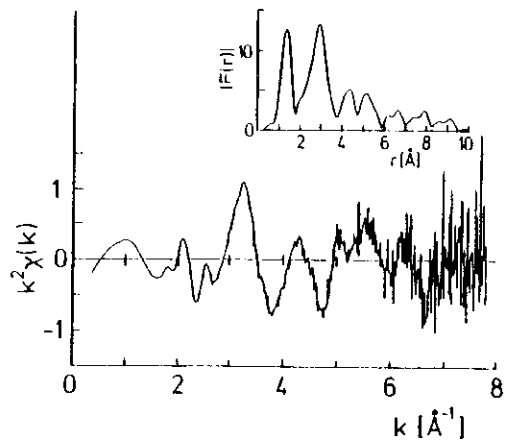


Fig. 5.19: EXAFS im Bereich der K-Kante des Kohlenstoffs in Graphit ermittelt aus Elektronenenergieverlustmessungen. Der Einsatz zeigt den Betrag der Fouriertransformierten (Kincaid et al. 1978)

etwa sechs Größenordnungen höhere Intensitäten liefert. Andererseits beträgt die Transmission von Gittermonochromatoren in diesem Spektralbereich nur ungefähr 10^{-5} , so daß beide Techniken zur Zeit vergleichbare Signale liefern. Nach Kincaid et al. (1978) sind durch verbesserte Technik, z.B. durch höheren Elektronenstrom, Vergrößerung der Akzeptanz des Nachweissystems der Elektronen und durch Vielkanaldetektoren, die den gleichzeitigen Nachweis von Elektronen bei mehreren Energien erlauben, eine Erhöhung der Zahl der nachgewiesenen gestreuten Elektronen von bis zu einem Faktor von 10^5 möglich. Damit wäre diese Technik auch der Spektroskopie mit Hilfe der Synchrotronstrahlung überlegen.

Alle spektroskopischen Untersuchungen mit Synchrotronstrahlung in diesem Spektralbereich leiden unter der hohen Empfindlichkeit auf Kontamination der optischen Elemente. Selbst im Ultrahochvakuumssystem führt die Belegung von Spiegeln und Gittern durch Spaltprodukte von Kohlenwasserstoffen in kurzer Zeit zu einer drastischen

Verringerung der Reflektivität und zu Strukturen im Primärspektrum (siehe Kap. 5.1.2 und Gudat und Kunz 1979). Ein großer Vorteil der Energieverlustmessungen speziell im Bereich der Kohlenstoff-K-Kante ist das strukturlose "Primärspektrum".

6. Alternative Methoden zur Bestimmung von Nahordnungsparametern

Die elastische Streuung von Photonen im Röntgengebiet, hochenergetischen Elektronen und thermischen Neutronen gehört zu den klassischen Methoden zur Untersuchung der geometrischen Ordnung. Für geordnete Systeme werden mit diesem Verfahren Genauigkeiten für Atompositionen erreicht, die weit größer sind als die derzeit mit Hilfe der EXAFS erreichbaren Genauigkeiten. Diese Analyse von Streuexperimenten wird jedoch wesentlich erschwert bei nicht geordneten Substanzen. Hier können nur noch, wie bei EXAFS, radiale Verteilungen bestimmt werden.

In Streuexperimenten wird die Intensität der elastisch gestreuten Photonen, Elektronen bzw. Neutronen als Funktion des Impulsübertrages $Q = 4\pi \sin\theta/\lambda$ bestimmt. Die Analyse solcher Streudaten erfordert im allgemeinen umfangreiche Korrekturen bezüglich Intensitätsverlust durch Absorption, inkohärenter Streuung in der Probe und dem umgebenden Medium und Polarisation (bei Röntgenstrahlen). Bei der Röntgenabsorption befinden sich Elektronenquelle und Detektor am Ort des Aufatoms. Auf Grund dieses lokalen Charakters der beobachteten Interferenz entfallen diese Art von Korrekturen bei der Analyse der EXAFS.

In Analogie zu Gl. 3.7 kann die aus den Streudaten berechnete Fouriertransformierte dargestellt werden durch

$$F(r) = \sum_i c_i \sum_j \int_0^\infty dR \frac{g_{ij}(R)}{R^2} \frac{1}{2i} \left(\xi_{ij}^{(n)}(r+R, R) - \xi_{ij}^{*(n)}(-r+R, R) \right) \quad (6.1)$$

Die Paarfunktion ξ_{ij} ist hier die Fouriertransformierte des Produktes aus den Streufaktoren der Atome und der Fensterfunktion und $g_{ij}(R)$ die in Kapitel 2.2 angeführte Paarverteilungsfunktion. Der wesentliche Unterschied zur komplexen radialen Strukturfunktion, die aus EXAFS-Experimenten erhalten wird, ist die zusätzliche Summation über alle Atome, die mit der Konzentration c_i in der Probe vorhanden sind, d.h. die radiale Strukturfunktion ist eine Überlagerung aller

Paarkorrelationsfunktionen. Während bei Substanzen mit nur einer Atomart eine Analyse von Streudaten in gleicher Weise wie bei EXAFS-Daten erfolgen kann, führt diese Tatsache in Systemen mit verschiedenen Atomsorten zu erheblichen Komplikationen. Sind in der zu untersuchenden Probe N Atomsorten vorhanden, so stellt Gl. 6.1 eine Überlagerung aus $N(N+1)/2$ individuellen Paarverteilungsfunktionen dar, deren Auftrennung in amorphen Substanzen mit großem N praktisch unmöglich ist.

Ein wesentlicher Vorteil für Strukturanalysen mit Hilfe der EXAFS ist die Tatsache, daß mit der Absorptionskante das zentrale Atom frei gewählt werden kann. Damit werden aus der Gesamtheit aller Paarkorrelationsfunktionen nur diejenigen ausgewählt, die diese als Zentralatom enthalten. Weiterhin liefert die Form der Rückstreuamplitude Informationen über die Art der das zentrale Atom umgebenden Atome (siehe Kap. 7.2).

Um vergleichbare Informationen zu erhalten, sind unabhängige Streuexperimente erforderlich. Hierfür kommen Kombinationen folgender Experimente in Frage: Röntgenstreuung (normale oder anormale Dispersion), Elektronenstreuung, magnetische und Kernstreuung von Neutronen, Neutronenstreuung an Substanzen mit verschiedenen Isotopen eines Elementes und Streuung an Substanzen mit isomorphem Ersatz der Streuatome. Auf Einzelheiten dieser Verfahren einzugehen, würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen. Der Leser sei auf die einschlägige Literatur verwiesen (siehe z.B. Wagner 1978, Dachs 1978, Warren 1969, Raether 1957).

Wie in Kap. 3.5 diskutiert, wird die Form der Paarfunktion ξ_j (Gl. 3.7) wesentlich durch die Rückstreuamplituden $f(n)$ bestimmt. Die systematische Änderung von $f(n)$ mit der Ordnungszahl erleichtert bei EXAFS die Identifizierung von Streuatomen. Auch bei den Streuexperimenten wird die Form der Paarfunktionen ξ_{ij} durch die Streuamplituden f beeinflusst. Um die Unterschiede dieser zu den Rückstreuampli-

tuden $f(\pi)$ äquivalenten Größen bei den verschiedenen Methoden zu verdeutlichen, sollen kurz die Streuamplituden für Röntgen-, Neutronen- und Elektronenstreuung diskutiert werden.

In der für die Röntgenstreuung in guter Näherung gültigen Bornschen Näherung sind die Streuamplituden gegeben durch

$$f^X = \frac{e^2}{mc^2} (1 + \cos^2\theta)^{1/2} \int \rho(\vec{R}) e^{i\vec{Q}\vec{R}} d\vec{R}$$

Hierin sind e die Ladung und m die Masse des Elektrons, c die Lichtgeschwindigkeit, θ der Streuwinkel und $\rho(\vec{R})$ die Ladungsdichte am Ort \vec{R} . Weiterhin ist $\hbar\vec{Q} = \hbar(\vec{k} - \vec{k}_0)$ der Impulsübertrag, \vec{k} und \vec{k}_0 die Wellenzahlen der einfallenden und der gestreuten Photonen. Die Form von f^X ist für einige Elemente in Fig. 6.1 wiedergegeben. Für $Q = 0$ ist $f^X = Z$, der Ordnungszahl der streuenden Atome. Der mit zunehmendem Q abfallende Verlauf von f^X ist ähnlich für alle Elemente. Im Gegensatz zu den $f(\pi)$ der EXAFS unterscheiden sich die f^X im wesentlichen durch ihren Absolutwert. Eine Klassifikation der Art der Streuatome aus dem Verlauf von f^X mit Q ist daher praktisch nicht möglich.

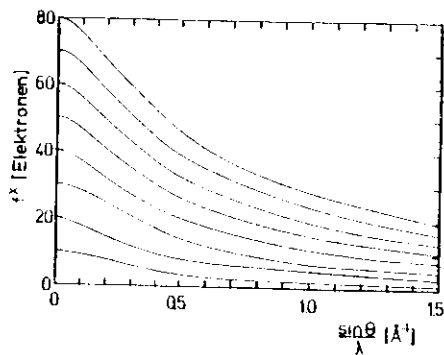


Fig. 6.1: Atomare Streuamplituden für Röntgenstrahlen als Funktion des Impulsübertrages (Int. Tables 1968). Der Wert von f^X bei $\sin\theta/\lambda = 0$ gibt die Ordnungszahl des Elementes an.

Auf Grund der geringeren Ausdehnung des Kerns ist die Streuamplitude (Streulänge) von Neutronen für Kernstreuung praktisch unabhängig vom Impulsübertrag $\hbar Q$ und der Wellenlänge (für Streuung an Atomen mit magnetischem Moment siehe jedoch Dachs 1978). Die Streulängen für verschiedene Isotope und benachbarte Elemente können sich jedoch stark unterscheiden (Fig. 6.2). Die relativ großen Unterschiede

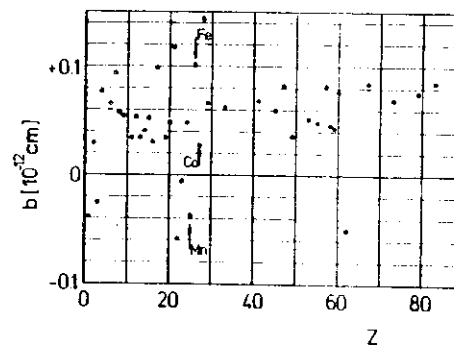


Fig. 6.2: Streulängen für Kernstreuung von Neutronen an den häufigsten Isotopen als Funktion der Ordnungszahl (Int. Tables 1968)

der Streulängen spielen daher eine große Rolle für Strukturuntersuchungen an Substanzen, in denen Elemente mit ähnlicher Ordnungszahl vorkommen (siehe z.B. Mn, Fe und Co in Fig. 6.2). Die Unterscheidung solcher Elemente ist sowohl bei der Röntgenbeugung als auch bei der Analyse der EXAFS (hier gilt diese Aussage allerdings nur für die Streuatome, da das Zentralatom durch die Wahl der Absorptionskante festgelegt ist) äußerst schwierig.

Für die Streuung von hochenergetischen Elektronen (~ 50 keV) kann die Streuamplitude dargestellt werden durch

$$f^{e\vec{k}} = \frac{1}{Q^2} \left\{ Z - f^X(Q) \right\}$$

Hierin ist Z die Ordnungszahl des streuenden Atoms und $f^X(Q)$ die Streuamplitude für Röntgenstrahlen. Die Streuung von Elektronen ist wegen der kurzen Wellenlängen stark in Vorwärtsrichtung gebündelt. Der Verlauf von $f^{e\vec{k}}$ mit Z und Q ist jedoch

vergleichbar mit der I^X der Röntgenstreuung. Für die Klassifikation von Streu-
atomen aus dem Verlauf von I^{e^2} gelten daher die gleichen Aussagen wie für die
Röntgenstreuung.

Ein Modulationsexperiment mit vergleichbarem Informationsgehalt wie EXAFS, das
die anomale Dispersion ausnutzt, wurde von Shevchik (1977a, b) zur Bestimmung von
einzelnen Paarkorrelationsfunktionen in amorphen Substanzen vorgeschlagen. Dabei
wird die Wellenlänge der Röntgenstrahlung im Bereich der anomalen Dispersion modu-
liert. Nachgewiesen wird die mit der Modulationsfrequenz gestreute Strahlung.
Diese liefert eine Intensitätsverteilung in Abhängigkeit vom Impulsübertrag, die
nur die Information über die Paarverteilungsfunktionen enthält, deren Atome die
anomale Dispersion zeigen. Damit kann grundsätzlich gegenüber Photonen diskrimi-
niert werden, die an Atomen gestreut werden, deren Absorptionskanten weit von
der Wellenlänge der benutzten Strahlung entfernt sind. Die daraus berech-
neten Paarverteilungsfunktionen würden die gleichen Informationen liefern wie
ein EXAFS-Experiment. Nachteil dieses Verfahrens gegenüber einem Absorptions-
experiment ist der hohe experimentelle Aufwand. Es erscheint fraglich, ob mit
diesem Verfahren die gleichen Empfindlichkeiten insbesondere bei stark verdünnten
Proben erhalten werden können. Für stark verdünnte Proben muß ein schwach oszillie-
rendes Signal gegen einen hohen Untergrund diskriminiert werden. Grundsätzlich
liefert dieses Experiment keinen Vorteil gegenüber einem statischen Experiment,
bei dem die gestreute Intensität bei zwei verschiedenen Wellenlängen aufgenommen
wird und die Differenz anschließend numerisch ermittelt wird.

Ein weiterer Unterschied zu Streuexperimenten mit Röntgenstrahlung und Elektronen
beruht auf den unterschiedlichen Bereichen für die Impulsüberträge. Bei der Röntgen-
streuung ist bei typischen Wellenlängen von 1 \AA ein Bereich von $0 \leq Q \leq 10 \text{ \AA}^{-1}$
dem Experiment zugänglich. Demgegenüber steht bei EXAFS ein Bereich von

$6 \text{ \AA}^{-1} \leq 2k \leq 30 \text{ \AA}^{-1}$. Der Verlust an Information bei kleinen k -Werten bei EXAFS führt
zu einer wesentlich erhöhten Empfindlichkeit gegenüber einer statischen oder
dynamischen Unordnung. Mit wachsender Unordnung werden die Strukturen im Absorp-
tionskoeffizienten bei hohen k -Werten gedämpft. Der wesentliche Teil der Informa-
tion ist dann in Bereichen des k -Raumes verborgen, der einer einfachen Interpre-
tation unzugänglich ist. Dieser Verlust an Informationen drückt sich zum Beispiel
in der Tatsache aus, daß bei amorphen Substanzen praktisch keine Beiträge vom
zweitnächsten Nachbarn zu EXAFS oberhalb $k = 3 \text{ \AA}^{-1}$ beobachtet werden (siehe z.B.
Kap. 8.1).

Beim Vorliegen symmetrischer Paarverteilungsfunktionen werden vergleichbare Werte
für die Schwerpunktslagen der Verteilung bei EXAFS- und Streuexperimenten gefunden.
Der zusätzliche k -abhängige Phasenanteil, der durch eine nichtsymmetrische Ver-
teilungsfunktion in Gl. 2.2.1 bewirkt wird, führt jedoch auf Grund der unterschied-
lichen Gewichtung der k - bzw. q -Bereiche zu scheinbar unterschiedlichen Schwer-
punktslagen. Figur 6.3 zeigt einen Vergleich eines EXAFS-Spektrums von amorphem
 $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ im Bereich der Fe K-Kante mit dem aus der Röntgenstreuung bestimmten
Strukturfaktor. Gemeinsam mit Fig. 7.7, in der die Fouriertransformierte einer

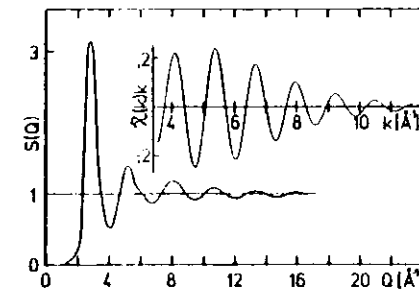


Fig. 6.3: Vergleich des EXAFS-Spektrums $\chi(k)$ von $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ im Bereich der Fe K-Kante
(Haensel et al. 1979) mit dem aus der Röntgenstreuung bestimmten
Strukturfaktor $S(Q)$ (Waseda und Chen (1978)). In $\chi(k)$ wurde $\phi(k) = 0$
gesetzt, so daß $S(Q)$ und $\chi(k)$ gleiche Periodizität aufweisen.

asymmetrischen Paarverteilung dargestellt ist, wird deutlich, daß die unterschiedliche Gewichtung der k-Bereiche zu scheinbar unterschiedlichen Abstandswerten und Koordinationszahlen führt, wenn für die Analyse der EXAFS eine einfache symmetrische Paarverteilung angenommen wird.

In den bisher diskutierten direkten Methoden zur Strukturuntersuchung wird die Interferenz von Wellen ausgenutzt, die Information über die Geometrie wird aus einer Messung von Intensitäten erhalten. Daneben spiegelt sich die geometrische Nahordnung in der energetischen Lage der Energieniveaus von Elektronen wieder (Kristallfeldaufspaltung, gebundene Zustände in Molekülen oder Ionen usw.). Außerdem führt die Wechselwirkung des Atomkerns mit seiner Umgebung zu Änderungen der Kernniveaus bei einer Änderung der Nahordnung (magnetische Hyperfeinstrukturaufspaltung, elektrische Quadrupolaufspaltung, Isomerieverschiebung). Im allgemeinen ist in diesen Experimente der unmittelbare Zusammenhang zwischen der Geometrie und der Lage von Energieniveaus nur schwer zu erkennen. Die Bestimmung von Nahordnungsparametern ist daher in der Regel mit einem hohen rechnerischen Aufwand verbunden.

Zwei Beispiele sollen jedoch verdeutlichen, daß in besonderen Fällen diese Experimente zur Strukturanalyse herangezogen werden können:

1. Kantennahe Feinstruktur der Röntgenabsorption

Tetraedrisch koordinierte Ionen (V^{5+} , Cr^{6+} , Mn^{7+}) zeigen unmittelbar vor den K-Kanten scharfe Absorptionslinien (siehe z.B. K-Kante von Mn in $KMnO_4$, Fig. 8.23). Sie beruhen auf Übergänge in 4p-Orbitale, die an der Bindung unbeteiligt sind. Diese Eigenschaft hat Lytle (1967) ausgenutzt, die Position der Metallatome in $CrVO_4$ (gelegentlich in der Form $VCrO_4$ geschrieben) zu bestimmen. Auf Grund der ähnlichen Streuamplituden der Metallatome für Röntgenstrahlung konnte aus Beugungsexperimenten kein eindeutiger Schluß gezogen werden, ob in dieser Verbindung V oder Cr von

Sauerstoff koordiniert ist. Die von Lytle (1967) gemessene Absorptionskoeffizienten im kantennahen Bereich (Fig. 6.4) zeigen an der V K-Kante die erwartete Linie, während an der Cr K-Kante keine derartige Linie zu beobachten ist. Daraus wird geschlossen, daß in $CrVO_4$ das Vanadium tetraedrisch von Sauerstoff koordiniert ist.

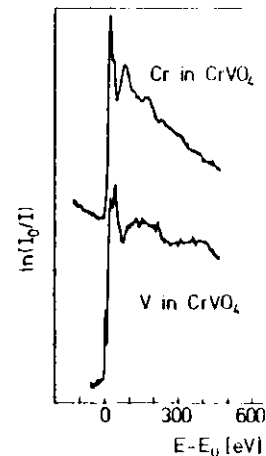


Fig. 6.4:

Absorptionsspektrum von $CrVO_4$ im Bereich der Cr (obere Kurve) bzw. V (untere Kurve) K-Kanten (Lytle 1967)

2. Magnetische Hyperfeinaufspaltung von Kernniveaus

Weist ein Kernniveau ein magnetisches Moment auf und liegt ein Magnetfeld am Kernort vor, so spaltet ein Kernniveau bei einer Drehimpulsquantenzahl J des Kerns in $2J+1$ Unterniveaus auf. In ^{57}Fe , einem Isotop, das weite Verbreitung in der Mössbauerspektroskopie gefunden hat, ist $J_G=1/2$ im Grundzustand G und $J_A=3/2$ im angeregten Zustand A. Da es sich bei der vom Kern emittierten Röntgenstrahlung (14,4 keV) um magnetische Dipolstrahlung handelt, d.h. $|m_G - m_A| \leq 1$ (m Komponente des Kernspins in Richtung des Magnetfeldes), emittiert der Kern bei vorhandenem Feld H sechs Linien, die in einem Mössbauerexperiment nachgewiesen werden können.

Stearns (1963) hat die magnetische Hyperfeinstrukturaufspaltung, und damit die Stärke des Magnetfeldes am Fe-Kernort in Abhängigkeit von der Anzahl N der Fe-Nachbarn untersucht. Zu diesem Zweck wurden Mössbauerspektren von FeSi-Legierungen vermessen. In der Zusammensetzung Fe_3Si bildet diese Legierung eine geordnete

kubische Struktur aus, in der die Ecken eines primitiv kubischen Gitters durch Fe-Atome, die Würfelmitten je zur Hälfte mit Fe- und Si-Atomen besetzt sind. Die Fe-Atome auf den Ecken sind damit von 4, die in den Würfelmitten von 8 Fe-Atomen umgeben. Bei Erhöhung bzw. Erniedrigung der Si-Konzentration werden auch andere Koordinationen beobachtet. Unterhalb von 10 at % Si in Fe liegen die Legierungen in ungeordneter Form vor mit Fe-Atomen, die von 8, 7 oder 6 Fe-Nachbarn umgeben sind. In der geordneten Phase (10 at % bis 27 at % Si in Fe) koordinieren die Fe-Atome mit 3 bis 8 Fe-Nachbarn. Das aus der Hyperfeinstrukturaufspaltung bestimmte Magnetfeld am Kernort H zeigt einen linearen Zusammenhang mit der Zahl N der Fe-Nachbarn (Fig. 6.5), d.h. zu jedem in einer bestimmten

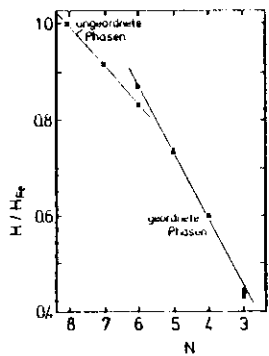


Fig. 6.5:
Magnetisches Feld H am Kern von ^{57}Fe in FeSi-Legierungen als Funktion der Anzahl der nächsten Fe-Nachbarn. Für reines bcc-Eisen wurde $H = 1$ gesetzt (Stearns 1963)

Weise koordinierten Fe-Atom gehört ein voraussagbares Magnetfeld. Im Prinzip ist es daher möglich, Nahordnungsparameter (hier Koordinationszahlen) aus Mössbauerspektren zu bestimmen. Die Unterschiede in den Steigungen von H als Funktion von N für die geordneten und die ungeordneten Phasen zeigen jedoch, daß dieser Zusammenhang nicht nur durch die Anzahl der Fe-Nachbarn, sondern auch durch den Ordnungsgrad der Substanz bestimmt wird.

7. Vergleich von Theorie und Experiment

7.1 Streuung am Potential des Zentralatoms

Bei praktisch allen Analysen von EXAFS-Daten wird davon ausgegangen, daß der Absorptionskoeffizient freier Atome oberhalb der Kanten monoton mit der Photonenenergie verläuft, so daß Strukturen in Absorptionsspektren mehratomiger Systeme ausschließlich auf die Streuung von Elektronen an Nachbaratomen zurückgeführt werden. In allen Fouriertransformierten von experimentellen EXAFS-Spektren werden jedoch bei kleinen Abstandswerten ($r < 1 \text{ \AA}$) Strukturen beobachtet, die nicht auf die Streuung an nächsten Nachbarn zurückgeführt werden können (Fig. 3.2 und 3.3, Kurven d). Teile dieser Beiträge können durch einen unvollkommenen Abzug des monotonen Untergrundes verursacht werden. Die Tatsache jedoch, daß diese Strukturen in nahezu allen Fällen beobachtet werden, läßt den Schluß zu, daß sie auf der Streuung der Photoelektronenwelle am Potential des Aufatoms beruht.

Beim Arsen bewirkt nach Holland et al. (1978) diese Streuung eine resonante Überhöhung des Absorptionskoeffizienten unmittelbar oberhalb der Ionisationsgrenze und eine stark gedämpfte Oszillation bei höheren Energien (Fig. 7.1). Die Strukturen

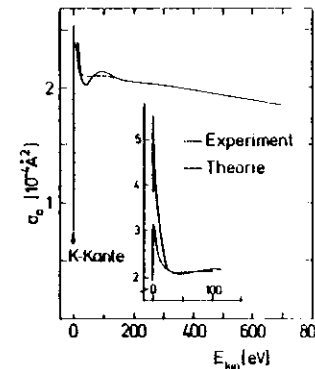


Fig. 7.1:

Atomarer Wirkungsquerschnitt σ_a von As als Funktion der kinetischen Energie E_{kin} der Photoelektronen. Die Oszillationen oberhalb der K-Kante werden verursacht durch Streuung der Atome am Potential des Zentralatoms. Der Einsatz zeigt den kantennahen Bereich im gedehnten Maßstab (Holland et al. 1978)

werden zurückgeführt auf den Verlauf der Streuphase δ_1 , die wegen der in p-Orbitalen schwach gebundenen Valenzelektronen resonante Änderungen bei niedrigen Energien zeigt. Das Fehlen einer entsprechenden Struktur in Xe wird auf die stärkere Bindung der Valenzelektronen in diesem Fall zurückgeführt.

Strukturen in den Streuphasen der Zentralatome findet man auch in den Rechnungen von Teo und Lee (1979) (Fig. 7.1). Die Oszillationen sind jedoch nur schwach. Der

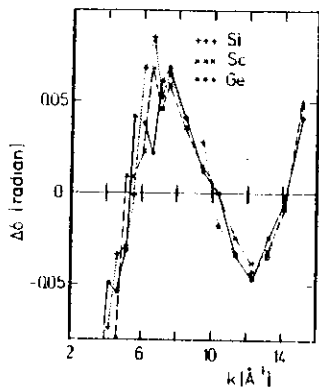


Fig. 7.2:
Differenz $\Delta\delta$ zwischen der parametrisierten (Lee et al. 1977) und der tabellierten Phase (Teo und Lee 1977) des Zentralatoms für Übergänge in p-symmetrische Endzustände. Die parametrisierte Phase zeigt einen monotonen Verlauf mit k .

unmittelbare Vergleich mit experimentellen Daten, die an mehratomigen Systemen aufgenommen wurden, ist schwierig durchzuführen, da sowohl die Phase des Zentralatoms als auch die der umgebenden Atome die gesamte Phasenverschiebung der Elektronenwelle bestimmt, deren Auftrennung allein aus experimentellen Daten unmöglich ist. In der Regel zeigen die Phasen der streuenden Atome wesentlich stärkere Strukturen, die eine schwache Modulation der Phase des Zentralatoms überdecken.

7.2 Streuamplituden und Streuphasen

Notwendige Voraussetzung für die Untersuchung der geometrischen Struktur mit Hilfe der EXAFS ist die Kenntnis der Streuamplituden $|f(\pi)|$, der Streuphasen der Zentralatome δ_2 und der Streuatome $\arg(f(\pi))$. Die Streuamplituden $|f(\pi)|$ sind eng korreliert mit den Besetzungszahlen. Die k -Abhängigkeit der Phasen bestimmt gemeinsam

mit dem interatomaren Abstand die Periodizität von $\chi(k)$. Der Verlauf von $f(\pi)$ und δ_2 mit k ist charakteristisch für die Ordnungszahl der Atome. Für Elektronenenergien oberhalb von 100 eV sind die Rumpfelektronen für den Streuprozess verantwortlich. Änderungen der Elektronenkonfiguration durch unterschiedliche chemische Bindung spielen nur eine untergeordnete Rolle. Aus dieser Tatsache ergibt sich die Möglichkeit, Phasen und Amplituden zu übertragen, d.h. $|f(\pi)|$ bzw. $\phi(k) = 2\delta_2 + \arg(f(\pi))$ können aus der EXAFS von Substanzen bekannter Geometrie ermittelt werden. Sie können dann zur Analyse der geometrischen Anordnung der gleichen Atompaare in Substanzen unbekannter Geometrie herangezogen werden.

Citrin et al. (1976) haben mit Hilfe von Absorptionsspektren der Moleküle Br_2 , CBr_4 , Ge_2H_6 und BrGeH_3 , deren Geometrie aus Röntgen- und Elektronenstreuendaten bekannt ist, das Konzept der Übertragbarkeit der Phasen überprüft. Die Untersuchungen beruhen auf der Annahme, daß die Gesamtphase $\phi_A^{\alpha\beta}$ der Atome α und β in der Verbindung A bestimmt werden kann mit Hilfe der Phase $2\delta_B^\alpha$ des absorbierenden Atoms α in der Verbindung B und der Streuphase $\arg_C^\beta(f(\pi))$ des Atoms β in der Verbindung C durch

$$\phi_A^{\alpha\beta} = 2\delta_B^\alpha + \arg_C^\beta(f(\pi)) \quad (7.1)$$

Da experimentell nur die Summe der Phasen von absorbierendem und streuendem Atom zugänglich ist, wurde der allgemeine Fall der Übertragbarkeit dadurch gezeigt, daß $\phi_A^{\alpha\beta}$ bestimmt werden kann aus

$$\phi_A^{\alpha\beta} = \phi_B^{\alpha\gamma} + \phi_C^{\beta\delta} - \phi_D^{\beta\gamma} \quad (7.2)$$

Die Ergebnisse von Citrin et al. (1976) zeigt Fig. 7.3.

In allen untersuchten Fällen führt die Verwendung von Phasen $\phi_A^{\alpha\beta}$, die auf diese Weise ermittelt werden, bei der Abstandsbestimmung der Atomsorte α und β in der Verbindung A zu Fehlern, die kleiner als 0,02 Å sind. Die verbleibenden Unterschiede beruhen zum Teil auf Fehlern, die durch die rechnerische Behandlung der experimentellen Daten verursacht werden. Eine weitere Ursache für diese Unterschiede

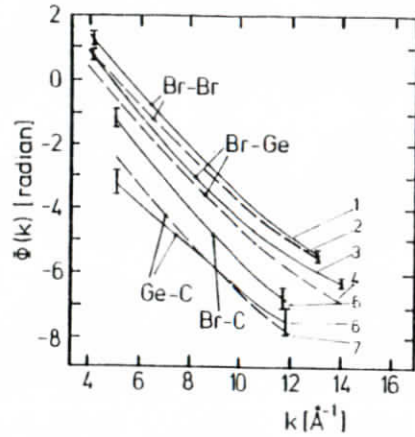


Fig. 7.3: Streuphasen, bestimmt aus Absorptionsspektren (Citrin et al. 1976).

1. $\phi_{\text{CBr}_4}^{\text{BrBr}}$; 2. $\phi_{\text{Br}_2}^{\text{BrBr}}$; 3. $\phi_{\text{BrGeH}_3}^{\text{BrGe}}$; 4. $\phi_{\text{BrGe}}^{\text{BrGe}} = \phi_{\text{BrBr}}^{\text{BrBr}} + \phi_{\text{Ge}_2\text{H}_6}^{\text{GeBr}} - \phi_{\text{BrGeH}_3}^{\text{GeBr}}$;
5. $\phi_{\text{BrCH}_3}^{\text{BrC}}$; 6. $\phi_{\text{H}_3\text{GeCH}_3}^{\text{GeC}}$; 7. $\phi_{\text{H}_3\text{GeBr}}^{\text{GeC}} = \phi_{\text{H}_3\text{GeBr}}^{\text{GeBr}} + \phi_{\text{BrCH}_3}^{\text{BrC}} - \phi_{\text{Br}_2}^{\text{BrBr}}$

kann in den Grenzen der Gültigkeit von Gl. 7.2 zu suchen sein. Zweifellos hat die unterschiedliche chemische Bindung einen Einfluß auf die Gesamtelektronenkonfiguration und damit auf die Streuamplitude und die Streuphasen. Für verschiedene Konfigurationen des Pd ($4d^8 5s^2$, $4d^9 5s^1$, $4d^{10} 5s^0$) und des Cu ($3d^8 4s^2$, $3d^{10} 4s^1$) haben Teo und Lee (1979) $|f(\pi)|$, $\arg(f(\pi))$ und $\delta_\lambda (\lambda=0,1,2)$ berechnet. Dabei zeigt sich, daß die Rückstreuamplituden nur unwesentlich von einer Änderung der Konfiguration beeinflußt werden. Wesentlich stärker ist der Einfluß auf die Phase. Mit wachsender Besetzungszahl wachsen sowohl δ_λ als auch $\arg(f(\pi))$. Die Unterschiede verringern sich jedoch mit wachsender Wellenzahl k .

An einer Reihe von Cu-Verbindungen wurde das Konzept der Übertragbarkeit der Phasen von Martens et al. (1978a) überprüft. Auch in diesen Untersuchungen erweisen sich die Streuphasen als weitgehend unabhängig von der Art der chemischen Bindung.

Fig. 3.2 und 3.3 zeigen die aus den EXAFS-Spektren der Cu-Verbindungen ermittelten Phasen (Kurven k und n) und Amplitudenfunktionen (Kurven j und m). Zwischen experimentell bestimmten und berechneten (Kreuze) Phasen werden insbesondere bei kleinen k -Werten geringfügige Unterschiede beobachtet. Diese Unterschiede beruhen zum wesentlichen Teil auf unterschiedlichen Nullpunkten der k -Skala (siehe Abschnitt 3.7). Sie können in praktisch allen Fällen durch die Variation des Energienullpunktes bei der Umrechnung des Energie- in den Wellenzahlmaßstab beseitigt werden (Kurven l).

Für eine Reihe von Elementen sind die Amplitudenfunktionen einzelner Streuatome in Fig. 7.4 dargestellt. Diese Funktionen stellen die auf $R = 1 \text{ \AA}$ und $N = 1$ normierten, mit k gewichteten Amplituden der Einzelbeiträge von Gl. 2.17 bzw. 2.19 dar. d.h.

$$k \cdot A(k) = |f(\pi)| e^{-2/\lambda} e^{-2\sigma^2 k^2} \quad (7.3)$$

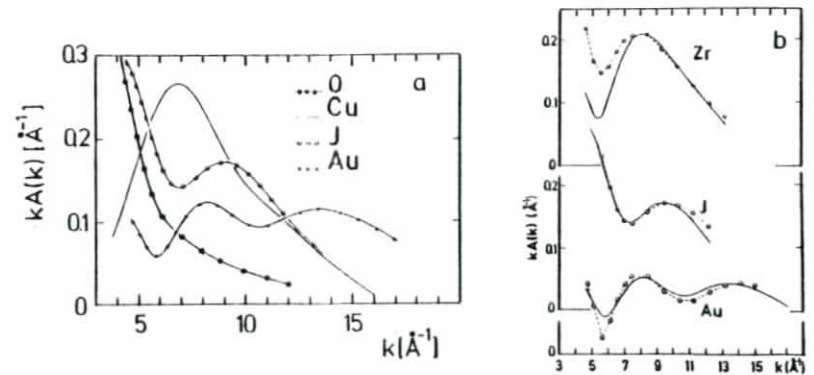


Fig. 7.4: a) und b) Experimentelle Amplitudenfunktion $k \cdot A(k)$ (Rabe et al. 1979c, 1979g, Werner 1979), normiert auf $R = 1 \text{ \AA}$ und $N = 1$ (durchgezogene Linien) und b) Vergleich mit berechneten Streuamplituden (gestrichelt) (Teo und Lee 1979)

Die $A(k)$ wurden aus experimentellen Spektren mit Hilfe von Verfahren, die in Abschnitt 3.6 beschrieben wurden, gewonnen. Abgesehen von einem Debye-Waller-Faktor, der im nächsten Kapitel diskutiert wird, und der die mittlere relative Auslenkung der Atumpaare beschreibt, wird die k -Abhängigkeit von $A(k)$ durch die Rückstreuamplitude $|f(\pi)|$ bestimmt. (Die mittlere freie Weglänge λ wird hier als konstant angenommen.) Diese Größen zeigen für die Art der Streuatome typische Verläufe. Bei genügend hohen Energien der Photoelektronen fallen die $|f(\pi)|$ monoton mit der Energie ab. Hier kann die Bornsche Näherung verwendet werden und das Potential des Streuatoms durch ein abgeschirmtes Coulomb-Potential der Form

$$V(r) = -\frac{Ze^2}{r} e^{-r/a_s} \quad (7.4)$$

dargestellt werden (a_s Abschirmradius). Für dieses Potential liefert die Bornsche Näherung die Streuamplitude (a_0 Bohrscher Radius) (Schiff 1955)

$$f(\pi) = \frac{Z}{2a_0(k^2 + 1/4a_s^2)} \quad (7.5)$$

Für mittelschwere Elemente ($30 \lesssim Z \lesssim 50$) zeigt $|f(\pi)|$ ein Maximum bei 7 bis 8 \AA^{-1} . Mit zunehmender Ordnungszahl verschiebt sich dieses Maximum zu größeren k -Werten. Zusätzlich erscheint ein Minimum, z.B. im Falle des Jod bei $k = 7 \text{\AA}^{-1}$. Bei schweren Elementen, wie Au, erscheint bei niedrigen k -Werten ein weiteres Maximum, so daß die Streuamplitude über den gesamten experimentell zugänglichen k -Bereich oszilliert. Diese für das Streuatome charakteristischen Verläufe können zur Identifizierung der das Zentralatom umgebenden Streuatome herangezogen werden.

