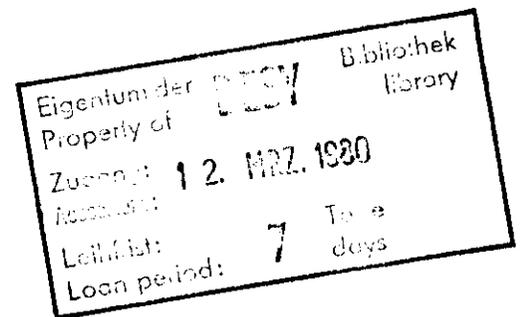


Interner Bericht  
DESY F41  
HASYLAB 80/02  
Januar 1980

Untersuchung der Einflüsse von Paarverteilungen und  
Rückstreuamplituden sowie der Endzustandssymmetrie  
auf die Röntgenabsorptionsfeinstruktur  
und Anwendung der Ergebnisse auf die Lösung von  
Strukturproblemen



von  
Arend Werner

"DIE VERANTWORTUNG FOR DEN INHALT  
DIESES INTERNEN BERICHTEES LIEGT  
AUSSCHLIESSLICH BEIM VERFASSER."

INHALTSVERZEICHNIS

Untersuchung der Einflüsse von Paarverteilungen und  
Rückstreuamplituden sowie der Endzustandssymmetrie  
auf die Röntgenabsorptionsfeinstruktur  
und Anwendung der Ergebnisse auf die Lösung von  
Strukturproblemen

Dissertation  
zur Erlangung des Doktorgrades  
der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Christian-Albrechts-Universität  
zu Kiel

vorgelegt von  
Arend Werner  
aus Lübeck

Kiel  
1979

	Seite
1 <u>Einleitung</u>	1
2 <u>Die Grundlagen der Röntgenabsorptionsfeinstruktur (EXAFS)</u>	4
2.1 Theorie	4
2.2 EXAFS oberhalb von K-Kanten	9
2.2.1 Oszillierender Anteil $\sin(\Pi_j(k))$	10
2.2.2 Amplitude $A_j(k)$	12
2.2.3 Mehrere Schalen	13
2.3 Die k-Skala	14
3 <u>Experiment</u>	15
3.1 Meßanordnung	15
3.2 Das Synchrotron als Strahlungsquelle	16
3.3 Monochromator	17
3.4 Auflösung des Monochromators	18
3.5 Eichung des Monochromators	19
3.6 Detektoren (Ionisationskammern)	19
3.7 Höhere Ordnungen	19
3.8 Probenhalter	20
3.9 Probenpräparation	20
3.10 Meßablauf	22
4 <u>Auswertung</u>	23
4.1 Spektrennormalisierung	23
4.1.1 Viktoreenabzug	23
4.1.2 Festlegung der k-Skala	25
4.1.3 Bestimmung des monotonen Anteils des Absorptionskoeffizienten	26
4.1.4 Fourierfilterung	27
4.2 Fouriertransformation	28
4.2.1 Theorie	28
4.2.2 Aussagen der Strukturfunktion	29

	Seite		Seite
4.2.3 Transformationsfenster	31	7.2.3 Bindungslängen und Koordinationszahlen der dem Osmium direkt benachbarten Stickstoff- und Schwefelatome in $[\text{Os}(\text{NCS})_n(\text{SCN})_{6-n}]^{3-}$ , $n < 6$	87
4.2.4 Anwendung der Fouriertransformation auf die Feinstruktur von Cu und Cu <sub>2</sub> O	33	7.2.3.1 Bindungslängen	89
4.2.5 Auswirkung der Mehrfachstreuung auf F(r)	35	7.2.3.2 Koordinationszahlen	91
4.2.6 Methode der Rücktransformation	37	7.2.4 Stereoisomerenpaare	93
4.2.7 R <sub>j</sub> -Bestimmung	38	7.3 Ergebnisse der Strukturanalyse von bindungsisome- ren Hexakis(thiocyanato-isothiocyanato)osmaten(III)	93
4.2.8 Bestimmung von N <sub>j</sub> und σ <sub>j</sub>	39		
4.3 Parameteranpassung	42		
4.4 Schwebungsmethode	45		
5 <u>Untersuchung des Einflusses der Umgebung auf die Struktur des Permanganations in KMnO<sub>4</sub> und MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> in wässriger Lösung</u>	48	8 <u>Rückstreuamplituden f(π,k) schwerer Elemente</u>	95
5.1 Messung	48	8.1 Theoretische Deutung der Form von  f(π,k)  in Abhängigkeit von der Ordnungszahl Z	96
5.2 Diskussion der Absorptionsspektren	49	8.2  f(π,k)  für die Elemente Zr, J und Au	98
5.3 Interpretation der EXAFS-Daten	50	8.3 arg(f(π,k)) schwerer Elemente	101
5.4 Erweiterte Schwebungsmethode	54	8.4 Einfluß von f(π,k) in χ(k) auf die zugehörige Strukturfunktion  F(r)	101
6 <u>EXAFS oberhalb von L-Kanten</u>	58	9 <u>EXAFS-Untersuchungen an metallischen Gläsern</u>	103
6.1 Theorie der EXAFS-Struktur an L-Kanten	59	9.1 Charakterisierung von metallischen Gläsern und ihre Herstellung	103
6.2 Messung der EXAFS-Struktur an den L-Kanten von Gold	61	9.2 Strukturmodelle für metallische Gläser des Types M <sub>100-x</sub> B <sub>x</sub> , x ≈ 20	104
6.3 Bestimmung von μ <sub>d</sub> /μ <sub>s</sub> aus EXAFS-Daten am Beispiel einer Messung an den Ce L-Kanten von CeO <sub>2</sub>	66	9.3 EXAFS-Untersuchungen am Metglas Fe <sub>80</sub> B <sub>20</sub>	106
6.3.1 Ermittlung von μ <sub>d</sub> /μ <sub>s</sub> aus L <sub>I</sub> - und L <sub>III</sub> - EXAFS-Spektren	67	9.4 Vergleich der EXAFS-Daten mit den aus der Rönt- genstreuung ermittelten Werten für Fe <sub>80</sub> B <sub>20</sub>	109
6.3.2 EXAFS-Messung an der L <sub>III</sub> - und L <sub>I</sub> -Kante des Ce in CeO <sub>2</sub>	68	9.5 Asymmetrische Verteilungsfunktion p(r) und ihr Einfluß auf EXAFS	110
7 <u>Strukturuntersuchung an bindungsisomeren Hexakis (thiocyanato-isothiocyanato)osmaten(III) anhand von EXAFS-Messungen an der L<sub>III</sub>-Kante des Osmium</u>	75	9.5.1 Diskussion der unterschiedlichen Struktur- modelle für das Metglas Fe <sub>80</sub> B <sub>20</sub>	118
7.1 Messung	76	9.6 EXAFS-Untersuchung am Metglas Fe <sub>40</sub> Ni <sub>40</sub> B <sub>20</sub>	119
7.2 Auswertung	77	9.7 EXAFS-Untersuchung am metallischen Glas Zr <sub>54</sub> Cu <sub>46</sub>	123
7.2.1 Fouriertransformation	79	9.7.1 EXAFS oberhalb der Zr K-Kante	125
7.2.2 Abstände und Koordinationszahlen in $[\text{Os}(\text{NCS})_6]^{3-}$	84	9.7.2 EXAFS oberhalb der Cu K-Kante	126
		10 <u>Zusammenfassung</u>	129

### 1. Einleitung

Der Verlauf des Absorptionskoeffizienten  $\mu(E)$  im Röntgengebiet ist gekennzeichnet durch das Auftreten von Absorptionskanten. Zur Erklärung betrachte man den Prozeß der Absorption von Röntgenstrahlung der Energie  $E = h\nu$ .

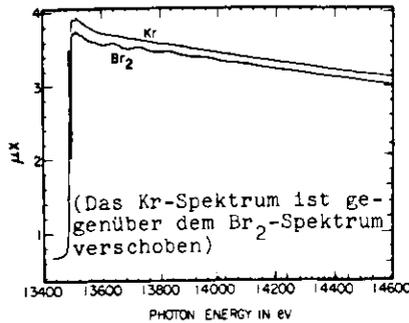


Abb.1.1 : Absorptionsspektrum an der K-Kante von Kr und Br in Br<sub>2</sub> (KE75).

aus und es kommt zur Absorption des Photons, während ein Photoelektron aus der n-Schale herausgelöst wird. Wir erhalten somit eine Zunahme von  $\mu(E)$ , die sich in der sogenannten Absorptionskante äußert. In Abb.1.1 sind die Absorptionsspektren von gasförmigem Brom und Krypton im Bereich der K-Kanten aufgetragen. (KE75).

Für Photonenenergien im Bereich bis etwa 30eV oberhalb der Kanten treten Strukturen in  $\mu(E)$  auf, die auf Übergängen des Rumpfelektrons in lokalisierte Niveaus nahe der Ionisierungsgrenze beruhen, oder die durch Bandeffekte und Vielteilchenwechselwirkungen des betrachteten Systems zu erklären sind (K20;S57;P59;MLS77). Diese unter dem Namen "Kosselstrukturen" bekannten Erscheinungen werden in dieser Arbeit nicht weiter behandelt.

Unser Interesse gilt dem daran anschließenden Energiebereich von  $\sim 30$ eV bis über 1000eV oberhalb der Absorptionskanten. Im Falle eines freien Atoms, wie es zB. bei den einatomigen Edelgasen realisiert ist, erwartet man in diesem Gebiet einen monoton abfallenden Verlauf von  $\mu(E)$  (BS57). Diese Aussage bestätigt die Messung an Krypton (siehe Abb.1.1).