Für nahezu die Hälfte aller Atome des Periodensystems haben Teo, Lee und Mitarbeiter (Lee und Beni 1977, Lee et al. 1977, Teo et al. 1977, Teo und Lee 1979) Rückstreuamplituden berechnet. Diese ab initio Rechnungen wurden im Rahmen einer von Lee und Beni (1977) aufgestellten Theorie für Elektron-Atom-Streuung durchgeführt. Für eine Reihe von Elementen werden in Fig. 7.5 die Lagen der Extremwerte von $|f(\pi)|$, die

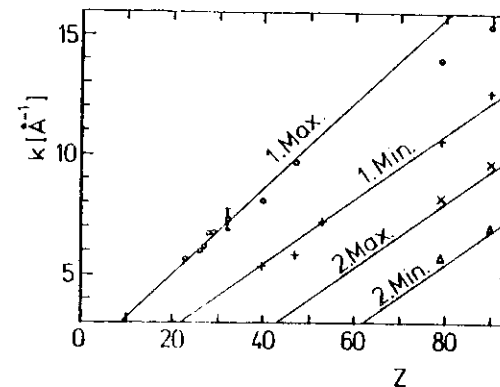


Fig. 7.5: Vergleich der Lagen der Extremwerte von berechneten (durchgezogene Linien, Teo und Lee 1979) und experimentell bestimmten Streuamplituden (Rabe et al. 1979g)

aus Absorptionsspektren bestimmt wurden (Rabe et al. 1979g), mit den Ergebnissen von Teo und Lee (1979) verglichen. In nahezu allen Fällen wird eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment beobachtet. Die verhältnismäßig starken Abweichungen bei großen k -Werten sind auf den großen Einfluß des Debye-Waller-Faktors in diesem Bereich zurückzuführen.

In Fig. 7.4 sind neben den experimentellen $A(k)$ die Größen

$$A_T = c|f(\pi)| \exp(-2\sigma^2 k^2) \quad (7.6)$$

eingezeichnet. Hierbei wurden die berechneten $|f(\pi)|$ von Teo und Lee (1979) verwendet. Die Konstante c , die im wesentlichen die Dämpfung der Elektronenwelle durch inelastische Streuung beschreibt, und die mittlere quadratische relative Auslenkung σ^2 der Atumpaare (siehe Abschnitt 7.3) wurden als Parameter der Anpassung gewählt.

In allen Fällen wird eine sehr gute Übereinstimmung bei großen k -Werten beobachtet. Bei kleinen k -Werten stimmen zwar die Lagen der Extremwerte in beiden Fällen überein, die experimentellen Amplituden der Oszillation von $|f(\pi)|$ zeigen jedoch beim Zr

und Au starke Abweichungen von den berechneten Werten. Diese Diskrepanz beruht teilweise auf der Annahme einer konstanten mittleren freien Weglänge.

Die systematische Änderung von $f(\pi)$ mit der Ordnungszahl ist auf die systematischen Änderungen der Phasen δ_ℓ der Partialwellen (Gl. 2.13a) zurückzuführen. Die Positionen der Maxima in $|f(\pi)|$ können den k -Werten zugeordnet werden, bei denen die Phasen δ_ℓ in Gl. 2.13a Vielfache von $\pi/2$ annehmen. Nach Levinsons Theorem ist bei $k = 0$

$$\delta_\ell = n_\ell \pi \quad (7.7)$$

wobei n_ℓ die Anzahl der gebundenen Zustände mit dem Drehimpuls $\ell\hbar$ angibt (Mott und Massey 1965). Für $k \rightarrow \infty$ nähert sich $\delta_\ell \rightarrow 0$. Qualitativ erklärt diese Tatsache die Zunahme von Extremwerten in $|f(\pi)|$ mit zunehmender Ordnungszahl. Die resonanzartigen Strukturen im Verlauf von $f(\pi)$ stellen ein Analogon zum Ramsauer-Townsend-Effekt dar (Geltman 1969), der bei der Streuung niederenergetischer Elektronen an freien Atomen beobachtet wird. Ein scharfes Minimum in dem Wirkungsquerschnitt für elastische Streuung wird der Tatsache zugeordnet, daß die Phase δ_0 ein ganzzahliges Vielfaches von π annimmt, während die Phasen δ_ℓ mit $\ell \geq 1$ noch zu klein sind, um einen wesentlichen Beitrag zu $f(\theta)$ zu liefern. Natürlich liefern bei schweren Elementen im hier betrachteten Spektralbereich ($k \geq 3 \text{ \AA}^{-1}$) Partialwellen mit $\ell \geq 1$ Beiträge zu $f(\theta)$, so daß die Zuordnung der Minima zu der Phase einer einzelnen Partialwelle nicht unmittelbar erfolgen kann. Dennoch erklärt sie die zunehmende Strukturierung von $f(\pi)$ mit zunehmender Ordnungszahl.

Die Phasen δ_ℓ und $\arg(f(\pi))$ bestimmen neben dem interatomaren Abstand R_j die Periodizität der Oszillationen im k -Raum. Die Gesamtphasen für die Atumpaare Cu-Cu und Au-Au, die aus Absorptionsspektren im Bereich der K-Kante des Cu bzw. der L_{III} -Kante des Au ermittelt wurden, zeigt Fig. 7.6 als Funktion der Wellenzahl (Rabe et al. 1979c). Diese Phasen stellen die Summe aus dem Phasenanteil des absorbierenden und des streuenden Atoms dar. Für leichte Elemente, für die repräsentativ Cu ausgewählt

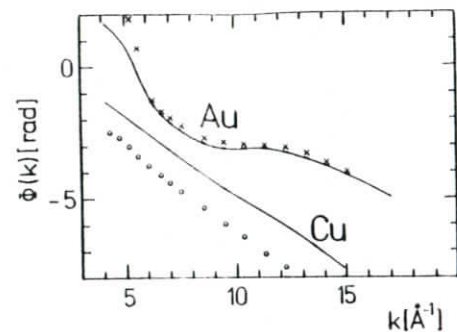


Fig. 7.6: Vergleich von berechneten (Kreuze und Kreise, Teo und Lee 1979) mit experimentell bestimmten Streuphasen Φ (Rabe et al. 1979c)

wurde, ist der nahezu lineare Verlauf von $\Phi(k)$ mit k typisch. Mit zunehmender Ordnungszahl wird eine zunehmende Abweichung vom linearen Verlauf beobachtet, die auf den Verlauf der Phase des Streuatoms zurückzuführen ist. Diese Strukturen im $\arg(f(\pi))$ sind unmittelbar korreliert mit den Strukturen in $|f(\pi)|$ und haben ihre Ursache in dem oben diskutierten Verlauf der Phasen δ_ℓ .

Die Phasen der Zentralatome verlaufen monoton mit k und können in guter Näherung dargestellt werden durch die parametrisierte Form (Lee et al. 1977)

$$\delta(k) = a_0 + a_1 k + a_2 k^2 + a_3/k^3 \quad (7.8)$$

Für Elemente mit $14 \leq Z \leq 35$ haben Lee et al. (1977) die Koeffizienten a_i berechnet. Diese Form beschreibt auch für schwere Elemente den Verlauf der Phase des Zentralatoms. Die Parameter a_i sind jedoch bisher nicht bestimmt worden. Die Phasen des Streuatoms $\arg(f(\pi))$ zeigen mit wachsender Ordnungszahl eine zunehmende Strukturierung, so daß bei schwereren Elementen eine der Gl. 7.8 entsprechende Form nur zu einer unbefriedigenden Übereinstimmung mit experimentellen Ergebnissen über große Spektralbereiche führt. Teo und Lee (1979) haben daher δ_ℓ und $\arg(f(\pi))$ für den Bereich von 4 \AA^{-1} bis 15 \AA^{-1} in tabellierter Form angegeben.

Für Cu und Au sind die von Teo und Lee (1979) berechneten Phasen $\phi(k)$ in Fig. 7.6 mit aufgeführt. Dabei wurde für Cu der Wendepunkt der K-Kante und für Au der Wendepunkt der L_{III} -Kante als Nullpunkt für die k-Skala gewählt. Die Phase des Au stellt den Mittelwert der berechneten Phase des Pt und des Hg dar. Diese Näherung erscheint durch die monotone Änderung von $\phi(k)$ mit der Ordnungszahl in der Regel gerechtfertigt. Die Übereinstimmung mit der experimentell ermittelten Phase ist in letzterem Fall sehr gut. Für Cu dagegen wird eine über den gesamten Spektralbereich nahezu konstante Abweichung beobachtet. Ähnliche Abweichungen wurden auch z.B. bei der Untersuchung von Ca-Verbindungen gefunden (Rabe und Wenck 1979). Bei der Bestimmung von interatomaren Abständen führen diese Unterschiede zu Fehlern von 0,02 - 0,03 Å. Abgesehen hiervon liefern die Rechnungen jedoch Ergebnisse, die in befriedigender Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen sind. Eine Übersicht über berechnete bzw. experimentell bestimmte Streuamplituden und Streuphasen gibt Tabelle 7.1.

7.3 Paarverteilungsfunktionen, Debye-Waller-Faktor

Eine asymmetrische Paarverteilung führt zu einem zusätzlichen Phasenanteil im Sinus einer einzelnen EXAFS-Schwingung (Gl. 2.21). Er ist gegeben durch das Argument der Fouriertransformierten $\tilde{P}(k)$ der durch $1/R^2$ und durch $\exp(-2/\lambda)$ modifizierten Paarverteilung. Die k-Abhängigkeit der Amplitude wird bestimmt durch den Betrag von $\tilde{P}(k)$. Wir werden kurz die Abhängigkeit von $\tilde{P}(k)$ von der Stärke der Asymmetrie an einem einfachen Modell diskutieren.

Für eine Verteilung der Form

$$g(R) = \begin{cases} \frac{1}{a} R^2 \exp \frac{\bar{R}-R}{a} & \text{für } R \geq \bar{R} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (7.9)$$

die in guter Näherung für die Beschreibung der Geometrie um ein zentrales Atom in amorphen Legierungen herangezogen werden kann, sind $\{\tilde{P}(k)\}$ und $(2k)^{-1} \arg \tilde{P}(k)$ in Fig. 7.7 dargestellt. Mit wachsender Asymmetrie der Verteilung

Tabelle 7.1:

Zusammenstellung von publizierten Streuphasen und Streuamplituden. Der Index der Zahlen in der Spalte für die Gesamtphase ϕ gibt die Art des Streuatoms an. Die Zahlen in den Spalten sind die zugehörigen Referenzen von theoretischen (1-7) und experimentellen (8-15) Arbeiten:

- (1) Teo und Lee (1979); (2) Teo et al. (1977); (3) Lee et al. (1977);
- (4) Lee und Beni (1977); (5) Lee und Pendry (1975); (6) Lagarde (1976);
- (7) Pettifer und McMillan (1977); (8) Martens et al. (1978a); (9) Martens et al. 1978b); (10) Rabe et al. 1979c); (11) Rabe et al. (1979b);
- (12) Citrin et al. (1976); (13) Cramer et al. (1978); (14) Fontaine et al. (1979a);
- (15) Stöhr et al. (1979)

| Element Ordnungs- zahl | δ_0 | δ_1 | δ_2 | $\arg f(\pi)$ | $ f(\pi) $ | ϕ für Streuer |
|------------------------------|------------|------------|------------|---------------|------------|---|
| 6 | | 1,3 | | 4,1,3 | 1,2,4 | |
| 7 | | 3 | | 3 | 2,8 | ¹⁵ Si |
| 8 | | 1,3 | | 4,1,3,7 | 1,2,4,7,8 | ¹⁵ Si |
| 9 | | 1,3 | | 1,3 | 1,2 | |
| 10 | | 3 | | 3 | 2 | |
| 11 | 1 | 1,3 | 1 | 1,3 | 1,2 | |
| 12 | 1 | 4,1,3 | 1 | 3 | 2 | |
| 13 | | 3 | | 3 | 2 | ¹⁴ Al,Cu |
| 14 | 1 | 1,3 | 1 | 1,3 | 1,2 | |
| 15 | | 3 | | 1,3 | 1,2,17 | |
| 16 | | 1,3 | | 1,3,7 | 1,2,7,11 | |
| 17 | 1 | 1,3 | 1 | 4,1,3 | 1,2,4 | |
| 18 | | 3 | | 3 | 2 | |
| 19 | 1 | 1,3 | 1 | 6,3 | 2,6 | |
| 20 | 1 | 1,3 | 1 | 1,3 | 1,2 | |
| 21 | | 1,3 | | 3 | 2 | |
| 22 | 1 | 1,3 | 1 | 1,3 | 1,2 | |
| 23 | | 1,3 | | 3 | 2 | |
| 24 | | 3 | | 1,3 | 1,2 | |
| 25 | | 3 | | 3 | 2 | |
| 26 | 1 | 4,1,3 | 1 | 4,1,3 | 1,2,4 | |
| 27 | | 3 | | 3 | 2 | |
| 28 | 1 | 1,3 | 1 | 3 | 2 | |
| 29 | | 1,5,3 | | 1,5,3 | 1,2,8,9,10 | ⁸ N, ⁰ Cu, ^{Br} , ¹⁰ Cu |

Fortsetzung der Tabelle 7.1

| Element Ordnungs- zahl | δ_0 | δ_1 | δ_2 | arg $t(\pi)$ | $ t(\pi) $ | ↓ für Streuer |
|------------------------------|------------|------------|------------|--------------|---------------|---|
| 30 | | 3 | | 3 | 2 | |
| 31 | | 3 | | 3 | 2 | |
| 32 | 1 | 4, 1, 3, 7 | 1 | 4, 1, 3, 7 | 1, 2, 7, 11 | $^4\text{C}, ^{35}\text{Cl}, ^{76}\text{Ge}, ^{12}\text{C}$ |
| 33 | | 3, 7 | | 3, 7 | 2, 7 | |
| 34 | | 3, 7 | | 3, 7 | 2, 7 | |
| 35 | 1 | 3, 4, 6, 1 | 1 | 4, 6, 1, 3 | 1, 6, 2, 4, 8 | $^4\text{Br}, ^{12}\text{C}, ^{76}\text{Ge}, \text{Br}$ |
| 36 | | 3 | | 3 | 2 | |
| 37 | | | | | | |
| 38 | | | | | | |
| 39 | | | | | | |
| 40 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| 41 | | | | | | |
| 42 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | $^{13}\text{C}, \text{N}, \text{O}, \text{S}, \text{Mo}$ |
| 43 | | | | | | |
| 44 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| 45 | | 4, 1 | | | | |
| 46 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| 47 | | 1 | | 1 | 1 | |
| 48 | | | | | | |
| 49 | | | | | | |
| 50 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| 51 | | | | | | |
| 52 | | 1 | | 7 | 7 | |
| 53 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1, 10 | |
| 54 | | | | | | |
| 55 | | 1 | | | | |
| 56 | | | | | | |
| 57 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| 58 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| 59 | | | | | | |
| 60 | | | | | | |

Fortsetzung nächste Seite

Fortsetzung der Tabelle 7.1

| Element Ordnungs- zahl | δ_0 | δ_1 | δ_2 | arg $t(\pi)$ | $ t(\pi) $ | ↓ für Streuer |
|------------------------------|------------|------------|------------|--------------|------------|------------------|
| 61 | | | | | | |
| 62 | | | | | | |
| 63 | | | | | | |
| 64 | 1 | 1 | 1 | | | |
| 65 | | | | 1 | 1 | |
| 66 | | | | | | |
| 67 | | | | | | |
| 68 | | | | | | |
| 69 | | | | | | |
| 70 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| 71 | | | | | | |
| 72 | | | | | | |
| 73 | | | | | | |
| 74 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| 75 | | | | | | |
| 76 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| 77 | | | | | | |
| 78 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| 79 | | | | | 10 | ^{10}Au |
| 80 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |
| 81 | | | | | | |
| 82 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | |

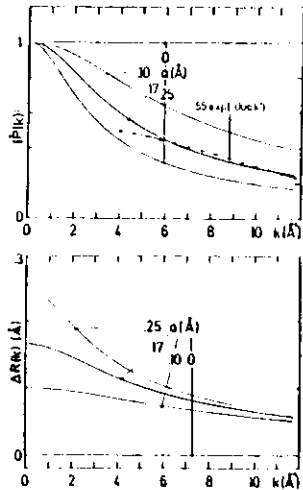


Fig. 7.7:
 Betrag der Fouriertransformierten $\bar{P}(k)$ und $\Delta R(k) = (2k)^{-1} \arg \bar{P}(k)$, berechnet mit der asymmetrischen Paarverteilung $g(R)$ (Gl. 7.9) (Werner 1979, Haensel et al. 1979, 1980)

wächst insbesondere bei kleinen k -Werten der durch $\bar{P}(k)$ bewirkte Phasenanteil. Damit verbunden ist eine Änderung der Periodizität der EXAFS, die je nach Gewichtung unterschiedlicher k -Bereiche unterschiedliche Bindungslängen vortäuschen kann, wenn zur Analyse der Daten die Gl. 2.24, in der eine symmetrische Paarverteilung vorausgesetzt wird, herangezogen wird. Im Grenzfall der symmetrischen Verteilung ($\sigma^2 \rightarrow 0$) verschwindet dieser Phasenanteil.

Da, wie bereits mehrfach betont, E_j (Gl. 2.9) bei der Analyse der EXAFS als freier Parameter verwendet wird, kann mit dieser Größe ein wesentlicher Teil der Variation von $\arg(\bar{P}(k))$ mit k ausgeglichen werden. Beim Vergleich von aus der EXAFS gewonnenen Strukturdaten mit Werten, die aus Röntgenstreudaten ermittelt wurden, ist der Einfluß von $P(k)$ jedoch zu berücksichtigen. Für große k -Werte zeigt $\bar{P}(k)$ einen Verlauf, der in guter Näherung durch eine Gaußfunktion beschrieben wird (Fig. 7.7a). Koordinationszahlen ergeben sich aus dem Wert für $|\bar{P}(k)|$ bei $k = 0$. Es werden daher erhebliche Unterschiede zwischen N -Werten erwartet, die mit Hilfe des Formalismus für $\chi(k)$ für eine symmetrische Paarverteilung (Gl. 2.24) bzw. eine realistischere nichtsymmetrische Verteilung (Gl. 2.21) gewonnen werden. Die weitere

Diskussion des Einflusses asymmetrischer Paarverteilungen auf eine Amplitude und Frequenz der EXAFS und der Vergleich mit Strukturdaten solcher Systeme, die mit Hilfe der Röntgenstreuung gewonnen wurde, wird in Kap. 8.1 bei der Strukturanalyse metallischer Gläser durchgeführt. Im folgenden sollen symmetrische, d.h. gaußförmige Paarverteilungen, die durch die mittlere quadratische relative Auslenkung σ^2 der Atompaare beschrieben werden, behandelt werden. Weiterhin soll die durch $1/R^2$ und $\exp(-2R/\lambda)$ bewirkte Asymmetrie vernachlässigt werden. Fig. 7.8 zeigt den Einfluß dieser Größen auf die Gesamtphase bei gaußförmigen Paarverteilungen. Bei Zimmertemperatur liegen die thermisch bedingten σ^2 -Werte kristalliner Materialien unterhalb von $0,005 \text{ \AA}^2$. Der durch die vereinfachenden Annahmen bewirkte Fehler ΔR für die Abstandsbestimmung ist daher gegenüber anderen Unsicherheiten zu vernachlässigen.

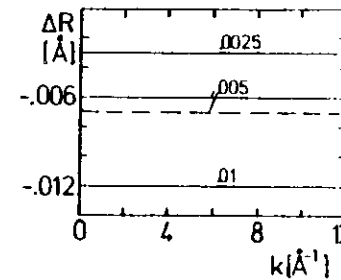


Fig. 7.8:
 Einfluß der durch R^{-2} und $\exp(-2R/\lambda)$ bewirkten Asymmetrie bei gaußförmiger Paarverteilung, berechnet nach $\Delta R = (2k)^{-1} \arg \bar{P}(k)$ mit $\lambda = 5 \text{ \AA}$, $R = 2,5 \text{ \AA}$ (durchgezogene Kurven) und $R = 2 \text{ \AA}$ (gestrichelte Kurven) für verschiedene σ^2 -Werte (Werner 1979)

An dieser Stelle soll noch einmal betont werden, daß σ^2 die mittlere Relativbewegung von Atompaaren beschreibt und sich daher von den Werten für die mittleren quadratischen Auslenkungen, wie sie in Beugungsexperimenten verwendet werden, unterscheiden. Die mittlere quadratische Auslenkung von Paaren gleichartiger Atome kann beschrieben werden durch (Beni und Platzman 1976)

$$\sigma_j^2 = 2\sigma_{\omega}^2 (1-\gamma_j) \tag{7.10}$$

Hierin ist σ_{ω}^2 die mittlere quadratische Auslenkung der individuellen Atome. Der Parameter γ beschreibt die Stärke der Korrelation der Atombewegung. Für den Grenz-

fall vollständig entkoppelter Atombewegung ($\gamma = 0$) wird $\sigma^2 = 2\sigma_\omega^2$. Der andere Grenzfall ist die starre Kopplung von Atompaaaren, für die $\sigma^2 = 0$ wird.

Für einfache Moleküle kann σ^2 bei der Temperatur T unter der Annahme, daß das Molekülpotential durch das eines harmonischen Oszillators angenähert wird, in einfacher Weise berechnet werden aus

$$\sigma^2 = \frac{\hbar}{2\mu\omega_0} \coth\left(\frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_0}{KT}\right) \quad (7.11)$$

Hierin sind μ die reduzierte Masse, ω_0 die Eigenfrequenz des Oszillators und K die Boltzmannkonstante. Mit Hilfe dieser Beziehung haben Kincaid und Eisenberger (1975) Auslenkungen für Br_2 und GeCl_4 berechnet. Mit Werten von $\sigma^2 = 1,99 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ für Br_2 und $\sigma^2 = 2,751 \times 10^{-3} \text{ \AA}^2$ für GeCl_4 bei Zimmertemperatur wird eine gute Übereinstimmung von berechneten und experimentell bestimmten EXAFS-Spektren erhalten.

In größeren Molekülen, Flüssigkeiten und Festkörpern setzt sich die Paarverteilungsfunktion im allgemeinen aus zwei Anteilen zusammen: 1) Einem statischen Anteil, der die Verteilung der Atome um ihre Ruhelage bei verschwindender thermischer Bewegung beschreibt. Dieser Anteil spielt für amorphe Festkörper eine entscheidende Rolle. Der statische Anteil der Unordnung kann stark von einer symmetrischen Paarverteilung abweichen und zu den oben beschriebenen Schwierigkeiten für die Bestimmung von Nahordnungsparametern führen. 2) Ein temperaturabhängiger dynamischer Anteil σ_T^2 , der die thermisch induzierten relativen Auslenkungen von Atompaaaren aus ihren Ruhelagen beschreibt.

Die mittleren quadratischen relativen Auslenkungen von Atompaaaren, die durch thermische Bewegung verursacht werden, wird in der harmonischen Näherung beschrieben durch (Maradudin et al. 1971)

$$\sigma_T^2 = \langle (\hat{u}_R - \hat{u}_O)^2 \rangle \quad (7.12)$$

Hier sind \hat{u}_R und \hat{u}_O die Auslenkungen des streuenden Atoms bzw. des Zentralatoms aus ihren Ruhelagen. \hat{R} ist der Einheitsvektor in Richtung der Verbindungslinie eines Atompaares. Gemittelt wird über alle Schwingungszustände der Atome. Nach Entwicklung nach Normalkoordinaten läßt sich σ_T^2 mit den Atommassen M_R und M_O , der reduzierten Masse μ , den Phononenfrequenzen ω_ν und den Polarisationsvektoren $\hat{\epsilon}_R^\nu$ der Photonen schreiben als

$$\sigma_T^2 = \frac{\hbar}{2\mu} \sum_\nu \frac{1}{\omega_\nu} \left| \left(\sqrt{\frac{\mu}{M_R}} \hat{\epsilon}_R^\nu - \sqrt{\frac{\mu}{M_O}} \hat{\epsilon}_O^\nu \hat{R} \right)^2 \right| \coth\left(\frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_\nu}{KT}\right) \quad (7.13)$$

Für einen einatomigen Kristall geht Gl. 7.13 über in

$$\sigma_T^2 = \frac{\hbar}{Nm} \sum_\nu \frac{1}{\omega_\nu} (\hat{\epsilon}^\nu \hat{R})^2 (1 - \cos k\hat{R}) \coth\left(\frac{1}{2} \frac{\hbar\omega_\nu}{KT}\right) \quad (7.14)$$

Diese Form von σ_T^2 ist äquivalent zu der von Sevillano et al. (1979) benutzten integralen Darstellung

$$\sigma_T^2 = \frac{\hbar}{M} \int d\omega \frac{1}{\omega} \rho_T(\omega) \coth\left(\frac{1}{2} \frac{\hbar\omega}{KT}\right) \quad (7.15)$$

Hierin ist $\rho_T(\omega)$ die auf die Verbindungslinie Aufatom-Streuatom projizierte Phononenzustandsdichte

$$\rho_T(\omega) = \sum_\nu (\hat{\epsilon}^\nu \hat{R})^2 (1 - \cos k\hat{R}) \delta(\omega - \omega_\nu)$$

Eine wesentliche Vereinfachung bei der Berechnung von σ^2 erhält man im Rahmen des Debye-Modells (Beni und Platzman 1976). In dieser Näherung sind σ_ω^2 und γ_j gegeben durch

$$\sigma_\omega^2 = \frac{3\hbar}{M\omega_D} \left[\frac{1}{4} + \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 \int_0^{\Theta/T} \frac{x}{e^x - 1} dx \right] \quad (7.16)$$

$$\gamma_j = \frac{1}{\sigma_\omega^2} \frac{3\hbar}{M\omega_D} \left\{ \frac{1 - \cos(q_D R_j)}{2(q_D R_j)^2} + \frac{T}{q_D R_j \Theta} \int_0^{\Theta/T} \frac{\sin(q_D R_j \frac{T}{\Theta} x)}{e^x - 1} dx \right\} \quad (7.17)$$

Hierin bedeuten ω_D die Debye-Frequenz, Θ die Debye-Temperatur und q_D die Debyesche Wellenzahl. $\gamma\sigma_\omega^2$ beschreibt den gleichphasigen Anteil der Bewegung, der keinen Ein-

Fluß auf die Dämpfung der EXAFS hat. In Fig. 7.9 ist der Parameter γ als Funktion des Abstandes R für verschiedene Werte T/θ dargestellt (Böhmer und Rabe 1979).

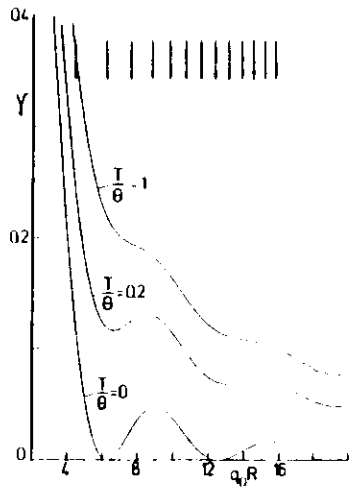


Fig. 7.9:
Korrelationsfunktion γ , die die Stärke der gekoppelten Atombewegung beschreibt, berechnet nach Gl. 7.17 für verschiedene Temperaturen T . (q_D Debyesche Wellenzahl, θ Debye-Temperatur) (Böhmer und Rabe 1979). Die Pfeile deuten die Positionen der ersten 13 Schalen in einem fcc Gitter an.

Man erkennt, daß die Korrelation mit sinkender Temperatur abnimmt, aber für die nächsten Nachbarn auch bei $T = 0$ noch 10 - 15 % der Gesamtbewegung beträgt. Die Oszillationen, die in γ als Funktion von qR auftreten, werden verursacht durch die Gewichtung des Randes der Brillouin-Zone bei der Ausführung der Summation bzw. Integration in den Gleichungen 7.13 bis 7.17. Ein ähnlicher Effekt wird auch dann erwartet, wenn realistischere Zustandsdichten zur Berechnung von σ_T^2 herangezogen werden.

Sevillano et al. (1979) haben verschiedene experimentelle Werte (Gregor und Lytle 1978, Böhmer und Rabe 1979) für σ_T^2 von Cu verglichen mit Rechnungen, die von unterschiedlichen gitterdynamischen Modellen ausgehen. Alle untersuchten Modelle (Einstein-Modell, Debye-Modell, ein- oder mehrparametrische Kraftkonstanten-Modelle) geben die experimentell ermittelten Werte im Rahmen der experimentellen Unsicherheiten wieder.

Im Rahmen des Debye-Modells wurde von Böhmer und Rabe (1979) Werte für σ_T^2 von Cu, Co, RbCl, SrS, SrF₂ und SrCl₂ berechnet. Obwohl dieses Modell streng nur für monoatomare Festkörper angewendet werden darf, wurde es für die binären Substanzen verwendet, wobei die atomare Masse durch die mittlere Masse der einzelnen Ionen ersetzt wurde. Ein Vergleich der berechneten mit den experimentell ermittelten Werten für σ_T^2 zeigt Fig. 7.10. Gemeinsam mit den EXAFS-Daten sind mittlere Auslenkungsquadrate, die aus Röntgenbeugungsexperimenten und Berechnungen in verschiedenen

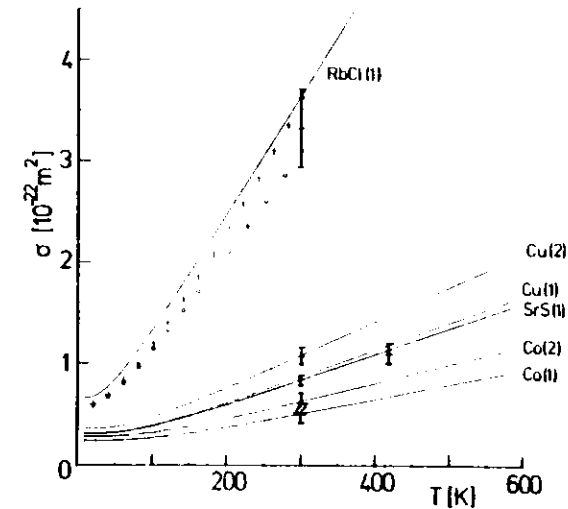


Fig. 7.10.: Temperaturabhängigkeit der mittleren quadratischen relativen Auslenkungen σ^2 für die nächsten (1) und zweitnächsten (2) Nachbarn in Cu und Co sowie die nächsten Nachbarn in RbCl und SrS berechnet nach Gl. 7.16. Die Kreuze und Kreise sind die Ergebnisse von Govindarajan (1973) bzw. Gupta (1975) für RbCl nach Abzug der Korrelationsfunktion γ . Die EXAFS-Ergebnisse (Balken) sind an die nach Gl. 7.16 berechneten Werte bei 80 K angepaßt (Böhmer und Rabe 1979).

Modellen für Gitterschwingungen entnommen wurden, in Tabelle 7.2 zusammengestellt. Auch hier zeigt sich, daß in praktisch allen Fällen die aus Absorptionsspektren ermittelten Werte mit den übrigen Werten übereinstimmen. Entsprechende Untersuchungen wurden von Gregor und Lytle (1978) an Cu im Temperaturbereich von 10 K bis 700 K

Tabelle 7.2:

Zusammenstellung von unkorrelierten mittleren Auslenkungsquadraten σ_u^2 aus Röntgenbeugungsexperimenten ((1) Int.Tables 1968, (2) Linkoahoa 1972) und berechnete Werte ((3) Kharoo et al. 1977, (4) Sinha 1966, (5) Sevillano et al. 1979, (6) Govindarajan 1973, (7) Gupta 1975). Die mittleren quadratischen relativen Auslenkungen σ_j^2 wurden berechnet mit den σ_u^2 und der Korrelationsfunktion γ_j (Debye-Modell (DM), Gl. 7.17). In Spalte VI und VII wird die Änderung der σ_j^2 zwischen 80 K und 420 K mit den aus EXAFS-Messungen bestimmten Änderungen $\Delta\sigma_{EXAFS}^2$ verglichen (Böhmer und Rabe 1979).

| I | II | III | IV | | V | | VI | VII |
|-------------------|---------|-------------|------------------------------------|-------|------------------------------------|--------|--|--|
| | Schäfer | Ref. | $\sigma_u^2 [10^{-22} \text{m}^2]$ | | $\sigma_j^2 [10^{-22} \text{m}^2]$ | | $\Delta\sigma^2 [10^{-22} \text{m}^2]$ | $\Delta\sigma_{EXAFS}^2 [10^{-22} \text{m}^2]$ |
| | | | 80K | 300K | 80K | 300K | 420K | |
| Cu | 1 | 1 | 0.25 | 0.67 | 0.36 | 0.84 | | 0.48 ± 0.04 |
| | | 3 | 0.19 | 0.73 | 0.28 | 0.92 | 0.64 | |
| | | 4 | 0.246 | 0.685 | 0.351 | 0.857 | 0.605 | |
| | | DM | | | 0.3548 | 0.8676 | 0.5098 | |
| | | 5 | | | 0.328 | 0.770 | 0.442 | |
| | 2 | DM | | | 0.3578 | | 1.0754 | 0.7176 |
| | | 5 | | | 0.328 | | 1.065 | 0.737 |
| | | 1 | | | 0.43 | 1.04 | | 0.61 |
| | | 3 | | | 0.33 | 1.13 | | 0.80 |
| | | 4 | | | 0.421 | 1.059 | | 0.638 |
| Cu | 2 | DM | | | 0.4288 | 1.0793 | | 0.6505 |
| | | 5 | | | | | 0.68 | |
| Cu | 1 | 1 | 0.19 | 0.49 | 0.29 | 0.63 | | 0.25 ± 0.10 |
| | | DM | | | 0.2532 | 0.5047 | 0.2515 | |
| | | DM | | | 0.2994 | 0.6162 | 0.3168 | |
| KCl | 1 | 1 | | | 0.34 | 0.78 | | 2.2 ± 0.4 |
| | | 6 | 0.778 | 2.951 | 1.030 | 3.651 | 2.621 | |
| SrS | 1 | 7 | 0.75 | 2.52 | 0.99 | 3.12 | | 0.53 ± 0.08 |
| | | DM | | | 1.1197 | 3.5924 | 2.13 | |
| SrF ₂ | 1 | DM (= 404K) | | | 0.2798 | 0.5939 | | 0.46 ± 0.08 |
| | | DM (= 337K) | | | 0.3517 | 0.8348 | 0.4831 | |
| SrCl ₂ | 1 | DM | | | 0.4520 | 1.0812 | | 0.70 ± 0.37 |
| | | DM | | | 0.3419 | 0.7613 | 0.4174 | |
| | | | 0.37 | 1.16 | 0.57 | 1.47 | | 0.90 |

durchgeführt. Auch hier ergab sich eine gute Übereinstimmung von Differenzen von σ_T^2 -Werten bei verschiedenen Temperaturen mit Werten, die in der Debye'schen Näherung berechnet wurden.

Ein anderes Bild ergibt sich für kovalent gebundene Materialien. Hier wird eine stärkere Korrelation der Bewegung nächster Nachbarn erwartet. Am amorphen (a-Ge) und kristallinen (c-Ge) Ge wurde die Temperaturabhängigkeit von σ^2 für die nächsten und zweitnächsten Nachbarn im Bereich von 80 K bis 400 K von Rabe et al. (1979d) untersucht. Im kristallinen Ge wird für die nächsten Nachbarn ein wesentlich geringerer Anstieg von σ^2 mit der Temperatur beobachtet als vom Debye-Modell vorausgesagt wird (Fig. 7.11). Beim amorphen Ge wird im Vergleich zum c-Ge ein großer

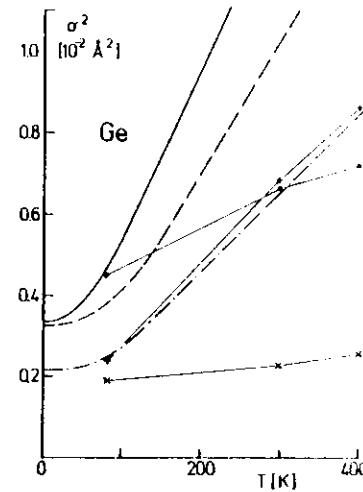


Fig. 7.11: Vergleich der experimentell bestimmten Temperaturabhängigkeit der mittleren quadratischen relativen Auslenkungen σ^2 für die nächsten (x-x-x) und zweitnächsten (+-+-+) Nachbarn in kristallinem Ge sowie der nächsten Nachbarn in amorphem Ge (o-o-o) mit dem Debye-Modell (---- nächste Nachbarn, --- zweitnächste Nachbarn, — unkorrelierte Bewegung) (Rabe et al. 1979d).

Wert von σ^2 über den gesamten Temperaturbereich beobachtet. Ein Teil dieser mittleren Auslenkung wird auf eine statische Unordnung zurückgeführt. Aus den nach $T = 0$ extrapolierten σ^2 Werten wird dieser Anteil zu $(\sigma^2)^{1/2} = 0,05 \pm 0,01 \text{ \AA}$ abgeschätzt. Dieser Wert ist geringfügig größer als der von Polk (1971) angegebene Werte von $0,03 \text{ \AA}$. Die größere Steigung von σ^2 für a-Ge wird auf die unbesättigten Bindungen

und nicht auf geänderte Kraftkonstanten zurückgeführt. Unterstützt wird diese Aussage durch die Tatsache, daß die interatomaren Abstände in der amorphen und kristallinen Form innerhalb von 0,05 Å gleich sind (Sayers et al. 1971, Rabe et al. 1979d).

Eine mit wachsender Temperatur praktisch ungeänderte Relativbewegung zwischen den Ge und O Atomen wurde von Wong und Lytle (1980) in amorphem GeO₂ beobachtet (Fig. 7.12). Beim Überschreiten der Glastemperatur nimmt σ^2 sprunghaft zu. Ein ähnliches Verhalten zeigt amorphes ZnCl₂ (Fig. 7.12) (Wong und Lytle 1980).

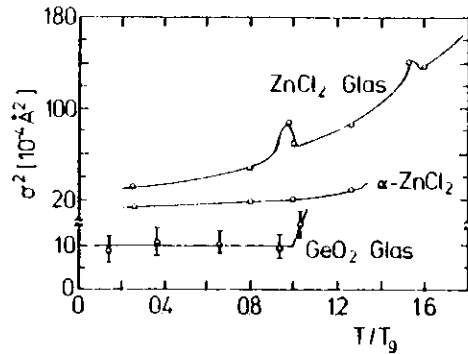


Fig. 7.12: Temperaturabhängigkeit der mittleren quadratischen relativen Auslenkungen σ^2 nächster Nachbarn in amorphem und kristallinem ZnCl sowie amorphem GeO₂ (Wong und Lytle 1980). T ist die Glastemperatur: 823 K für GeO₂, 375 für ZnCl₂. Die Schmelztemperatur von ZnCl₂ beträgt 1,58 T_g.

Es ist allerdings bemerkenswert, daß hier eine Vergrößerung von σ^2 nur in engen Bereichen um die Glastemperatur und den Schmelzpunkt gegenüber dem sonst über den gesamten Temperaturbereich monotonen Verlauf beobachtet wird. Wie beim Ge nimmt auch beim ZnCl₂ die mittlere relative Auslenkung beim Übergang vom kristallinen in den amorphen Zustand zu.

Eine Abnahme von σ^2 beim Übergang von As₂Se₃ aus der amorphen festen in die flüssige Phase wurde von Crozier et al. (1977) beobachtet. Dieses ungewöhnliche Verhalten, die scheinbare Abnahme der Unordnung, ist verbunden mit geringfügiger Abnahme des AsSe Abstandes. Bei diesen wie bei den vorhergehenden Untersuchungen der thermischen Bewegungen wurden symmetrische Paarverteilungsfunktionen verwendet. Der Übergang von der festen in die flüssige Phase kann jedoch eine drastische Änderung der Form dieser Verteilung zur Folge haben. Eine scheinbare Verkleinerung des interatomaren Abstandes in kristallinem Zink mit wachsender Temperatur wird von Eisenberger und Brown (1979) auf die nicht symmetrische Paarverteilung zurückgeführt. Es ist daher nicht auszuschließen, daß der Übergang von einer symmetrischen zu einer unsymmetrischen Paarverteilung beim Schmelzen des As₂Se₃ die beobachteten Änderungen von Abständen und mittleren quadratischen Auslenkungen vortäuscht.

Signifikante Unterschiede der mittleren Abstände nächster Nachbarn in metallischen Gläsern, die aus EXAFS und Röntgenstreudaten gewonnen wurden, deuten auch hier auf eine asymmetrische Paarverteilungsfunktion hin (siehe Kap. 8.1). Die unterschiedliche Gewichtung verschiedener k-Bereiche bei beiden Verfahren gewichtet letztlich die Paarverteilung in unterschiedlichen Abstandsbereichen und liefert daher verschiedene Schwerpunkte der interatomaren Abstände.

7.4 Vielfachstreuung

Während für die nächsten Nachbarn die Einfachstreuung den einzigen Beitrag zu EXAFS bildet, können bei größeren Abständen Beiträge zur Feinstruktur durch Mehrfachstreuung auftreten, die einen Einfluß auf die Amplitude und die Phase von $\chi(k)$ ausüben (Lee und Pendry 1975, Rehr und Stern 1976). In Tabelle 7.3 sind die möglichen Wege der Elektronen in einem kubisch flächenzentrierten Gitter aufgeführt. Dabei wurde die Nomenklatur von Lee und Pendry (1975) übernommen: Das Elektron verläßt

Tabelle 7.3: Wege, die ein Elektron in einem kubisch flächenzentrierten Kristall durch Einfachstreuung (n_1-n_2) und durch Mehrfachstreuung ($n_1-n_2-n_3$) zurücklegt (zur Definition der n_i siehe Text). Der dabei zurückgelegte Weg wird mit $2 R_{ges}$ und die Zahl gleichartiger Wege mit m bezeichnet (Lee und Pendry 1975).

| n_1-n_2 $n_1-n_2-n_3$ | R_{ges} (\AA) | m |
|----------------------------|----------------------------|-----|
| 1 - 1 | 5,10 | 12 |
| 2 - 2 | 7,22 | 6 |
| 1 - 1 - 1 | 7,66 | 48 |
| 1 - 2 - 1 | 8,72 | 72 |
| 3 - 3 | 8,86 | 24 |
| 1 - 3 - 1 | 9,54 | 144 |
| 4 - 4 | 10,22 | 12 |
| 1 - 1 - 4 | 10,22 | 36 |
| 1 - 2 - 3 | 10,60 | 144 |
| 1 - 3 - 3 | 11,22 | 144 |
| 5 - 5 | 11,44 | 24 |

das Anfangatom, wird an einem Atom der n_1 -ten Schale gestreut, durchläuft einen Weg, der dem Abstand der n_2 -ten Schale vom Anfangatom entspricht und wird von einem Atom der n_3 -ten Schale zum Anfangatom zurückgestreut. Fig. 7.13 zeigt die von Lee und Pendry (1975) für Cu berechneten Amplitudenfunktionen für die Einfachstreuung der ersten und dritten Schale mit verschiedenen Beiträgen der Vielfachstreuung. Abgesehen von dem Weg 1-4-1 sind die Beiträge klein im Vergleich zu denen der nächsten Nachbarn. Der Weg 1-4-1 spielt eine besondere Rolle. In diesem Fall wird das Atom der 4. Schale durch Atome der ersten Schale abgeschirmt. Hier wirkt sich die starke Überhöhung der Streuamplitude in Vorwärtsrichtung aus (Fig. 2.3). Bezeichnet man die Streuamplitude in Vorwärtsrichtung mit $|f(0)|e^{-i\delta_0}$, so liefert die 4. Schale in einem kubisch-flächenzentrierten Gitter ($R_4 = 2 R_1$) den Beitrag (Rehr und Stern 1976)

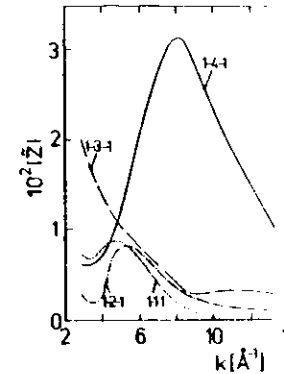


Fig. 7.13: Amplituden der durch Mehrfachstreuung bewirkten Beiträge zur EXAFS berechnet nach Gl. 2.14 mit Gl. 2.11 für verschiedene Wege der Elektronen (Lee und Pendry 1975)

$$\chi_4(k) = \frac{N_4 |f(\pi)|}{k R_4^2} \text{Im} \left\{ e^{i(2kR_4 + 2\delta_4 + \arg f(\pi))} \cdot \left(1 + \frac{4|f(0)|e^{i\delta_0}}{R_1} + \frac{4|f(0)|^2 e^{i2\delta_0}}{R_1^2} \right) \right\} \quad (7.18)$$

Neben einer Überhöhung der Amplitude für die 4. Schale bewirkt die Vielfachstreuung gegenüber der 1. Schale eine Änderung der Streuphase. Beni et al. (1976) haben für die vierte Schale in Cu eine Phasenänderung um $\pi/3$ gegenüber den übrigen Schalen und eine Überhöhung des Beitrages um einen Faktor 2,5 gegenüber der Einfachstreuung bei $k = 6 \text{ \AA}^{-1}$ bei Annahme eines konstanten imaginären Potentials berechnet. Mit Hilfe eines nichtkonstanten komplexen optischen Potentials berechnen Beni et al. (1976) eine Phasenänderung um $\pi/2$ und eine Überhöhung um etwa einen Faktor 5. Beide Werte für die Phasenänderung sind zu klein im Vergleich zu experimentellen Werten. Ashley und Doniach (1975) berechnen einen Beitrag zu $\chi(k)$ durch Vielfachstreuung, der etwa die gleiche Periodizität im k-Raum besitzt wie der Beitrag der zweiten Schale, jedoch gegenüber dem Beitrag der Einfachstreuung über den gesamten k-Raum eine nahezu kon-

stante Phasendifferenz von π aufweist (Fig. 7.14). Darüber hinaus überwiegt im

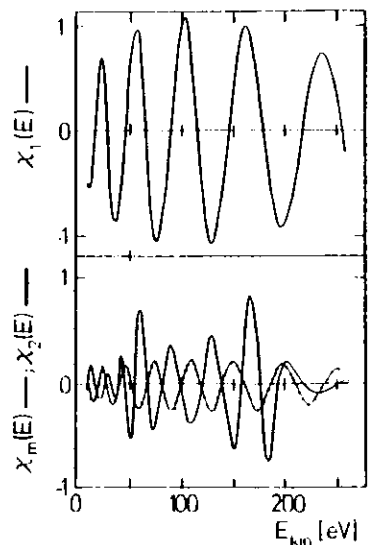


Fig. 7.14:
Beiträge zur EXAFS in Cu durch Einfachstreuung an nächsten (χ_1) und zweitnächsten Nachbarn (χ_2) sowie durch Mehrfachstreuung (χ_m) bei Berücksichtigung der ersten beiden Schalen, berechnet für Streuung von s-Wellen (Ashley und Doniach 1975)

Ergebnis dieser Rechnung die Vielfachstreuung die Einfachstreuung. Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zu experimentellen Daten, die für die erste und zweite Schale in Cu gleiche Phasen liefern.

Für die 4. Schale in Cu wurde aus EXAFS-Spektren über den gesamten k -Bereich von 3 \AA^{-1} bis 15 \AA^{-1} ein konstanter Wert von π entnommen (Stern et al. 1975, Martens et al. 1978a). Die Fouriertransformierte $F(r)$ eines EXAFS-Spektrums von Cu verdeutlicht diesen Phasensprung (Fig. 7.15). Während für die ersten 3 Schalen, gekennzeichnet durch Pfeile, $\text{Re}(F(r))$ ein Minimum an den Orten der Maxima in $|F(r)|$ aufweist, zeigen für die vierte Schale sowohl $|F(r)|$ als auch $\text{Re}(F(r))$ ein Maximum beim gleichen r -Wert. Ein ähnlicher Wert für eine Phasenänderung durch Mehrfachstreuung wurde bei der Untersuchung des $(\text{OS}(\text{SCN})_{6-x}(\text{NCS})_x)^{3-}$ Komplexes für die durch den Stickstoff abgeschirmten C-Atome gefunden (Rabe et al. 1979f). Auch in mehreren durch O abgeschirmten Cu-Schalen der Umgebung des zentralen Cu Atoms

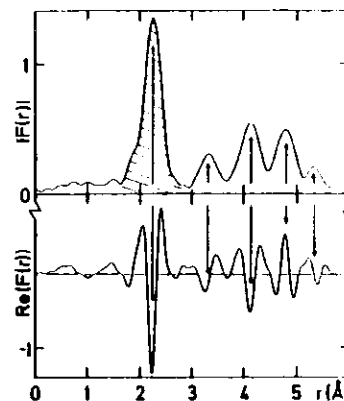


Fig. 7.15:
Betrag und Realteil der Fouriertransformierten der EXAFS von Cu (Werner 1979)

im CaO, das im NaCl-Gitter kristallisiert, zeigt sich ein Phasensprung von π (Rabe und Wenck 1979). Die experimentellen Daten lassen also den erstaunlichen Schluß zu, daß, unabhängig von der Geometrie, in den Fällen, in denen Zentralatome mit zwei Nachbaratomen eine lineare Kette bilden, die gleiche konstante Phasenverschiebung die Vielfachstreuung beschreibt. Untersuchungen scheinen zu bestätigen, daß diese Verschiebung nur sehr schwach abhängig von k ist. Das bedeutet, daß die Periodizität der EXAFS nicht geändert wird.

7.5 Relaxation, Vielteilcheneffekte

Ein Vergleich von in der Eineteilchen-Näherung berechneten mit experimentell ermittelten Beträgen der Streuamplituden hat in einer Reihe von Fällen gezeigt, daß die theoretischen Werte etwa um einen Faktor 2 zu groß waren (Kincaid 1975, Kincaid und Eisenberger 1975, Lee und Beni 1977, Rabe et al. 1979b, 1979d). Als Ursache hierfür wird von Rehr et al. (1978) die Vernachlässigung der Relaxation der atomaren Wellenfunktionen angegeben. Üblicherweise werden die Amplituden von EXAFS berechnet unter der Annahme, daß der dominierende Prozeß ein Übergang eines Elektrons aus einer inneren Schale in das Kontinuum ist, der das ionisierte Atom

in seinem nur teilweise relaxierten Grundzustand zurückläßt. Lee und Beni (1977) haben bei ihren Rechnungen einen Teil der Elektronen-Korrelation berücksichtigt, indem sie bei der Berechnung von Phasen und Amplituden von $\chi(k)$ ein komplexes effektives Eielektronenpotential verwendet haben. Dennoch unterscheiden sich ihre berechneten Amplituden von den experimentell bestimmten um Faktoren 0,5 - 0,7.

Rehr et al. (1978) haben die Reduktionsfaktoren für Halogenatome und -moleküle abgeschätzt (Tab. 7.4). Dabei ergibt sich für Br_2 ein Wert von $0,64 \pm 0,04$.

Tabelle 7.4: Reduktionsfaktoren für EXAFS-Amplituden durch Relaxation des angeregten Zentralatoms (Rehr et al. 1978)

| | F | Cl | Br |
|---------|------|------|------|
| Atom | 0,74 | 0,71 | 0,72 |
| Molekül | 0,60 | 0,64 | 0,64 |

Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert von 0,62, der von Lee und Beni (1977) benutzt werden mußte, um eine befriedigende Übereinstimmung von berechneten und experimentellen EXAFS-Amplituden zu erhalten.

In allen Fällen werden für Moleküle kleinere Reduktionsfaktoren erhalten als für Atome, d.h. daß in Molekülen kleinere EXAFS-Amplituden erwartet werden. Dies wird auf zusätzliche Relaxationen im Molekül zurückgeführt. Im Atom können die passiven Elektronen nur zum Kern dieses Atoms relaxieren. Im Molekül dagegen ist ein Ladungstransfer zum Nachbaratom möglich.

Neben dem Eielektronenprozeß werden durch die Absorption des Photons Übergänge induziert, bei denen ein weiteres Elektron in einem diskreten ("shake-up") oder aber einen Kontinuumszustand ("shake-off") übergeht. Rehr et al. (1978) haben für F_2 , Cl_2 und Br_2 den zusätzlichen Einfluß durch diese Vielfachanregung auf die EXAFS-Amplituden berechnet. Das Ergebnis für Br_2 zeigt Fig. 7.16.

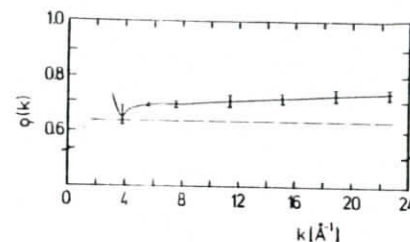


Fig. 7.16: Reduktionsfaktor für die in der Eielektronennäherung berechneten Streuamplituden des Br_2 , verursacht durch Relaxation der passiven Elektronen (---) sowie durch Relaxation und Mehrelektronenanregungen (—) (Rehr et al. 1978).

Bemerkenswert ist, daß die Amplitude über den gesamten experimentell interessierenden Bereich um nahezu einen konstanten Faktor reduziert wird, selbst wenn mehrere Shake-up oder Shake-off Prozesse berücksichtigt werden. Es muß jedoch bemerkt werden, daß die Berücksichtigung nur des dominierenden Kanals (Eielektronenanregung mit Relaxation) eine bessere Übereinstimmung mit den von Lee und Beni (1977) berechneten Streuamplituden liefert.

Ein Vergleich der experimentell bestimmten Streuamplitude von Br_2 mit den Rechnungen von Teo und Lee (1979) wurde von Stern et al. (1979) durchgeführt. Dabei wurde besondere Sorgfalt darauf verwendet, eine Verfälschung der Amplituden durch experimentelle Einflüsse (höhere Ordnungen im Röntgenstrahl, Kontamination von Gaszellenfenstern) zu vermeiden. Das Ergebnis dieses Vergleichs zeigt Fig. 7.17.

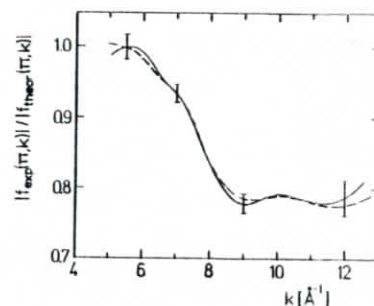


Fig. 7.17: Verhältnis von experimentell bestimmter $|f_{\text{exp}}(\pi, k)|$ und berechneter Streuamplitude $|f_{\text{theor}}(\pi, k)|$ von gasförmigem (—) und flüssigem (---) Brom (Stern et al. 1979)

Bei hohen k-Werten wird, wie auch die oben erwähnten Abschätzungen gezeigt haben, ein nahezu konstantes Verhältnis (0,79) von berechneter und gemessener Amplitude gefunden. Der Anstieg zu niedrigeren k-Werten wird auf die geringere Wahrscheinlichkeit für Vielelektronenanregungen bei niedrigeren Energien (Carlson und Krause 1965) zurückgeführt.

7.6 Partielle Wirkungsquerschnitte

Gegenüber der Feinstruktur an K-Kanten stellt die Überlagerung von Beiträgen mit unterschiedlicher Endzustandssymmetrie im allgemeinen eine wesentliche Komplikation für die Analyse von EXAFS an L_{II} - und L_{III} -Kanten dar. Bei schweren Elementen und k-Bereichen nicht zu nahe an der Kante überwiegt jedoch die Übergangswahrscheinlichkeit in d-symmetrische Endzustände (Fano und Cooper 1968). Für Ti, Zr und W wurde das Verhältnis P_{21}/P_{01} von Teo und Lee (1979) in Abhängigkeit von der Elektronenenergie berechnet (Fig. 7.18). Es zeigt sich, daß das Verhältnis

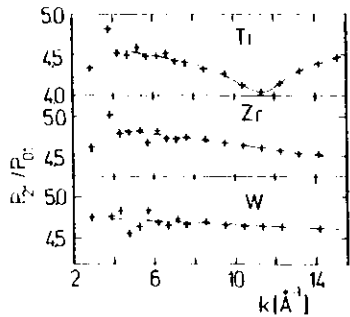


Fig. 7.18: Verhältnis der radialen Dipolmatrixelemente für Übergänge aus p-Zuständen in d-symmetrische (P_{21}) und s-symmetrische (P_{01}) Endzustände (Teo und Lee 1979).

für schwere Elemente, $Z > 50$, nur schwach von k und von der Ordnungszahl der Elemente abhängig ist und Werte zwischen 4 und 5 annimmt. Für leichte Elemente variiert P_{21}/P_{01} mit k. Für Cl, das als Beispiel von Teo und Lee (1979) angeführt wird, beträgt diese Änderung einen Faktor 2 über den in Fig. 7.18 gezeigten Bereich. Andererseits sind bei leichteren Elementen die K-Kanten experimentell

leicht zugänglich. Darüber hinaus erschwert hier der geringe energetische Abstand der L-Kanten eine Analyse der EXAFS Daten. Daher spielt die EXAFS an L-Kanten leichter Elemente für die praktische Anwendung nur eine untergeordnete Rolle.

Der Beitrag zu $\chi(k)$ mit der Endsymmetrie $\ell = 2$ dominiert gegenüber dem $\ell = 0$ Beitrag um etwa einen Faktor 50, wenn über alle Raumwinkel gemittelt wird. Andererseits kann in anisotropen Proben (Gl. 2.18) das gemischte Glied von gleicher Größenordnung sein wie der $\ell = 2$ Beitrag. Diese theoretischen Voraussagen werden hervorragend bestätigt durch experimentelle Daten von Heald und Stern (1977), die aus der Winkelabhängigkeit des L_{III} Spektrums von Wolfram in einkristallinem WSe_2 auf einen Wert von $P_{01}/P_{21} = 0,20 \pm 0,06$ schließen (Kap. 7.7).

Identische Spektren werden oberhalb der L_{II} - und L_{III} -Kante erwartet. Von diesen $\chi(k)$ unterscheidet sich das $\chi(k)$ an der L_I -Kante durch die Phase δ_ℓ des Zentralatoms und durch eine zusätzliche Phasenverschiebung von π . Den Verlauf der Absorptionskoeffizienten und die daraus ermittelte Feinstruktur oberhalb der L-Kanten von polykristallinem Gold zeigen Fig. 7.19 und Fig. 7.20 (Rabe et al. 1979c).

Gegenüber den anderen beiden Spektren ist χ_{L_I} mit umgekehrtem Vorzeichen dargestellt. Die $\chi_{L_{II}}$ und $\chi_{L_{III}}$ sind wie erwartet im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch. Die geringfügigen Unterschiede zu χ_{L_I} sind auf die Unterschiede von δ_2 und δ_1 zurückzuführen.

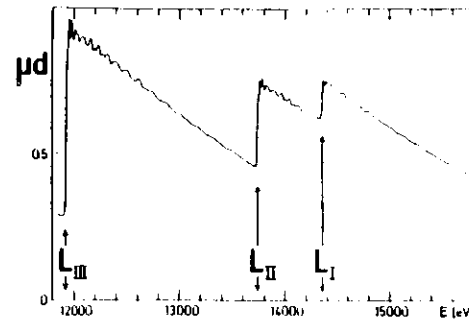


Fig. 7.19: Absorptionsspektrum von Au im Bereich der L-Kanten (Rabe et al. 1979c)

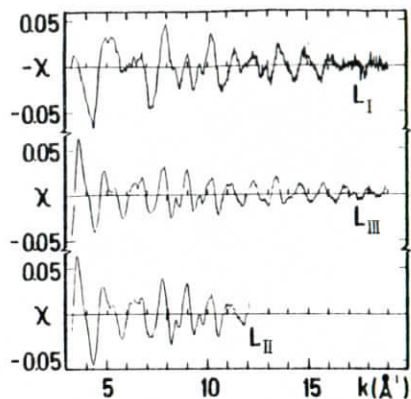


Fig. 7.20:
EXAFS von Au oberhalb der L-Kanten
(Rabe et al. 1979c)

Die Ähnlichkeit der L_I - und L_{III} -EXAFS und der zugehörigen Fouriertransformierten (Fig. 7.21) bestätigt, daß Übergänge in nur eine Endzustandssymmetrie dominieren. Die Aufspaltung der Maxima in $|F(r)|$, die den einzelnen Streuschalen zugeordnet werden, ist auf die in Kapitel 7.2 vorgestellte Strukturierung der von der Endzustandssymmetrie unabhängigen Rückstreuamplitude zurückzuführen.

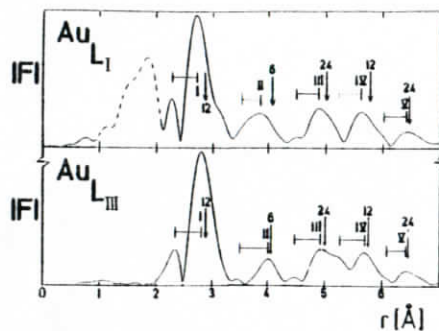


Fig. 7.21: Beträge der Fouriertransformierten der Au L_I - und L_{III} -EXAFS. Der gestrichelte Beitrag in $|F(r)|$ der L_I -EXAFS wird durch Ausläufer der L_{III} -EXAFS verursacht (siehe Fig. 7.19) (Rabe et al. 1979c)

Die Überlagerung von zwei Beiträgen zu $\chi(k)$ unterschiedlicher Frequenz führt zu einer Schwebung in der Feinstruktur (siehe Kapitel 3.8). Diese Erscheinung, die für gleiche Endzustandssymmetrie aber unterschiedliche Abstände zu einer genauen Bestimmung von Abstandsdifferenzen herangezogen werden kann, ohne daß die Streuphasen bekannt sein müssen, ist von Werner (1979) zur Bestimmung der relativen Wirkungsquerschnitte für Übergänge von Elektronen aus der L_{III} -Schale des Ce in CeO_2 in Endzustände mit $\ell = 2$ bzw. $\ell = 0$ herangezogen worden. Unter Benutzung der von Teo und Lee (1979) berechneten Phasen δ_0 und δ_2 für Ce wird ein Verhältnis von $P_{01}/P_{21} = 0,26 \pm 0,05$ ermittelt in guter Übereinstimmung sowohl mit den theoretischen Ergebnissen von Teo und Lee (1979) als auch mit dem von Heald und Stern (1977) gefundenen Wert.

7.7 Anisotropie

Nach den Gleichungen 2.16 und 2.18 ist in Proben, die eine geringere als kubische Symmetrie besitzen, die EXAFS abhängig von der Lage des elektrischen Vektors \vec{e} bezüglich der Richtung der Verbindungslinie vom Aufatom zum Streuatom. In älteren Arbeiten werden widersprüchliche Ergebnisse bei der Untersuchung der Anisotropie berichtet. So wird auch in kubischen Kristallen eine Abhängigkeit der EXAFS vom Polarisationsgrad der Röntgenstrahlung gefunden (für eine Übersicht siehe Azaroff und Pease 1974). In allen diesen Experimenten wurden Röntgenröhren als Strahlungsquellen verwendet. Der geringe und nur schwer zu berechnende Polarisationsgrad der Bremsstrahlung sowie deren geringe Intensität führt jedoch zu großen Unsicherheiten der experimentellen Daten. Daher werden im folgenden nur Ergebnisse zusammengefaßt, die mit Hilfe der Synchrotronstrahlung durchgeführt wurden.

a) Zink (Brown et al. 1977a)

Zink kristallisiert in einer hexagonal dichtesten Kugelpackung mit einem Verhältnis $c/a = 1,85$ (Wyckoff 1968), ein Wert, der deutlich größer ist als der für die ideale Kugelpackung ($c/a = 1,633$). Als Folge davon ist der Abstand der Nachbarn

in Richtung der c-Achse um $0,222 \text{ \AA}$ größer als in Richtung der a-Achse. Die bei einer Temperatur von 20 K gemessene EXAFS für $\vec{\epsilon} \parallel \vec{a}$ und $\vec{\epsilon} \parallel \vec{c}$ zeigt Fig. 7.22.

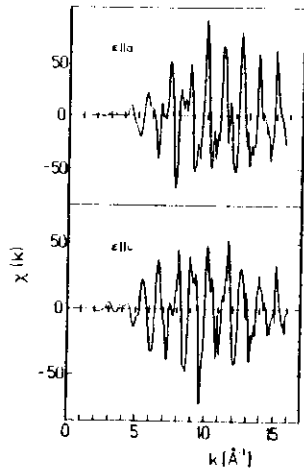


Fig. 7.22:
EXAFS oberhalb der K-Kante von einkristallinem Zink für Polarisationsrichtung $\vec{\epsilon} \parallel \vec{a}$ und $\vec{\epsilon} \parallel \vec{c}$ (Brown et al. 1977a)

Der unterschiedliche Verlauf von $\chi(k)$ spiegelt sich in den Fouriertransformierten der Spektren wieder (Fig. 7.23). Die den nächsten Nachbarn zugeordnete Struktur

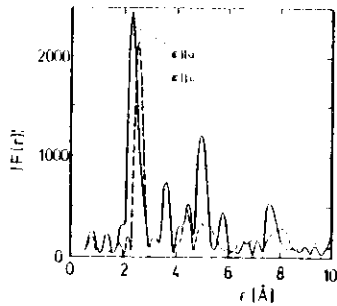


Fig. 7.23:
Beträge der Fouriertransformierten der EXAFS von Zink (Fig. 7.22) (Brown et al. 1977a)

bei $r = 2,5 \text{ \AA}$ in $|F(r)|$ verschiebt sich erwartungsgemäß zu kleineren r-Werten, wenn die Kristallorientierung von $\vec{\epsilon} \parallel \vec{c}$ nach $\vec{\epsilon} \parallel \vec{a}$ geändert wird. Aus dieser Änderung ermitteln Brown et al. (1977a) eine Differenz der Abstände von $\Delta R = 0,225 \pm 0,005 \text{ \AA}$ in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem mit Hilfe der Röntgenbeugung ermittelten Wert von $0,222 \text{ \AA}$.

b) $2H-WSe_2$ (Heald und Stern 1977)

$2H-WSe_2$ ist in der Spaltebene isotrop. Daher wurde die EXAFS bei verschiedenen Winkeln α zwischen der Probenormalen (in der horizontalen Ebene) und der Einfallrichtung der Photonen gemessen (Fig. 7.24). Bei Verkippung der Probe um

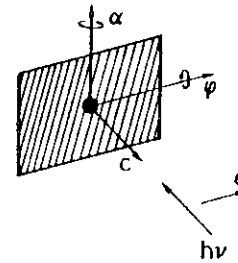


Fig. 7.24:
Schematische Anordnung des Kristalls bei der Messung der Anisotropie der EXAFS von $2H-WSe_2$. (Heald und Stern 1977)

eine dazu senkrechte Achse (Winkel ϕ) bleibt der Polarisationsvektor in der Spaltebene, d.h. es ändert sich nur die effektive Dicke des Kristalls. Durch Vergleich der Abhängigkeiten der Absorption von α und ϕ wurde überprüft, daß die Spektren nicht durch einen Schichtdickeneffekt (siehe Kap. 5.1.1) beeinflusst werden. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur aufgenommen.

Sowohl oberhalb der Se K-Kante als auch oberhalb der $W L_{III}$ -Kante wird nur eine geringfügige Anisotropie beobachtet (Fig. 7.25, a und b). Daher zeigen auch die Fouriertransformierten einen ähnlichen Verlauf mit r (Fig. 7.25, c und d). In $|F(r)|$ der EXAFS für $\alpha = 0^\circ$ oberhalb der Se-Kante wird das erste prominente Maximum bei $r = 1,9 \text{ \AA}$ den nächsten W-Nachbarn (interatomarer Abstand $R = 2,53 \text{ \AA}$), das zweite Maximum bei $2,8 \text{ \AA}$ einer Schale von Se Atomen ($R = 3,29 \text{ \AA}$) zugeordnet. Bei Verkippung der Probe um $\alpha = 47^\circ$ vergrößert sich der Beitrag der ersten Schale um einen Faktor $1,2 \pm 0,2$. Erwartet wird nach Gl. 2.16a ein Wert von 1,28. Das zweite Maximum in $|F(r)|$ wird bei $\alpha = 47^\circ$ von drei Schalen von Se Atomen hervorgerufen ($R = 3,29 \text{ \AA}$, $3,35 \text{ \AA}$ und $3,67 \text{ \AA}$). Wegen der geringen Abstandsdifferenzen sind diese Einzelbeiträge nicht aufgelöst, so daß ein Vergleich zwischen beobachteter und nach Gl. 2.16a vorhergesagter Winkelabhängigkeit nicht durchgeführt wurde.

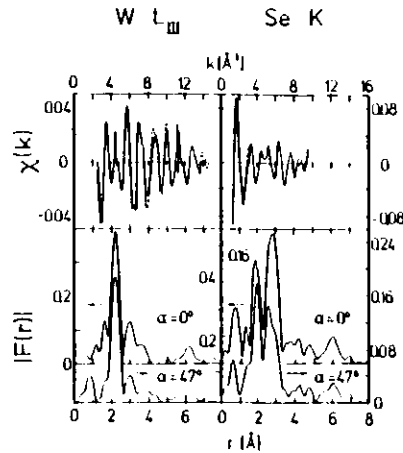


Fig. 7.25: EXAFS (— $\alpha = 0^\circ$, - - - $\alpha = 47^\circ$) und deren Fouriertransformierte von $2H-WSe_2$ oberhalb der Wolfram L_{III} -Kante und der Selen K-Kante (Heald und Stern 1977)

In der $W L_{III}$ -EXAFS dominiert der Beitrag der nächsten Se-Nachbarn ($R = 2,53 \text{ \AA}$). Die Amplitude des Maximums bei $r = 2,2 \text{ \AA}$ in $|F(r)|$ (Fig. 7.25 d), das dieser Schale zugeordnet wird, vergrößert sich um einen Faktor $1,08 \pm 0,02$ zwischen $\alpha = 0^\circ$ und $\alpha = 47^\circ$. Werden nur Beiträge in d-symmetrische Endzustände berücksichtigt, so wird nach Gl. 2.18a eine Änderung um einen Faktor 1,14 vorausgesagt. Die Differenz zwischen diesem und dem experimentell gefundenen Wert wird auf die Beiträge der Übergänge in s-symmetrische Endzustände zum Absorptionskoeffizienten zurückgeführt. Das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten in s- und d-Zuständen wird daraus zu 0,02 abgeschätzt.

c) GeS (Rabe et al. 1979b)

Dieser Schichtkristall besitzt eine orthorhombische Einheitszelle mit Gitterkonstanten $a = 4,297 \text{ \AA}$, $b = 10,470 \text{ \AA}$ und $c = 3,641 \text{ \AA}$ (Wyckoff 1968, Bissert und Hesse 1978). Der Kristall läßt sich leicht in der a-c-Ebene spalten. Mit dem

Polarisationsvektor in dieser Ebene wird eine Winkelabhängigkeit der EXAFS erwartet, wenn um die zur Einfallrichtung der Photonen parallele b-Achse gedreht wird (Fig. 7.26). In dieser Anordnung kann die Anisotropie untersucht werden, ohne daß die effektive Schichtdicke der Probe geändert wird. Probleme bei der Analyse der Daten durch den oben erwähnten Schichtdickeneffekt entfallen.