Ferner sei  $E_n$  die Ionisierungsenergie eines in der Schale mit der Hauptquantenzahl n gebundenen Elektrons eines Atoms der untersuchten Substanz und es soll  $E < E_n$  gelten. Für  $E < E_n$  trägt diese Schale nicht zur Absorption der Röntgenstrahlung bei. Überschreitet aber die Energie der eingestrahlten Photonen den Wert  $E_n$ , so reicht die Energie zur Ionisierung

Bei Untersuchungen an festen und flüssigen Substanzen, sowie an molekularen Gasen (Br<sub>2</sub>) beobachtet man dagegen in diesem Bereich Modulationen des Absorptionskoeffizienten.

Beschreibt man das Photoelektron durch eine vom ionisierten Atom auslaufende Welle, so wird diese durch die von den Nachbaratomen zurückgestreuten Anteile überlagert (S74). Dieser Interferenzeffekt führt zu den Oszillationen in  $\mu(E)$ , die in Abb.1.1 am Beispiel des Br<sub>2</sub>-Spektrums deutlich sichtbar sind.

Bezeichnet man die Absorptionskanten als "Struktur" des Röntgenspektrums, so spricht man hier von der "Feinstruktur" des Spektrums. Im englischen wird zur Unterscheidung dieses Bereiches von der kantennahen Struktur der Begriff "Extended X-ray Absorption Fine Structure", abgekürzt EXAFS, verwendet.

Die EXAFS-Erscheinung ist bereits seit den dreißiger Jahren bekannt (KL30;H31a;H31b).

Zunächst ging man davon aus, daß es sich hierbei um einen Zustandsdichteeffekt handelt, der auf die globale Struktur der jeweiligen Substanz zurückzuführen ist (K31;K32a). Diese Deutung versagte bei der Interpretation von EXAFS-Spektren molekularer Gase und führte zu der oben angegebenen Erklärung, nach der lediglich die nächste Umgebung des ionisierten Aufatoms die Modulation in  $\mu(E)$  bewirkt (K32b;HKP34). Diese Nahordnungstheorie wurde in den folgenden Jahren weiterentwickelt (A63) und führte zu einem Formalismus, der die Verknüpfung der Strukturparameter, wie Abstand und Anzahl der nächsten Nachbaratome des Aufatoms der untersuchten Probe mit den EXAFS-Modulationen in einfacher Weise aufzeigt (SLS70;S74;AD75;LP75).

Das große Interesse, das man heute den EXAFS-Untersuchungen entgegenbringt ist auf zwei Punkte zurückzuführen:

a) Sayers, Stern und Lytle konnten zeigen, daß die Feinstrukturmessungen unter Anwendung einer Fouriertransformation Information über die Anordnung, der das absorbierende Atom umgebenden Atome, liefert (SSL71).

b) Der Einsatz von intensiven Röntgenquellen, insbesondere die Nutzung der Synchrotronstrahlung von Speicherringen und Synchrotronen, ermöglicht die Messung von EXAFS mit einer energetischen Auflösung von einigen eV und einem Signal/Rauschverhältnis von ca.  $10^3$  bei einer Meßzeit, die für die zugrundegelegten Quellen im Bereich von 30min liegt, wenn man das Absorptionsspektrum

von etwa 300eV unterhalb bis 1200eV oberhalb der jeweiligen Kante abfährt.

Somit hat sich aus EXAFS eine Methode zur Untersuchung des strukturellen Aufbaues sowohl von kristallinen als auch flüssigen, amorphen und molekularen Substanzen entwickelt, deren Anwendungsbereiche in den folgenden Übersichtsartikeln angegeben sind (EK78; R78;S78).

In der vorliegenden Arbeit werden anhand von EXAFS-Messungen, die mit dem Röntgenmonochromator am Synchrotron DESY in Hamburg (T80; RTW79d) durchgeführt worden sind, physikalische Aspekte der Feinstruktur untersucht, die zu einer Erweiterung des Anwendungsbereiches von EXAFS als Methode zur Strukturaufklärung führen (Kapitel 6, 8 und 9). Diese Resultate werden in den Kapiteln 7 und 9 zur Strukturanalyse herangezogen.

Die Arbeit ist wie folgt gegliedert: Nach der theoretischen Deutung der EXAFS in Kapitel 2 und der Herleitung der Formel, die den Zusammenhang zwischen EXAFS und den Strukturparametern der Probe wiedergibt, folgt in Kapitel 3 eine Beschreibung des Experimentes. In Kapitel 4 wird eine ausführliche Darstellung der in dieser Arbeit verwendeten Auswerteverfahren der Meßdaten angegeben.

Am Beispiel von EXAFS-Messungen an der K-Kante von Mangan wird in Kapitel 5 eine erweiterte Schwabungsmethode zur Bestimmung der Unterschiede im Aufbau des  $MnO_4^-$  Ions im Festkörper ( $KMnO_4$ ) und in einer wässrigen Lösung ausgenutzt.

Um die Anwendbarkeit der EXAFS-Messungen an den  $L_{III}$ -Kanten schwerer Elemente in Hinblick auf Strukturaussagen zu überprüfen, wurden in Kapitel 6 Untersuchungen an den L-Kanten von Au und Ce in  $CeO_2$  durchgeführt.

Die in Kapitel 6 gewonnenen Ergebnisse wurden in Kapitel 7 zur Analyse der  $[Os(NCS)_n(SCN)_{6-n}]^{3-}$  Komplexe herangezogen ( $n=1, \dots, 6$ ).

Ferner ergaben die in Kapitel 6 vorgestellten Messungen an Au zusammen mit Untersuchungen an anderen Systemen mit schweren Streuatomen Aussagen über die bisher unbekannt Form der Rückstreuamplituden  $f(\pi, k)$  von Elementen mit Ordnungszahlen größer 40 (Kapitel 8).

In Kapitel 9 werden EXAFS-Messungen an amorphen Substanzen (metallische Gläser) behandelt. In diesem Zusammenhang wird eine Erweiterung der bisher gebräuchlichen EXAFS-Formel vorgestellt, die die asymmetrische Paarverteilung der Atome in diesen Proben berücksichtigt.

## 2. Die Grundlagen der Röntgenabsorptionsfeinstruktur (EXAFS)

In diesem einführenden Kapitel wird die physikalische Ursache für das Auftreten der Feinstruktur in Röntgenabsorptionsspektren diskutiert, und es wird die diese Erscheinung beschreibende Formel angegeben. Anhand von Beispielen, die den Messungen der letzten drei Jahre am DESY in Hamburg entnommen sind, wird der Zusammenhang zwischen EXAFS und dem strukturellen Aufbau der Proben verdeutlicht.

### 2.1 Theorie

In Kapitel 1 wurde gezeigt, daß es sich bei EXAFS um Modulationen des Absorptionskoeffizienten  $\mu(E)$  handelt, die man im Bereich bis etwa 1000 eV oberhalb der Absorptionskanten mehratomiger Systeme beobachtet.

Wie in der Einleitung angegeben, werden die vom absorbierenden Atom (Aufatom) emittierten Photoelektronen teilweise durch Atome, die in dessen Nachbarschaft liegen, zurückgestreut, und der Effekt erklärt sich aus der Interferenz zwischen den auslaufenden und den rückgestreuten Photoelektronen.

Um die Verknüpfung des so bewirkten EXAFS-Beitrages mit den Strukturparametern der untersuchten Probe zu ermitteln, geht man von der quantenmechanischen Darstellung des Absorptionskoeffizienten aus

$$\mu_n(E) \propto |M_{fn}|^2 \rho(E) \tag{2.1}$$

$$M_{fn} = (\psi_f | \vec{E} \vec{r} | \psi_n)$$

Zur Herleitung von Gl.2.1 benutzt man Fermi's "Goldene Regel", die die Übergangswahrscheinlichkeit  $\tau^{-1}$  des Elektrons vom Grundzustand ( $n$ ) in die Endzustände ( $f$ ) beschreibt, deren Zustandsdichte durch  $\rho(E)$  berücksichtigt wird (BS57).  $\psi_n$  und  $\psi_f$  sind die Wellenfunktionen dieser Zustände.

Die Wechselwirkung zwischen den Photonen mit dem Polarisationsvektor  $\vec{E}$  und den Photoelektronen ist in der Dipolnäherung angegeben (BS57). Auf Grund der Proportionalität zwischen  $\tau^{-1}$  und  $\mu$  ergibt sich so Gl.2.1, die den Absorptionsbeitrag der Schale mit der Hauptquantenzahl  $n$  beschreibt.

Nach der alten Vorstellung über den Ursprung von EXAFS ging man davon aus, daß die Ursache in der durch Bandeffekte bedingten Änderung der Zustandsdichte liegt (K31;K32a). Da diese Bandeffekte von dem globalen Aufbau der Probe herrühren, spricht man von einer Fernordnungstheorie.

Diese Deutung beschränkt sich aber auf kristalline Substanzen, da nur hier eine Fernordnung vorliegt. Bereits die ersten EXAFS-Messungen an molekularen Gasen erforderten neue Deutungsversuche, da hier lediglich eine Nahordnung besteht. Man begann daher die Ursache für die Feinstruktur in der Modifizierung des Endzustandes  $\psi_f$  durch die Nachbaratome des absorbierenden Aufatoms zu suchen (K32b;HKP34). Alle neueren Arbeiten beschreiten diesen Weg (S74;AD75;LP75).

Wie in (S74) gezeigt, sind die oben als wesentlich angesehenen Bandeffekte für Energien ab  $\sim 30$  eV oberhalb der Absorptionskanten, gegenüber den Änderungen im Matrixelement  $M_{fn}$ , in allen Systemen zu vernachlässigen. Somit wird  $\rho(E)$  im weiteren als monoton angesehen.