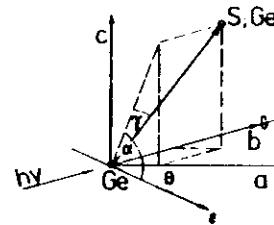


Fig. 7.26: Schematische Anordnung bei der Untersuchung der Anisotropie der EXAFS eines Ge-Einkristalls (a,b,c: Achsen des Kristalls; Ge: Zentralatom; S/Ge: Streuatom, e Polarisationsrichtung) (Rabe et al. 1979b)

Die durch Fourierfilterung geglättete EXAFS oberhalb der Ge K-Kante zeigt eine deutliche Anisotropie (Fig. 7.27 a und b). Im Vergleich zum $\chi(k)$ für $\vec{\epsilon} \parallel \vec{c}$ wird für $\vec{\epsilon} \parallel \vec{a}$ eine stärkere Dämpfung der Amplituden der Feinstruktur zu größeren k-Werten beobachtet. Dieses deutet darauf hin, daß für $\vec{\epsilon} \parallel \vec{c}$ stärkere Beiträge zu erwarten sind, die auf die Streuung der Photoelektronen an Ge Atomen zurückzuführen sind, da Ge oberhalb von $k = 6 \text{ \AA}^{-1}$ größere Streuamplituden $|f(\mathbf{r}, k)|$ besitzt als die S Atome (Kap. 7.2).

In den Beträgen der Fouriertransformierten beider Spektren (Fig. 7.27, c und d) wird ein Maximum bei 2 \AA beobachtet. Bei größeren r-Werten unterscheiden sich alle Strukturen in Form und Lage.

Aus der Vergrößerung der Amplitude des ersten Maximums ($r = 2 \text{ \AA}$) um 20 % beim Übergang von $\vec{\epsilon} \parallel \vec{a}$ zu $\vec{\epsilon} \parallel \vec{c}$ ergibt sich $\alpha = 47^\circ \pm 1^\circ$ (Definition des Winkels α in Fig. 7.26). Mit dem Verhältnis von etwa drei der Amplituden der zweiten Maxima bei $2,8 \text{ \AA}$ in $|F(r)|$ für $\vec{\epsilon} \parallel \vec{a}$ und $\vec{\epsilon} \parallel \vec{c}$ wird $\alpha = 30^\circ \pm 5^\circ$ berechnet. Aus der Tat-

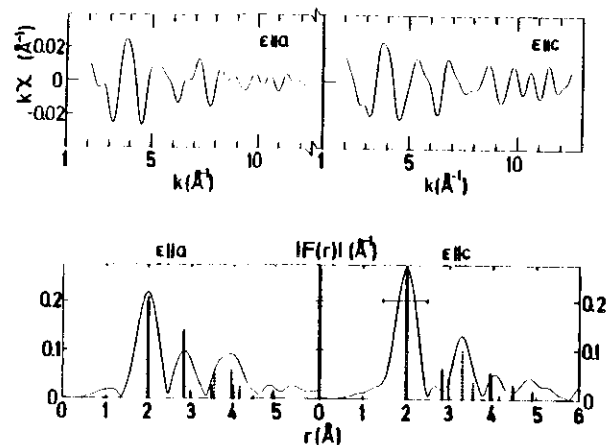


Fig. 7.27: EXAFS $k \cdot \chi(k)$ oberhalb der K-Kante von Ge in einkristallinem GeS für Polarisationsrichtungen $\vec{e}||\vec{a}$ und $\vec{e}||\vec{c}$. Die Balken in den zugehörigen Fouriertransformierten symbolisieren die nach der bekannten Kristallstruktur zu erwartenden Beiträge (durchgezogen: Streuung an S; gepunktet: Streuung an Ge) (Rabe et al. 1979b)

sache, daß bei $r = 3,3 \text{ \AA}$ für $\vec{e}||\vec{a}$ praktisch kein Beitrag zu $|F(r)|$ beobachtet wird, folgt, daß die prominente Struktur bei diesem r-Wert in $|F(r)|$ für $\vec{e}||\vec{c}$ auf Streuatome mit $\alpha = 90^\circ \pm 5^\circ$ zurückzuführen ist. Die Ergebnisse der Analyse der Fouriertransformierten sind in Tab. 7.5 zusammengefaßt. Berücksichtigt man, daß die Achsen des Kristalls nur mit einer Genauigkeit von $\pm 1,5^\circ$ bezüglich \vec{e} und der Richtung des Photonenstrahles justiert waren, so ergibt sich für alle Winkel α eine gute Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Röntgenbeugung.

Auch ein graphischer Vergleich zeigt, daß die Unterschiede in den $|F(r)|$ sehr gut durch die bekannten Strukturdaten wiedergegeben werden. Mit Hilfe der interatomaren Abstände R_j , den Winkeln α_j und γ_j (Fig. 7.26) und den Koordinationszahlen N_j , die der Arbeit von Bissert und Hesse (1978) entnommen wurden, wurden die Beiträge der S- bzw. Ge-Streuatome zu $|F(r)|$ berechnet. Sie sind in Fig. 7.27c

Tabelle 7.5: Interatomare Abstände R_j , Winkel α und γ (Fig. 7.26), Koordinationszahl N_j und Art der Streuer um das zentrale Ge-Atom in einkristallinem GeS bestimmt aus Beugungsexperimenten (Bissert und Hesse 1978) und EXAFS-Untersuchungen (Rabe et al. 1979b)

| R_j (Å) Beug. | α ($^\circ$) | | r ($^\circ$) Beug. | N_j Beug. | Streuer | |
|--------------------|-----------------------|------------|---------------------------|----------------|---------|-------|
| | Beug. | EXAFS | | | Beug. | EXAFS |
| 2.441 | 0 | | 76.97 | 1 | S | |
| 2.441 | 48.72 | 47 ± 1 | 7.11 | 2 | S | S |
| 3.269 | 34.0 | 30 ± 5 | 5.30 | 2 | S | S |
| 3.278 | 0 | | 60.64 | 1 | S | |
| 3.322 | 59.05 | | 50.28 | 2 | Ge | |
| 3.641 | 90 | 90 ± 5 | 0 | 2 | Ge | Ge |
| 3.887 | 40.28 | | 43.58 | 4 | Ge | |
| 3.924 | 0 | | 46.73 | 1 | S | |
| 4.297 | 0 | 0 ± 10 | 0 | 2 | Ge | Ge |
| 4.382 | 81.41 | | 32.85 | 2 | S | |
| 4.438 | 0 | | 32.4 | 1 | S | |
| 4.485 | 29.60 | | 34.73 | 2 | Ge | |
| 4.899 | 66.18 | | 35.67 | 2 | S | |

und d durch vertikale Balken (durchgezogen für S, gepunktet für Ge) symbolisiert. Die Lage der Balken gibt die erwartete Lage von Strukturen in $|F(r)|$ und die Länge deren Amplituden wieder. Die Lagen der Strukturen sind durch die k-abhängigen Anteile der Streuphasen $\phi(k)$ gegenüber den wahren Abständen verschoben. Mit den bekannten Bindungslängen und den Positionen der ersten Maxima in $|F(r)|$ der EXAFS von GeS für $\vec{e}||\vec{c}$ und von polykristallinem Ge wurden die Verschiebungen ($0,441$ bzw. $0,30 \text{ \AA}$) der den S- bzw. Ge-Schalen in GeS zugeordneten Maxima bestimmt. Die

Länge der Balken wurde berechnet nach

$$I_j = 3 \frac{N_j}{R_j^2} E_j \exp(-2R_j/\lambda) \cos^2(\alpha_j + \theta) \cos^2(\epsilon_j)$$

Der Gewichtungsfaktor E_j berücksichtigt die Gewichtung der Amplituden in $|F(r)|$ durch die unterschiedlichen Streuamplituden $|f(r)|$ von S und Ge. Sie wurden wieder den ersten Maxima der $|F(r)|$ von Ge und GeS ($\vec{c} \parallel \vec{c}$) entnommen. Für λ wurde ein konstanter Wert von 6 Å gewählt. Unterschiede in den mittleren quadratischen relativen Auslenkungen σ^2 (Kap. 7.3) wurden nicht berücksichtigt. Das Ergebnis zeigt, daß im Bereich $0 \leq r \leq 5$ Å sieben ($\vec{c} \parallel \vec{c}$) bis elf ($\vec{c} \parallel \vec{a}$) Schalen von Streuatomen zur EXAFS beitragen, die auf Grund dieser komplizierten Struktur nicht vollständig in $|F(r)|$ aufgelöst werden. Faßt man einzelne Balken zu Gruppen zusammen, ist jedoch eine sehr gute Übereinstimmung mit den EXAFS Ergebnissen zu erkennen.

8. Anwendungen

Für eine große Zahl von Proben ist die Röntgenabsorption zu Strukturanalysen herangezogen worden. Fünf Bereiche werden in diesem Kapitel ausführlich diskutiert. Die metallischen Gläser (Kap. 8.1), Grenzflächen und dünne Schichten (Kap. 8.2), wässrigen Lösungen (Kap. 8.3) und Metallkomplexe (Kap. 8.4) wurden ausgewählt, da an solchen Systemen eigene Strukturuntersuchungen durchgeführt wurden. Gemeinsam mit der kurzen Zusammenstellung über Biomoleküle sollen diese Bereiche das weite Feld der möglichen Anwendungen der EXAFS aufzeigen. Die hier nicht diskutierten EXAFS-Untersuchungen sind in der folgenden Übersicht zusammengestellt.

- Halbleiter

Übersicht über Strukturmodelle und EXAFS-Untersuchungen: Hayes 1978, Lucovsky und Hayes 1979; a-Ge: Sayers et al. 1971, 1972, Hayes et al. 1976, Hayes und Hunter 1977, Rabe et al. 1979d; a-As: Knights et al. 1977; a-Se: Hayes und Hunter 1977; GeO₂: Sayers et al. 1972, 1975; GeSe: Sayers et al. 1972, 1974; GeSe₂, As₂S₃, As₂Se₃, As₂Te₃: Sayers et al. 1974; As₂O₃: Pettifer und McMillan 1977; As₂Te₃: Pettifer et al. 1977; Cu in As₂S₃: Hunter et al. 1977a, 1977b; As₂Se₃: Crozier et al. 1977; As in a-Si:H: Knights et al. 1977; GaAs: Del Cuetto und Shevchik 1978b.

- Geordnete metallische Legierungen

CuAl: Fontaine et al. 1979b

- Kationenleiter

Übersicht über Strukturmodelle und EXAFS-Untersuchungen: Boyce und Hayes 1979; AgI: Boyce et al. 1977; Hayes et al. 1978; Watanabe et al. 1978; CuCl, CuBr, CuI: Boyce et al. 1978

- Katalysatoren

Cu/Cr auf Al-Oxid: Lytle et al. 1974; Ru auf Si-Oxid: Lytle et al. 1977; Pt auf Si-Oxid: Sinfeld et al. 1978; polymergebundenes Bromo(triphenylphosphin)-rhodium (I): Reed et al. 1978; polymergebundenes Chloro(triphenylphosphin)-rhodium (I): Reed et al. 1977; RhBr₃: Reed und Eisenberger (1978)

- Proben unter hohem Druck

FeF₂ bis 21 kbar, FeS₂ bis 64 kbar: Ingalls et al. 1978; GaAs bei 220 kbar: Shimomura et al. 1978.

8.1 Metallische Gläser

Als metallische Gläser bezeichnete Legierungen haben auf Grund ihrer besonderen Eigenschaften in den letzten Jahren wachsendes Interesse erlangt (Güntherodt 1977, Haasen 1978). So verbinden sie z.B. hohe Festigkeiten mit hoher Elastizität. Dabei bleiben einige Gläser ferromagnetisch weich und besitzen geringe Umagnetisierungsverluste. Diese Kombinationen machen sie für viele technische Anwendungen interessant. Viele Legierungen bilden metastabile Gläser der Zusammensetzung $T_{80}M_{20}$. Hierin sind T Edel- oder Übergangsmetalle, wie Au, Pd, Ni, Co, Fe oder Mn und M sind Metalloidatome, wie B, C, P und Ge. Beispiele, die weiter unten diskutiert werden, sind $Fe_{80}B_{20}$, $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$, $Pd_{80}Ge_{20}$ usw. Neben diesen Gläsern liegen einige Legierungen zwischen Übergangsmetallen über größere Konzentrationsbereiche x in amorpher Form vor, z.B. Cu_xZr_{1-x} .

Die meisten Untersuchungen der Struktur metallischer Gläser wurden mit den konventionellen Methoden der Neutronen-, Röntgen- oder Elektronenbeugung durchgeführt. Als Beispiel zeigen wir in Fig. 8.1 eine aus der Übersicht von Cargill (1975) entnommene Zusammenstellung von reduzierten radialen Verteilungsfunktionen.

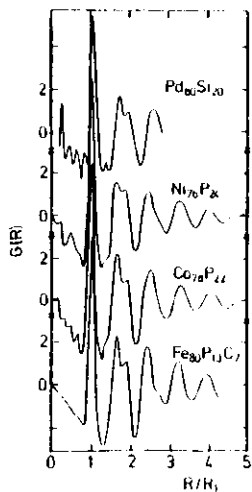


Fig. 8.1:
Reduzierte radiale Verteilungsfunktionen $G(R) = 4 \pi R(\rho(R) - \rho_0)$ einiger metallischer Gläser als Funktion des reduzierten Abstandes R/R_1 gewonnen aus Röntgenbeugungsuntersuchungen. Es sind $\rho(R)$ die radiale Verteilung (gemittelt über alle Atompaaire), ρ_0 die mittlere Dichte und R_1 die Position des ersten Maximums in $G(R)$ (Cargill 1975)

Auffallend ist die große Ähnlichkeit dieser Verteilungen für alle metallischen Gläser. Dem ersten durch die nächsten Nachbarn verursachten leicht asymmetrischen Maximum folgt ein weiteres aufgespaltenes Maximum. Diese radiale Verteilung zeigt eine große Ähnlichkeit mit der von Flüssigkeiten. Daher wurde von Cohen und Turnbull (1964) vorgeschlagen, das von Bernal (1959, 1960) für Flüssigkeiten entwickelte Modell der dichtesten Zufallspackung harter Kugeln (DRP = dense random packing) auf amorphe Metalle anzuwenden. In diesem Modell wird qualitativ die Aufspaltung des zweiten Maximums der radialen Verteilungsfunktion durch die in Fig. 8.2 gezeigten Anordnungen für die zweitnächsten Nachbarn erklärt. Die Koordinationszahl

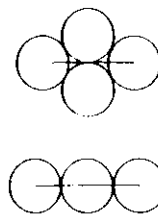


Fig. 8.2:
Atomarrangements für übernächste Nachbarn, die zur Aufspaltung des zweiten Maximums in der radialen Verteilungsfunktion führen.

um ein Zentralatom beträgt 12, die Dichte des Glases ist nur um 1 - 2 % geringer als in kristallinen dichtesten Kugelpackungen. Nach Polk (1972) halten sich die kleineren Metalloidatome in den Lücken der durch die größeren Metallatome gebildeten Polyeder auf. Damit wird eine unmittelbare Nachbarschaft von Metalloidatomen vermieden. Außerdem erklärt dieses Modell die Zusammensetzung der Legierungen. Der relative Anteil der drei größten Lücken zur Gesamtzahl der Lücken beträgt 0,057. Auf jedes Atom entfallen 3,38 Lücken, d.h. alle großen Lücken sind besetzt, wenn den Metallatomen 19 % Metalloidatome beigefügt werden. Damit wird die ähnliche Zusammensetzung der Gläser vom Typ $T_{80}M_{20}$ erklärt. Die Schwäche dieses einfachen Modells zeigt sich beim Vergleich der Lückenradien mit M-Atomradien: Die Radien der Lücken zwischen harten Kugeln sind im allgemeinen zu klein, um die M-Atome aufnehmen zu können. Neuere Untersuchungen gehen bei der Simulation der Struktur

von binären Gläsern von einer Zufallspackung von Kugeln unterschiedlicher Radien aus und berücksichtigen die Metall-Metalloid-Wechselwirkung durch realistischere Potentiale. Eine Übersicht über die Entwicklung von Strukturmodellen für metallische Gläser findet der Leser bei Cargill (1975) und Finney (1977).

Mit Hilfe der EXAFS wurden in den letzten Jahren bei einigen Gläsern Paarverteilungen um ausgewählte Aufatome untersucht. Die Beugungsexperimente liefern über alle Atompaare gemittelte Paarverteilungen. Nur in wenigen Fällen ist es gelungen, durch Ausnutzung der anomalen Dispersion (siehe z.B. Chen und Waseda 1979) partielle Paarverteilungen zu ermitteln. Wir fassen hier die bisher durchgeführten Strukturuntersuchungen, die an metallischen Gläsern mit Hilfe der EXAFS durchgeführt wurden, zusammen. Die Ergebnisse dieser Experimente und einige Beugungsexperimente sind in Tabellen 8.1a und 8.1b zusammengefaßt.

Das Glas $Fe_{80}B_{20}$ wurde von Haensel et al. (1980) untersucht. Die Fouriertransformierte der EXAFS oberhalb der Fe K-Kante (Fig. 8.3) zeigt, daß wie bei allen amorphen Substanzen praktisch nur der Beitrag einer Frequenz im Ortsraum beobachtet wird. Die Ursache hierfür ist die in Kap. 6 diskutierte hohe Empfindlichkeit der EXAFS auf strukturelle und thermische Umordnung. Informationen über das zweite Doppelmaximum in der Paarverteilung metallischer Gläser werden daher nicht oder nur mit großen Unsicherheiten erhalten.

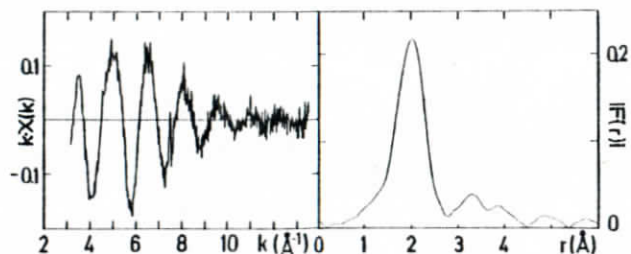


Fig. 8.3: a) EXAFS oberhalb der K-Kante von Fe in amorphem $Fe_{80}B_{20}$; b) Betrag der Fouriertransformierten von (a) (Haensel et al. 1980, Werner 1979)

Tabelle 8.1a: Zusammenstellung von Strukturparametern metallischer Gläser der Zusammensetzung $T_{80}M_{20}$: R Abstand, N Koordinationszahl, a Asymmetrieparameter (Gl. 7.9), σ^2 mittlere quadratische relative Auslenkung, T Temperatur

| Legierung | Zentralatom | Streuer | R (Å) | N | a (Å) | σ^2 (Å ²) | T(K) | Methode | Referenz |
|------------------------|-------------|---------|-----------|-----------|-------|------------------------------|-------|----------------|------------------------------------|
| $Fe_{80}B_{20}$ | Fe | B | 1,96±0,03 | | 0 | 0,009 | 300 | EXAFS | Haensel et al. 1980 |
| | | | 2,46±0,03 | 4,5 | 0 | 0,01 | 80 | | |
| | | Fe | 2,46±0,03 | 3,4 | 0 | 0,01 | 300 | | |
| | | | 2,55±0,05 | 8,2 | 0,17 | 0,007 | 80 | | |
| | | | 2,55±0,05 | | 0,20 | | 300 | | |
| | | | 3,75 | | | | 80 | | |
| 4,32 | | | | 80 | | | | | |
| $Fe_{80}B_{20}$ | Fe | Fe | 2,57 | 11,9 | | | 300 | Röntgenbeugung | Waseda und Chen 1978 |
| | | | 4,35 | | | | | | |
| | | | 4,93 | | | | | | |
| $Fe_{80}B_{20}$ | Fe | Fe/B | 2,58 | 11,4 0,9 | | | 300 | Röntgenbeugung | Fukanaga et al. 1978 |
| $Pd_{80}Ge_{20}$ | Ge | Pd | 2,49±0,01 | 8,6±0,5 | | 0,01 | 80 | EXAFS | Hayes et al. 1978 |
| | | Ge | 3,38 | 4±1 | | | | | |
| $Fe_{80}P_{20}$ | Fe | P | 2,35 | | | | 300 | Röntgenbeugung | Waseda et al. 1977 |
| | | Fe | 2,55 | | | | | | |
| $Ni_{80}P_{20}$ | Ni | P | 2,35 | | | | 300 | Röntgenbeugung | Waseda und Tamaki 1976 |
| | | Ni | 2,55 | | | | | | |
| $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ | Fe | B | 1,97 | | | | 80 | EXAFS | Haensel et al. 1980 Werner 1979 |
| | | | Fe/Ni | 2,48 | 4,9 | 0 | 0,008 | | |
| | | Ni | 2,57 | 12 | 0,17 | | | | |
| | | | B | 1,97 | | | | | |
| | | | Fe/Ni | 2,45 | 6,9 | 0 | 0,009 | | |
| | | | 2,51 | 12 | 0,11 | | | | |
| $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ | Ni | B | 2,00±0,1 | | | | 80 | EXAFS | Wong et al. 1978 |
| | | Fe/Ni | 2,51±0,05 | | | | | | |
| $Fe_{40}Ni_{40}P_{20}$ | Fe | P | 2,26±0,1 | | | | 80 | EXAFS | Wong et al. 1978 |
| | | | Fe/Ni | 2,63±0,05 | | | | | |
| | | Ni | P | 2,30±0,1 | | | | | |
| | | | Fe/Ni | 2,47±0,05 | | | | | |

Tabelle 8.1b: Zusammenstellung von Strukturparametern von ZrCu-Gläsern.
 R Abstand, N Koordinationszahl, a Asymmetrieparameter (Gl. 7.9),
 σ^2 mittlere quadratische relative Auslenkung, T Temperatur

| Legierung | Zentralatom | Streuatom | R (Å) | N | a (Å) | σ^2 (Å ²) | T(K) | Methode | Referenz |
|-----------------------------------|-------------|-----------|-----------|-------|-------|------------------------------|------|------------------|------------------------------------|
| Zr ₅₄ Cu ₄₆ | Zr | Cu | 2,74±0,02 | 4,6±1 | 0,12 | 0,015 | 80 | EXAFS | Werner 1979 Haensel et al. 1980 |
| | | Zr | 3,14±0,02 | 5,1±1 | 0 | 0,026 | | | |
| | Cu | Cu | 2,47±0,03 | | 0 | 0,024 | | | |
| | | Zr | 2,74±0,03 | | 0,12 | 0,012 | | | |
| Zr ₅₀ Cu ₅₀ | Zr | Cu | 2,75 | 5,0 | | | 300 | Röntgenbeugung | Chen und Waseda 1979 |
| | | Zr | 3,15 | 5,0 | | | | | |
| | Cu | Cu | 2,53 | 5,8 | | | | | |
| | | Zr | 2,75 | 5,6 | | | | | |
| Zr ₄₃ Cu ₅₇ | Zr | Cu | 2,80 | 6,7 | | | 300 | Neutronenbeugung | Mizuguchi et al. 1978 |
| | | Zr | 3,15 | 5,9 | | | | | |
| | Cu | Cu | 2,65 | 5,4 | | | | | |
| | | Zr | 2,80 | 5,0 | | | | | |
| Zr ₄₀ Cu ₆₀ | Zr | Cu | 2,80 | | | | 300 | Röntgenbeugung | Sadoc und Lienhard 1978 |
| | | Zr | 3,25 | | | | | | |
| | Cu | Cu | 2,50 | | | | | | |
| | | Zr | 2,80 | | | | | | |

Die Feinstruktur, die durch eine inverse Fouriertransformation des Maximums in $|F(r)|$ von Fe₈₀B₂₀ gewonnen wurde, zeigt Fig. 8.4a. Diese Feinstruktur entsteht durch Überlagerung von Beiträgen, die durch Streuung der Photoelektronen an den nächsten Fe und B Atomen verursacht werden. Auf Grund des geringen Abstandes der Fe- und B-Sphären sind diese Beiträge in $|F(R)|$ nicht getrennt. Die Einzelbeiträge (Fig. 8.4b) wurden durch Anpassung einer theoretischen Feinstruktur an die experi-

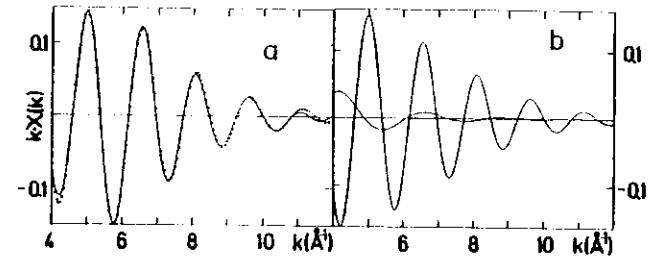


Fig. 8.4: a) Durchgezogene Kurve: Ergebnis der Rücktransformation des ersten Maximums in Fig. 8.3a; punktiert: Ergebnis der Anpassung einer parametrisierten EXAFS-Formel für zwei Schalen (Bor und Eisen);
 b) Einzelbeiträge zur EXAFS im Bereich nächster Nachbarn, gewonnen aus der Parameteranpassung (Haensel et al. 1979, Werner 1979)

mentellen Daten gewonnen. Dabei wurden berechnete Streuamplituden von Teo et al. (1977) und Phasen von Teo und Lee (1979) benutzt und eine gaußförmige Paarverteilung vorausgesetzt. Die Anpassung liefert eine Koordinationszahl von N = 4.5 Fe Atomen (Tab. 8.1), in krassem Widerspruch zu einer Koordinationszahl von 11.9, die von Waseda und Chen (1978) in Übereinstimmung mit dem Bernal-Modell aus Röntgenstreu-daten gewonnen wurde. Bei verschiedenen Temperaturen werden gleiche FeFe Abstände und σ^2 -Werte, aber scheinbar unterschiedliche Koordinationszahlen gefunden ($N_{300K}/N_{80K} = 0,76$). Weiterhin wird bei der Analyse der EXAFS mit R = 2.46 Å ein FeFe Abstand gefunden, der um 0.11 Å kleiner ist als der von Waseda und Chen (1978) gefundene Wert. Die Ursache für diese Diskrepanzen ist in der nichtsymmetrischen Paarverteilung zu suchen. Wie in Kapitel 6 ausgeführt, gewichten die beiden experi-mentellen Methoden unterschiedliche k-Bereiche. Mit einem Asymmetrieparameter

von $a = 0,17 \text{ \AA}$ in der Exponentialfunktion (Gl. 7.9) kann das erste Maximum in der von Finney (1970) berechneten und durch die Faktoren k^{-2} und $\exp(-2R/\lambda)$ modifizierten Paarverteilungsfunktion angepaßt werden (Fig. 8.5).

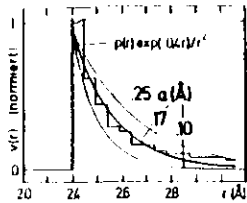


Fig. 8.5:

Durch die Faktoren $1/R^2$ und $\exp(-2R/\lambda)$ mit $\lambda = 5 \text{ \AA}$ modifizierte Paarverteilung für das Modell harter Kugeln (Finney 1970) und Anpassung mit Gl. 7.9 (Werner 1979)

Mittelt man Betrag und Phase der Fouriertransformierten dieser Paarverteilung (Fig. 7.7) über die von den beiden Techniken stark gewichteten k -Bereiche, $0 \text{ \AA}^{-1} \leq k < 4 \text{ \AA}^{-1}$ für die Röntgenstreuung und $4 \text{ \AA}^{-1} \leq k \leq 12 \text{ \AA}^{-1}$ für die EXAFS (Fig. 6.1), so wird in den Ergebnissen beider Experimente eine Abstandsdifferenz von $0,08 \text{ \AA}$ und ein scheinbares Verhältnis der Koordinationszahlen von $0,55$ erwartet. Der sich hiermit aus der EXAFS ergebende korrigierte Fe-Fe Abstand von $2,55 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ist im Rahmen der Meßgenauigkeit in Übereinstimmung mit den Beugungsexperimenten.

Der statistischen nichtsymmetrischen Paarverteilung überlagert sich die thermische Umordnung, die durch eine Gaußverteilung beschrieben werden kann. Durch Vergleich des Verlaufs von $|\tilde{P}|$ mit dem Verlauf des Debye-Waller-Faktors für $\sigma^2 = 0,01 \text{ \AA}^2$, der bei Annahme einer gaußförmigen Paarverteilung erhalten wird, läßt sich die thermische mittlere quadratische Auslenkung zu $\sigma_T^2 = 0,007 \text{ \AA}^2$ abschätzen.

Neben dem Hauptmaximum in $\{F(r)\}$ werden zwei schwache Strukturen bei größeren Abstandswerten gefunden. Diese Strukturen, die sich als weitgehend unabhängig vom Transformationsbereich erweisen, zeigen einen Abstandsunterschied von $\Delta R = 0,57 \text{ \AA}$. Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit der Abstandsdifferenz, die Waseda und Chen (1978) finden. Die absoluten Abstände dieser Schalen unterscheiden sich jedoch

in beiden Fällen um $0,6 \text{ \AA}$. Teile dieser Unterschiede können wiederum auf die Unsymmetrie der Paarverteilung zurückgeführt werden. Ob damit die Größe der Verschiebung erklärt werden kann, ist allerdings noch unklar.

Die bisher einzigen EXAFS-Untersuchungen der Nahordnung um Metalloidatome in einem binären Metallglas der Art $T_{100-x}N_x$ ($x \approx 20$) wurden von Hayes et al. (1978a) an den metallischen Gläsern $Pd_{78}Ge_{22}$ und $Pd_{80}Ge_{20}$ durchgeführt. Die EXAFS oberhalb der Ge K-Kante und damit deren Fouriertransformierte erweisen sich bei beiden Gläsern als identisch (Fig. 8.6). Durch Vergleich mit polykristallinem PdGe und unter der

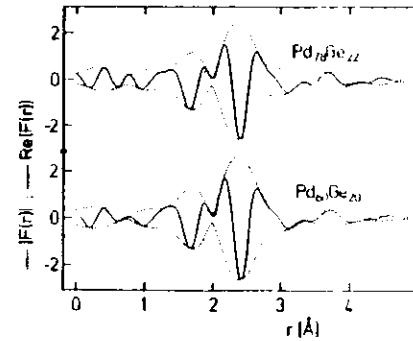


Fig. 8.6.:

Betrag und Realteil der Fouriertransformierten der EXAFS oberhalb der K-Kante von Ge in den Gläsern $Pd_{78}Ge_{22}$ und $Pd_{80}Ge_{20}$ (Hayes et al. 1978a)

Annahme einer symmetrischen Paarverteilung finden Hayes et al. $8,6 \pm 0,5$ Pd Atome in einem mittleren Abstand von $2,486 \pm 0,01 \text{ \AA}$ vom zentralen Ge Atom und eine mittlere quadratische Auslenkung von $\sigma^2 = 0,01 \text{ \AA}^2$. Die Koordinationszahl ist in guter Übereinstimmung mit dem Polk-Modell, das 8 oder 9 Metallatome um das Metalloidatom voraussagt. Ebenfalls in Übereinstimmung mit diesem Modell ist die Tatsache, daß keine unmittelbaren Metalloid-Metalloid-Nachbarn gefunden werden. Hayes et al. (1978) führen an, daß die geringen Werte von σ^2 , über die die Ge-Pd Abstände verteilt sind, im Gegensatz zum Polk-Modell steht. Wie oben dargestellt wird am Glas $Fe_{80}B_{20}$ ein ähnlicher Wert für σ^2 gefunden, obwohl dort die realistischere asymmetrische Verteilung der Fe-Fe-Paar angenommen wurde. Die Breite von Strukturen in $F(r)$ ist daher in diesen Fällen kein hinreichendes Kriterium für den Ordnungsgrad in der Probe.

Unterschiedliche Verteilungen um die zentralen Ni-bzw. Fe-Atome werden im Glas $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ beobachtet (Haensel et al. 1980, Werner 1979). Wird für die Analyse der EXAFS eine symmetrische Paarverteilung angenommen, so ergibt sich eine Koordinationszahl um das Fe-Atom von $N = 4.9$ Atome. Dieser Wert ist im Rahmen der Fehlergrenzen identisch mit dem in $Fe_{80}B_{20}$ unter der Annahme einer symmetrischen Paarverteilung gefundenen Wert (Haensel et al. 1979), d.h. die Umgebung der Fe-Atome ist in beiden Gläsern ähnlich. Dabei muß allerdings bemerkt werden, daß zwischen Ni- und Fe-Nachbarn auf Grund des ähnlichen Verlaufes der Rückstreuamplituden nicht unterschieden werden kann. Ein signifikant größerer Wert von $N = 6.9$ wird für die Ni Umgebung gefunden. Ein Verhältnis von 1.4 der Höhen der ersten Maxima in den Fouriertransformierten der EXAFS oberhalb der Ni bzw. Fe K-Kante dieses Glases wird von Wong et al. (1978) erhalten, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem von Haensel et al. (1979) gefundenen scheinbaren Verhältnis der Koordinationszahlen. Aus den scheinbar unterschiedlichen Koordinationszahlen kann auf eine unterschiedliche Asymmetrie der Paarverteilung um die Ni bzw. Fe Atome geschlossen werden. Die Annahme gleicher Asymmetrie der Paarverteilung würde zu Koordinationszahlen um das Ni-Atom führen, die größer als die der dichtesten Kugelpackung ($N = 12$) sind. Setzt man gleiche Koordinationszahlen voraus, so ergibt sich für die Ni-Umgebung eine schwächere Asymmetrie ($a = 0.11 \text{ \AA}$) als für die Fe-Umgebung ($a = 0.17 \text{ \AA}$).

Ein weiterer Hinweis auf das Vorliegen einer chemischen Ordnung, d.h. einer Verteilung der Atome, die von einer statistischen Verteilung abweicht, liefert die Abhängigkeit der Ordnung um die zentralen Fe-bzw. Ni-Atome von der Ausheiztemperatur (Wong et al. 1978). In beiden Fällen wird eine Zunahme der Höhen der Maxima in $|F(r)|$, d.h. eine zunehmende Ordnung um die Zentralatome beobachtet. Die Temperaturabhängigkeit des Debye-Waller-Faktors der Ni Umgebung, ausgedrückt durch $\Delta\sigma^2/\sigma^2 = (\sigma^2_{300K} - \sigma^2_{77K})/\sigma^2_{77K}$, unterscheidet sich jedoch von der der Fe-Umgebung (Fig. 8.7). Während in der Umgebung des Ni-Atoms mit wachsender Ausheiztemperatur

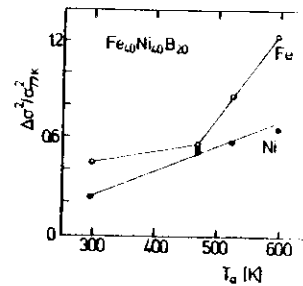


Fig. 8.7:

Relative Änderung der thermischen Unordnung ($\Delta\sigma^2 = \sigma^2_{300K} - \sigma^2_{77K}$) um die zentralen Fe- und Ni-Atome in $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ als Funktion der Ausheiztemperatur (Wong et al. 1978).

ein monotoner Anstieg von $\Delta\sigma^2/\sigma^2$ beobachtet wird, ändert sich die Steigung von $\Delta\sigma^2/\sigma^2$ für die Fe-Umgebung nach dem Tempern der Probe oberhalb 500 K. Die stärkere Zunahme der relativen Unordnung um die Fe Atome ist verbunden mit einer Änderung der mechanischen Eigenschaften des Glases. Oberhalb dieser Temperatur nimmt die Sprödigkeit der Legierung stark zu.

Metallische Gläser der Zusammensetzung $Fe_{40}Ni_{40}B_{20-x}P_x$ ($x = 0, 10, 14, 20$) sind ebenfalls von Wong et al. (1978) untersucht worden. Der Betrag der Fouriertransformierten der EXAFS von $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ bei 77 K ist auch hier dem $|F(r)|$ des $Fe_{80}B_{20}$ (Haensel et al. 1979) sehr ähnlich. Eine schwache Schulter auf der ansteigenden Flanke des ersten Maximums wird den B-Atomen zugeordnet. Die durch die Streuphasen verursachte Verschiebung der Strukturen in $|F(r)|$ für die Paare Ni-B, Ni-Ni, Ni-P, Fe-P und Fe-Fe wird aus EXAFS Spektren von kristallinem Ni_3B , Ni_2P und Fe_3P ermittelt. Hiermit und mit den Positionen der Strukturen in $|F(r)|$ der Gläser werden die interatomaren Abstände bestimmt. Ein Vergleich der Abstände aus den EXAFS-Untersuchungen untereinander und mit Werten aus Untersuchungen der Röntgenstreuung zeigt, daß für die entsprechenden Atompaare die R_1 im Rahmen der angegebenen Genauigkeit übereinstimmen. Allerdings werden für die Metall-Metalloid-Abstände große Unsicherheiten in den EXAFS-Ergebnissen angegeben. Angaben über Unsicherheiten der R_1 -Werte, die durch Streuexperimente gefunden wurden, liegen nicht vor.

Wie im Fall des Glases $Fe_{80}B_{20}$ wird auch bei diesen Gläsern von Wong et al. (1978) eine Doppelstruktur bei größeren Abständen gefunden. Der Abstand der Maxima von $0.65 \pm 0.05 \text{ \AA}$ ist in guter Übereinstimmung mit dem Wert von $0.26 \cdot d$ (d = Durchmesser der harten Kugeln im DRP-Modell), der von der berechneten Paarverteilung (Finney 1970) vorausgesagt wird und mit dem Wert, der beim $Fe_{80}B_{20}$ (Haensel et al. 1979) gefunden wurde.

Unter der Annahme, daß sich die Koordinationszahl, die mittlere freie Weglänge der Elektronen und die Streuamplitude nicht mit der Temperatur ändern und daß die Paarverteilung durch eine Gaußverteilung beschrieben werden kann, bestimmen Wong et al. (1978) die relative Änderung $\Delta\sigma^2/\sigma_{T_1}^2 = (\sigma_{T_2}^2 - \sigma_{T_1}^2)/\sigma_{T_1}^2$ der thermischen Unordnung zwischen den Temperaturen T_1 und T_2 . Unter den genannten Voraussetzungen ist die Amplitude von Strukturen in $|F(r)|$ nach den Gleichungen 2.23 und 3.7 direkt proportional zu σ^{-1} . Die für die Temperaturen $T_1 = 77K$ und $T_2 = 300K$ von Wong et al. (1978) erhaltenen Ergebnisse für die Änderung der thermischen Unordnung sind in Fig. 8.8 als Funktion der P-Konzentration für die nächsten Nachbarn des Fe- bzw. des Ni-Zentralatoms wiedergegeben. Interessant ist, daß die Fe- und Ni-Umgebungen

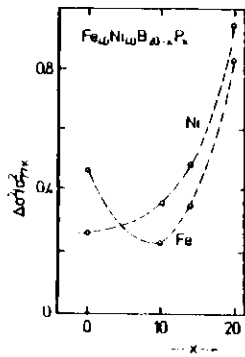


Fig. 8.8: Relative Änderung der thermischen Unordnung ($\Delta\sigma^2 = \sigma_{300K}^2 - \sigma_{77K}^2$) um die zentralen Fe- und Ni-Atome in $Fe_{40}Ni_{40}B_{20-x}P_x$ als Funktion der Konzentration x (Wong et al. 1978)

unterschiedliche Änderungen der thermischen Unordnung mit der Temperatur zeigen. Mit zunehmender P-Konzentration nimmt $\Delta\sigma^2/\sigma^2$ für die Umgebung der Ni-Atome monoton zu. Um das zentrale Fe-Atom führt die zunehmende P-Konzentration zunächst zu einer verstärkten Kopplung der Relativbewegung nächster Nachbarn. Bei $x \approx 10$ durchlaufen die $\Delta\sigma^2/\sigma^2$ -Werte ein Minimum, um dann für höhere Konzentrationen ebenfalls monoton anzusteigen. Das Überschneiden der $\Delta\sigma^2/\sigma^2$ -Werte beim Übergang von $x = 0$ nach $x = 20$ deutet nach Wong et al. (1978) auf eine bevorzugte Koordination der Metalloidatome mit den Fe- bzw. Ni-Atomen hin. Aus den Meßergebnissen wird geschlossen, daß in $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$ die B-Atome bevorzugt um die Ni-Atome, in $Fe_{40}Ni_{40}P_{20}$ die P-Atome bevorzugt um die Fe-Atome anlagern.

Das metallische Glas $Zr_{54}Cu_{46}$ gehört zu den über verhältnismäßig große Konzentrationsbereiche im amorphen Zustand metastabilen Legierungen zweier Metalle. Die Fouriertransformierten der EXAFS oberhalb der K-Kanten von Zr bzw. Cu zeigt Fig. 8.9

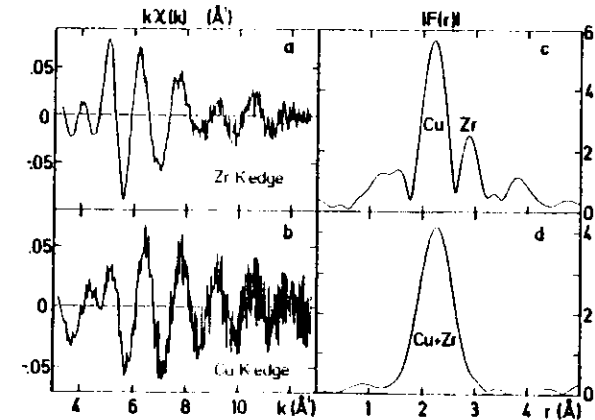


Fig. 8.9: EXAFS oberhalb der K-Kanten von Cu (a) und Zr (b) in amorphem $Zr_{54}Cu_{46}$; (c) und (d) die Beträge der Fouriertransformierten von (a) bzw. (b) (Werner 1979, Haensel et al. 1980)

In $|F(r)|$ der Zr-EXAFS werden zwei gut getrennte Maxima bei $r = 2,2 \text{ \AA}$ und $2,9 \text{ \AA}$ beobachtet, die auf die Anwesenheit von Cu- bzw. Zr-Nachbarn zurückgeführt werden. In diesem Fall können die beiden Beiträge durch inverse Fouriertransformation der einzelnen Maxima getrennt werden. Durch Anpassung der Einzelbeiträge mit Hilfe des für asymmetrische Paarverteilungen verallgemeinerten Formalismus (Gl. 2.21) und mit berechneten Streuphasen und Streuamplituden (Teo und Lee 1979) werden N , R , σ^2 und der Asymmetrieparameter a bestimmt (Tab. 8.1b). Der Betrag der Fouriertransformierten der Cu-EXAFS zeigt nur ein prominentes Maximum. Die Rücktransformation dieses Maximum liefert die Summe der durch die nächsten Cu- und Zr-Nachbaratome hervorgerufenen EXAFS. Sie wurde unter der Annahme einer symmetrischen Paarverteilung (Gl. 2.24) durch Anpassung eines EXAFS-Formalismus für zwei Schalen analysiert. Wie im ternären $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ werden auch in diesem Glas unterschiedliche Paarverteilungen um die beiden Zentralatome gefunden. Die Zr-Zr-Paarverteilung ist wie im kristallinen reinen Zr symmetrisch. Für die Paarverteilung ungleicher Atome wird eine leichte Asymmetrie mit einem Parameter $a = 0,12 \text{ \AA}$ (Gl. 7.9) gefunden. Die zusätzliche symmetrische Verbreiterung σ^2 ist in allen Fällen groß im Vergleich zu den mittleren quadratischen Auslenkungen in den reinen Metallen. Im Gegensatz zu den Metall-Metalloid-Gläsern ist die Verteilung der Atome statistisch. Abgesehen vom Cu-Cu-Abstand sind die EXAFS-Ergebnisse in guter Übereinstimmung mit partiellen Paarkorrelationsfunktionen, die von Chen und Waseda (1979) aus Röntgenbeugungsexperimenten erhalten wurden, bei denen die anomale Dispersion der Röntgenstrahlen im Bereich der Cu und Zr K-Kanten ausgenutzt wurde. Der gegenüber den Röntgenstreudaten geringere Cu-Cu-Abstand, der aus der Cu-EXAFS ermittelt wird, deutet wiederum auf eine leicht asymmetrische Cu-Cu-Verteilung hin.

8.2 Grenzflächen und dünne Schichten

Die Strukturen von reinem Aluminium (111) und (100) Oberflächen wurden von Bianconi und Bachrach (1979) untersucht. Elektronen der $\text{Al } L_{II,III}$ -Schale wurden bei Photonenenergien zwischen 70 eV und 110 eV angeregt. Bei streifendem Einfall der Photonen auf die Oberflächen wurde die Ausbeute der gestreuten Elektronen bei verschiedenen Elektronenenergien in Abhängigkeit von der Photonenenergie gemessen. Bei einer Elektronenenergie von 35 - 65 eV wird in diesem Experiment die größte Oberflächenempfindlichkeit erreicht. Die Austrittstiefe beträgt nur etwa 2 \AA , so daß praktisch nur die erste Lage von Oberflächenatomen untersucht wird. Für eine Endenergie der Elektronen von 4 eV besitzen die Elektronen Austrittstiefen von etwa 20 \AA . In diesem Fall dominieren die Volumeneigenschaften der Probe. Die zum Absorptionskoeffizienten proportionalen Ausbeuten der (111) Oberfläche (Fig. 8.10a) zeigen eine bemerkenswerte Verschiebung der Struktur bei 100 eV, die auf eine Änderung der Abstände nächster Nachbarn zurückgeführt wird. Durch Vergleich mit dem Abstand nächster Nachbarn im Kristall wird eine Kontraktion der beiden ersten Lagen der (111) Oberfläche um $0,19 \pm 0,06 \text{ \AA}$ ermittelt. Für die (100) Oberfläche wird keine signifikante Änderung gefunden (Fig. 8.10b)

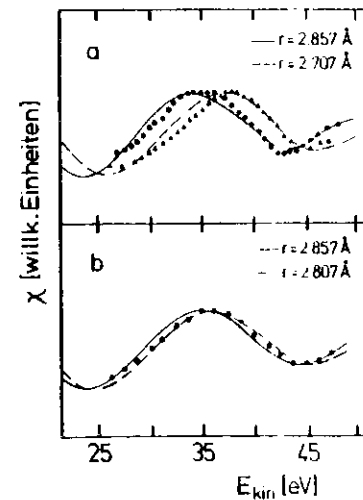


Fig. 8.10: EXAFS oberhalb der $L_{II,III}$ -Kante des Aluminium. a) Feinstruktur für die (111)-Oberfläche (Dreiecke) und das Volumen (Punkte). b) Feinstruktur für die (100)-Oberfläche. Die durchgezogenen und gestrichelten Linien sind Modellrechnungen für die Oberflächen-EXAFS mit den angegebenen Al-Al Abständen einer Streuphase von $\phi(k)=0,1k$ und einer mittleren freien Weglänge $\lambda=2,86 \text{ \AA}$ für die Photoelektronen. Die Messungen an den Oberflächen wurden mit dem elektrischen Vektor nahezu parallel zur Oberfläche vorgenommen (Bianconi und Bachrach 1979).

Die Ergebnisse für die (100) Oberfläche sind in Übereinstimmung mit Abstandswerten, die aus der Untersuchung der Intensität von Reflexen bei der Beugung niederenergetischer Elektronen (LEED) erhalten wurden (Martin und Samorgai 1973, Jepsen et al. 1972a, Jepsen et al. 1972b). Im Gegensatz zu den EXAFS-Ergebnissen wurde für die (111) Oberfläche in den LEED Experimenten eine Vergrößerung der Abstände nächster Nachbarn an der Oberfläche um 5 - 10 % beobachtet. Im allgemeinen wird eine Verringerung von Bindungslängen an reinen Oberflächen von kubisch flächenzentrierten Kristallen um 5 - 15 % nur an der (110) Fläche beobachtet (van Hove und Tong 1979). Dagegen bleibt an den (111) und (100) Flächen der Abstand nächster Nachbarn erhalten. Das oben diskutierte EXAFS Ergebnis der (111) Oberfläche von Al reiht sich also nicht in diese Systematik ein.

Mit der gleichen Technik hat Stöhr (1978) die Oxidation einer Ni (100) Oberfläche untersucht. Die Gesamtelektronenausbeute einer mit 40 L O₂ belegten Oberfläche (1 Langmuir (L) = 1,33 mbar·sec führt bei einem Haftkoeffizienten von Eins und einem Druck von 1,33 mbar in 1 Sekunde zu einer monoatomaren Deckschicht) wurde im Bereich der Sauerstoff K-Kante gemessen. Mit Hilfe der EXAFS und deren Fouriertransformierte (Fig. 8.11) werden O - O bzw. O - Ni Abstände von 1,92 Å ± 0,03 Å (Maximum A bei 1,6 Å in |F(r)|) und 3,03 ± 0,03 Å (Maximum B bei 2,8 Å in |F(r)|) gefunden. Die Ergebnisse scheinen die Annahme

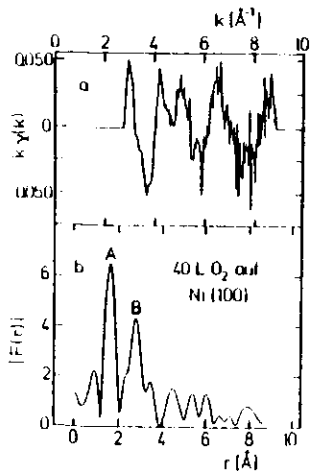


Fig. 8.11:
a) Absorptionfeinstruktur $k \cdot \chi(k)$ oberhalb der Sauerstoff K-Kante einer mit 40 L O₂ belegten Ni(100) Oberfläche. Der Nullpunkt der k-Skala entspricht dem Wendepunkt der Kante. b) Betrag der Fouriertransformierten von $k \cdot \chi(k)$. (Stöhr 1978)

zu unterstützen, daß bei einer Belegung der Oberfläche, die im Mittel einer monoatomaren Schicht entspricht, sich NiO Inseln mit Dicken von etwa 3 Atomlagen ausbilden (Holloway und Rodson 1974). Die Unterschiede der Abstände in der Oberfläche zu denen im kristallinen NiO (2,28 Å und 2,95 Å) werden auf Oberflächenrelaxation und auf eine Verzerrung des NiO Gitters zurückgeführt, die bei der Anpassung an die Ni (100) Unterlage notwendig ist. Ein Wert von 1,98 ± 0,05 Å für die Abstände nächster Nachbarn einer Ni (100) + c/p(2x2)O Oberfläche wurde bei LEED Experimenten gefunden (Demuth et al. 1973, van Hove und Tong 1975) im Rahmen der Fehlergrenzen in Übereinstimmung mit den EXAFS-Ergebnissen.

Eine Vielzahl von Modellen sind für die Geometrie von Silizium Oberflächen im Anfangsstadium der Oxidation vorgeschlagen worden (Fig. 8.12). Stöhr et al. (1979)

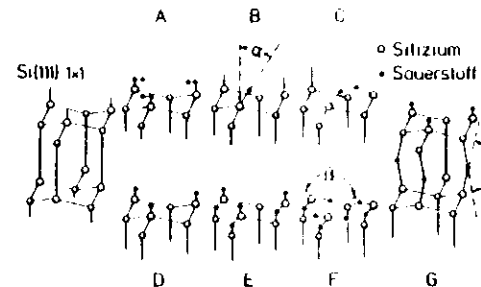


Fig. 8.12:
Geometrie der nicht rekonstruierten Si(111) Oberfläche und verschiedene Modelle für den Beginn der Oxidation dieser Oberfläche (Stöhr et al. 1979).

haben die Geometrie einer Si(111) Oberfläche, die mit 10⁶ L. angeregter Sauerstoffmoleküle belegt wurde, untersucht. Bei streifendem Einfall der Photonen auf die Probenoberfläche, d.h. mit dem elektrischen Vektor nahezu parallel zur Probennormalen, wurde die totale Ausbeute der Photoelektronen untersucht. Aus der Feinstruktur oberhalb der O K-Kante wird ein O-Si Abstand von 1,65 Å und eine effektive Koordinationszahl von 1,1 für den Sauerstoff ermittelt. Der Abstandswert ist geringfügig größer als der entsprechende Wert in SiO₂ (1,61 Å). Das experimentelle Ergebnis ist nicht verträglich mit den Modellen A, D, E und G (Fig. 8.12),

deren berechnete Koordinationszahlen N_{eff} in Tabelle 8.2 wiedergegeben sind.

Tabelle 8.2: Effektive Koordinationszahlen N_{eff} für die in Fig. 8.12 gezeigten O-Si Oberflächen

| Konfiguration | A | B | C | D | E | F | G |
|------------------|-----|------------------|-----|-----|-----|--------------------------|------------------|
| N_{eff} | 2,9 | 1,1 ^a | 1,1 | 2,9 | 2,2 | 1,3 -1,5 ^b | 4,2 ^c |

^a berechnet $\alpha \approx 55^\circ$ wie in Modell C

^b entspricht $90^\circ \leq \beta \leq 145^\circ$

^c entspricht $\gamma = 144^\circ$

Da keine Beiträge zu EXAFS gefunden werden, deren Periodizität dem O-O Abstand von $1,2 \text{ \AA}$ entspricht, können auch alle Modelle, die molekular gebundenen, mit der Molekülachse parallel zur Probenormalen angeordneten Sauerstoff fordern (Ibach et al. 1973), ausgeschlossen werden. Von den drei verbleibenden Strukturen (Fig. 8.12 B,C,F), die mit den experimentellen Daten verträglich sind, ist eine Entscheidung zwischen den Modellen B und C auf Grund ihrer ähnlichen Struktur mit Hilfe von EXAFS Experimenten kaum möglich. Die chemische Verschiebung der Komptoniveaus, die auf Grund des unterschiedlichen Bindungstyps in beiden Fällen erwartet wird, würde diese beiden Modelle zu unterscheiden helfen. Eine Entscheidung zwischen den ersten beiden und dem letzten Modell, in dem der Sauerstoff atomar gebunden ist, sollte möglich sein durch die Untersuchung der Polarisationsabhängigkeit der Feinstruktur. Für senkrechten Einfall der Photonen auf die Probe wird in den ersten Fällen der für molekular gebundenen Sauerstoff charakteristische Beitrag mit einer Bindungslänge von etwa $1,2 \text{ \AA}$ erwartet.

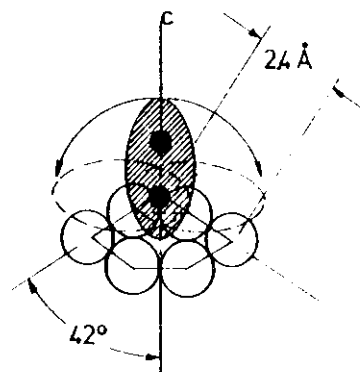
Die Geometrie einer Ag(111) Oberfläche, die mit $1/3$ Monolagen J belegt wurde, wurde von Citrin et al. (1978) untersucht. Dabei wurden die $L_{111}M_{IV}, V$ Auger-elektronen, die nach der Anregung der L_{111} -Schale des Jod erzeugt werden, nachgewiesen. Der Abstand des Jod vom Silber wird durch Vergleich mit dem inter-

atomaren Abstand in kristallinem AgJ ($R = 2,803 \text{ \AA}$) zu $2,87 \pm 0,03 \text{ \AA}$ ermittelt. Untersuchung der Beugung niederenergetischer Elektronen an diesem System von Forstmann et al. (1973) haben einen Abstandswert geliefert, der dem im Volumen entspricht. Allerdings ist dieser Wert mit einer Unsicherheit von $0,1 \text{ \AA}$ behaftet.

Ausführlich untersucht wurde die Geometrie von Brom auf Graphitoberflächen durch Absorptionsmessungen im Bereich der Br K-Kante (Stern et al. 1977, Stern 1977, Heald und Stern 1978). Aus LEED Untersuchungen (Lander und Morrison 1967) ist die Existenz von mindestens 5 unterschiedlichen Phasen bekannt, die sich je nach Temperatur und Bedeckungsgrad einstellen. Bei hohen Temperaturen und niedrigem Bedeckungsgrad bildet sich eine Gittergasphase aus. Sie ist charakterisiert durch ein LEED Bild, in dem die Bragg-Reflexe durch einen diffusen Hof umgeben sind. Von Lander und Morrison (1967) wurde angenommen, daß in dieser Phase das Brom atomar adsorbiert wird und die Halos auf eine Verzerrung des Graphitgitters in der Umgebung der Br-Atome zurückzuführen sind. Dagegen zeigen die EXAFS Untersuchungen im Bereich der Br K-Kante von Stern et al. (1977) an dieser Phase ($0,2$ Monolagen Br auf Graphit), daß das Brom molekular adsorbiert wird (Fig. 8.13).

Fig. 8.13:

Anordnung eines Br_2 -Moleküls auf einer Graphitunterlage bei einer Belegung mit $0,2$ Monolagen. Die offenen Kreise sind die Kohlenstoffatome, die schraffierte Ellipse symbolisiert das Br_2 -Molekül. Die Molekülachse kann gegenüber der Normalen C der Graphitebenen geneigt werden. Mögliche Lagen des Moleküls sind durch gestrichelte Ellipsen angegeben (Stern et al. 1977).



Ein Br-Atom befindet sich fest oberhalb der hexagonalen Graphitebene mit einem Abstand von $2,37 \pm 0,12 \text{ \AA}$ zu den nächsten C-Atomen. Die Verbindungslinie C-Br bildet mit der Probenormalen \vec{c} einen mittleren Winkel von $42^\circ \pm 3^\circ$. Daraus wird ein C-C Abstand in der hexagonalen Ebene von $1,58 \pm 0,12 \text{ \AA}$ ermittelt. Im Vergleich zum C-C Abstand in reinem Graphit ($1,42 \text{ \AA}$) deutet sich eine geringfügige Vergrößerung des C-C Abstands an, obwohl die große Unsicherheit eine eindeutige Aussage kaum zuläßt. Die Br_2 Molekülachse ist willkürlich gegenüber der Oberflächennormalen angeordnet. Der Abstand der Br-Atome erweist sich im Rahmen der Meßgenauigkeit als unabhängig von der Orientierung des Moleküls bezüglich der c-Achse des Graphit ($2,25 \pm 0,03 \text{ \AA}$ für $\vec{\epsilon} \parallel \vec{c}$, $2,22 \pm 0,03 \text{ \AA}$ für $\vec{\epsilon} \perp \vec{c}$; $\vec{\epsilon}$ Polarisationsrichtung der Röntgenstrahlung). Bei beiden Werten deutet sich eine geringfügige Verringerung des Br-Br Abstandes gegenüber dem des freien Moleküls ($2,283 \text{ \AA}$) an. Im adsorbierten Br_2 wächst die mittlere quadratische relative Auslenkung im Vergleich zum freien Molekül. Für $\vec{\epsilon} \parallel \vec{c}$ wird $\Delta\sigma^2 = 0,0025 \pm 0,0015 \text{ \AA}^2$ und für $\vec{\epsilon} \perp \vec{c}$ $\Delta\sigma^2 = 0,0053 \pm 0,001 \text{ \AA}^2$ ermittelt.

Bei höheren Bedeckungsgraden (0,6 Monolagen bis 0,9 Monolagen) liegt das Br_2 -Molekül in einem Abstand von $2,53 \text{ \AA}$ oberhalb der hexagonalen Ebene mit der Molekülachse senkrecht zur Oberflächennormalen und den einzelnen Br Atomen nahezu oberhalb der Kohlenstoffsechseckmitten (Fig. 8.14). Unabhängig vom Bedeckungsgrad,

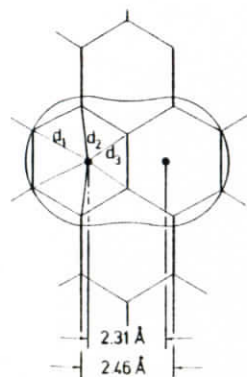


Fig. 8.14:

Lage des Br_2 -Moleküls über den hexagonalen Graphitebenen bei einer Bedeckung von 0,6 bis 0,9 Monolagen. Der Abstand der Br-Atome (Punkte) von den Graphitebenen beträgt $2,53 \text{ \AA}$ (Heald und Stern 1978)

der Temperatur und der Richtung des Polarisationsvektors werden Br-Br Abstände von $2,32 \pm 0,03 \text{ \AA}$ gefunden, d.h. Werte, die gegenüber dem freien Molekül etwas vergrößert sind. Der gegenüber dem Abstand der Graphitsechsecke geringfügig kleinere Abstand der Br Atome im Molekül führt zu einer leichten Verzerrung des Graphitgitters in der Umgebung des Br_2 Moleküls.

Für hohe Bedeckungsgrade der interkalierten Phase (0,27 % Br in Graphit) paßt sich das Br_2 Molekül vollständig der unverzerrten Unterlage an. Der Br-Br Abstand wird identisch mit dem der Sechseckabstände ($2,456 \text{ \AA}$). Eine Orientierungsabhängigkeit des Beitrags zur EXAFS, der den Br-Nachbarn zugeordnet ist, fehlt, so daß keine Vorzugsrichtung für das Br_2 Molekül gegeben ist. Andererseits wird im kantennahen EXAFS-Bereich, hervorgerufen durch die C-Nachbarn, eine Anisotropie beobachtet. Aus diesen Beobachtungen wird ein Zwei-Phasen-Bild aufgestellt. Der größere Teil des Brom ist in molekularer Form an den unorientierten Bereichen des Graphit gebunden. Ein geringer Teil befindet sich jedoch in atomarer Form an den orientierten Netzebenen.

Teilweise oxidierte oberflächennahe Bereiche einer auf Glas aufgedampften, 400 \AA dicken Cu-Schicht wurde von Martens und Rabe (1980a, 1980b) untersucht. Die Reflektivität wurde als Funktion der Photonenergie bei verschiedenen Glanzwinkeln gemessen (Fig. 5.7), um die Eindringtiefe der elektromagnetischen Strahlung zu variieren. Durch Anpassung von $R_{\text{exp}}(n, \psi)$ (Gl. 5.13) an die gemessene Abhängigkeit der Reflektivität vom Glanzwinkel ψ wurde der Grenzwinkel der Totalreflexion ψ_c und damit der Realteil des Brechungsindex (δ) bestimmt (Fig. 8.15). Die Oszillationen von δ um die glatte Linie δ_0 oberhalb der Cu K-Kante ist die EXAFS, die auf Grund der Dispersionsrelation zwischen Real- und Imaginärteil β des Brechungsindex erwartet wird (Kawamura und Fukamachi 1978). Wegen der begrenzten Anzahl von Meßpunkten im betrachteten Spektralbereich wurde bei der weiteren Analyse der monotone Anteil δ_0 benutzt. Mit Hilfe von δ_0 und der Energieabhängig-

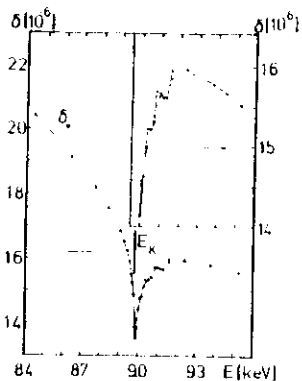


Fig. 8.15:

Abhängigkeit von δ (Abweichung des Realteils des Brechungsindex von Eins) von der Photonenenergie im Bereich der Cu K-Kante, bestimmt aus Reflexionsmessungen an einem etwa 400 Å dicken, teilweise oxidierten Cu-Film (Martens und Rabe 1980b)

keit der Reflektivität (Fig. 5.5) wurde durch Inversion von Gl. 5.13 $\beta^{exp}(E)$ berechnet. Diese Größe enthält neben dem zum Absorptionskoeffizienten proportionalen β einen Anteil, der auf die Vernachlässigung der Oszillationen in δ zurückzuführen ist

$$\beta^{exp}(E) = \beta_0(E) + (\beta(E) - \beta_0(E)) - f(\delta(E) - \delta_0(E)) \quad (8.1a)$$

mit

$$f = \left. \frac{d\beta}{d\delta} \right|_{R=const.} \quad (8.1b)$$

Der relative Anteil f variiert mit dem Glanzwinkel (Fig. 8.16). Die EXAFS-Anteile $\beta - \beta_0$ und $\delta - \delta_0$ unterscheiden sich jedoch lediglich durch eine konstante Phase von $\pi/2$ (Kawamura und Fukumachi (1978)). Die Periodizität der Feinstruktur $\beta^{exp} - \beta_0$ ist daher gegenüber der Periodizität von $\beta - \beta_0$ ungeändert, d.h. für die Bestimmung von Bindungslängen ist der zusätzliche Beitrag $\delta - \delta_0$ ohne Bedeutung.

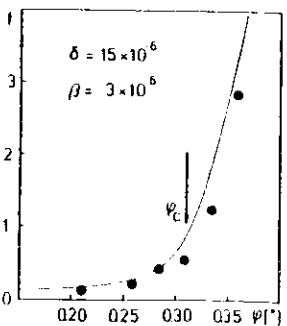


Fig. 8.16:

Berechnete Winkelabhängigkeit des Parameters f (Gl. 8.1b) für die optischen Konstanten $\delta = 15 \times 10^{-6}$ und 3×10^{-6} (durchgezogene Linie). Diese Werte sind typisch für Cu im EXAFS-Bereich (siehe Fig. 8.15). Die Punkte wurden aus der Phasendifferenz $\Delta\psi$ zwischen der EXAFS, die aus Absorptionsmessungen und der EXAFS, die aus Reflexionsmessungen ermittelt wurde, nach $\tan \Delta\psi = f$ bestimmt (Martens und Rabe 1980b).

Die aus den Reflexionsmessungen ermittelten EXAFS $\chi(k)$ und die Beträge der zugehörigen Fouriertransformierten $F(r)$ sind in Fig. 8.17 gemeinsam mit den aus Transmissionsmessungen bestimmten EXAFS von reinem Cu, CuO und Cu₂O dargestellt. Bei

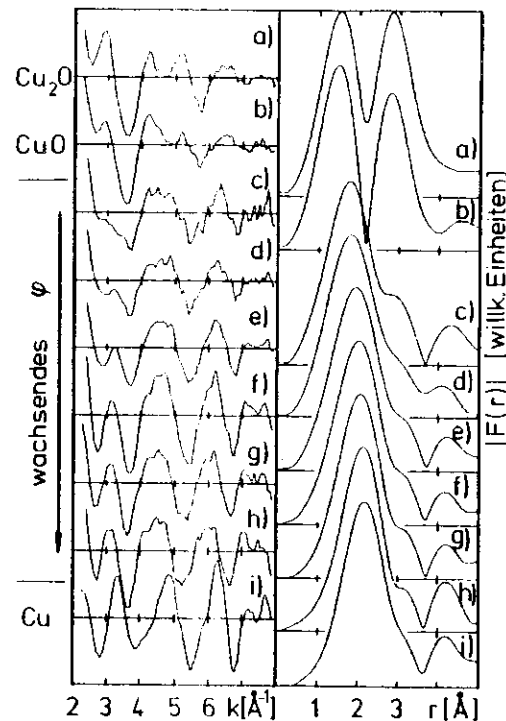


Fig. 8.17: Linke Seite: EXAFS im Bereich der Cu K-Kante von a) Cu₂O, b) CuO und i) reinem Cu ermittelt aus Absorptionsmessungen. c) bis h) aus Reflexionsmessungen bei Glanzwinkeln von c) 0,210°, d) 0,260°, e) 0,285°, f) 0,310°, g) 0,335° und h) 0,360° bestimmte EXAFS. Die rechte Seite zeigt die zugehörigen Beträge der Fouriertransformierten (Transformationsbereich: $2,6 \text{ \AA}^{-1} \leq k \leq 8 \text{ \AA}^{-1}$, Transformationsfenster: mit k gewichtete Gaußfunktion) (Martens und Rabe 1980b).

der Berechnung der $F(r)$ wurden für alle $\chi(k)$ gleiche Transformationsbereiche und Fensterfunktionen verwendet.

Die Spektren $\chi(k)$ zeigen eine systematische Änderung mit dem Glanzwinkel φ . Bei großen Winkeln, d.h. großen Eindringtiefen ist die in Reflexion gemessene EXAFS der Feinstruktur des reinen Cu ähnlich. Man beachte jedoch den Phasenunterschied zwischen der aus der Absorption von reinem Cu (Kurve i) und der aus Reflexionsmessungen bei großem Glanzwinkel (Kurve h) bestimmten EXAFS. Diese Differenz ist auf den Beitrag $\delta - \delta_0$ zurückzuführen. Insbesondere bei kleinen k-Werten wird mit abnehmendem φ eine zunehmende Ähnlichkeit mit den EXAFS der reinen Oxide beobachtet. Diese Systematik spiegelt sich in einer systematischen Änderung der Fouriertransformierten wieder. Mit kleiner werdendem φ wandert das erste Maximum, das den nächsten Nachbarn des Cu zugeordnet ist, zu kleineren Abstandswerten und verbreitert sich. Dieses Verhalten wird durch die zunehmende Empfindlichkeit auf oberflächennahe Bereiche mit abnehmendem φ gedeutet. Das erste Maximum in $|F(r)|$ enthält Anteile, die durch Streuung der Elektronen an Cu-Atomen im reinen Cu sowie an Sauerstoffatomen in der Kupferoxiddeckschicht verursacht wird. Mit abnehmendem φ wächst der Beitrag der Sauerstoffnachbarn. Mit Hilfe eines einfachen Modells werden die Cu- und O-Anteile getrennt: Es wird für die einzelnen Beiträge zu $|F(r)|$ der Reflexionsdaten jeweils eine Gaußfunktion angenommen, eine Form, die auf Grund des verwendeten gaußförmigen Transformationsfensters und des beschränkten Transformationsbereiches gerechtfertigt ist. Die Lagen der Gaußfunktionen sind durch die Position der ersten Maxima in $|F(r)|$ des reinen Cu und des CuO festgelegt, die Halbwertsbreite wird dem ersten gut getrennten Maximum in $|F(r)|$ des reinen CuO entnommen. Mit diesen Voraussetzungen wird der Zusammenhang zwischen Halbwertsbreite und Position der Summe der beiden Beiträge für verschiedene Konzentrationen c berechnet (Fig. 8.18). Als Konzentration c wird hier das Verhältnis der Zahl der von Sauerstoff umgebenden Cu-Atome zur Gesamtzahl der Cu-Atome, die

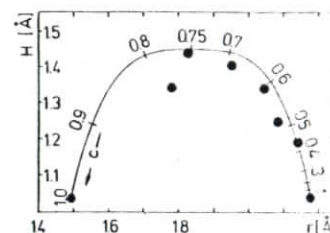


Fig. 8.18:

Zusammenhang zwischen Halbwertsbreite H und Lage r der Hauptmaxima in $|F(r)|$ (Fig. 8.17) als Funktion Konzentration c . c ist definiert als Verhältnis der Anzahl der Cu-Atome, die von O umgeben sind, zur Gesamtzahl der Cu-Atome. Durchgezogene Linie: Berechnet mit Position und Halbwertsbreite in reinem Cu und reinem CuO (Fig. 8.17b und i); Punkte: entnommen aus $|F(r)|$ der Reflexionsmessungen (Fig. 8.17c bis h) (Martens und Rabe 1980b)

einen Beitrag zur EXAFS liefern, verstanden. Die aus den $|F(r)|$ der Reflexionsmessungen entnommenen Lagen und Breiten (in Fig. 8.18 als Punkte eingetragen) folgen dem vorausgesagten Verlauf und ermöglichen damit eine direkte Bestimmung des Oxidanteils in der Oberflächenschicht. Der Zusammenhang zwischen der aus Fig. 8.18 bestimmten Konzentration und der nach Gleichung 5.12 mit den optischen Konstanten δ und β berechneten Eindringtiefe Z zeigt Fig. 8.19. Diese experimentellen Werte können unter der Annahme einer Oxidschicht homogener Dicke d angepaßt werden durch

$$c = c_0 (1 - \exp(-d/z)) \quad (8.2)$$

mit c_0 der Konzentration an der Oberfläche. Das Ergebnis liefert eine Dicke $d = 85 \pm 5 \text{ \AA}$. Aus dem Verlauf der angepaßten Kurve wird deutlich, daß in den oberflächennahen Bereichen ($z \rightarrow 0$) nur etwa $80 \pm 5 \%$ der Cu-Atome von Sauerstoffatomen umgeben sind.