Es gilt nun zu klären, in welcher Form das Matrixelement durch die Umgebung des Aufatoms beeinflusst wird. Hierzu betrachtet man die Wellenfunktionen  $\psi_n$  und  $\psi_f$ , die das System Elektron und Atom vor und nach erfolgter Absorption beschreiben.

$\psi_n$  steht für das Elektron in der Schale mit der Hauptquantenzahl  $n$  vor dem Herauslösen aus dem Atom. Somit handelt es sich hier um einen lokalisierten Rumpfzustand, der nur am Orte des Aufatoms wesentlich von Null verschieden ist.

$\psi_o$  steht für das nach erfolgter Absorption eines Photons mit  $h\nu > E_n$  emittierte Elektron ( $E_n$  ist die Ionisierungsenergie des Elektrons in der  $n$ -Schale). Es erhält die kinetische Energie  $E_{kin}$

$$E_{kin} = h\nu - E_n \quad (2.2)$$

Beträgt  $E_{kin}$  mehr als 30eV, so kann dem Photoelektron über die Dispersionsrelation für freie Elektronen (Gl.2.7), die Wellenzahl  $k$  zugeordnet werden und man setzt für  $\psi_o$  eine auslaufende Kugelwelle an. Für den Fall eines isolierten Aufatoms gilt  $\psi_f = \psi_o$  und wir können das Matrixelement, das den Überlapp der beiden Wellenfunktionen darstellt, bilden. Als Ergebnis erhält man den in Abb.1.1 am

Krypton beobachteten monotone Verlauf des Absorptionskoeffizienten (BS57), den wir mit  $\mu_n^o$  bezeichnen.

Bringt man in die Nähe des Aufatoms ein weiteres Atom, so wird der Endzustand durch Streuung der Elektronenwelle an diesem Atom modifiziert. Ein in der Amplitude verminderter Anteil  $\psi_s$  der primären Welle  $\psi_o$  gelangt zurück zum Ort des Aufatoms. Der Endzustand  $\psi_f$  ergibt sich daher als

$$\psi_f = \psi_o + \psi_s \quad (2.3)$$

$\psi_s$  und  $\psi_o$  interferieren miteinander in Abhängigkeit von  $E_{kin}$  und es kommt zu einer Variation in  $\psi_f$ . Diese Schwankungen führen bei der Bildung des Matrixelementes zu den gesuchten Feinstrukturen. Da diese Deutung von EXAFS lediglich von der lokalen Umgebung des jeweiligen Aufatoms ausgeht, spricht man hier von einer Nahordnungstheorie.

Es gilt nun die Formel herzuleiten, die den Zusammenhang zwischen EXAFS und den Strukturparametern der untersuchten Probe, also Abstand, Anzahl und Art der nächsten Nachbaratome des Aufatoms, beschreibt (LP75).

Setzt man die in Gl.2.3 angegebene Wellenfunktion des Endzustandes in Gl.2.1 ein, so folgt

$$\mu_n(E) = \mu_n^o(E) \cdot (1 + \chi(E)) \quad (2.4)$$

$$\text{mit } \chi(E) = 2 \cdot \text{Re}\{(\psi_n | \vec{e} \vec{r} | \psi_s) \cdot (\psi_o | \vec{e} \vec{r} | \psi_n)\} / |(\psi_o | \vec{e} \vec{r} | \psi_n)|^2 \quad (2.5)$$

Hierbei ist im Zähler der Term  $|(\psi_n | \vec{e} \vec{r} | \psi_s)|^2$  vernachlässigt worden, da die Streuung an den Nachbaratomen gering ist und somit

$$|(\psi_s | \vec{e} \vec{r} | \psi_n)|^2 \ll |(\psi_o | \vec{e} \vec{r} | \psi_n)|^2$$

gilt. Gl.2.4 gibt die Verbindung des Absorptionskoeffizienten  $\mu_n(E)$  mit dem EXAFS-Anteil  $\chi(E)$  an, der durch Gl.2.5 beschrieben wird.

Die Gl.2.5 besagt, daß ein gebundenes Elektron der Schale  $n$ , dargestellt durch die Quantenzahlen  $(l_n m_n)$ , emittiert wird. Diesem Photoelektron ordnet man eine auslaufende Elektronenwelle  $\psi_o$  mit den Quantenzahlen  $(l_o m_o)$  zu, und die zugehörige Übergangswahrscheinlichkeit ergibt sich aus dem Matrixelement  $\langle l_o m_o | \vec{e} \vec{r} | l_n m_n \rangle$ .

Der rückgestreute Anteil  $\psi_s$  von  $\psi_o$  ist durch die Quantenzahlen  $(l_s m_s)$  gekennzeichnet. Seine Amplitude  $z_{l_s m_s l_o m_o}$  hängt von  $\psi_o$  und der Struktur der Substanz ab. Der Einfluß dieses Anteils wird durch das zweite Matrixelement  $\langle l_s m_s | \vec{eR} | l_n m_n \rangle$  beschrieben. Berücksichtigt man ferner die Auswirkungen des Potentials am Orte des Aufatoms auf die auslaufende und die rückgestreute Elektronenwelle durch die Streuphasen  $\exp(i\delta_{l_s})$  und  $\exp(i\delta_{l_n})$ , so folgt für die geschweifte Klammer in Gl.2.5

$$\langle \psi_o | \vec{eR} | \psi_n \rangle = \sum_{l_n m_n} \sum_{l_o m_o} \sum_{l_s m_s} \langle l_n m_n | \vec{eR} | l_s m_s \rangle \exp(i\delta_{l_s} + i\delta_{l_o}) z_{l_s m_s l_o m_o} \langle l_o m_o | \vec{eR} | l_n m_n \rangle \quad (2.6)$$

Die Information über die Strukturparameter enthält die Amplitudenfunktion  $z_{l_s m_s l_o m_o}$ . Zu ihrer Berechnung für das System "Aufatom und ein Streuatom" geht man von folgenden Näherungen aus:

1) Die Potentiale von Aufatom und Streuatom werden in der "muffin tin"-Approximation als sphärisch und nichtüberlappend angesetzt.

1i) Der Atomradius wird als klein gegenüber den Abständen zwischen den Atomen angenommen. Somit können die Wellenfunktionen  $\psi_o$  und  $\psi_s$  am Ort des Streuatoms und am Ort des Aufatoms durch ebene Wellen ersetzt werden. Wie in (LP75) nachgewiesen, sind die Abweichungen der so gewonnenen Lösung von der exakten Form für  $E_{kin} > 50$  eV vernachlässigbar.

1ii) Wir nehmen die Abstände der Atome als fest an und berücksichtigen nicht die endliche Lebensdauer der Zustände.

Nach Einführung der Wellenzahl  $k$  des freien Elektrons

$$k = (2m/\hbar^2 \cdot E_{kin})^{1/2} \quad (2.7)$$

folgt somit für  $k > 3 \text{ \AA}^{-1}$

$$z_{l_s m_s l_o m_o} = -i2\pi \exp(i\delta_{l_s} - i\delta_{l_o}) Y_{l_s m_s}^*(\hat{R}) Y_{l_o m_o}(\hat{R}) \langle l_n m_n | \vec{eR} | l_s m_s \rangle \exp(i2Rk) / (kR^2) \quad (2.8)$$

$R$  steht für den Abstand des Streuatoms vom Aufatom,  $f(\pi, k)$  beschreibt die komplexe Rückstreuamplitude und  $Y_{lm}(\hat{R})$  sind die sphärischen Kugelflächenfunktionen, wobei  $\hat{R} = \vec{R}/R$  gilt.

Sofern die behandelten Proben polykristallin, flüssig oder amorph vorliegen, muß über die Richtungen des vom Aufatom zum Streuatom weisenden Vektors  $\hat{R}$  gemittelt werden. Unter Ausnutzung der Orthogonalitätsrelation für die Kugelflächenfunktionen (M72) erhalten wir nach Gl.2.8 ( $\delta_{lm}$  = Deltafunktion)

$$\int z_{l_s m_s l_o m_o} d\Omega_{\hat{R}} = -i2\pi \exp(i\delta_{l_s} - i\delta_{l_o}) (-1)^{l_s} f(\pi, k) \exp(i2Rk) \delta_{l_s l_o} \delta_{m_s m_o}$$

und die Mittelung über den Nenner von Gl.2.5 liefert

$$\int |\langle \psi_o | \vec{eR} | \psi_n \rangle|^2 d\Omega_{\hat{R}} = \sum_{l_o m_o} \sum_{l_n m_n} |\langle l_o m_o | \vec{eR} | l_n m_n \rangle|^2 \cdot 4\pi$$

Einsetzen dieser Größen in Gl.2.5 ( $\chi(k)$  sei über  $\Omega_{\hat{R}}$  gemittelt) unter Ausnutzung von Gl.2.6 ergibt

$$\chi(k) = \sum_1 \{ \mu_1(k) (-1)^{l_1} \frac{|f(\pi, k)|}{kR^2} \cdot \sin(2kR + \phi_1(k)) \} / \sum_1 \mu_1(k) \quad (2.9)$$

mit der Def.  $\mu_1(k) = \sum_{l_n m_n} |\langle l_n m_n | \vec{eR} | l_o m_o \rangle|^2 \cdot a$   $a$  = Proportionalitätsfaktor.