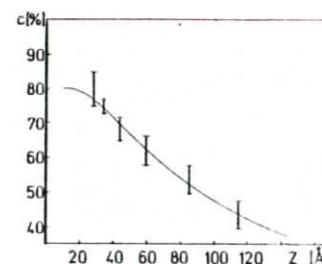


Fig. 8.19:

Integriertes Tiefenprofil für die relative Anzahl von Cu-Atomen, die in einer teilweise oxidierten Cu-Schicht von O-Atomen umgeben sind. Die Meßpunkte wurden Fig. 8.18 entnommen. Die durchgezogene Linie wurde nach Gl. 8.2 mit $d = 85 \pm 5 \text{ \AA}$ berechnet (Martens und Rabe 1980b)

Die Abhängigkeit der Ni-Ni und Cu-Cu Abstände von der Clustergröße wurde von Apai et al. (1979) untersucht. Die Cluster wurden durch Aufdampfen mehrerer dünner Schichten des Metalls und Kohlenstoff auf eine Polymerunterlage hergestellt. Die Kohlenstoff-Zwischenschichten dienten zur räumlichen Trennung der Cluster und zum Schutz der Metalle vor der umgebenden Luft. Mit den Positionen der Maxima im Betrag der Fouriertransformierten der Cu- bzw. Ni-EXAFS oberhalb der K-Kanten und den durch die k-abhängigen Anteile der Streuphasen verursachten Verschiebung dieser Maxima (entnommen der Fouriertransformierten der EXAFS von Cu- bzw. Ni-Folien) werden die Metall-Metallabstände bestimmt. In beiden Fällen wird eine deutliche Kontraktion dieser Abstände mit abnehmendem Clusterradius beobachtet (Fig. 8.20). Bei den kleinsten Clustern werden Werte von $R_{CuCu} = 2,33 \pm 0,04 \text{ \AA}$

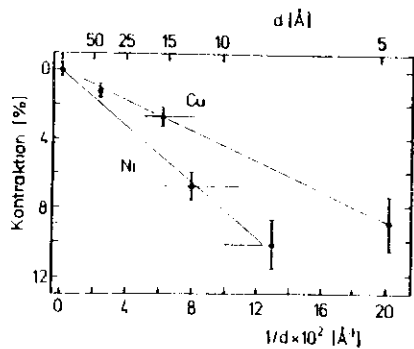


Fig. 8.20:
Abstand nächster Nachbarn als Funktion des mittleren reziproken Durchmessers $1/d$ von Cu- und Ni-Clustern (Apai et al. 1979)

und $R_{NiNi} = 2,24 \pm 0,04 \text{ \AA}$ beobachtet. Diese Werte sind etwa 9 % kleiner als die Abstände im Volumen ($R_{CuCu} = 2,56 \text{ \AA}$, $R_{NiNi} = 2,49 \text{ \AA}$), nähern sich also den Abständen in molekularem Cu_2 ($2,22 \text{ \AA}$) und Ni_2 ($\sim 2,21 \text{ \AA}$). Bei der gesamten Analyse wird der Einfluß der C-Atome an der Oberfläche der Cluster vernachlässigt. In Anbetracht des begrenzten Spektralbereichs, in dem die EXAFS bei den geringen Metallkonzentrationen beobachtet wird, ist nicht auszuschließen, daß die durch die Anwesenheit von Kohlenstoff- und Metallnachbarn verursachten Strukturen in

$F(r)$ sich gegenseitig beeinflussen. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß zumindest ein Teil der Verschiebung der Maxima in $|F(r)|$ wie bei der oben diskutierten Analyse der Reflektivität einer dünnen Cu-Schicht (Martens und Rabe 1979a, 1979b) auf die Überlagerung von Strukturen zweier Streuschalen (Cu bzw. Ni und C) zurückzuführen ist.

8.3 Wässrige Lösungen

Die ersten Experimente mit Hilfe der EXAFS, radiale Verteilungen um Ionen in Lösung zu bestimmen, wurden von Eisenberger und Kincaid (1975) an verdünnten wässrigen Lösungen von $CuBr_2$ und $NaBr$ durchgeführt. Die Absorptionsspektren wurden im Bereich der Cu bzw. Br K-Kante aufgenommen. Die geringen Konzentrationen ($\sim 0,05$ molar) der verwendeten Lösungen entsprechen etwa einem Verhältnis von einem Br^- bzw. einem Cu^{2+} Ion auf 1000 Wassermoleküle. Alle Spektren zeigen eine Schwingung, die durch Streuung der Elektronen an den Sauerstoffatomen der Hydrathülle der Ionen erzeugt wird (Fig. 8.21). Die Amplituden zeigen den für ein Streuatom mit niedriger Ordnungszahl typischen Verlauf mit k , der durch die Rückstreuamplituden $|F(\pi, k)|$ geformt wird. Die Spektren der $CuBr_2$ und $NaBr$ Lösungen sind im Bereich der Br K-Kante identisch, d.h. erwartungsgemäß bildet sich in diesen verdünnten Lösungen die gleiche Hydrathülle um das Br^- Ion aus. Die erheblich langwelligere Oszillation oberhalb der Cu K-Kante zeigt den kleineren Cu-O

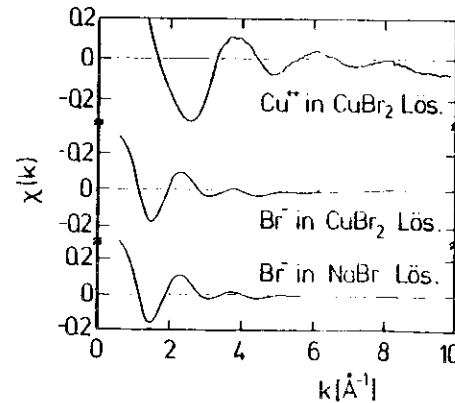


Fig. 8.21:
EXAFS oberhalb der K-Kanten von Cu^{++} und Br^- in wässrigen Lösungen von $CuBr_2$ und $NaBr$. (Eisenberger und Kincaid 1975)

Abstand im Vergleich zum Br-O Abstand. Eine quantitative Analyse der Spektren liefert für den Cu-O Abstand $1.97 \pm 0.08 \text{ \AA}$ und für den Br-O Abstand $3.14 \pm 0.01 \text{ \AA}$, in guter Übereinstimmung mit Werten, die mit Hilfe der Röntgenbeugung an kristallwasserhaltigen Verbindungen erhalten werden (1.92 \AA bis 1.99 \AA für Cu-O, 3.17 \AA bis 3.32 \AA für Br-O) (Bacon und Curry 1962, Landgren und Olovsson 1968). Die unterschiedlich starke Dämpfung der Amplituden der EXAFS zu großen k-Werten hin wird auf unterschiedliche Debye-Waller-Faktoren zurückgeführt. Für das Cu-Spektrum wird eine mittlere quadratische Auslenkung von $\sigma^2 = 0,063 \text{ \AA}^2$ gefunden, ein Wert, der auch für amorphe Materialien ungewöhnlich groß ist. Für die Br-Spektren wird die mittlere quadratische relative Auslenkung mit kleiner als $0,01 \text{ \AA}^2$ angegeben.

Die Untersuchungen an Lösungen von CuBr_2 wurden von Fontaine et al. (1978) auf Proben mit höheren Konzentrationen ausgedehnt. Bis zu Energien von 100 eV oberhalb der Cu und Br K-Kante wird eine Feinstruktur gefunden, die identisch mit der von Eisenberger und Kincaid gemessenen EXAFS ist. In diesem Bereich erweist sich die EXAFS als unabhängig von der Konzentration. Bei höheren Energien ist die Feinstruktur abhängig von der Konzentration. Abgesehen von einer stärkeren Dämpfung ist die Feinstruktur der Lösung bei hohen Konzentrationen ähnlich der Feinstruktur von kristallinem CuBr_2 . Diese Tatsache läßt sich nicht durch die Bildung von einfachen Hydratkomplexen verstehen. Sie deutet darauf hin, daß sich in der Lösung Ionenkomplexe bilden, die aus größeren Aggregaten von Cu und Br Ionen bestehen.

Die in dieser Arbeit gefundenen Abstandswerte und Koordinationszahlen zeigen, daß etwa die Hälfte der Cu^{2+} und Br^- Ionen in der Lösung in der gleichen Weise gebunden sind wie in kristallinem CuBr_2 . Die andere Hälfte liegt in Form von hydratisierten Ionen vor. Das überraschende Ergebnis dieser Arbeit ist die Tatsache, daß die mittlere Zahl der Cu-Br Bindungen im Verhältnis zur Gesamtzahl der Ionen auch bei stark verdünnten Lösungen erhalten bleibt.

Mit zunehmendem Verdünnungsgrad vergrößert sich die Dämpfung der EXAFS-Strukturen oberhalb der Br-Kante. Dieses wird auf eine Zunahme der mittleren quadratischen relativen Auslenkung σ^2 der Br-Cu-Paare von $0,009 \text{ \AA}^2$ in konzentrierter Lösung auf $0,0026 \text{ \AA}^2$ in der verdünnten Lösung zurückgeführt. Die mittlere Anzahl der Sauerstoffatome in der Umgebung des Cu-Ions wächst mit abnehmender Konzentration von $3,5 \pm 0,5$ auf 7 ± 1 . Die von Eisenberger und Kincaid (1975) sowie Fontaine et al. (1978) gefundenen Koordinationszahlen, Atomabstände und mittleren quadratischen Auslenkungen sind in Tabelle 8.3 zusammengefaßt. Beide Untersuchungen liefern für die verdünnten Lösungen im Rahmen der Unsicherheiten die gleichen Ergebnisse.

Die lokale Ordnung um das zentrale Ni^{2+} Ion wurde von Sandstrom et al. (1977) in einer verdünnten $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Lösung (0.1 molar) durch Vergleich mit Absorptionsspektren des kristallinen Materials im Bereich der Ni K-Kante untersucht. Im Kristall ist das zentrale Ni Ion oktaedrisch von 6 H_2O Molekülen in Abständen von $2,03 \text{ \AA}$ bis $2,09 \text{ \AA}$ umgeben. Die Fouriertransformierte der Ni-EXAFS der Lösung (Fig. 8.22; $|F(r)|$ wurde zur Kompensation der durch die Streuphasen bedingten Änderung der Periodizität der EXAFS um $0,44 \text{ \AA}$ zu größeren Abstandswerten verschoben) zeigt im wesentlichen ein Maximum, das den nächsten Sauerstoffatomen zugeordnet wird. Durch Vergleich der Positionen von Strukturen im Betrag der Fouriertransformierten wird in der Lösung ein mittlerer Ni-O Abstand von $2,05 \text{ \AA}$ erhalten, in Übereinstimmung mit Abständen nächster Nachbarn im Ni-Perchlorat ($2,04 \text{ \AA}$) und Ni-Nitrat

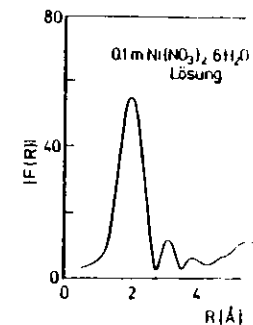


Fig. 8.22:

Betrag der Fouriertransformierten der EXAFS oberhalb der K-Kante von Ni in 0,1 m $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Lösung (Transformationsbereich $2,8 \text{ \AA}^{-1} \leq k \leq 10,5 \text{ \AA}^{-1}$). Die Abzisse gibt die wahren Abstände an (die Abstandsskala wurde um den Beitrag der Streuphasen ($0,44 \text{ \AA}$) zu größeren Werten verschoben) (Sandstrom et al. 1977)

Lösungen (2,06 Å), die aus Röntgenstreuendaten gewonnen wurden (Ohtaki et al. 1976, Bol et al. 1970). Eine weitere Struktur bei 3,1 Å in $|F(r)|$ wird einer zweiten H_2O Koordinationssphäre zugeordnet, die sich in einem Abstand von $3,2 \pm 0,1$ Å vom Ni^{2+} Ion befindet. Unter der Annahme, daß die Moleküle der zweiten Sphäre über den dreieckigen Oktaederflächen angeordnet sind, berechnen Sandstrom et al. (1977) einen Abstand zwischen den Sauerstoffatomen der beiden Sphären von 2,6 - 2,7 Å. Auf Grund des geringen Signal/Rauschverhältnisses der Absorptionsspektren erscheint diese Anordnung jedoch fragwürdig: Wird der Transformationsbereich zu größeren k-Werten erweitert, vergrößert sich das Verhältnis der Amplitude des zweiten zu der des ersten Maximums um mehr als einen Faktor 2. Da Unterschiede in der k-Abhängigkeit nur auf einen Debye-Waller-Faktor zurückzuführen sind, die mit zunehmendem Abstand zu einer Zunahme der Dämpfung führen, würde für eine solche Zuordnung bei Veränderung des Transformationsbereichs das umgekehrte Verhalten erwartet werden. Verständlich jedoch würde die relative Amplitudenänderung, wenn statt einer zweiten Sauerstoffsphäre wiederum Ni Ionen als übernächste Nachbarn in der Lösung angenommen würden, deren Streuamplituden größere Werte bei großen k-Werten zeigen.

Bindungslängen und Koordinationszahlen nächster Nachbarn des Mangan in einer 0,4 molaren wässrigen Lösung von $KMnO_4$ sowie in festem $KMnO_4$ wurden von Rabe et al. (1979c) bestimmt. Im Bereich der Mn K-Kante sind über den gesamten Spektralbereich die Absorptionsspektren (Fig. 8.23) sehr ähnlich. Diese Ähnlichkeit deutet darauf hin, daß die Strukturen im Absorptionskoeffizienten durch Zustände, die innerhalb des MnO_4^- Tetraeders lokalisiert sind, gebildet werden. Die linienartige Struktur vor der Kante ist typisch für die Anregung in eine lokalisiertes Molekularorbital. Die Feinstruktur oberhalb der Kante zeigt wie in den Spektren der verdünnten Lösungen von Cu und Zn Salzen im wesentlichen eine einzelne Schwingung (Fig. 8.24). Der Absolutwert des Mn-O Abstands im MnO_4^- (Lösung) wurde durch Vergleich mit

Tabelle 8.3:
Koordinationszahlen N, interatomare Abstände R und mittlere quadratische relative Auslenkungen von kristallinem $CuBr_2$ sowie wässriger Lösungen von $CuBr_2$ entnommen
a) Wyckoff 1968, b) Fontaine et al. 1978 und c) Eisenberger und Kincaid 1975

| Zentral-atom | | Streuen-atom | | Festkörper ^a | | Lösung | | | | | |
|--------------|----|--------------|-------|------------------------------|---------|--|------------------------------|--|------------------------------|---|------------------------------|
| | | N | R (Å) | σ^2 (Å ²) | N | konzentriert ^b (~4,5 M) R Å | σ^2 (Å ²) | verdünnt ^b (0,05 M) R (Å) | σ^2 (Å ²) | verdünnt ^c (~0,05 M) R (Å) | σ^2 (Å ²) |
| Cu | Br | 4 | 2,40 | 0,0072 | 1,5±0,5 | 2,39±0,01 | 0,009 | 1,93 | | 1,97±0,08 | 0,01 |
| | 0 | | | | 3,5±0,5 | 1,93±0,02 | 0,009 | 7±1 | | | |
| Br | Cu | 2 | 2,40 | | 1-1,5 | 2,39 | 0,009 | 2,35±0,05 | 0,026 | | |
| | 0 | | | | 3±1 | 3,2-3,4 | 0,04 | | | 3,14±0,1 | 0,063 |
| | 3r | 2 | 3,46 | | 1 | 3,46 | 0,009 | | | | |
| | Br | 1 | 3,32 | | 0,5 | 3,32 | 0,009 | | | | |

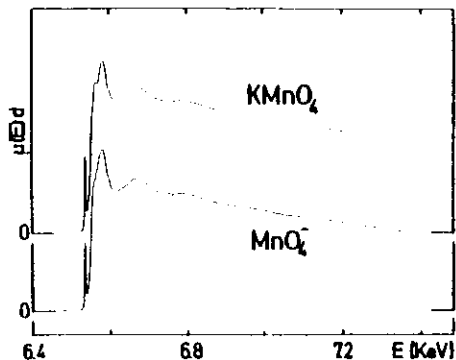


Fig. 8.23: Absorptionsspektren von kristallinem KMnO_4 und einer $0,4 \text{ M}$ KMnO_4 Lösung (MnO_4^-) im Bereich der Mn K-Kante. Der Beitrag der Absorption durch schwächer gebundene Elektronen ist abgezogen (Rabe et al. 1979e)

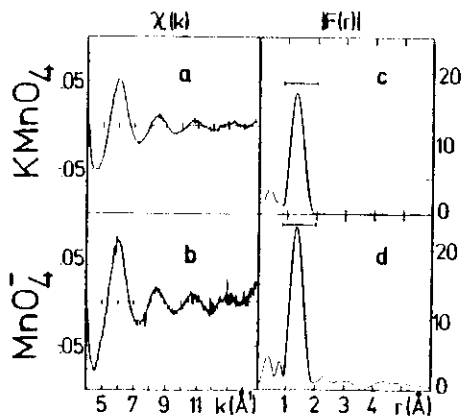


Fig. 8.24: EXAFS (a und b) und Beträge der Fouriertransformierten (c und d) ermittelt aus den in Fig. 8.23 gezeigten Spektren (Rabe et al. 1979e)

einem Absorptionsspektrum von MnO_2 , für das die Mn-O Abstände bekannt sind (Wyckoff 1968) gewonnen. Fig. 8.25 zeigt den Verlauf des Absorptionskoeffizienten

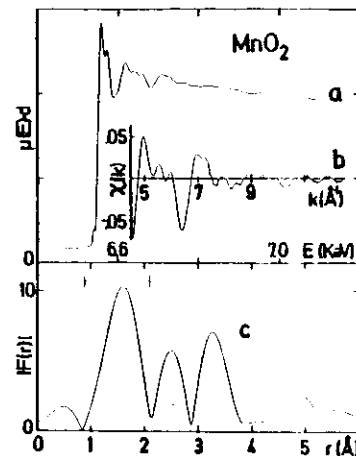


Fig. 8.25: Absorptionskoeffizient von MnO_2 im Bereich der Mn K-Kante (a), EXAFS (b) und Betrag der Fouriertransformierten (c) (Rabe et al. 1979e)

des kristallinen MnO_2 im Bereich der Mn K-Kante, die EXAFS sowie deren Fouriertransformierte. Die Differenz der Gesamtphasen des Beitrages der ersten Schale im MnO_2 (φ_{MnO_2}) und des in Fig. 8.24 gekennzeichneten Beitrages zur EXAFS des MnO_4^- ($\varphi_{\text{MnO}_4^-}$) liefert die Mn-O Abstandsdifferenz in beiden Verbindungen. Die in Fig. 8.26 dargestellte durchgezogene Linie wurde berechnet nach

$$\Delta R(k) = (\varphi_{\text{MnO}_2} - \varphi_{\text{MnO}_4^-}) / (2k) \quad (8.3)$$

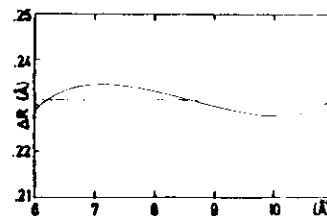


Fig. 8.26: Differenz der interatomaren Abstände in MnO_2 und MnO_4^- (Lösung), berechnet nach Gl. 8.3 (Rabe et al. 1979e)

Das Ergebnis zeigt, daß der Mn-O Abstand in MnO_2 um $0,231 \pm 0,005 \text{ \AA}$ größer ist als im MnO_4^- -Ion in der Lösung.

Nach Gleichung 3.18 wurde das Verhältnis der Koordinationszahlen und die Differenz von mittleren quadratischen Auslenkungen $\Delta\sigma^2$ bestimmt (Fig. 8.27).

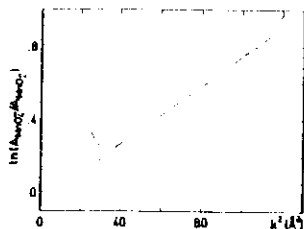


Fig. 8.27: Logarithmus des Verhältnisses der Amplitudenfunktionen $A(k)$ für die nächsten Nachbarn des Mn in MnO_4^- (Lösung) und MnO_2 , berechnet nach Gl. 3.18. Der Achsenabschnitt bei $k^2 = 0$ ergibt ein Verhältnis der Koordinationszahlen $N_{\text{MnO}_4^-} / N_{\text{MnO}_2} = 0,675$. Die Steigung liefert eine Differenz der mittleren quadratischen relativen Auslenkungen $\sigma_{\text{MnO}_2}^2 - \sigma_{\text{MnO}_4^-}^2 = 4 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^2$. (Rabe et al. 1979e)

Die Extrapolation des linearen Bereichs von $\ln(A_{\text{MnO}_4^-} / A_{\text{MnO}_2})$ nach $k=0$ liefert unter der Annahme von 6 Atomen in der ersten Schale von MnO_2 $N = 4,05 \pm 0,10$ Atome im MnO_4^- und $\sigma_{\text{MnO}_2}^2 - \sigma_{\text{MnO}_4^-}^2 = 0,004 \text{ \AA}^2$.

Die Amplituden der EXAFS in MnO_4^- und KMnO_4 unterscheiden sich (Fig. 8.24). Die Ursache für diese Unterschiede wird der Tatsache zugeschrieben, daß in der Lösung die Abstände aller Sauerstoffatome zum Mn-Atom gleich sind, während im festen KMnO_4 eine Aufspaltung in zwei Schalen von Sauerstoffatomen mit einer Abstandsdifferenz von $\Delta R = 0,125 \pm 0,005 \text{ \AA}$ vorliegt. Wie in Kapitel 3.8 ausgeführt, sind Beiträge, die Streuschalen mit solchen Abstandsdifferenzen zugeordnet sind,

nicht unmittelbar in $|F(r)|$ getrennt. Das in Kapitel 3.8 beschriebene Verfahren, aus der Schwebungsfrequenz zweier Schwingungen die Abstandsdifferenz zu entnehmen, wurde hier auf den Fall erweitert, bei dem ΔR so klein ist, daß die Schwebungsknoten außerhalb des experimentell zugänglichen Spektralbereichs liegen. Die Differenz der Phasen $\varphi(k)$ von MnO_4^- und KMnO_4 , die durch die inverse Fouriertransformation der in Fig. 8.24 gekennzeichneten Bereiche erhalten wurden, wurde mit Hilfe der Gleichung 3.23d angepaßt (Fig. 8.28), wobei die Abstandsdifferenz ΔR der Sauerstoffatome vom zentralen Mn Atom im KMnO_4 und die relative Anzahl der

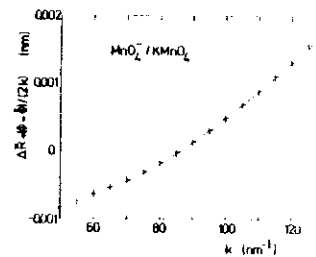


Fig. 8.28: Differenz der Gesamtphasen des durch die nächsten Nachbarn von Mn in MnO_4^- (Lösung) und KMnO_4 hervorgerufenen EXAFS-Beiträgen. Durchgezogene Linie: berechnet aus experimenteller EXAFS; Kreuze: angepaßt mit Hilfe von Gl. 3.23d unter zusätzlicher Berücksichtigung einer Differenz ΔR der mittleren Abstände (Rabe et al. 1979e)

Sauerstoffatome in den beiden Schalen (Parameter C in Gl. 3.23d) angepaßt wurden. Darüber hinaus wurde die Differenz der mittleren Abstände ΔR in der Lösung und im Festkörper als freier Parameter gewählt. Die Ergebnisse dieser Strukturanalyse sind in Tabelle 8.4 zusammengefaßt. Für das feste KMnO_4 werden im Mittel größere Abstandswerte gefunden als bei Röntgenbeugungsexperimenten. Die älteste Untersuchung von Mooney (1931) liefert Mn-O Abstandsdifferenzen bis zu $0,16 \text{ \AA}$. In den beiden neueren Arbeiten (Ramaseshan et al. 1967, Palenik 1967) werden Abstandsdifferenzen nur bis zu $0,02 \text{ \AA}$ erhalten.

Tabelle 8.4: Mn-O Abstände in 0,4 molarer KMnO_4 -Lösung (MnO_4^-) und kristallinem KMnO_4

| Schale | Mooney (1931) | Ramaseshan et al. (1967) | Palenik (1967) | Rabe et al. (1979e) |
|------------------|---------------|--------------------------|----------------|---------------------|
| MnO_4^- | | | | $1,649 \pm 0,005$ |
| KMnO_4 | 1,52 | 1,54 | 1,622 | $1,634 \pm 0,008$ |
| | 1,58 | 1,54 | 1,625 | $1,634 \pm 0,008$ |
| | 1,58 | 1,56 | 1,634 | $1,634 \pm 0,008$ |
| | 1,68 | 1,56 | 1,634 | $1,759 \pm 0,008$ |

Bemerkenswert ist die hohe Genauigkeit, mit der Abstandsdifferenzen aus der Schwebung entnommen werden können. Die Ursache hierfür ist die vergleichbare Umgebung, in der sich in beiden Fällen (KMnO_4 , MnO_4^-) das zentrale Mn Atom befindet. Probleme bei der Strukturanalyse durch Unterschiede in den Streuphasen ϕ , verursacht durch unterschiedliche chemische Bindungen (siehe Kap. 7.2), treten hier nicht auf.

8.4 Komplexverbindungen

Eine Strukturanalyse mit Hilfe der EXAFS an bindungsisomeren Hexa(thiocyanatoisothiocyanato)osmaten(III), $(\text{Os}(\text{NCS})_n(\text{SCN})_{6-n})^{3-}$, wurde von Rabe et al. (1979f) durchgeführt. Sechs der sieben formal möglichen Komplexe wurden von Preetz und Peters (1979) isoliert. Sie bilden eine homologe Reihe, die auf der Grundlage von Infrarot- und Ramanspektren der Sequenz $n = 1-6$ zugeordnet wurden. Die Züchtung von Einkristallen dieser Verbindungen ist bisher nicht gelungen, so daß eine Strukturanalyse mit Hilfe der Röntgenbeugung nicht durchgeführt werden konnte. Die durch Fourierfilterung geglätteten EXAFS von fünf ($n = 1, 2, 3, 5, 6$) der sechs isolierten Komplexe oberhalb der $\text{Os } L_{III}$ -Kante zeigt Fig. 8.29. Es wird eine systematische Abhängigkeit der Feinstruktur mit n beobachtet. So verringern sich die Amplituden der EXAFS bei $k = 6,2 \text{ \AA}^{-1}$ und $7,8 \text{ \AA}^{-1}$ von $n = 6$ nach $n = 1$, während in dieser Folge bei $k = 7,0 \text{ \AA}^{-1}$ eine neue Struktur herauswächst. Die relativ starke Änderung zwischen den Spektren von $n = 3$ und $n = 5$ zeigt das Fehlen des Spektrums der Probe $n = 4$.

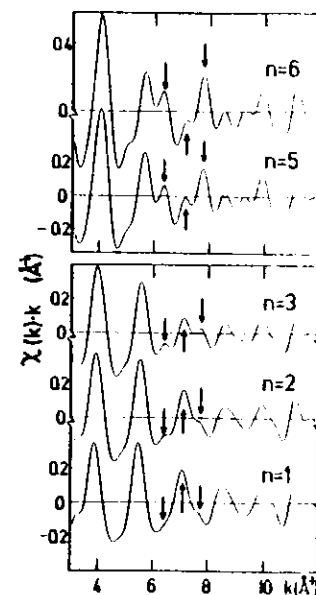


Fig. 8.29: Durch Fourierfilterung geglättete EXAFS oberhalb der L_{III} -Kante des Os in $(\text{Os}(\text{NCS})_n(\text{SCN})_{6-n})^{3-}$ (Rabe et al. 1979f)

Bemerkenswert ist die einfache Form des Spektrums von $n=1$. Es zeigt, daß nur die nächsten Nachbarn in einer geordneten Form um das Os-Atom vorliegen. Beiträge zur EXAFS, die von weiter entfernten Nachbarn herrühren, werden praktisch nicht beobachtet. Demgegenüber zeigt das Spektrum der Probe $n=6$ eine wesentlich kompliziertere Form. Hier tragen mehrere Schalen zur Feinstruktur bei. Die Atome der Thiocyanatliganden liegen in einer geordneten Form mit vergleichbaren Abständen zum Os-Atom vor.

Die Änderung der geometrischen Nahordnung um das zentrale Os-Atom mit der Änderung von n spiegelt sich in den Fouriertransformierten (Fig. 8.30) wieder. Das erste Maximum bei $r = 1,67 \text{ \AA}$ in $|F(r)|$ der Probe $n=6$ wird den nächsten N-Nachbarn des

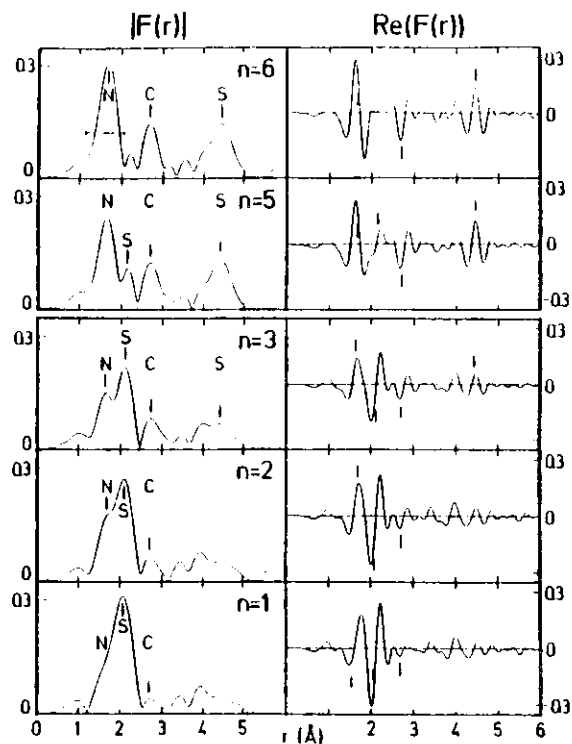


Fig. 8.30: Betrag $|F(r)|$ und Realteil $Re(F(r))$ der Fouriertransformierten der in Fig. 8.29 gezeigten EXAFS (Rabe et al. 1979f)

Os-Atoms zugeordnet. Mit abnehmendem n nimmt wie erwartet die Höhe dieses Maximums systematisch ab, während gleichzeitig die Höhe des durch die nächsten S-Nachbarn der Thiocyanate verursachte Maximum bei $r = 2,06 \text{ \AA}$ zunimmt. Die Maxima bei $r = 2,70 \text{ \AA}$ und $r = 4,44 \text{ \AA}$ sind auf die C-Atome bzw. die S-Atome in den über N gebundenen Liganden zurückzuführen. Zwei Strukturen bei $3,5 \text{ \AA}$ und 4 \AA treten in vergleichbarer Form in allen $|F(r)|$ auf und können daher keinen Streu-atomen zugeordnet werden. Die schwache Struktur bei $r = 2,06 \text{ \AA}$ in der Probe n=6 scheint auf die Anwesenheit eines S-Atoms in der unmittelbaren Umgebung des Os-

Atoms hinzudeuten und damit die von Preetz und Peters (1979) getroffene Zuordnung zu widerlegen. Durch Modellrechnungen wird jedoch gezeigt, daß diese Struktur durch eine konstruktive Interferenz in $F(r)$ erzeugt wird, die durch die Beiträge der nächsten N- und der übernächsten C-Nachbarn hervorgerufen werden. Dieses Verhalten zeigt die Problematik, direkt aus den Amplituden in $|F(r)|$ auf die Koordinationszahlen zu schließen. Verdeutlicht wird dieses in Tabelle 8.5. Hier sind die Höhen A_N und A_S der den N- bzw. S-Atomen zugeordneten Maxima aufgeführt. Das Verhältnis dieser Höhen zur mittleren Änderung der Höhen für $\Delta n = \pm 1$ sollte die Koordinationszahl ergeben. Dieses Verfahren führt jedoch zu dem unrichtigen Ergebnis, daß das Os-Atom 7-fach koordiniert ist.

Tabelle 8.5: Amplituden A_N und A_S der Maxima in $|F(r)|$ (in willkürlichen Einheiten) bei $r = 1,67 \text{ \AA}$ und $r = 2,06 \text{ \AA}$ (Fig. 8.30), die den nächsten N- bzw. S-Nachbarn des Os-Atoms in $(Os(NCS)_n(SCN)_{6-n})^{3-}$ zugeordnet werden. $\Delta_N = 21,3$ und $\Delta_S = 19,9$ sind die mittleren Änderungen der A_N und A_S mit $\Delta n = \pm 1$. Das Ergebnis dieser Analyse ergibt eine inkorrekte Koordinationszahl ($N_N + N_S \approx 7$) (Kabe et al. 1979f)

| n | A_N | A_S | $N_N = A_N/\Delta_N$ | $N_S = A_S/\Delta_S$ | $N_N + N_S$ |
|---|-------|-------|----------------------|----------------------|-------------|
| 6 | 125,0 | 26,5 | 5,9 | 1,3 | 7,2 |
| 5 | 100,0 | 44,5 | 4,7 | 2,5 | 6,9 |
| 3 | 61,0 | 88,5 | 2,9 | 4,4 | 7,3 |
| 2 | - | 107,0 | - | 5,3 | - |
| 1 | - | 126,0 | - | 6,3 | - |

Zuverlässige Werte für Koordinationszahlen und Abstände werden durch die Anpassung der EXAFS mit Hilfe von bekannten Streuamplituden und Streuphasen erhalten. Zur Vereinfachung dieser Prozedur wurde eine inverse Fouriertransformation ausgeführt. Das Ergebnis (Fig. 8.31) ist eine Summe von zwei Beiträgen zu $\chi(k)$, die durch die Anwesenheit der nächsten N- und S-Atome um das Os-Atom verursacht werden. Sie wird

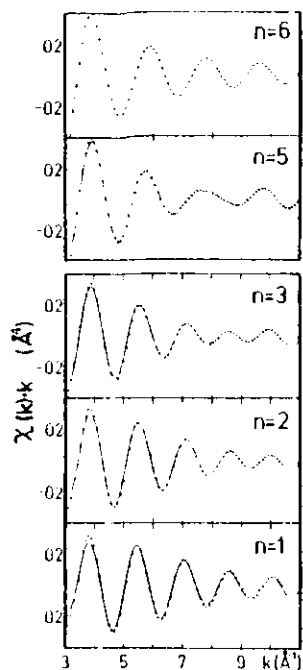


Fig. 8.31:

Beiträge zur EXAFS (Fig. 8.29), die durch die nächsten N- und S-Nachbarn des Os hervorgerufen worden. Durchgezogene Linien: gewonnen durch inverse Fouriertransformation über den Bereich $1,2 \text{ \AA} \leq r \leq 2,5 \text{ \AA}$ in Fig. 8.30; punktiert: Anpassung mit Hilfe von Gl. 8.4 (Rabe et al. 1979f)

dargestellt durch

$$k \cdot \chi_{1,2}(k) = \sum_{j=1}^2 \frac{P_{1j} \exp(-P_{2j} k^2)}{1 + b_{2j}^2 (k - b_{1j})^2} \sin(P_{3j} k + a_{2j} k^2 + a_{1j}) \quad (8.4a)$$

mit $P_{1j} = N_j / R_j^2 \cdot b_{1j} \exp(-2R_j/\lambda), \quad (8.4b)$

$$P_{2j} = 2\sigma_j^2 \quad (8.4c)$$

und $P_{3j} = 2R_j + a_{1j} \quad (8.4d)$

Die Parameter a_{ij} und b_{ij} sind aus den Rechnungen bekannt (Teo et al. 1977, Teo und Lee 1979), so daß mit sechs freien Parametern die EXAFS angepaßt wurden. Die Ergebnisse sind in Fig. 8.31 als punktierte Linien mit aufgeführt. Die Parameter

$P_{1N}(n)$ für die N-Schalen und $P_{1S}(6-n)$ für die S-Schalen als Funktion von n zeigt Fig. 8.32. Dabei wurde die von Peters und Preetz (1979) getroffene Zuordnung vorausgesetzt. Die Punkte wurden durch lineare Regression der Form

$$P_{1N}(n) = A_N n + B_N \quad (8.5a)$$

und

$$P_{1S}(6-n) = A_S n + B_S \quad (8.5b)$$

für die N- bzw. S-Atome angenähert. Diese Geraden sollten bei richtig getroffener Zuordnung durch den Ursprung verlaufen. Eine Änderung der Zuordnung um $\Delta n = \pm 1$ führt zu Werten $B = \pm A$. Aus den linearen Regressionen wird erhalten

$$A_N = 0,165 \quad B_N = -0,013$$

$$A_S = 0,047 \quad B_S = 0,012$$

Beide B-Werte sind deutlich kleiner als die zugehörigen A-Werte, was die von Preetz und Peters (1979) getroffene Zuordnung eindeutig bestätigt.

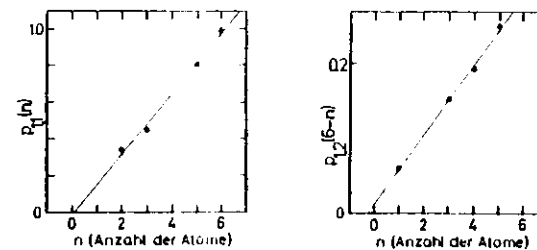


Fig. 8.32: Punkte: Durch Anpassung gewonnene Parameter $P_{1,j}$ (1 = N-Nachbarn, 2 = S-Nachbarn). Die $P_{1,j}$ sind proportional zur Anzahl der N- bzw. S-Nachbarn. Durchgezogene Linien: Lineare Regressionen durch die experimentellen Punkte (Rabe et al. 1979f)

Die aus der Anpassung der EXAFS gewonnenen Os-N und Os-S Abstände nächster Nachbarn sind in Tabelle 8.6 zusammengefaßt. Der absolute Fehler dieser Werte wird zu 0,04 Å abgeschätzt. Die Unsicherheit der Differenzen ΔR beträgt 0,01 Å. Die

Tabelle 8.6: R_N und R_S sind die Bindungslängen zwischen N- bzw. S-Nachbarn und zentralem Os-Atom in $(Os(NCS)_n(SCN)_{6-n})^{3-}$, gewonnen durch Anpassung der gefilterten EXAFS (Fig. 8.31); $\Delta R = R_N - R_S$; ΔR_{Sch} ist die Differenz der Bindungslängen, die durch Auswertung der Schwebung (Fig. 8.33) erhalten wurde; alle Werte in Å; Unsicherheit für $R < 0,04$ Å, für $\Delta R \geq 0,01$ Å (Für die in Klammern stehenden Werte ist eine größere Unsicherheit zu erwarten) (Rabe et al. 1979f)

| n | R_N | R_S | ΔR | ΔR_{Sch} |
|---|--------|-------|------------|------------------|
| 6 | 2,13 | - | - | - |
| 5 | 2,13 | 2,50 | 0,37 | 0,37 |
| 3 | 2,16 | 2,50 | 0,34 | 0,33 |
| 2 | 2,21 | 2,50 | 0,29 | 0,31 |
| 1 | (2,26) | 2,51 | (0,25) | 0,30 |

Os-S Abstände erweisen sich im Rahmen der Meßgenauigkeit als unabhängig von n. Dagegen wird mit abnehmendem n eine deutliche Zunahme des Os-N Abstandes beobachtet. Dieses wird hervorragend bestätigt durch die Analyse der Schwebung in den Amplituden der EXAFS, die durch Überlagerung von zwei Beiträgen verursacht wird. Fig. 8.33a zeigt die Amplituden der gefilterten EXAFS (Fig. 8.31) für $n < 6$, normalisiert auf die Amplitude A_6 der Feinstruktur der Probe $n = 6$. Mit zunehmendem n wandert das Minimum in A_n/A_6 zu kleineren k-Werten. Mit der Differenz der Streuphasen (Fig. 8.33b) und Gl. 3.23a ergeben sich die in Tabelle 8.6 unter ΔR_{Sch} aufgeführten Abstandsdifferenzen. Sie sind in sehr guter Übereinstimmung mit den oben aus der Anpassung der EXAFS gefundenen Werten.

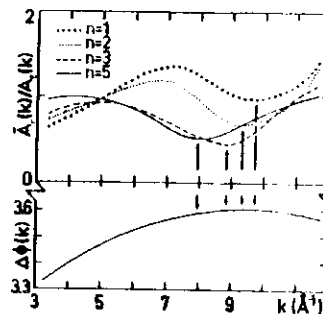


Fig. 8.33:
 a) Schwebung im Verhältnis $A_n(k)/A_6(k)$ ($n < 6$) der in Fig. 8.31 gezeigten EXAFS, die durch die nächsten N- und S-Nachbarn des Os-Atoms hervorgerufen wird (Rabe et al. 1979f). b) Differenz der Streuphasen $\arg(f(\pi))$ von Schwefel und Stickstoff (Teo und Lee 1979)

Der Realteil von $F(r)$ für Probe $n=6$ zeigt für die zweitnächsten C-Nachbarn eine Anomalie der Streuphase. Für die dem C im Periodensystem unmittelbar benachbarten N-Atome sollten sich die Streuphasen nur unwesentlich unterscheiden. Ein Vergleich des Verlaufs von $\text{Re}F(r)$ im Bereich der ersten beiden Maxima von $|F(r)|$ zeigt aber einen Phasensprung von π zwischen beiden Beträgen. Wie in Kapitel 7.4 dargestellt, wird ein vergleichbarer Phasensprung in allen Fällen beobachtet, in denen ein Streuer durch ein weiteres Atom vom zentralen Atom abgeschirmt ist. Für die Os-Komplexe wird hieraus auf einen Os-N-C Bindungswinkel von 180° geschlossen. Die Tatsache, daß für die über S gebundenen Thiocyanate praktisch keine Beiträge zur EXAFS beobachtet werden, bedeutet, daß die Os-C und Os-N Abstände räumlich (d.h. von Ligand zu Ligand) oder zeitlich (innerhalb eines Liganden) stark schwanken müssen. Beide Effekte liefern eine Verbreiterung der Paarverteilung (siehe Kapitel 7.3). Eine Unterscheidung beider Fälle ist mit Hilfe der vorliegenden EXAFS-Spektren nicht möglich. Nimmt man einen mittleren Os-S-C Bindungswinkel von 105° an, muß die Verzerrung dieses Winkels mindestens 10° betragen, um zu einer vollständigen Dämpfung der EXAFS im untersuchten Spektralbereich zu führen.

Neben den Bindungsisomeren wurden cis-trans- und mer-fac-Isomere der Komplexe $n=2,3$ und 4 untersucht. Im Rahmen der Meßgenauigkeit konnten keine Abstandsunterschiede zwischen Stereoisomerenpaaren festgestellt werden.

Die Oxidation von Metall-Metall gebundenen Komplexen führt in der Regel zu einer drastischen Änderung der Metall-Metall-Abstände. Ist das nächste besetzte Orbital ein bindendes (antibindendes) Orbital, vergrößert (verringert) sich der Metall-Metall-Abstand. Der Einfluß der Oxidation auf die Co-Co, Co-P und Co-C Abstände in den dimeren Komplexen $(\text{CpCoPPh}_2)_2(\text{OH})_m^n$ mit $n=0,+1$ für $m=0$ und $n=1$ für $m=+1$ wurde von Teo et al. (1978a) untersucht (Cp = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$, Ph = C_6H_5). Die EXAFS wurde oberhalb der Co K-Kante gemessen. Für den neutralen Komplex wurde sie durch ein Modell mit drei Schalen vom Streuatom angepaßt. Zur Bestimmung der Co-Co Abstände in den geladenen Komplexen versagt eine unmittelbare Anpassung mit einer Modellfeinstruktur für drei Streuschalen auf Grund des schwächeren Co-Co Beitrages zur EXAFS. Daher wurden diese Strukturen zunächst mit einem Zwei-schalen-Modell (5C-Atome und 2P-Atome) angepaßt. Die Differenz zwischen dem experimentellen und dem auf diese Weise angepaßten Spektrum liefert dann eine Feinstruktur, in der ein größerer Teil der Beiträge der leichteren Streuatome eliminiert ist. Durch Fouriertransformation dieses Spektrums, anschließende inverse Fouriertransformation des der Co-Schale zugeordneten Maximums in $|F(r)|$ und Anpassung der resultierenden Feinstruktur mit einem Einschalen-Modell wird der Co-Co Abstand ermittelt. Dieses Analyseverfahren wird in Fig. 8.34 für $(\text{CpCoPPh}_2)_2$ demonstriert. Fig. 8.34a zeigt, daß die experimentelle EXAFS (durchgezogene Linie) gut mit Hilfe eines 3-Schalen-Modells (gestrichelte Linie) angepaßt werden kann. In der zugehörigen Fouriertransformierten (Fig. 8.34c) ist der Co-Beitrag (Maximum A bei $r = 2,1 \text{ \AA}$) nur noch als schwache Struktur auf der abfallenden Flanke der dominierenden P- und C-Beiträge ($r = 1,6 \text{ \AA}$) zu erkennen. Fig. 8.34b zeigt das durch Fourierfilterung geglättete EXAFS-Spektrum (durchgezogen) gemeinsam mit der besten Anpassung mit Hilfe eines 2-Schalen-Modells (gestrichelt) und der Differenz dieser Spektren (punktiert). In der Fouriertransformierten dieser Differenz (Fig. 8.34d) dominiert der Co-Beitrag. Ein

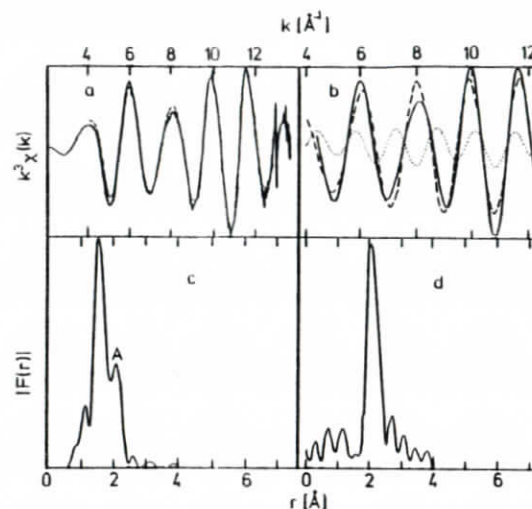


Fig. 8.34: a) EXAFS (durchgezogene Linie) oberhalb der Co K-Kante von Co in $(\text{CpCoPPh}_2)_2$ (Cp = $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$; Ph = C_6H_5) und Anpassung mit Hilfe eines 3-Schalen-Modells. b) ——— geglättete EXAFS; ----- Anpassung mit Hilfe eines 2-Schalen-Modells; Differenz von (—) und (-----); c) und d) Beiträge der Fouriertransformierten von (a) bzw. (b). In (d) dominiert der Beitrag der Co-Nachbarn (Teo et al. 1978a)

Vergleich der Co-Co-Abstände, die mit beiden Verfahren ermittelt wurden, zeigt, daß die Werte um weniger als $0,02 \text{ \AA}$ voneinander abweichen.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 8.7 zusammengefaßt. Mit aufgeführt ist der in dieser Arbeit bestimmte Co-C Abstandswert für Cp_2Co , der erwartungsgemäß zwischen dem Metall (M)-C Abstand im Cp_2Fe und Cp_2Ni liegt. Die Vergrößerung der M-C Abstände vom Cp_2Fe zum Cp_2Ni zeigt die zunehmende Besetzung eines nichtbindenden M-C Orbitals. Eine geringfügige Vergrößerung ($0,08 \text{ \AA}$) des M-M Abstandes wird beim Übergang vom $(\text{CpCoPPh}_2)_2$ zum $(\text{CpCoPPh}_2)_2^+$ beobachtet. Diese Änderung

Tabelle 8.7: Metall-Metall- (R_{MM}), Metall-Kohlenstoff- (R_{MC}) und Metall-Phosphor- (R_{MP}) Abstände in Co-Komplexen
 $\{(\text{CpCoPPh}_2)_2(\text{OH})_m\}^n$; $m=0, n=0, +1$; $m=1, n=+1$; $\text{Cp}=\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$;
 $\text{Ph}=\text{C}_6\text{H}_5$ (Teo et al. 1978a)

| | R_{MM} (Å) | R_{MP} (Å) | R_{MC} (Å) | Methode |
|---|--------------|--------------|--------------|----------------|
| Cp_2Fe | | | 2.064(6) | Röntgenbeugung |
| Cp_2Co | | | 2.094(2) | EXAFS |
| Cp_2Ni | | | 2.196(8) | Röntgenbeugung |
| $(\text{CpCoPPh}_2)_2$ | 2.572(9) | 2.169(19) | 2.034(4) | |
| | 2.56(1) | 2.16(1) | 2.046(20) | |
| $(\text{CpCpPPh}_2)_2^+$ | 2.649(4) | 2.223(9) | 2.071(6) | EXAFS |
| $\{(\text{CpCpPPh}_2)_2(\text{OH})\}^+$ | 2.644(1) | 2.226(6) | 2.051(8) | |
| $\{(\text{CpCoPPh}_2)_2\}^+$ | 2.884(1) | | | |
| $\{(\text{CpCoPPh}_2)_2(\text{OH})\}^+$ | 2.901(5) | 2.213(6) | 2.078 | Röntgenbeugung |

ist nach Teo et al. (1978a) im Einklang mit Molekularorbitalrechnungen, die für strukturell analoge und in der Elektronenkonfiguration äquivalente M-M gebundene Fe-Komplexe als höchstes besetztes ein bindendes Molekularorbital voraussetzen. Mit der Vergrößerung des Co-Co Abstandes geht eine Vergrößerung des Co-P Abstandes um 0,05 Å und des Co-C Abstandes um 0,04 Å einher. Bei weiterer Oxidation bleiben diese Bindungslängen ungeändert. Dagegen vergrößert sich der Co-Co Abstand nochmals deutlich um 0,25 Å.

Zwanzig verschiedene Molybdänkomplexe sind von Cramer et al. (1978) untersucht worden (siehe Tabelle 8.8). Absorptionsspektren der ersten fünf Komplexe wurden zur Bestimmung von Streuphasen und Streuamplituden für die Atompaare Mo-C, Mo-O, Mo-N, Mo-S und Mo-Mo herangezogen. Für die übrigen Komplexe wurde die EXAFS je nach der Anzahl der Schalen von Streuatomen mit einem einzelnen oder einer Summe von zwei oder vier Einzelbeiträgen angepaßt. Für jeden Beitrag wurden zwei Parameter (ein Skalierungsfaktor der Amplitude und der interatomare Abstand) verwendet. In der Reihenfolge zunehmender Zahl von Koordinationssphären, die

Tabelle 8.8: Interatomare Abstände R und Koordinationszahlen N in Mo-Komplexen, die aus Anpassungen der EXAFS an der Mo K-Kante sowie aus den Positionen der Maxima in $|F(r)|$ gewonnen wurden (Cramer et al. 1978). n ist die Anzahl der Streuschalen, die bei der Anpassung berücksichtigt wurden.

| Komplex | n | Streuer | Röntgenbeugung | | EXAFS Anpassung | | aus $ F(r) $ | |
|--|---|-----------------|----------------|---|-----------------|-----------|--------------|------------|
| | | | R (Å) | N | R (Å) | N | R (Å) | N |
| $\text{Mo}(\text{CO})_6$ | | C | 2,06 | 6 | | | | |
| | | O | 3,18 | 6 | 3,08 | 9,3 | 3,11 | 8,7 |
| $(\text{Mo}(\text{NCS})_6)^{3-}$ | | N | 2,09 | 6 | | | | |
| | | C | 3,23 | 6 | 3,13 | 8,0 | 3,15 | 8,9 |
| MoO_4^{2-} | | O | 1,76 | 4 | | | | |
| $\text{Mo}(\text{S}_2\text{C}_6\text{H}_4)_3$ | | S | 2,367 | 2 | | | | |
| $(\text{Mo}_2\text{O}_4\text{cys}_2)^{2-}$ | | Mo | 2,57 | 1 | | | | |
| $(\text{MoS}_4)^{2-}$ | 1 | S | 2,18 | 4 | 2,180 | 4,50±0,24 | 2,19 | 4,50±0,1 |
| $\text{Mo}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_4$ | 1 | S | 2,529 | 8 | 2,533 | 7,04±0,6 | 2,53 | 6,57±0,21 |
| $\text{MoO}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ | 2 | O | 1,664 | 1 | 1,660±0,002 | 1,23±0,06 | 1,68±0,05 | 1,37±0,35 |
| | | S | 2,414 | 4 | 2,426±0,001 | 3,7 ± 0,1 | 2,43±0,01 | 3,7 ± 0,1 |
| $\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_4\text{NHS})_3$ | 2 | N | | | 1,996±0,00 | 3,2 | 1,95±0,03 | 2,37±0,47 |
| | | S | | | 2,419±0,00 | 2,9 | 2,42 | 2,9 ± 0,17 |
| MoO_3 dien | 2 | O | 1,736 | 3 | 1,739±0,001 | 3,3 | 1,75 | 3,4 ± 0,1 |
| | | N | 2,326 | 3 | 2,328±0,001 | 2,25±0,05 | 2,25±0,09 | 4,03±0,38 |
| $\text{Mo}_2\text{O}_4\text{his}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 4 | Mo | 2,552 | | | | 2,56 | |
| $\text{Mo}_2\text{O}_4(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ | 4 | Mo | 2,580 | 1 | 2,576±0,002 | 0,95±0,03 | 2,61 | |
| | | O ₁ | 1,679 | 1 | 1,669±0,002 | 1,25±0,05 | | |
| | | O ₁₁ | 1,911 | 2 | 1,939 | 1,9 | | |
| | | S | 2,455 | 2 | 2,443±0,003 | 1,4 ± 0,1 | | |
| $\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{oxim}_2) \cdot (\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{O})$ | 4 | Mo | 2,628 | | | | 2,63 | |
| $\text{Mo}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{S}_2\text{CNET}_2)_2$ | 4 | Mo | 2,817 | 1 | 2,836 | 0,5 | 2,73 | |
| | | O | 1,655 | 1 | 1,664±0,001 | 1,05±0,05 | | |
| | | S ₁ | 2,310 | 2 | 2,325 | 2,5 | | |
| | | S ₁₁ | 2,444 | 2 | 2,471±0,001 | 1,65±0,05 | | |
| $(\text{M}_2\text{O}_2\text{S}_2(\text{i-mnt})_2)^{2-}$ | 4 | Mo | 2,821 | 1 | 2,834 | 0,6 | 2,83 | |
| $\text{i-mnt}=\text{S}_2\text{CC}(\text{CN})_2$ | | O | 1,663 | 1 | 1,667±0,01 | 1,35±0,05 | | |
| | | S ₁ | 2,296 | 2 | 2,322 | 2,2 ± 0,1 | | |
| | | S ₁₁ | 2,414 | 2 | 2,457 | 1,65±0,05 | | |

Fortsetzung siehe nächste Seite

Fortsetzung von Tabelle 8.8

| Komplex | n | Streuer | Röntgenbeugung | | Anpassung | | EXAFS | |
|---|---|-----------------|----------------|---|-----------|-----|-------|-----|
| | | | R (Å) | N | R (Å) | N | K (Å) | N |
| Mo(S ₂ CNEt ₂) ₂ (S ₂ C ₆ H ₄) | | S _I | | | 2,314 | 2,2 | | |
| | | S _{II} | | | 2,424 | 3,6 | | |
| Mo(S ₂ CHEt ₂)(S ₂ C ₆ H ₄) ₂ | | S _I | | | 2,358 | 3,7 | | |
| | | S _{II} | | | 2,489 | 1,5 | | |
| MoO ₂ ((SCH ₂ CH ₂) ₂ NCH ₂) ₂ ·CH ₂ SMe | | O | | | 1,693 | 2,1 | | |
| | | S _I | | | 2,401 | 1,7 | | |
| | | S _{II} | | | 2,803 | 0,5 | | |
| MoO ₂ ((SCH ₂ CH ₂) ₂ NCH ₂) ₂ ·CH ₂ NMe ₂ | | O | | | 1,694 | 2,4 | | |
| | | S | | | 2,424 | 1,4 | | |
| Mo(CO(S ₂ CNEt ₂) ₂) | | O | 3,1 | 2 | 2,93 | 2,9 | 2,99 | 3,8 |

zur EXAFS beitragen, sind alle in dieser Arbeit gefundenen Bindungslängen und Koordinationszahlen in Tabelle 8.8 zusammengefaßt. Es sind die Mittel der von Cramer et al. (1978) für verschiedene Transformationsbereiche aus den Fouriertransformierten und den angepaßten EXAFS erhaltenen Werte. Mit aufgeführt sind die für 14 Komplexe aus Beugungsuntersuchungen bekannten Abstände und Koordinationszahlen. Der Vergleich zeigt, daß im allgemeinen die direkt aus den Fouriertransformierten entnommenen Abstände größere Abweichungen von den bekannten Werten zeigen als die durch Anpassung der EXAFS gewonnenen. Für Substanzen, bei denen nur Beiträge einer Streuschale beobachtet werden, sind die Genauigkeiten für Abstände besser als 0,01 Å. Die aus der EXAFS erhaltenen Koordinationszahlen dieser Komplexe weichen bis zu 15 % von den erwarteten Werten ab. Interessanter für die möglichen Anwendungen sind die Komplexe mit mehreren Koordinationsphären. Hier wurde stets eine bessere Abstandsgenauigkeit als 0,03 Å erzielt. Die Bestimmung von Koordinationszahlen ist hier jedoch mit großen Unsicherheiten behaftet. So werden insbesondere bei Komplexen, in denen 4 Schalen Beiträge zur EXAFS liefern, Fehler bis zu 100 % beobachtet. Zumindest ein Teil dieser Fehler kann darauf zurückgeführt werden, daß für die Amplitude der EXAFS einer Schale nur ein Parameter, der die geänderte Koordinationszahl berücksichtigen soll, verwendet wurde. Dabei wird unberücksichtigt gelassen, daß sich ebenfalls die Debye-Waller-Faktoren ändern können. So wurde bei der Untersuchung von Os-Komplexen (Kabe et al. 1979f) eine Differenz der mittleren quadratischen Auslenkungen der Os-N Paare in $(Os(py)_4Br_2)^{2-}$ und $(Os(NCS)_6)^{3-}$ von $\Delta\sigma^2 = 0,0023 \text{ Å}^2$ gefunden. Allein diese Differenz führt bei etwa $k = 10 \text{ Å}^{-1}$ zu Unterschieden in den EXAFS Amplituden von 40 %. Verhältnismäßig große Fehler für die Abstände (0,1 Å) werden von Cramer et al. (1978) für Streuer gefunden, die vom absorbierenden Atom durch einen weiteren Streuer abgeschirmt sind. Als Ursache für diese Unterschiede werden zusätzliche k-abhängige Phasenverschiebungen durch Vielfachstreuung angegeben.

Vierfach koordinierte Platin (II)-Komplexe werden seit einiger Zeit als Medikamente zur Tumorbekämpfung erprobt (Rosenberg 1973). In diesen Komplexen sind die Liganden in einer Ebene angeordnet. Bei den meisten aktiven Komplexen ist es bisher nicht gelungen, Kristalle zu züchten, so daß Strukturuntersuchungen mit konventionellen Methoden nicht möglich waren. Daher konnte die möglicherweise für die Aktivität der Komplexe entscheidende Frage des Einflusses der Bindung an die Desoxyribonukleinsäure (DNS) nicht gelöst werden. EXAFS-Untersuchungen an Pt(II)-Komplexen im Bereich der Pt L_{II} -Kante wurden von Teo et al. (1978b) an cis- und trans-Dichlorodiaminplatin(II) (DDP), das an DNS gebunden war, durchgeführt (cis-DDP wirksam, trans-DDP unwirksam). Kristallographische Untersuchungen an cis-Diamindi(α -pyridon)-Platin hatten Hinweise darauf geliefert, daß über die Basen Guanin und Thymin der DNS zwei cis-Diaminplatin Einheiten verbrückt sind. In einem so geformten Komplex wird ein kurzer Pt-Pt Abstand von 2,5-3,2 Å erwartet. Im Rahmen der Meßgenauigkeit werden in den EXAFS-Untersuchungen keine Unterschiede in der Nahordnung um das Pt-Atom im cis- und trans-DDP gefunden. Darüber hinaus liefert die Fouriertransformierte der mit k^3 gewichteten EXAFS gewichteten EXAFS (Fig. 8.35) keine Hinweise auf Pt-Paare mit Abständen unterhalb 3,2 Å. Durch inverse Fouriertransformation des ersten dominierenden Maximums (1,0 Å < r < 2,4 Å) wird eine Feinstruktur erhalten, die sehr gut durch den Beitrag nur einer einzelnen N- (oder O)

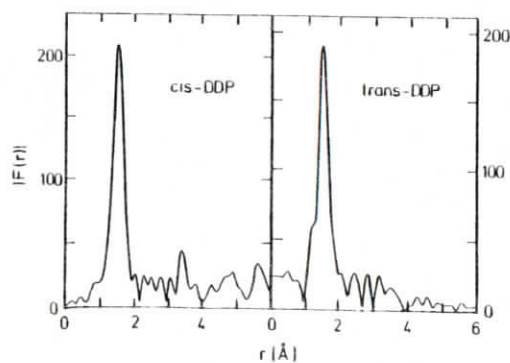


Fig. 8.35:

Betrag der Fouriertransformierten der EXAFS oberhalb der L_{II} -Kante von Pt in cis- und trans-Dichlorodiaminplatin (DDP) (Teo et al. 1978b)

Streuschale in der Umgebung der Pt-Atome beschreiben läßt, d.h. es werden auch keine unmittelbaren Chlornachbarn gefunden. Mit Hilfe von Pt-N Streuphasen und Streuamplituden, die aus EXAFS-Spektren des strukturell bekannten Komplexes $(Pt(en)_2)^{2+}$ gewonnen werden, wird die Feinstruktur angepaßt. Als Parameter der Anpassung werden die Amplitude der Feinstruktur, die mittlere quadratische Auslenkung, der interatomare Abstand und der Nullpunkt der Skala der kinetischen Energie der Photoelektronen gewählt. Das Ergebnis liefert für beide Komplexe gleiche Pt-N Abstände ($2,025 \pm 0,009$ Å für cis-DDP, $2,033 \pm 0,006$ Å für trans-DDP). Die experimentell ermittelte Koordinationszahlen betragen $4,3 \pm 0,5$ und $3,6 \pm 0,3$ für cis- bzw. trans-DDP, ein deutlicher Hinweis darauf, daß das zentrale Pt-Atom von 4 N (oder O) Atomen umgeben ist.

Im Gegensatz zu diesen an DNS gebundenen cis- und trans-DDP werden in den wasserlöslichen tumoraktiven Komplexen cis- $Pt(CPA)_2U(Ph_3BCN)_x$ und cis- $Pt(NH_3)_2U(Ph_3BCN)_x$, $x=1,25 \pm 0,20$, (CPA = Cyclopropylamin, UH = Uridin), (in der Literatur als Platinpurpur- bzw. Platinblau-Komplexe bekannt) Pt-Pt-Paare mit einem Abstand von $2,84 \pm 0,03$ Å bzw. $2,93 \pm 0,01$ Å gefunden. Die Bedeutung von Pt-Pt Bindungen (Teo et al. 1978c) für die Aktivität der Komplexe erscheint also noch ungeklärt. Die Ergebnisse für die DDP-Komplexe können jedoch darauf hindeuten, daß die Platinblau-Komplexe unter realistischen physiologischen Bedingungen zu Platin(II)-Komplexen reduziert werden, bevor sie an der DNS angelagert werden.

8.5 Biomoleküle

Die Aufklärung der Struktur von Biomolekülen mit Hilfe konventioneller Beugungsexperimente wird durch die große Anzahl von Atomen in diesen Systemen erheblich erschwert. Häufig sind jedoch schwerere Elemente in den aktiven Zentren eingebaut, die eine Analyse der lokalen Geometrie um diese Atome mit Hilfe der EXAFS zulassen. Als Beispiele werden in diesem Kapitel die Untersuchungen

an Rubredoxin, Hämoglobin und Kohlensäure-Hydrolyase (EC.4.2.1.1.) vorgestellt.

Rubredoxin ist ein Elektronentransfer-Protein mit einem Molekulargewicht von 8000. Es enthält ein Fe-Atom, das von vier Cysteingruppen umgeben ist. Röntgenbeugungsuntersuchungen von Watenpaugh et al. (1973) ergaben für die nächste Umgebung des Eisens vier S-Atome, die sich in den Abständen 2,34 Å, 2,32 Å, 2,24 Å und 2,05 Å vom Fe-Atom befinden. Überraschend ist der kurze Abstand von 2,05 Å für eine der Fe-S Bindungen. Es wurde die Möglichkeit diskutiert, daß diese Bindung durch das Protein verzerrt wird. Dadurch könnte die freie Energie des Moleküls beeinflusst werden, was sich direkt auf den Mechanismus des Elektronentransportes auswirken sollte.

Zur Überprüfung der Nahordnung um das Fe-Atom sind mehrere EXAFS-Untersuchungen an Rubredoxin und analogen Molekülen durchgeführt worden (Sayers et al. 1976, Shulman et al. 1975, 1978, Bunker und Stern 1977). Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind in Tabelle 8.9 zusammengefaßt. Im Rahmen der Fehlergrenzen stimmen die aus

Tabelle 8.9: Fe-S Abstände in Rubredoxin

| Zentralatom | Streuer | R (Å) | \bar{R} (Å) | $(\sigma^2)^{1/2}$ (Å) | Methode | Referenz |
|-------------|------------------|-------|---------------|-----------------------------------|----------------|------------------------|
| Fe | S _I | 2,24 | 2,24 | 0,13 | Röntgenbeugung | Watenpaugh et al. 1973 |
| | S _{II} | 2,32 | | | | |
| | S _{III} | 2,34 | | | | |
| | S _{IV} | 2,05 | | | | |
| | S | | 2,30±0,04 | 0,06±0,04 | EXAFS | Sayers et al. 1976 |
| | S | | 2,24±0,025 | 0,05 | EXAFS | Shulman et al. 1975 |
| | S | | 2,267±0,003 | 0,032 ^{+0,013} -0,032 | EXAFS | Bunker und Stern 1977 |

den EXAFS-Untersuchungen ermittelten mittleren Abstände mit den Ergebnissen der Röntgenbeugung überein. Alle EXAFS-Untersuchungen schließen jedoch die breite Verteilung der Bindungslängen aus. Der Bereich, über den die Fe-S Abstände verteilt sein können, kann auf 0,1 Å eingeschränkt werden. Unter der Annahme, daß drei verschiedene Fe-S Bindungslängen vorliegen, finden Bunker und Stern (1977) zwei S-Atome bei 2,267 Å, eines zwischen 2,267 Å und 2,203 Å und ein weiteres zwischen 2,267 Å und 2,332 Å. Dabei müssen die Atomlagen der vier Atome so korreliert werden, daß der mittlere Abstand $2,267 \pm 0,003$ Å beträgt. Neuere Beugungsexperimente (siehe Shulman et al. 1978) zeigen gegenüber den ersten Untersuchungen (Watenpaugh et al. 1973) eine erheblich geringere Streuung der Fe-S Abstände in Übereinstimmung mit den EXAFS-Untersuchungen.

Ein weiteres Biomolekül, in dem die Änderung der lokalen Geometrie um ein zentrales Metallatom für die Änderung der Aktivität verantwortlich gemacht wird, ist das Hämoglobin Hb (Perutz 1970). In diesem Molekül sind vier Fe-Atome jeweils in der Mitte der ebenen Porphyrinrings der Hämgruppen angeordnet. In der reduzierten Form Hb ist das Eisen fünffach koordiniert durch vier N-Atome des Porphyrins (N_p) und ein N-Atom des Histidin (N_H). In der oxydierten Form HbO₂ wird die sechste Koordinationsstelle durch Sauerstoff belegt. Die Belegung einiger der vier Koordinationsstellen im Molekül mit Sauerstoff bewirkt bei den übrigen Hämgruppen einen Übergang in den Zustand höherer Sauerstoffaffinität. Da die Abstände zwischen den Hämgruppen (25 Å - 37 Å) zu groß sind, um durch elektromagnetische Wechselwirkung diesen kooperativen Effekt herbeizuführen, wurde der Übergang von Perutz (1970) nach sorgfältigen Röntgenbeugungsuntersuchungen auf die Änderung der Quartärstruktur des Hämoglobin zurückgeführt. Als Ursache für die Umordnung des Moleküls wird eine Änderung der lokalen Geometrie um das Fe-Atom angenommen: In Hb befindet sich das Fe-Atom etwa 0,75 Å oberhalb der Ebene des Porphyrinringes, während es im HbO₂ innerhalb von 0,05 Å in dieser Ebene liegt. Dieses Herausheben der Fe-Atome würde bei ungeänderten N_p-N_p Abständen (2,04 Å) eine Änderung des Fe- N_p Abstandes von 0,14 Å bewirken.

Zur Überprüfung dieser Überlegungen wurden von Eisenberger et al. (1976, 1978) EXAFS-Untersuchungen im Bereich der Fe K-Kante durchgeführt. Die mit k^3 gewichtete EXAFS von HbO_2 und deren Fouriertransformierte zeigt Fig. 8.36. Da die nächsten Nachbarn in der Ebene des Porphyrinringes und die axialen Liganden vergleichbare Abstände zum Zentralatom besitzen, können diese Einzelbeiträge durch eine Fouriertransformation nicht getrennt werden. Die inverse Fouriertransformation über den Bereich des ersten Maximums A in $|F(r)|$ ergibt also eine Feinstruktur, die sich aus zwei Beiträgen im Falle des Hb bzw. drei Beiträgen im Falle HbO_2 zusammensetzt.

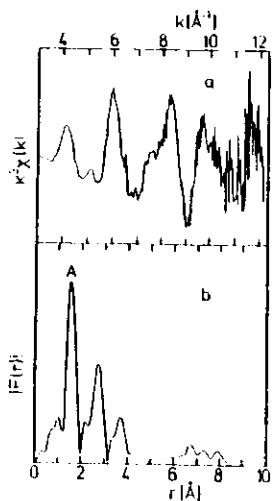


Fig. 8.36:
 a) EXAFS oberhalb der K-Kante von Fe in oxydiertem Hämoglobin (HbO_2).
 b) Fouriertransformierte von (a).
 Das erste Maximum A in $|F(r)|$ enthält die Beiträge, die durch die nächsten N-Nachbarn in der Ebene des Porphyrinringes und die axialen Liganden (N und O) verursacht werden (Eisenberger et al. 1978)

Der durch die axialen Liganden bewirkte Beitrag zur Gesamtphase wird mit Hilfe von berechneten Streuphasen für Sauerstoff und Stickstoff, der Annahme gleicher Debye-Waller-Faktoren und mittlerer freier Weglängen der Photoelektronen für alle Streuschalen sowie der Näherung $|f(\pi)| \approx Z/k^2$ für die Streuamplituden oberhalb 4 \AA^{-1} ermittelt. Nach Korrektur der aus der inversen Fouriertransformierten berechneten Gesamtphase bezüglich der Beiträge der axialen Liganden erhalten Eisenberger et al. (1978) Fe-N Abstandswerte von $1,98 \pm 0,01$ in HbO_2 und

$2,055 \pm 0,01 \text{ \AA}$ in Hb. Der letzte Wert ist deutlich kleiner als der von Perutz angenommene Fe-N Abstand von $2,18 \text{ \AA}$. Mit einem Abstand von $2,045 \text{ \AA}$ der N-Atome des Porphyrin vom Zentrum des Ringes, wie er im Eisen-, Magnesium- und Zinkporphyrin gerundet wird, ergibt sich aus den EXAFS-Untersuchungen, daß das Fe-Atom um $0,2^{+0,1}_{-0,2} \text{ \AA}$ im Hb aus der Ebene des Porphyrin-Ringes herausgehoben ist. Im Gegensatz zu den Annahmen von Perutz (1970) wird also bei der Reduzierung des HbO_2 wenn überhaupt, dann nur eine geringfügige Verschiebung des Fe-Atoms aus der Porphyrinebene beobachtet.