$\mu_1(k)$  beschreibt den Absorptionskoeffizienten für den Übergang vom Ausgangszustand mit den Quantenzahlen  $(l_n m_n)$  in die Kontinuumszustände mit den Quantenzahlen  $(l_o m_o)$ . Auf Grund der Dipolauswahlregeln gilt  $l = l_n \pm 1$  ( $m = m_n \pm 1$ ). Ferner wurde die komplexe Rückstreuamplitude  $f(\pi, k)$  in ihren Betrag und den Phasenteil  $\arg(f(\pi, k))$  zerlegt, der mit dem Beitrag des Aufatoms zu

$$\phi_1(k) = 2\delta_{l_1}(k) + \arg(f(\pi, k)) \quad (2.9a)$$

zusammengefaßt worden ist.

Die nach 1ii) in Gl.2.9 nicht berücksichtigte endliche Lebensdauer des Ausgangszustandes und der Endzustände führt zu einem Exponentialterm  $\exp(-2R/\lambda)$ , mit dem Gl.2.9 zu multiplizieren ist (LP75; S74).

Ferner geht man nach 1ii) davon aus, daß sich das Streuatom in einem festen Abstand  $R$  vom Aufatom befindet. Tatsächlich aber oszillieren sowohl das Aufatom als auch das Streuatom um ihre Ruhelage auf Grund thermischer Bewegung. Dieser Umstand läßt sich durch die Einführung einer Verteilungsfunktion  $p(r)$  in Gl.2.9 berücksichtigen, die angibt, mit welcher Wahrscheinlichkeit sich das Streuatom im Abstand  $r$  vom Aufatom befindet. Hiermit folgt aus

Gl.2.9 die Beziehung

$$\chi(k) = \sum_1 \{ \mu_1(k) |f(\pi, k)| (-1)^1 \cdot \frac{1}{k} \cdot \int_0^{\infty} dr \cdot p(r) / r^2 \cdot \sin(2rk + \phi_1(k)) e^{-\frac{2r}{\lambda}} \} / \sum_1 \mu_1(k) \quad (2.10a)$$

Üblicherweise setzt man für  $p(r)$  eine Gaußverteilung an, wobei  $R$  der mittlere Abstand zwischen dem Atompaar ist und  $\sigma$  die Auslenkung der Atome von der Ruhelage beschreibt:

$$p(r) = \exp(-(r-R)^2 / (2\sigma^2)) / (\sqrt{2\pi}\sigma)$$

Eingesetzt in Gl.2.11 ergibt sich so (SSL75)

$$\chi(k) = \sum_1 \{ \mu_1(k) |f(\pi, k)| (-1)^1 \cdot \frac{1}{k} \cdot \sin(2Rk + \phi_1(k)) e^{-\frac{2R}{\lambda}} e^{-2\sigma^2 k^2} / R^2 \} / \sum_1 \mu_1(k) \quad (2.10b)$$

Kompliziertere Verteilungsfunktionen werden in Kapitel 9 behandelt.

Die Gl.2.10a und Gl.2.10b beschreiben den EXAFS-Beitrag  $\chi_j(k)$ , der durch ein Streuatom bewirkt wird. Befinden sich nun mehrere Streuatome in der Umgebung des Aufatoms, so ergibt sich der Feinstrukturanteil  $\chi(k)$  durch Addition der  $\chi_j(k)$ , sofern man von der Näherung ausgeht, daß lediglich Einfachstreuung dominant auftritt (LP75). Faßt man die  $N_j$  Streuatome, die sich im Abstand  $R_j$  vom Aufatom befinden zu einer "Schale" zusammen, so erhält man für  $\chi(k)$  die Summe über die einzelnen Schalen:

$$\chi(k) = \sum_j N_j \cdot \chi_j(k) \quad (2.11)$$

Abweichungen von dieser Näherung werden in Kapitel 4 behandelt.

Die Gl.2.10a und Gl.2.10b in Verbindung mit Gl.2.11 stellen die Grundlage für alle weiteren Betrachtungen in dieser Arbeit dar.

## 2.2 EXAFS oberhalb von K-Kanten

Da die physikalischen Verhältnisse im Falle der Untersuchung der Feinstruktur oberhalb der K-Absorptionskanten besonders einfach sind und ferner fast alle bisherigen Messungen an den K-Kanten ausgeführt wurden, soll die Verknüpfung der Feinstruktur mit den Strukturparametern der Probensubstanz anhand derartiger Spektren aufgezeigt werden.

Im Anfangszustand befindet sich das Elektron in der K-Schale, dh.

in einem 1s-Niveau und wir setzen  $l_n = 0$ . Die Dipolauswahlregeln ergeben somit  $l=1$  und man erhält aus Gl.2.11 und Gl.2.10b den Ausdruck

$$\chi_K(k) = -1/k \sum_j A_j(k) \cdot \sin(\Pi_j(k)) \quad (2.12)$$

mit  $\Pi_j(k) = 2R_j k + \phi_j(k)$   
und  $A_j(k) = N_j / R_j^2 \cdot |f_j(\pi, k)| e^{-\frac{2R_j}{\lambda}} e^{-2\sigma_j^2 k^2}$

$R_j$  = Abstand Streuatom-Aufatom

$N_j$  = Anzahl der Atome im Abstand  $R_j$

$|f_j(\pi, k)|$  = Betrag der Rückstreuamplitude

$\lambda$  = "freie Weglänge" des Photoelektrons, bewirkt durch die endliche Lebensdauer des Ausgangszustandes und der Endzustände, sowie durch die inelastische Streuung.

$\sigma_j$  = mittlere relative Auslenkung zwischen Streuatom und Aufatom

$\phi_j$  = Phase, bewirkt durch die Potentiale des Aufatoms ( $2\delta_1(k)$ ) und des Streuatoms ( $\arg(f_j(\pi, k))$ ).

### 2.2.1 Oszillierender Anteil $\sin(\Pi_j(k))$

Die Größe  $\Pi_j(k)$  wird im wesentlichen durch den Term  $2R_j k$  bestimmt, der den uns interessierenden Abstandswert  $R_j$  enthält. Vernachlässigt man zunächst den Phasenanteil  $\phi_j(k)$ , so gilt für die Periode der EXAFS-Schwingungen  $\Delta k = \pi / R_j$ , dh. je größer der Abstandswert ist, desto mehr Oszillationen beobachtet man in einem vorgegebenen  $k$ -Intervall.

Zur Demonstration betrachte man Abb.2.1, in der die  $\chi(k)$  von CuBr oberhalb der Cu K-Kante und von  $\text{KMnO}_4$  oberhalb der Mn K-Kante aufgetragen sind. Die bei Zimmertemperatur aufgenommenen Spektren der polykristallinen Proben zeigen auf Grund der jeweiligen Kristallstruktur nur den EXAFS-Beitrag, der von den nächsten Nachbaratomen des Aufatoms bewirkt wird (siehe nächsten Abschnitt).

Im Falle von CuBr ist das Cu-Atom von vier Br-Atomen in einem Abstand  $R_1 = 2.43 \text{ \AA}$  (W68) umgeben, während in  $\text{KMnO}_4$  das Mn-Atom vier nächste O-Atome in einem mittleren Abstand von  $R_1 = 1.63 \text{ \AA}$  aufweist (P67; und Kapitel 5 dieser Arbeit). Dies spiegelt sich in Abb.2.1 wieder. Auf Grund des größeren Abstandes bei CuBr ist die Frequenz der Oszillationen in Abb.2.1.b größer als in Abb.2.1a.

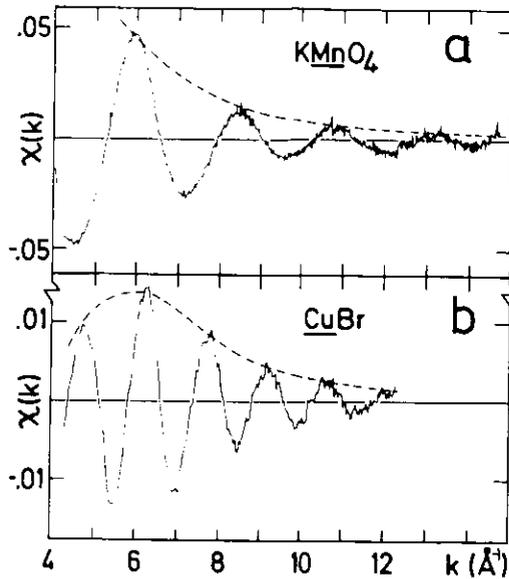


Abb.2.1: EXAFS oberhalb der K-Kanten von  
a) Mn in  $KMnO_4$  und  
b) Cu in  $CuBr$

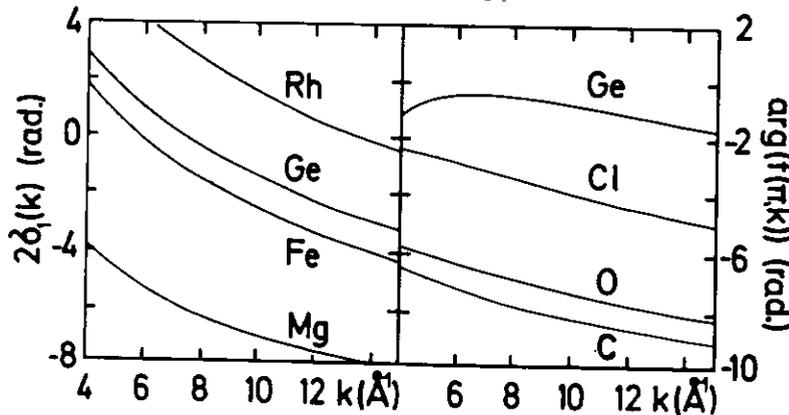


Abb.2.2: Streuphasen nach Rechnungen von Lee und Beni (LB77).

Der zusätzliche Phasenanteil  $\phi_j(k)$ , der infolge der Streuphasenrechnung die Korrektur der ungestörten Wellenfunktion durch den Einfluß der Potentiale berücksichtigt, hängt für leichte Elemente im wesentlichen monoton von  $k$  ab, wie die Kurven in Abb.2.2 für  $2\delta_1(k)$  (Aufatom) und  $\arg(f_j(\pi,k))$  (Streuatom) zeigen, die einer theoretischen Arbeit von Lee und Beni entnommen sind (LB77).

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die Streuung der Photoelektronen wegen ihrer hohen kinetischen Energie an den inneren Schalen (Rumpfelektronen) des Streuatoms stattfindet. Somit ist die Beeinflussung der Phasenanteile durch die Art der jeweiligen Bindung oder der Ionizität des betrachteten Systems nur gering und die Phasen sind daher universell zu verwenden (CEK76).

### 2.2.2 Amplitude $A_j(k)$

Die die Amplitude bestimmenden Größen lassen sich in drei Termen zusammenfassen:

$N_j/R_j^2 \exp(-2R_j/\lambda)$  ist ein Skalierungsfaktor. Je mehr Streuatome sich im Abstand  $R_j$  befinden, desto größer ist die Amplitude. Mit zunehmendem Abstand  $R_j$  wird aber der Beitrag  $A_j(k)$  stark vermindert. Die Ursache liegt zum einen in der durch  $1/R_j^2$  beschriebenen Abnahme der Amplituden der auslaufenden und der rückgestreuten Kugelwellen. Ferner nimmt die Wahrscheinlichkeit, daß das Photoelektron inelastisch gestreut wird und somit nicht zur Feinstruktur beiträgt, mit dem Abstand des Streuatoms vom Aufatom zu. Dies wird durch den Parameter  $\lambda$  berücksichtigt, der einer Art freien Weglänge entspricht.  $\lambda$  liegt zwischen 5-10 Å (W77;SSL75), dh. man erhält lediglich Information über die nächste Umgebung des Aufatoms (Nahordnung). Dies ist der Grund dafür, daß wir in Abb.2.1 nur EXAFS-Beiträge der Schalen mit  $j=1$  sehen, da die Schalen mit  $j>1$  geringe Besetzungszahlen und große R-Werte aufweisen.

$|f_j(\pi,k)|$ , der Betrag der Rückstreuamplitude, bestimmt im wesentlichen die Form von  $A_j(k)$ . Diese Größe ist elementspezifisch. Je nach der Ordnungszahl  $Z$  des Streuatoms erhält man unterschiedliche Verläufe für  $|f_j(\pi,k)|$ . Die Systematik in dieser Abhängigkeit läßt sich aus Abb.2.1 entnehmen. Gestrichelt sind dort die Einhüllenden, also  $A_j(k)/k$ , eingezeichnet. Für kleine  $Z$ , wie im Falle des Sauerstoffs, erhält man einen monoton fallenden Verlauf in Abhängigkeit von  $k$ . Geht man zu schwereren Elementen über, hier ist es das Brom, so weist die Einhüllende ein Maximum bei etwa  $7 \text{ Å}^{-1}$  auf. Wir werden in Kapitel 8 auf diese Systematik genauer eingehen, im besonderen mit der Erweiterung der Betrachtungen auf Streuatome mit hoher Ordnungszahl.

$\exp(-2\sigma_j^2 k^2)$  berücksichtigt die thermisch bedingte Bewegung von Aufatom und Streuatom unter der Annahme, daß diese Bewegung einer

Gaußverteilung gehorcht.  $\sigma_j$  beschreibt die relative mittlere Auslenkung von der Ruhelage  $R_j$ . Diese Größe ist temperaturabhängig, da die Auslenkung umso größer wird, je höher die Temperatur der Probe ist (BR79;BP76). In Abb.2.3 sind die EXAFS-Beiträge aufge-

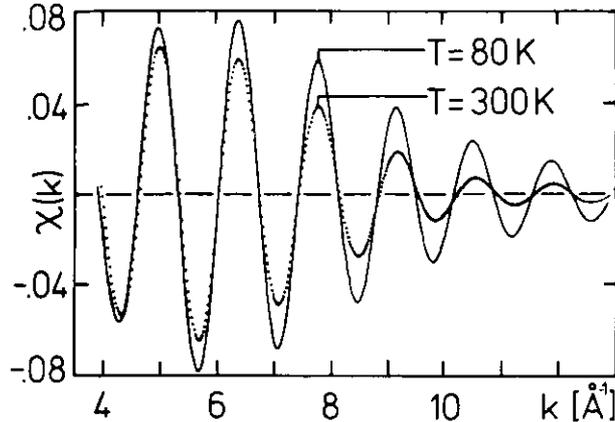


Abb.2.3: EXAFS-Beitrag  $\chi_1(k)$  gewonnen aus Messungen an der K-Kante von Cu. Probentemperatur: T=80 K und T=300 K.

tragen, die sich für die erste Schale in metallischem Cu aus Messungen bei T=80 K und T=300 K ergeben (das hierzu benötigte Abtrennungsverfahren wird in Kapitel 4 angegeben). Deutlich ist die Zunahme der Dämpfung, bei hoher Temperatur zu erkennen. Daher wurden nach Möglichkeit alle im folgenden zu besprechenden Messungen bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs durchgeführt.

### 2.2.3 Mehrere Schalen

In Abb.2.1 werden Messungen an Substanzen gezeigt, die lediglich eine dominante EXAFS-Komponente aufweisen. Abb.2.4 gibt das  $\chi(k)$

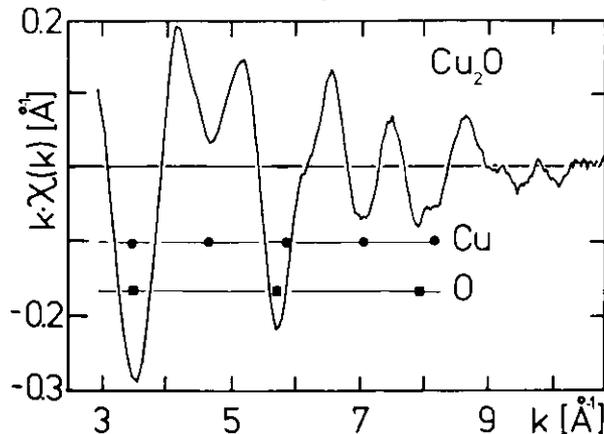


Abb.2.4: EXAFS oberhalb der K-Kante von Cu in  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Es sind die Positionen der Minima von  $\chi_0(k)$  (■) und  $\chi_{\text{Cu}}(k)$  (●) markiert.

einer Messung an der K-Kante von Cu im Falle von  $\text{Cu}_2\text{O}$  wieder. Diese Substanz muß zwei prägnante EXAFS-Anteile liefern, da das Cu-Atom von zwei Sauerstoffatomen in einem Abstand von  $R_{\text{O}}=1.84\text{Å}$  und vier Kupferatomen mit  $R_{\text{Cu}}=3.02\text{Å}$  umgeben ist (G58). Wie erwartet weist das  $\chi(k)$ -Spektrum einen langwelligen Anteil (Sauerstoff) und einen etwa doppelt so schnell oszillierenden Beitrag (Kupfer) auf.

An dieser Stelle sollte lediglich ein Einblick in die Erscheinungsformen von EXAFS gegeben werden. Verfahren zur quantitativen Behandlung der Spektren werden in Kapitel 4 vorgestellt.

### 2.3 Die k-Skala

In Gl.2.7 ist der Zusammenhang zwischen der kinetischen Energie  $E_{\text{kin}}$  der Photoelektronen und der zugehörigen Wellenzahl  $k$  angegeben. Ersetzt man  $E_{\text{kin}}$  nach Gl.2.2, so folgt der Zusammenhang zwischen  $k$  und der Energie der Photonen ( $h\nu$ ). Streng genommen muß statt Gl.2.2 die Beziehung

$$E_{\text{kin}} = h\nu - (E_n - E_0) \quad (2.13)$$

angesetzt werden (LSS75). Hier steht  $E_n$  für die Bindungsenergie des Elektrons in der Schale mit der Hauptquantenzahl  $n$ , bezogen auf das Fermi-niveau (siehe Tabellen von (BB67)).

$E_0$  beschreibt das innere Potential und berücksichtigt so die energetische Lage des in Ruhe befindlichen Elektrons unterhalb der Fermienergie. Diese  $E_0$  liegt in der Größenordnung von einigen eV. Da wir EXAFS im Bereich  $E_{\text{kin}} > 30\text{eV}$  betrachten, ist der Einfluß von  $E_0$  nur gering und wir haben daher für die in diesem Kapitel gezeigten  $\chi(k)$ -Spektren stets  $E_0=0\text{eV}$  gewählt.

Bei der Analyse der EXAFS-Daten handelt es sich meist um einen Vergleich zwischen Messungen an verschiedenen Systemen, oder um einen Vergleich zwischen Messung und Theorie, so daß jeweils nur relative k-Skalen vorliegen. In Kapitel 4 setzen wir daher das  $E_0$  als Parameter an und berücksichtigen so eine etwaige Verschiebung zwischen den einzelnen k-Skalen.

### 3. Experiment

Im vorangegangenen Kapitel wurde aufgezeigt, daß die uns interessierende Feinstruktur  $\chi(k)$  ein Beitrag des Absorptionskoeffizienten  $\mu(E)$  ist. Es gilt somit  $\mu(E)$  in Abhängigkeit von der Energie  $E$  der eingestrahlichten Photonen zu messen. Hierzu geht man von der grundlegenden Beziehung

$$\mu \cdot d = \ln(I_0/I) \quad (3.1)$$

aus, wobei  $I_0$  die Primärintensität und  $I$  die Intensität nach der Durchstrahlung der Probe mit der Dicke  $d$  ist.