In vielen Metalloenzymen werden Zn(II)-Ionen in den aktiven Zentren eingebaut. Diese Ionen entziehen sich häufig dem direkten Nachweis, da sie keine Absorption im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich und kein EPR Resonanzsignal liefern. Ein Enzym, das Zink enthält, ist die Kohlensäure Hydro-Lyase (EC.4.2.1.1.). Es katalysiert die Abspaltung von Wasser nach der Reaktion $H^+ + HCO_3^- \rightleftharpoons H_2O + CO_2$. Für dieses Molekül ist die Bindung von Halogen-Anionen von Interesse, die als Modelle für das HCO_3^- Substrat verwendet werden und zu einer Hemmung der Enzymaktivität führen können. Untersuchungen optischer Spektren von Co-Derivaten der Kohlensäure-Hydrolyase sowie EPR und NMR-Studien deuteten darauf hin, daß die Anionen direkt an das Metallion gebunden waren. Röntgenbeugungsuntersuchungen an der Zink enthaltenden Hydro-Lyase dagegen lieferten Bindungslängen zwischen Zn und J-Anionen von $3,5 - 3,7 \text{ \AA}$, während im ZnJ_2 der Zn-J Abstand $2,62 \text{ \AA}$ beträgt.

Zur Klärung dieses Widerspruchs wurden von Brown et al. (1977b) die EXAFS der Kohlensäure-Hydro-Lyase oberhalb der K-Kante des Zn analysiert. Mit Jod belegte und unbelegte Hydro-Lyasen zeigen sehr ähnliche Spektren (Fig. 8.37). Durch Differenzbildung wird der wesentliche Anteil der Beiträge der nächsten N-Nachbarn zur EXAFS beseitigt. Die anschließende Filterung durch zweifache Fouriertransformation liefert den Beitrag, der den nächsten J-Nachbarn zugeordnet ist. Durch

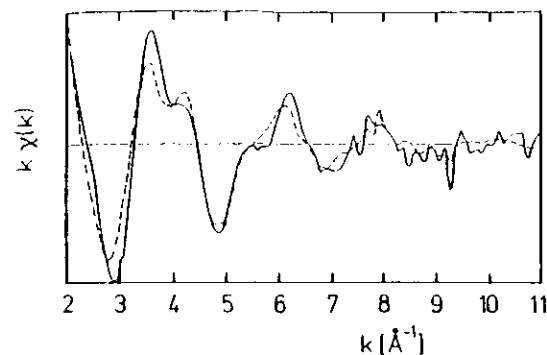


Fig. 8.37: EXAFS oberhalb der K-Kante von Zink in Kohlensäure-Hydro-Lyase (EC.4.2.1.1.) mit (durchgezogen) und ohne (gestrichelt) Jod-Liganden (Brown et al. 1977b)

Vergleich mit einem EXAFS-Spektrum des ZnJ_2 ergibt sich ein im Enzym Zn-J Abstand von $2,65 \pm 0,06 \text{ \AA}$. Dieses Ergebnis zeigt, daß das J-Ion im Gegensatz zu den Resultaten der Röntgenbeugung direkt an das Zn-Atom gebunden ist.

Literatur

- S.V. Adhyapak und A.S. Nigavekar, *J.Phys.Chem. Solids* **39**, 171 (1978)
- B.K. Agarwal und B.R.K. Agarwal, *J.Phys. C* **11**, 4223 (1978)
- B.K. Agarwal und R.K. Johri, *phys.stat.sol. (b)* **88**, 309 (1978)
- B.K. Agarwal und R.K. Johri, *J.Phys. C* **10**, 3213 (1977)
- G. Apai, J.F. Hamilton, J. Stöhr und A. Thompson, *Phys.Rev.Letters* **43**, 165 (1979)
- C.A. Ashley und S. Doniach, *Phys.Rev. B* **11**, 1279 (1975)
- L.V. Azaroff, *Rev.Mod.Phys.* **35**, 1012 (1963)
- L.V. Azaroff und D.M. Pease, in *X-Ray Spectroscopy*, Hg. L.V. Azaroff (McGraw-Hill, New York 1974) S. 284
- G.E. Bacon und N.A. Curry, *Proc.Roy.Soc.* **266 A**, 95 (1962)
- M.M. Ballal und C. Mande, *J.Phys. C* **11**, 837 (1978)
- R. Barchewitz, M. Cremonese-Visicato und G. Ouri, *J.Phys. C* **11**, 4439 (1978)
- J.H. Beaumont und M. Hart, *J.Phys. E* **7**, 823 (1974)
- G. Beni und P.M. Platzman, *Phys.Rev. B* **14**, 1514 (1976)
- G. Beni, P.A. Lee und P.M. Platzman, *Phys.Rev. B* **13**, 5170 (1976)
- J.D. Bernal, *Nature* **183**, 141 (1959)
- J.D. Bernal, *Nature* **185**, 68 (1960)
- E.P. Bertin, *Principles and Practice of X-Ray Spectrometric Analysis*, (Plenum Press, New York 1975)
- V.G. Bhide und M.K. Bahl, *J.Phys.Chem. Solids* **33**, 1669 (1972)
- A. Bianconi, D.Jackson und K. Monahan, *Phys.Rev. B* **17**, 2021 (1978)
- A. Bianconi und R.Z. Bachrach, *Phys.Rev. Letters* **42**, 104 (1979)
- G. Bisart und K.F. Hesse, *Acta Cryst. B* **34**, 1322 (1978)
- W. Böhmer und P. Rabe, *J.Phys. C* **12**, 2465 (1979)
- W. Bol, G.J.A. Gerrits und C.L. Panthaleon, *J.Appl.Cryst.* **3**, 486 (1970)
- U. Bonse, G. Materlik und W. Schröder, *J.Appl.Cryst.* **9**, 223 (1976)

- T.A. Boster und J.E. Edwards, Phys.Rev. 170, 12 (1968)
- J.B. Boyce, T.M. Hayes, W. Stutius und J.C. Mikkelsen, Phys.Rev. Letters 38, 1362 (1977)
- J.B. Boyce, T.M. Hayes, W. Stutius und J.C. Mikkelsen, Bull.Am.Phys.Soc. 23, 241 (1978)
- J.B. Boyce und T.M. Hayes, in Physics of Superionic Conduction, Hg. B.M. Salamon, Topics in Current Physics, Bd. 15 (Springer, New York 1979)
- G.S. Brown, in Synchrotron Radiation Facilities, Proc. Quebec Summer Workshop, Hg. J.Wm. Gowan, E.M. Rowe (Univ. of Western Ontario, London, Ontario 1976)
- G.S. Brown, P. Eisenberger und P. Schmidt, Solid State Commun. 24, 201 (1977a)
- G.S. Brown, G. Navon und R.G. Shulman, Proc.Natl.Acad.Sci. USA 74, 1794 (1977b)
- O. Brümmer und G. Dräger, phys.stat.sol. 27, 513 (1968)
- O. Brümmer, G. Dräger und W. Starke, Ann. Physik 24, 200 (1970)
- B. Bunker und E.A. Stern, Biophys.J. 19, 253 (1977)
- E.H.S. Burhop, The Auger Effect and other Radiationless Transitions (University Press, Cambridge 1952)
- T.A. Carlson und M.O. Krause, Phys.Rev. 140, A 1057 (1965)
- G.S. Cargill, in Solid State Physics, Bd. 30, Hg. H. Ehrenreich, F. Seitz und D. Turnbull (Academic Press, New York 1975) S. 227
- H.S. Chen und Y. Waseda, phys.stat.sol. (a) 51, 593 (1979)
- P. Chivate, P.S. Damle, N.V. Joshi und C. Mande, J.Phys. C 1, 1171 (1968)
- P.H. Citrin, P. Eisenberger und B.M. Kincaid, Phys.Rev.Letters 36, 1346 (1976)
- P.H. Citrin, P. Eisenberger und R.C. Hewitt Phys.Rev.Letters 41, 309 (1978)
- M.H. Cohen und D. Turnbull, Nature 203, 964 (1964)
- C. Colliex und B. Jouffrey, Phil.Mag. 25, 491 (1972)
- S.P. Cramer, T.K. Eccles, F. Kutzler, K.O. Hodgson und S. Doniach, J. Am. Chem. Soc. 98, 8059 (1976)

- S.P. Cramer, K.O. Hodgson, E.I. Stiefel und W.E. Newton, J.Am.Chem.Soc. 100, 2748 (1978)
- E.D. Crozier, F.W. Lytle, D.E. Sayers und E.A. Stern, Can.J.Chem. 55, 1968 (1977)
- J.A. Del Cueto und N.J. Shevchik, J.Phys. E 11, 616 (1978a)
- J.A. Del Cueto und N.J. Shevchik, J.Phys. C 11, L 829 (1978b)
- H. Dachs (Hg.) Neutron Diffraction, Topics in Current Physics Bd. 6 (Springer, Berlin 1978)
- J. Daniels, C. v. Festenberg, H. Kaether und K. Zeppenfeld, Springer Tracts in Modern Physics 54, 77 (1970)
- J.E. Demuth, D.W. Jepsen und P.M. Markus, Phys.Rev.Letters 31, 540 (1973)
- E. Dershem und M. Schein, Phys.Rev. 37, 1246 (1931)
- P. Deshmukh, P. Deshmukh und C. Mande, Pramana 6, 305 (1976)
- A. Dyson, X-Rays in Atomic and Nuclear Physics (Longman, London 1973)
- P. Eisenberger, in Proc. Study Symposium on Research Applications of Synchrotron Radiation, Brookhaven National Laboratory, Hg. R.E. Watson, M.L. Perlman, BNL Report 50 381 (1973), S. 83
- P. Eisenberger und B.M. Kincaid, Chem.Phys.Letters 36, 134 (1975)
- P. Eisenberger, R.G. Shulman, G.S. Brown und S. Ogawa, Proc.Nat.Acad.Sci. USA 73, 491 (1976)
- P. Eisenberger und B.M. Kincaid, Science 200, 1441 (1978)
- P. Eisenberger, R.G. Shulman, B.M. Kincaid, G.S. Brown und S. Ogawa, Nature 274, 30 (1978)
- P. Eisenberger und G.S. Brown, Solid State Commun. 29, 481 (1979)
- O.A. Ershov, Opt. Spectroscopy 22, 252 (1967)
- U. Fano, Phys.Rev. 58, 544 (1940)
- U. Fano und J.W. Cooper, Rev.Mod.Phys. 40, 441 (1968)
- J.L. Finney, Proc.Roy.Soc. 319 A, 479 (1970)
- J.L. Finney, Nature 266, 309 (1977)

- F. Fontaine, P. Lagarde, D. Raoux, H.P. Fontana, G. Naisano, P. Migliardo und F. Wanderlingh, Phys.Rev.Letters 41, 504 (1978)
- A. Fontaine, P. Lagarde, D. Raoux und J.M. Esteva, J.Phys. F 12, 2143 (1979a)
- A. Fontaine, P. Lagarde, A. Naudon, D. Raoux und D. Spanjaard, Phil.Mag. B 40, 17 (1979b)
- F. Forstmann, W. Berndt und P. Büttner, Phys.Rev.Letters 30, 17 (1973)
- T. Fukamachi, S. Hosoya, T. Kawamura, S. Hunter und Y. Nakano, Jap.J.Appl.Phys. 17-2, 326 (1978)
- T. Fukanaga, M. Misawa, K. Fukamichi, T. Masumoto und K. Suzuki, in Rapidly Quenched Metals, 111.2, Hg. B. Cantor (The Metals Society, London 1978), S. 325
- S. Geltman, Topics in Atomic Collision Theory (Academic Press, New York 1969)
- K.P. Godwin, in Springer Tracts in Modern Physics, Bd. 51, Hg. G. Höhler (Springer, Berlin 1969) S. 1
- J. Govindarajan, Acta.Cryst. A 29, 576 (1973)
- R.B. Greegor und F.W. Lytle, SSRL Report No. 78/09, S. 130 (1978)
- W. Gudat und C. Kunz, Phys.Rev.Letters 29, 169 (1972)
- W. Gudat, Dissertation, Universität Hamburg 1974
- W. Gudat und C. Kunz, in Synchrotron Radiation, Hg. C. Kunz, Topics in Current Physics, Bd. 10 (Springer, New York 1979) S. 55
- H.-J. Güntherodt, Adv.Solid State Phys. 17, 25 (1977)
- R.K. Gupta, Phys.Rev. B 12, 4452 (1975)
- S.J. Gorman und J.B. Pendry, Solid State Commun. 20, 287 (1976)
- P. Haasen, Phys. Blätter 34, 573 (1978)
- R. Haensel und C. Kunz, Z. Angew. Physik 23, 276 (1967)
- R. Haensel und G. Zimmerer, in Proc. Intern. Summer School on Synchrotron Radiation Research (Alghero 1976) Bd. 1, Hg. A.N. Mancini und I.F. Quercia, Intern. College on Applied Physics and Istituto Nazionale di Fisica, S. 409

- R. Haensel, P. Rabe, N. Schwentner, G. Tolkieln und A. Werner, in Synchrotronstrahlung bei DESY, Ein Handbuch für Benutzer, Hg. E.E. Koch und C. Kunz (DESY, Hamburg 1977) S. 264
- R. Haensel, P. Rabe, G. Tolkieln und A. Werner, in Vorbereitung(1979)
- R. Haensel, P. Rabe, G. Tolkieln und A. Werner, in Liquid and Amorphous Metals, Proc. NATO Advanced Study Institute, Zwiesel, 10.-22.9.79 (Sijthoff & Noordhoff, Alphen aan den Rijn, 1980) S. 459
- J.D. Hanawalt, Z. Physik 70, 293 (1931)
- M. Hart und A.R.D. Rodrigues, J.Appl.Cryst. 11, 248 (1978)
- J.B. Hastings, B.M. Kincaid und P. Eisenberger, Nucl.Instr.Meth. 152, 167 (1978a)
- J.B. Hastings, M.L. Perlman, P. Oversluizen, P. Eisenberger und J. Brown, SSRL Report No. 78/09, S. 105 (1978b)
- T. Hayasi, Sci.Rep. Tohoku Univ. 33, 123 (1949a)
- T. Hayasi, Sci.Rep. Tohoku Univ. 33, 183 (1949b)
- T. Hayasi, Sci.Rep. Tohoku Univ. 44, 87 (1960)
- T. Hayasi, K. Fujimori und M. Suzuki, Sci.Rep. Tohoku Univ. 46, 144 (1962)
- T.M. Hayes, P.N. Sen und S.H. Hunter, J.Phys. C 9, 4357 (1976)
- T.M. Hayes und S.H. Hunter, in The Structure of Non-Crystalline Materials, Hg. P.H. Gaskell (Taylor and Francis, London 1977), S. 69
- T.M. Hayes, J. Non-Cryst. Solids 31, 57 (1978)
- T.M. Hayes, J.W. Allen, J. Tunc, B.C. Giessen und J.J. Hauser, Phys.Rev.Letters 40, 1282 (1978a)
- T.M. Hayes, J.B. Boyce und J.L. Beeby, J.Phys. C 11, 2931 (1978b)
- S.M. Heald und E.A. Stern, Phys.Rev. B 16, 5549 (1977)
- S.M. Heald und E.A. Stern, Phys.Rev. B 17, 4069 (1978)
- B.L. Henke, Phys.Rev. A 6, 94 (1972)
- B.W. Holland, J.B. Pendry, R.F. Pettifer und J. Bordas, J.Phys. C 11, 633 (1978)

- P.H. Holloway und J.B. Hudson, *Surr.Sci.* 43, 123 (1974)
- M.A. Van Hove und S.Y. Tong, *J.Vac.Sci. Technol.* 12, 230 (1975)
- M.A. Van Hove und S.Y. Tong, *Surface Crystallography by LEED* (Springer, Berlin 1979)
- S.H. Hunter, SSRL Report No. 77/04 (1977)
- S.H. Hunter, A. Bienenstock und T.M. Hayes, in *The Structure of Non-Crystalline Materials*, ed. by P.B. Gaskell (Taylor and Francis, London 1977a) S. 73
- S. Hunter, A. Bienenstock und T.M. Hayes, in *Amorphous and Liquid Semiconductors*, Hg. W.E. Spear (Univ. of Edinburgh, Edinburgh, 1977b) S. 78
- H. Ibach, K. Horn, R. Dorn und H. Lüth, *Surf.Sci.* 38, 433 (1973)
- R. Ingalls, G.A. Garcia und E.A. Stern, *Phys.Rev.Letters* 40, 334 (1978)
- International Tables for X-Ray Crystallography* (The Kynoch Press, Birmingham, England, Bd. 1: 1969, Bd. 3: 1968)
- L.K. Izraileva, *Sov.Phys. - Doklady* 11, 506 (1966a)
- L.K. Izraileva, *Sov.Phys. - Doklady* 11, 519 (1966b)
- J. Jaklevic, J.A. Kirby, M.P. Klein, A.S. Robertson, G.S. Brown und P. Eisenberger, *Solid State Commun.* 23, 679 (1977)
- D.W. Jepsen, P.M. Markus und F. Jona, *Phys.Rev. B* 5, 3933 (1972a)
- D.W. Jepsen, P.M. Markus und F. Jona, *Phys.Rev. B* 6, 3684 (1972b)
- T. Johansson, *Z. Physik* 82, 507 (1933)
- T. Kawamura und T. Fukamachi, *Jap.J.Appl.Phys.* 17-2, 224 (1978)
- H. Keilacker und A. Meisel, *Ann.Phys.* 30, 236 (1973)
- H. Keilacker und A. Meisel, *Ann.Phys.* 31, 239 (1974)
- H.L. Kharoo, O.P. Gupta und M.P. Hemkar, *Z. Naturforsch.* 32a, 570 (1977)
- B.M. Kincaid, SSRL Report No. 75/03 (1975)
- B.M. Kincaid und P. Eisenberger, *Phys.Rev.Letters* 34, 1361 (1975)
- B.M. Kincaid, A.E. Meixner und P.M. Platzman, *Phys.Rev.Letters* 40, 1296 (1978)
- J.D. Kingsley und J.S. Prener, *J.Appl.Phys.* 43, 3073 (1972)

- G.S. Knapp, H. Chen und T.E. Klippert, *Rev.Sci.Instrum.* 49, 1658 (1978)
- J.C. Knights, T.M. Hayes und J.C. Mikkelsen, *Phys.Rev.Letters* 39, 712 (1977)
- K. Kohra, M. Ando, T. Matsuhita und H. Hashizume, *Nucl.Instr.Meth.* 152, 161 (1978)
- A.I. Kostarev, *Zh.Eksp.Teor.Fiz.* 11, 60 (1941)
- A.I. Kozlenkov, *Bull.Acad.Sci. USSR* 25, 968 (1961)
- A.I. Kozlenkov, *Bull.Acad.Sci. USSR* 27, 374 (1963)
- A.I. Kozlenkov, *Bull.Acad.Sci. USSR* 28, 794 (1964)
- R. de L. Kronig, *Z. Physik* 70, 317 (1931)
- R. de L. Kronig, *Z. Physik* 75, 191 (1932a)
- R. de L. Kronig, *Z. Physik* 75, 468 (1932b)
- C. Kunz, (Hg.) *Synchrotron Radiation, Techniques and Applications, Topics in Current Physics* Bd. 10 (Springer, Berlin 1979)
- P. Lagarde, *Phys.Rev. B* 14, 741 (1976)
- J.J. Lander und J. Morrison, *Surf.Sci.* 6, 1 (1967)
- U. Landman und D.L. Adams, *Proc.Nat.Acad.Sci. USA* 73, 2550 (1976)
- P.A. Lee und J.B. Pendry, *Phys.Rev. B* 11, 2795 (1975)
- P.A. Lee, *Phys.Rev. B* 13, 5261 (1976)
- P.A. Lee und G. Beni, *Phys.Rev. B* 15, 2862 (1977)
- P.A. Lee, B.-K. Teo und A.L. Simons, *J.Am.Chem.Soc.* 99, 3856 (1977)
- N. Lemonnier, O. Collet, C. Depaulex, J.-M. Esteve und D. Raoux, *Nucl.Instr.Meth.* 152, 109 (1978)
- R.M. Levy, *J.Chem.Phys.* 43, 1846 (1965)
- A. Liebsch, *Phys.Rev.Letters* 32, 1203 (1974)
- A. Liebsch, *Phys.Rev. B* 13, 544 (1976)
- J. Lindau und W.E. Spicer, *J. Electron Spectrosc.* 3, 409 (1974)
- M. Linkoahoja, E. Rantavuori, U. Korhonen, K. Kurki-Suonio und A. Ruuskanen, *Acata Cryst. A* 28, 260 (1972)

- G. Lucovsky und T.M. Hayes, in Amorphous Semiconductors, Hg. M.H. Brodsky, Topics of Applied Physics, Bd. 36 (Springer, Berlin 1979) S. 215
- A.P. Lukirskii und I.A. Brytov, Sov.Phys. - Solid State 6, 33 (1964)
- A.P. Lukirskii, O.A. Ershov, T.M. Zimkina und E.P. Savinov, Sov.Phys. - Solid State 8, 1422 (1966)
- J. Lundgren und I. Olovsson, J.Chem.Phys. 49, 1068 (1968)
- F.W. Lytle, in Physics of Non-Crystalline Solids, Proc. of the International Conference, Delft (North-Holland, Amsterdam 1964) S. 12
- F.W. Lytle, Boeing Sci. Research Lab. Document D 1-82-0524 (1966a)
- F.W. Lytle, Adv. X-Ray Anal. 9, 398 (1966b)
- F.W. Lytle, Acta Cryst. 22, 321 (1967)
- F.W. Lytle, D.E. Sayers und E.B. Moore, Appl.Phys. Letters 24, 45 (1974)
- F.W. Lytle, D.E. Sayers und E.A. Stern, Phys.Rev. B 11, 4825 (1975)
- F.W. Lytle, G.H. Via und J.H. Sinfeld, J.Chem.Phys. 67, 3831 (1977)
- R.P. Madden, in X-Ray Spectroscopy, Hg. L.V. Azaroff (McGraw-Hill, New York 1974) S. 338
- A.A. Naradudin, E.W. Montroll, G.H. Weiss und I.P. Ipatova, Theory of Lattice Dynamics in the Harmonic Approximation (Academic Press, New York 1971)
- G. Martens, Diplomarbeit, Universität Kiel 1977
- G. Martens, P. Rabe, N. Schwentner und A. Werner, Phys.Rev.Letters 39, 1411 (1977)
- G. Martens, P. Rabe, N. Schwentner und A. Werner, Phys.Rev. B 17, 1481 (1978a)
- G. Martens, P. Rabe, N. Schwentner und A. Werner, J.Phys. C 11, 3125 (1978b)
- G. Martens und P. Rabe, phys.stat.sol. (a) 57, K31 (1980a)
- G. Martens und P. Rabe, phys.stat.sol. (a) 58, 415 (1980b)
- G. Martens, P. Rabe, G. Tolkiem und A. Werner, European Synchrotron Radiation News 2, 7 (1979a)
- G. Martens, P. Rabe, G. Tolkiem und A. Werner, phys.stat.sol. (a) 55, 105 (1979b)

- M.R. Martin und G.A. Samorjai, Phys.Rev. B 7, 3607 (1973)
- A. Meisel, G. Leonhardt und R. Szargan, Röntgenspektren und Chemische Bindung (Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1977)
- T. Mizoguchi, T. Kudo, T. Iriawa, N. Watanabe, N. Niimura, M. Misawa und K. Suzuki, in Rapidly Quenched Metals III,2, Hg. B. Cantor (The Metals Society, London 1978) S. 384
- R.C.L. Mooney, Phys.Rev. 37, 1306 (1931)
- N.F. Mott und H.S.W. Massey, The Theory of Atomic Collision (Clarendon Press, Oxford 1965)
- H. Ohtaki, T. Yamaguchi und M. Maeda, Bull.Chem.Soc.Japn. 49, 701 (1976)
- B.D. Padalia und V. Krishnan, Phys.Rev. B 12, 443 (1975)
- G.J. Palenik, Inorg.Chem. 6, 503 (1967)
- L.G. Parratt, Phys.Rev. 95, 359 (1954)
- L.G. Parratt, C.F. Hempstead und E.L. Jossem, Phys.Rev. 105, 1228 (1957)
- L.G. Parratt, Rev.Sci.Instr. 30, 297 (1959)
- A.V. Pendharkar und C. Mande, Physica 66, 204 (1973)
- J.B. Pendry, J.Phys. C 4, 2501 (1971)
- J.B. Pendry, J.Phys. C 5, 2567 (1972)
- J.B. Pendry, Low Energy Electron Diffraction (Academic Press, New York 1974)
- M.F. Perutz, Nature 228, 726 (1970)
- R.F. Pettifer und P.W. McMillan, Phil.Mag. 35, 871 (1977)
- R.F. Pettifer, P.W. McMillan und S.J. Gurman, in The Structure of Non-Crystalline Materials, Hg. P.H. Gaskell (Taylor and Francis, London 1977) S. 63
- P.M. Platzman und P.A. Wolfi, Waves and Interactions in Solid State Plasmas (Academic, New York 1973)
- D.E. Polk, J.Non-Cryst.Solids 5, 365 (1971)
- D.E. Polk, Acta Metal. 20, 485 (1972)
- C.J. Powell, Surf.Sci. 44, 29 (1974)

- J. Prasad, V. Krishna und H.L. Nigam, *J.Phys.Chem. Solids* 38, 1149 (1977)
- W. Preetz und G. Peters, *Z. Naturforsch.* 34b, 1243 (1979)
- P. Rabe, in *Synchrotronstrahlung bei DESY, Ein Handbuch für Benutzer*,
Hg. E.E. Koch und C. Kunz (DESY, Hamburg, Juli 1977) S. 59
- P. Rabe, *Jap.J.Appl.Phys.* 17-2, 22 (1978)
- P. Rabe, G. Tolkieln und A. Werner, *Jap.J.Appl.Phys.* 17-2, 215 (1978)
- P. Rabe und P. Wenck, unveröffentlichte Ergebnisse (1979)
- P. Rabe, G. Tolkieln und A. Werner, *Nucl.Instr.Meth.*, 171, 329 (1980)
- P. Rabe, G. Tolkieln und A. Werner, *J.Phys. C*, im Druck (1979b)
- P. Rabe, G. Tolkieln und A. Werner, *J.Phys. C* 12, 899 (1979c)
- P. Rabe, G. Tolkieln und A. Werner, *J.Phys. C* 12, L 545 (1979d)
- P. Rabe, G. Tolkieln und A. Werner, *J.Phys. C* 12, 1173 (1979e)
- P. Rabe, G. Tolkieln, A. Werner und R. Haensel, *Z. Naturforsch.* 34a, (1979f)
- P. Rabe, G. Tolkieln und A. Werner, unveröffentlichte Ergebnisse (1979g)
- H. Raether, in *Handbuch der Physik*, Bd. XXXII, Hg. S. Flügge (Springer, Berlin 1957) S. 443
- S. Ramaseshan, K. Venkatesan und N.V. Mani, *Proc.Indian Acad.Sci. A* 46, 95 (1967)
- J. Reed, P. Eisenberger, B.-K. Teo und B.M. Kincaid, *J.Am.Chem.Soc.* 99, 5217 (1977)
- J. Reed und P. Eisenberger, *Acta Cryst. B* 34, 344 (1978)
- J. Reed, P. Eisenberger, B.-K. Teo und B.M. Kincaid, *J.Am.Chem.Sol.* 100, 2375 (1978)
- J.J. Rehr und E.A. Stern, *Phys.Rev. B* 14, 4413 (1976)
- J.J. Rehr, E.A. Stern, R.L. Martin und E.R. Davidson, *Phys.Rev. B* 17, 560 (1978)
- J.J. Ritsko, S.E. Schmatteyly und P.C. Gibbons, *Phys.Rev. Letters* 32, 671 (1974)
- J.J. Ritsko, N.O. Lipari, P.C. Gibbons und S.E. Schmatteyly, *Phys.Rev. Letters* 37, 1068 (1976)
- M.E. Rose und M.M. Shapiro, *Phys.Rev.* 74, 1853 (1948)
- B. Rosenberg, *Naturwissenschaften* 60, 399 (1973)

- K.C. Rule, *Phys.Rev.* 66, 199 (1954)
- J.F. Sadoc und A. Liénard, in *Rapidly Quenched Metals III,2*, Hg. B. Cantor (The Metals Society, London 1978) S. 405
- D.R. Sandstrom, H.W. Dodgen und F.W. Lytle, *J.Chem.Phys.* 67, 473 (1977)
- P.R. Sarode und A.R. Chetal, *J.Phys. C* 10, 153 (1977)
- N.N. Saxena, S.N. Gupta und R.G. Anikhindi, *Chem.Phys.Letters* 29, 551 (1974)
- D.E. Sayers, E.A. Stern und F.W. Lytle, *Phys.Rev. Letters* 27, 1204 (1971)
- D.E. Sayers, F.W. Lytle und E.A. Stern, in *Amorphous and Liquid Semiconductors*,
Hg. H. Cohen und G. Lucovsky (North-Holland, Amsterdam 1972) S. 401
- D.E. Sayers, F.W. Lytle und E.A. Stern, in *Amorphous and Liquid Semiconductors*,
Hg. J. Stuke (Francis und Taylor, London 1974) S. 419
- D.E. Sayers, E.A. Stern und F.W. Lytle, *Phys.Rev. Letters* 35, 584 (1975)
- D.E. Sayers, E.A. Stern und J.R. Herriott, *J.Chem.Phys.* 64, 427 (1976)
- W.L. Schaich, *Phys.Rev. B* 8, 4028 (1973)
- L.I. Schiff, *Quantum Mechanics* (McGraw-Hill, New York 1955)
- E. Seviliano, H. Meuth und J.J. Rehr, unveröffentlicht (1979)
- N.J. Shevchik, *Phil.Mag.* 35, 805 (1977a)
- N.J. Shevchik, *Phil.Mag.* 35, 1289 (1977b)
- O. Shimomura, T. Fukamachi, T. Fawamura, S. Hosoya, S. Hunter und A. Bienenstock,
Jap.J.Appl.Phys. 17-2, 221 (1978)
- T. Shiraiwa, T. Ishimura und M. Sawada, *J.Phys.Soc. Japan* 13, 847 (1958)
- T. Shiraiwa, *J.Phys.Soc. Japan* 15, 240 (1960)
- V.V. Schmidt, *Bull.Acad.Sci. USSR (Phys.Ser.)* 25, 988 (1961)
- V.V. Schmidt, *Bull.Acad.Sci. USSR (Phys.Ser.)* 27, 392 (1963)
- R.G. Shulman, P. Eisenberger, W.E. Blumberg und N.A. Stombaugh,
Proc.Nat.Acad.Sci. USA 72, 4003 (1975)
- R.G. Shulman, P. Eisenberger, B.-K. Teo, B.M. Kincaid und G.S. Brown,
J.Mol.Biol. 124, 305 (1978)

J.H. Sinfeld, G.H. Via und F.W. Lytle, *J.Chem.Phys.* 68, 2009 (1978)
A.K. Singh und B.M.S. Kashyap, *J.Phys.* F 5, 822 (1975)
S.K. Sinha, *Phys.Rev.* 143, 422 (1966)
M.B. Stearns, *Phys.Rev.* 129, 1136 (1963)
E.A. Stern, *Phys.Rev. B* 10, 3027 (1974)
E.A. Stern, D.E. Sayers und F.W. Lytle, *Phys.Rev. B* 11, 4836 (1975)
E.A. Stern, *J.Vac.Sci. Technol.* 14, 461 (1977)
E.A. Stern, D.E. Sayers, J.G. Dash, H. Shechter und B. Bunker,
Phys.Rev. Letters 38, 767 (1977)
E.A. Stern, *Contemp.Phys.* 19, 289 (1978)
E.A. Stern, S.M. Heald und B. Bunker, *Phys.Rev. Letters* 42, 1372 (1979)
J. Stöhr, *Jap.J.Appl.Phys.* 17-2, 217 (1978)
J. Stöhr, D. Denley und P. Perfetti, *Phys.Rev. B* 18, 4132 (1978)
J. Stöhr, L. Johansson, I. Lindau und P. Pianetta, *Phys.Rev. B* 20, 664 (1979)
E. Tegeler, Diplomarbeit, Universität Hamburg 1974
B.-K. Teo, P.A. Lee, A.L. Simons, P. Eisenberger und B.M. Kincaid,
J.Am.Chem.Soc. 99, 3854 (1977)
B.-K. Teo, P. Eisenberger und B.M. Kincaid, *J.Am.Chem.Soc.* 100, 1735 (1978a)
B.-K. Teo, P. Eisenberger, J. Reed, J.K. Barton und S.J. Lippard,
J.Am.Chem.Soc. USA 100, 3225 (1978b)
B.-K. Teo, K. Kijima und R. Bau, *J.Am.Chem.Soc.* 100, 621 (1978c)
B.-K. Teo und P.A. Lee, *J.Am.Chem.Soc.* 101, 2815 (1979)
D.H. Tomboulion und P.L. Hartman, *Phys.Rev.* 102, 1423 (1956)
J.A. Victoreen, *J.Appl.Phys.* 14, 95 (1943)
J.A. Victoreen, *J.Appl.Phys.* 19, 855 (1948)
J.A. Victoreen, *J.Appl.Phys.* 20, 1141 (1949)
A.N. Vishnoi und B.K. Agarwal, *Proc.Phys.Soc.* 89, 799 (1966)

C.N.J. Wagner, *J. Non-Cryst.Sol.* 31, 1 (1978)
B.E. Warren, *X-Ray Diffraction* (Addison-Wesley, Reading 1969)
Y. Waseda und S. Tamaki, *Z. Physik B* 23, 315 (1976)
Y. Waseda, H. Okazaki und T. Masumoto, in *The Structure of Non-Crystalline Materials*, Hg. P.H. Gaskell (Taylor und Francis, London 1977) S. 95
Y. Waseda und H.S. Chen, *phys.stat.sol. (a)* 49, 387 (1978)
T. Watanabe, H. Ishizuka, Y. Kuramoto und C. Horie, *Jap.J.Appl.Phys.* 17-2,
211 (1978)
K.D. Watenpaugh, L.C. Sieker, J.R. Herriot und L.H. Jensen,
Acta Cryst. B 29, 943 (1973)
W.M. Weber, *Phys.Rev. B* 11, 2744 (1975)
W.M. Weber, *phys.stat.sol. (b)* 91, 667 (1979)
A. Werner, Diplomarbeit, Universität Kiel 1977
A. Werner, Dissertation, Universität Kiel 1979
H. Winick und A. Bienenstock, *Ann.Rev.Nucl.Part.Sci.* 28, 33 (1978)
J. Witz, *Acta Cryst. A* 25, 30 (1969)
J. Wong, F.W. Lytle, R.B. Gregor, H.H. Liebermann, J.L. Walter und
F.E. Luborsky, in *Rapidly Quenched Metals 111,2*, Hg. B. Cantor
(The Metals Society, London 1978) S. 345
J. Wong und F.W. Lytle, *J. Non.-Cryst. Solids* 37, 273 (1980)
R.W. Wyckoff, *Crystal Structures* (Interscience, New York 1968)

Die vorliegende Schrift entstand in der Forschungsgruppe von Herrn Prof. Dr. K. Baensel, der mich stets unterstützt und mir in großzügiger Weise Gelegenheit gegeben hat, selbständig zu arbeiten.

Eine besondere Freude war mir die Zusammenarbeit mit den Herren W. Böhrer, G. Martens, G. Tolkiem, Dr. N. Schwentner und Dr. A. Werner. Die gemeinsamen Experimente und die zahlreichen Diskussionen mit ihnen haben wesentlich zum Inhalt dieser Schrift beigetragen.

Es war mir eine große Hilfe, daß Frau E. Thumann das Schreiben des Manuskripts und Frau L. Bittner die Anfertigung der Photoarbeiten übernommen haben.

Bei allen möchte ich mich herzlich bedanken.

Ich danke auch der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie für die Unterstützung der eigenen Experimente mit Sach- und Personalmitteln.