G1.3.1 bildet den Ausgangspunkt für das in Kapitel 4 beschriebene Verfahren zur Ermittlung von  $\chi(k)$ .

#### 3.1 Meßanordnung

In Abb.3.1 ist der Aufbau des Experimentes dargestellt. Als Strahlungsquelle dient das Elektronensynchrotron DESY. Der zur spektralen Zerlegung, der von DESY emittierten Synchrotronstrahlung, verwendete Monochromator gestattet Messungen im Bereich von 5 keV bis 28 keV. Der Nachweis der Photonenintensitäten erfolgt mit den Io-

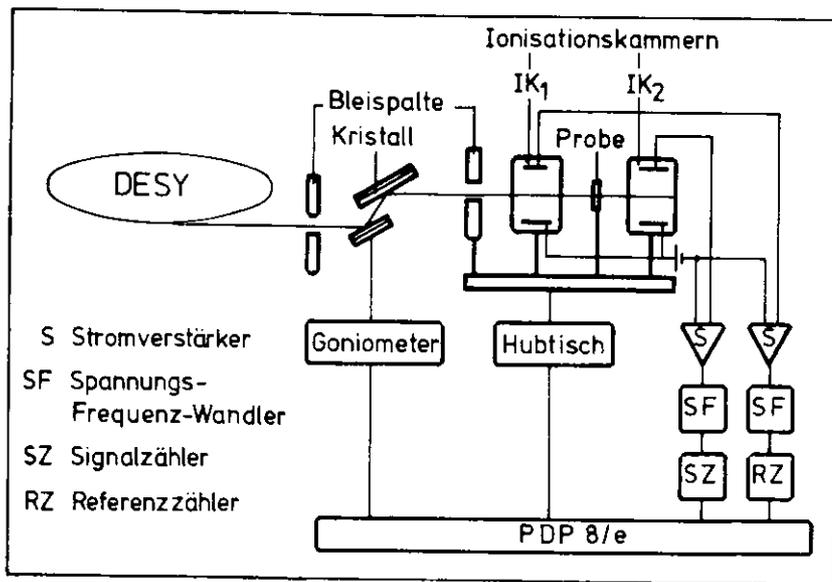


Abb.3.1: Aufbau der Apparatur für Absorptionsmessungen.

nisationskammern  $IK_1$  und  $IK_2$ , die die Primärintensität  $I_0$  und die Intensität  $I$  nach Durchstrahlung der Probe registrieren.

Eine Steuerelektronik regelt den Ablauf der Messung.

Im folgenden werden die einzelnen Komponenten der Apparatur kurz beschrieben. Eine ausführliche Diskussion findet man in (T80;RTW 79d).

#### 3.2 Das Synchrotron als Strahlungsquelle

Die Eigenschaften der Synchrotronstrahlung, speziell im Falle des Deutschen Elektronen-Synchrotrons DESY in Hamburg, werden in folgenden Publikationen erläutert (HK67;KK77;K79).

Hier sollen lediglich die Punkte hervorgehoben werden, die die Vorteile der Nutzung von Synchrotronstrahlung gegenüber der Verwendung der Bremskontinuumsstrahlung einer Röntgenröhre, im Hinblick auf das vorliegende Experiment, darstellen:

1) Wegen der starken Kollimation des Photonenstrahls, ist die Synchrotronstrahlung im Gegensatz zu der unter einem großen Raumwinkel abgegebenen Bremsstrahlung einer Röntgenröhre, hervorragend für Experimente geeignet, bei denen eine geringe Divergenz verlangt wird.

Wie in Abschnitt 3.3 gezeigt, gehen wir von einer Divergenz von

$$\Delta\theta_H \times \Delta\theta_V = 1.0 \times 0.075 \text{ mrad}^2$$

aus ( $H$ =Horizontale (Ebene des Synchrotrons);  $V$ =Vertikale). Diese Werte werden durch den Eintrittspalt ( $30 \times 2 \text{ mm}^2$ ) des Monochromators,

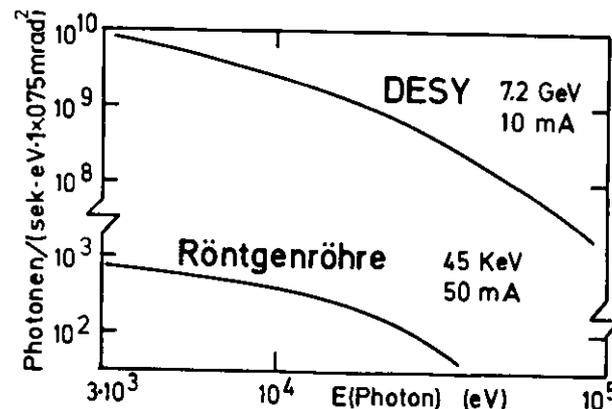


Abb.3.2: Intensitäten des Synchrotrons DESY und einer Röntgenröhre. (Bremskontinuum).

der sich in 40 m Entfernung vom Tangentialpunkt der Elektronenbahn im Synchrotron befindet und durch die Quellengröße des Elektronenstrahls (10 mm Breite und 1 mm Höhe (KK77)) bestimmt. Für diese Divergenzen sind in Abb.3.2 die Intensitäten pro eV für eine Röntgenröhre mit den Betriebsdaten 45 kV und 50 mA, und von DESY bei einer Elektronenenergie von 7.2 GeV und einem Elektronenstrom von 10 mA angegeben.

Die Intensitäten unterscheiden sich um etwa fünf Größenordnungen.

11) Die von einem Synchrotron abgestrahlte Intensität variiert monoton in Abhängigkeit von der Photonenenergie, während bei Röntgenröhren neben dem Bremskontinuum noch zusätzlich charakteristische Linien auftreten. Diese Linien führen aber zu Verfälschungen der EXAFS-Spektren, da sie meist nur unvollkommen durch Referenzmessungen zu eliminieren sind und sie schränken somit den verfügbaren Meßbereich ein (W77).

### 3.3 Monochromator

Zur spektralen Zerlegung der Synchrotronstrahlung wird die zweifache Braggreflexion an einem Nutenkristall ausgenutzt (Abb.3.3).

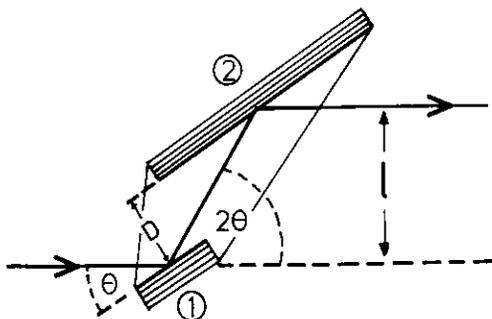


Abb.3.3: Strahlengang in einem Nutenkristall.

Hierbei handelt es sich um einen Einkristall in den eine Nut der Breite D eingefräßt ist. Wir benutzen einen Ge(111) Kristall mit D=10 mm und einen Si(220) Kristall mit D=4 mm.

Nach der Braggschen Beziehung ( $d$ =Gitterkonstante; $n$ =Ordnung des Reflexes)

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin(\theta) \quad (3.2)$$

werden Photonen der Wellenlänge  $\lambda$  von der Kristallfläche 1 unter dem Winkel  $2\theta$  zur Strahlrichtung reflektiert. Nach nochmaliger Reflexion an der Kristallfläche 2 verläuft der austretende Strahl

parallel zum einfallenden Strahl. Durch diese Anordnung wird erreicht, daß die Detektoren und die Probe während des Abfahrens eines Spektrums lediglich parallel zum einfallenden Strahl nach der Beziehung

$$l = 2 \cdot D \cdot \cos(\theta) \quad (3.3)$$

verschoben werden müssen ( $\Delta l < 0.3$  mm beim Überstreichen eines Energiebereiches von 1 keV). Hierzu dient ein Hubtisch, der ebenso durch einen Schrittmotor angetrieben wird, wie das Einkreisgoniometer auf dessen horizontaler Drehachse der Nutenkristall montiert ist.

Der Monochromator arbeitet in einem Energiebereich von 5 keV bis 28 keV. Die untere Grenze wird durch die für niedrige Energien merkliche Absorption durch die Luft und das Be-Fenster gegeben, das das Strahlrohr verschließt. Die obere Grenze wird durch die verwendeten Kristalle bestimmt.

### 3.4 Auflösung des Monochromators

Die Auflösung  $\Delta E$  des Monochromators wird durch die Divergenz der einfallenden Strahlung und durch die Breite der Reflexionskurve des Kristalls bestimmt. Sie sollte für EXAFS-Messungen nicht schlechter als 10eV sein, da typische EXAFS-Oszillationen im Bereich kleiner  $E_{kin}$ -Werte, Breiten von etwa 20eV aufweisen.

Die Kristalle und die verwendeten Spalte wurden so gewählt, daß bei guter Auflösung eine möglichst hohe Strahlungsintensität gewährleistet ist.

Mit einer Spaltbreite von 2 mm und der daraus resultierenden Divergenz  $\Delta\theta_v = 0.075$  mrad (siehe Abschnitt 3.2), sowie den Breiten

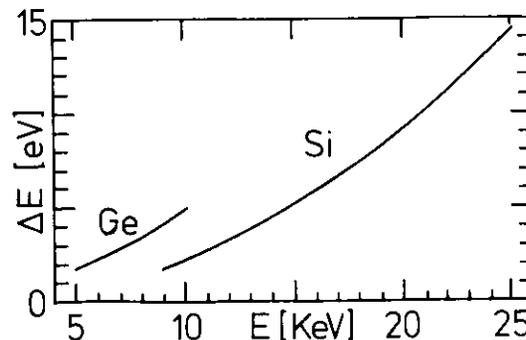


Abb.3.4: Energieauflösung  $\Delta E$  für Ge(111) und Si(220) bei einer Divergenz von  $\Delta\theta_v = 0.075$  mrad.

$\Delta\theta_R$  der Reflexionskurven von Ge(111) und Si(220) (H78) erhalten wir nach

$$\Delta E = E \sqrt{(\Delta\theta \cdot \cot(\theta))^2 + \Delta\theta_R^2} \quad (3.4)$$

mit  $E = h \cdot c / (2 \cdot d \cdot \sin(\theta))$ .

die in Abb.3.4 angegebene  $\Delta E$ -Abhängigkeit von der Photonenenergie. Die horizontale Divergenz ist hierbei vernachlässigt worden, da  $\Delta E_H < 15$  meV gilt.

### 3.5 Eichung des Monochromators

Die Eichung des Monochromators wird mit Hilfe von Absorptionskanten, deren Lagen auf  $\pm 2$ eV bekannt sind (B67;BB67), vorgenommen.

In Kapitel 4 wird gezeigt, daß Fehler in der absoluten Energieskala nur geringe Auswirkungen auf die Aufbereitung der EXAFS-Daten haben.

### 3.6 Detektoren (Ionisationskammern)

Auf Grund der hohen Zählraten von  $10^8$  Photonen pro Sekunde konnte keine Einzelzählung durchgeführt werden. Statt dessen haben wir den Ionisationsstrom gemessen, der bei einer Zugspannung von  $10^3$ V zwischen den Platten einer Ionisationskammer fließt. Dieser Strom ist proportional zur Anzahl der Photonen.

Die Kammern bestehen aus Metallröhren, die durch 10µm dicke Kaptonfolien verschlossen sind. Als Elektroden dienen je eine Kupferplatte unter- und oberhalb des Strahls, die 10 mm Abstand voneinander haben. Die Kammern können über ein Gaseinlaßsystem mit Luft, Ar, Kr oder Xe bei Drucken von 0.1-1.0 bar gefüllt werden. Hierdurch ist es möglich im gesamten Meßbereich die jeweils gewünschte Absorption einzustellen (siehe Kapitel 3.9).

### 3.7 Höhere Ordnungen

Wie aus Gl.3.2 zu ersehen ist, reflektiert der Monochromatorkristall auch die Wellenlängen  $\lambda = \lambda/n$  (n ist die Ordnung des Reflexes), die zu einem zusätzlichen Untergrund im Meßspektrum führen.

Für höhere Ordnungen nimmt die Reflektivität der Kristalle auf Grund der schmalen Reflexionskurven und dem kleiner werdenden Formfaktor ab. Ferner ist der Strukturfaktor für Ge(111)

Null für n=2, so daß hier der Beitrag der zweiten Ordnung unterdrückt wird.

Auch die abnehmende Empfindlichkeit der Ionisationskammern und der Abfall der Intensität der Synchrotronstrahlung für kleine  $\lambda$  bewirken, daß die höheren Ordnungen weniger als ein Prozent der Gesamtintensität ausmachen.

### 3.8 Probenhalter

Zur Aufnahme der Proben wurde eine auf  $10^{-5}$  bar abpumpbare Kammer konstruiert, die eine Kühlung der Substanzen auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs ermöglicht ( $\sim 80$  K). Hierzu dient ein Kühlfinger, dessen Ende die Halterung für die Probe (Preßling, Folie) darstellt. Ein Thermoelement ermöglicht die Temperaturmessung in Probennähe. Wahlweise kann auch eine Probenzelle für Flüssigkeiten eingesetzt werden.

### 3.9 Probenpräparation

Bei der Herstellung der Proben ist auf zwei Punkte zu achten:

- i) Optimierung der Probendicke d
- ii) Homogenität der Probe.

i) Es gibt unterschiedliche Kriterien für die Wahl der optimalen Schichtdicke d der Probe (PHJ57;P76). Sie besagen, daß die obere Grenze für d dadurch gegeben ist, daß genügend hohe Zählraten in kurzer Zeit ermittelt werden können. Die untere Grenze wird durch die Forderung nach genügend Kontrast zwischen der Absorption unter- und oberhalb der Kante bestimmt.

In (KES79) wird angegeben, wie das Signal-Rausch-Verhältnis in Abhängigkeit von der Absorption der Probe, also  $\mu_p d$  und der Absorption der Ionisationskammer  $IK_1$ , ausgedrückt durch  $\mu_1 d_1$ , zu optimieren ist, wenn Ionisationskammer  $IK_2$  100% Absorption aufweist. Diese Nebenbedingung für  $IK_2$  ersetzen wir durch  $\mu_2 d_2 = 3 \mu_1 d_1$ , da unsere Signalkammer  $IK_2$  dreimal so lang wie  $IK_1$  ist, und die Gasfüllungen in den Kammern gleich sein müssen, um Nichtlinearitäten auszuschließen. Hieraus folgt  $\mu_p d = 2.25$  und  $\mu_1 d_1 = 0.5$ . Für Cu im Bereich der K-Kante ergibt sich hieraus eine Probendicke von  $d = 10 \mu m$ .

Wir haben diese Bedingungen nach Möglichkeit eingehalten, allerdings immer unter der Voraussetzung, daß auch Forderung

ii) hiermit verträglich ist.

Auf die spezielle Art der Präparation gehen wir jeweils bei der Besprechung der einzelnen Substanzen ein.

ii) Inhomogene Proben, dh. Proben die zB. Löcher und Risse aufweisen, bewirken einen zusätzlichen Untergrund im Absorptionsspektrum, der zu einer Reduzierung der Amplitude der EXAFS-Strukturen führt.

Ist  $\chi$  der tatsächliche Feinstrukturbeitrag und beschreibt  $x$  den prozentualen Anteil der Löcher zur gesamten Probenfläche, so ergibt eine einfache Rechnung die verfälschte Feinstruktur  $\hat{\chi}$ .

$\mu_1 d$  und  $\mu_2 d$  seien die Absorptionskoeffizienten unter und oberhalb der Kante. In Abb.3.5 sind für  $\mu_2 d=2$  und  $\mu_2 d=4$  die  $\hat{\chi}/\chi$ -Werte in Abhängigkeit von  $x$  aufgetragen. Man erkennt, daß für große  $\mu d$  be-

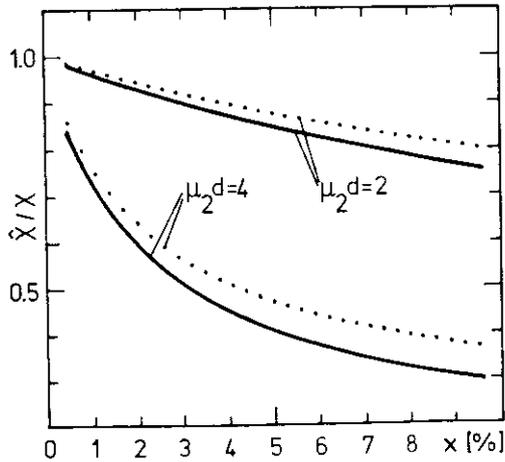


Abb.3.5: Reduzierung der EXAFS-Amplitude in Abhängigkeit von dem Verhältnis  $x = \frac{\text{Fläche der Löcher}}{\text{Probenfläche}}$ .

—  $\mu_2/\mu_1=10$   
...  $\mu_2/\mu_1=2$

reits  $x$ -Werte von wenigen Prozent ausreichen, um die EXAFS-Struktur auf weniger als die Hälfte zu reduzieren. Ein Vergleich zwischen den durchgezogenen und den punktierten Kurven, die für  $\mu_2/\mu_1=10$  und  $\mu_2/\mu_1=2$  gelten, gibt Auskunft über den geringen Einfluß des Kantenhubes auf diesen Effekt.

Für die quantitative Auswertung der Amplitude der Feinstruktur  $\chi$  ist somit eine sorgfältige Herstellung der Proben notwendig und ferner ist darauf zu achten, daß die Proben nicht zu stark absorbieren dürfen, ein Punkt der mit Forderung i) zusammenfällt.

Die Bestimmung der Abstandswerte  $R_j$  aus dem Argument des Sinus, wird dagegen weit weniger durch diese Effekte beeinflusst.

### 3.10 Meßablauf

Die Aufnahme eines EXAFS-Spektrums setzt eine Steuerung des Monochromators und die Registrierung der Ionisationskammersignale voraus. Hierzu dient ein Rechner (PDP 8/e) mit zusätzlicher Elektronik. Die Zählkette besteht aus je einem Stromverstärker, der die geringen Ströme der Ionisationskammer ( $\sim 10^{-8} \text{ A}$ ) in Spannungssignale (0-10V) umwandelt. Diese Spannungen werden in einem Spannungsfrequenz-Wandler in Frequenzen zwischen 0 und 100kHz umgesetzt, die von den zwei Kanälen eines Zählers registriert werden. Der Kanal für das Referenzsignal wird auf einen festen Wert  $I_R$  eingestellt, und es ergibt sich die Primärintensität  $I_0$  aus

$$I_R = I_0 \cdot (1 - \exp(-\mu_1 d_1)) \quad (3.5)$$

Ist dieser Wert erreicht, so wird der zweite Kanal für das Signal gestoppt und  $I_S = I_0 \cdot \exp(-\mu_P d - \mu_1 d_1) \cdot (1 - \exp(-3\mu_1 d_1))$  (3.6)

(Nomenklatur siehe 3.9), wird vom Rechner abgerufen und gespeichert, ebenso wie die zugehörige Winkelstellung des Goniometers. Der so gewonnene  $(I_S, \theta)$ -Wert wird auf einem Monitor dargestellt. Im nächsten Schritt löscht der Rechner die Zähler und steuert eine Schrittmotorsteuerung an, mit deren Hilfe Goniometer und Hubtisch auf die nächste Winkelposition gefahren werden ( $\Delta\theta$  ist ein Vielfaches von  $1/1000^\circ$ ).

Ist die gewünschte Punktzahl, typischerweise 800 Kanäle, erreicht, die einem Energiebereich von etwa 1500 eV entspricht, so kann das Spektrum auf Magnetband geschrieben werden. In dieser Form können die Daten dann an der IBM-Anlage des Forschungszentrums mit den im Zusammenhang mit dieser Arbeit erstellten Programmen, ausgewertet werden.

Bei einer Meßdauer von 1-2 sec. pro Kanal benötigt man weniger als 30 min. für die Aufnahme eines Spektrums. Pro Substanz wurden im Mittel drei Spektren nacheinander abgefahren, um zeitliche Schwankungen zu eliminieren.

#### 4 Auswertung

Das im vorangegangenen Kapitel vorgestellte Experiment liefert die von der Signalkammer registrierte Intensität  $I_S$  in Abhängigkeit von der Photonenenergie  $E$ .

In diesem Kapitel werden die Methoden behandelt, mit denen aus den Absorptionsdaten Strukturaussagen gewonnen werden können. Der erste Schritt besteht in der Ermittlung des EXAFS-Anteils  $\chi(k)$ .

##### 4.1 Spektrennormalisierung

Ausgehend von den Gl.3.5 und Gl.3.6 erhalten wir mit  $S(E) = \ln(I_R/I_S)$

$$S(E) = \mu_P(E)d + H_I(E) \quad (4.1)$$

mit

$$H_I(E) = \ln \left\{ \frac{\exp(\mu_1 d_1) - 1}{1 - \exp(-3\mu_1 d_1)} \right\}$$

$H_I$  berücksichtigt den Einfluß der Ionisationskammern und  $\mu_P d$  steht für die durch die Probe bewirkte Absorption. Dieser Beitrag lautet für  $E > E_n$

$$\mu_P(E)d = \mu_n^0(E)d \cdot (1 + \chi(E)) + \mu_U(E)d, \quad (4.2)$$

wobei der erste Term die uns interessierende Absorption der Schale mit der Hauptquantenzahl  $n$  nach Gl.2.4 beschreibt. Die Absorption der Schalen des Aufatoms mit den Hauptquantenzahlen  $m \neq n$ , sowie die der übrigen Elemente, die sich in der Probensubstanz befinden (zB.  $H_2O$  bei Lösungen), ist in  $\mu_U d$  zusammengefaßt.

Um aus  $S(E)$  die uns interessierende Größe  $\chi$  zu erhalten, muß erstens der Untergrund

$$S_U(E) = \mu_U(E)d + H_I(E) \quad (4.3)$$

von  $S(E)$  abgezogen werden. Der verbleibende Anteil ermöglicht die Bestimmung von  $\mu_n^0(E)$ . Als Ergebnis erhält man dann ein  $\overline{\chi(E)}$ , aus dem durch einen Filterprozeß  $\chi(E)$  gewonnen wird (LSS75;W77;MRSW78).

##### 4.1.1 Viktoreenabzug

Die Größe  $\mu_U(E)$  läßt sich durch eine Entwicklung des Absorptionskoeffizienten nach der Energie  $E$  darstellen (LSS75) (Viktoreenformel)

$$\mu_U(E)d = C \cdot E^{-3} + D \cdot E^{-4} \quad (4.4)$$

Durch Anpassung von Gl.4.4 an den niederenergetischen Teil der Absorptionskurve, für den ( $E < E_n$ )

$$S(E) = S_U(E) \quad (4.5)$$

gilt, und Extrapolation von Gl.4.4 in den Bereich oberhalb der Absorptionskante, erhält man nach Abzug dieser Größe von  $S(E)$  das gesuchte  $\mu_n(E)d$ . Für das Beispiel einer Messung an der K-Kante einer Eisenfolie bei 80 K ist dieser erste Schritt in Abb.4.1 dargestellt.

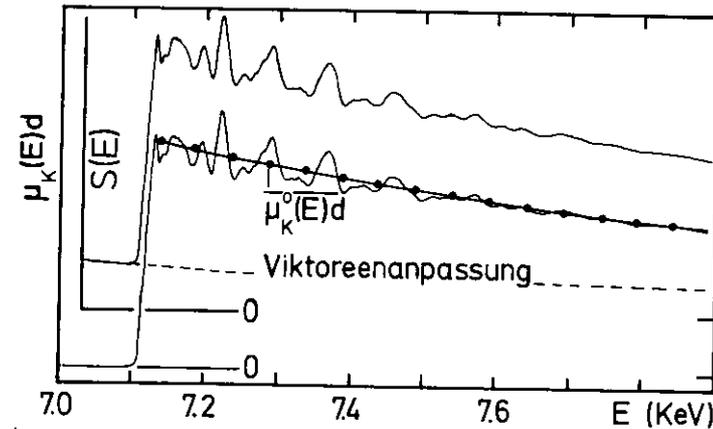


Abb.4.1: Aufbereitung des Absorptionsspektrums von Eisen (80 K).

Die Güte des Viktoreenabzuges ist entscheidend für die Genauigkeit mit der die "richtige" Amplitude von  $\chi$  ermittelt werden kann. Weicht die extrapolierte Kurve von dem tatsächlichen Verlauf ab, so wird  $\mu_n d$  und damit auch  $\chi$  verfälscht.

Da bei der von uns benutzten Art der Photonenregistrierung zusätzlich zu dem von Gl.4.4 beschriebenen Beitrag  $\mu_U d$  noch der Term  $H_I$  auftritt soll an einem Modell gezeigt werden, daß Gl.4.4 auch diese Größe gut wiedergibt. Hierzu approximieren wir die Absorptionskoeffizienten nach  $\mu \approx a \cdot E^b$  (AP74)

$$\mu_U d = 500 E^{-3.5} \quad \text{und} \quad \mu_1 d_1 = 200 E^{-3} \quad (E \text{ in keV}).$$

In Abb.4.2 sind  $\mu_U d$  und  $S_U(E)$  als durchgezogene Kurven im Bereich von 8 bis 9 keV aufgetragen. Punktiert sind die Kurven angegeben, die sich aus der Extrapolation der Viktoreenanpassung im schraf-

fierten Bereich ergeben. Die beobachtete Abweichung zwischen der extrapolierten Kurve und  $S_U(E)$  entspricht einem Fehler von etwa 2%, wenn man von  $\mu_p d = 2$  ausgeht. Aufgrund dieser guten Übereinstimmung

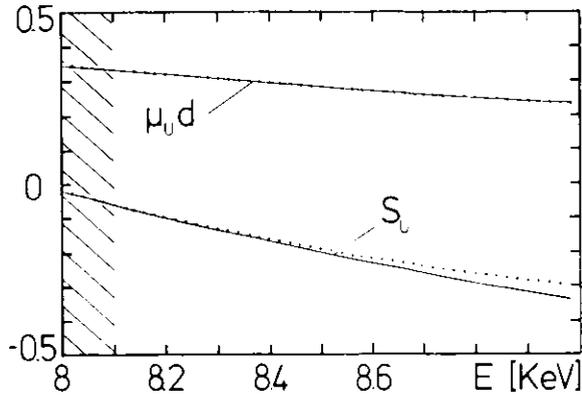


Abb.4.2: Überprüfung der Anpassung des Untergrundes durch Gl.4.4. Modelle für  $S_U$  und  $\mu_0 d$  (durchgezogene Kurve), im Bereich von 100eV angepaßte und extrapolierte Kurven (punktirt).

wurde auf die Aufnahme von Leerspektren für jedes Meßspektrum verzichtet.

#### 4.1.2 Festlegung der k-Skala

Für die weitere Auswertung ist der Übergang von der Photonenenergie  $E$  zu dem Wellenvektor  $k$  des Photoelektrons notwendig. Wie in Kapitel 2.1 angegeben, geht man für die Zuordnung  $k=f(E)$  von der Dispersionsrelation freier Elektronen aus (Gl.2.7), da wir EXAFS im Bereich  $k > 3 \text{ \AA}^{-1}$  betrachten. Die kinetische Energie  $E_{kin}$  der Elektronen ergibt sich nach Gl.2.13 aus der Differenz zwischen der Photonenenergie und der energetischen Lage der jeweiligen Absorptionskante ( $E_n$ ) plus einem Term, der die Abweichung zwischen der Kantenlage und dem Nullpunkt der k-Skala berücksichtigt. Für die Spektrennormalisierung setzen wir diese Größe als Null an

$$E_{kin} = E - E_n$$

Da  $E_{kin}$  eine Differenz zwischen  $E$  und  $E_n$  ist, sind wir nicht auf eine genaue Absoluteichung des Monochromators angewiesen. Je nach der Form der Absorptionskante ordnen wir deren halbe Höhe oder die erste Struktur in der Kante der Energie  $E_n$  zu, die für das reine Element angegeben wird und definieren ferner den Winkel

dieses Punktes nach Gl.3.4 zu  $0_n$ . Der Fehler, der durch die Abweichung  $\Delta E$  zwischen der Kantenlage des Elementes und der untersuchten Substanz auf Grund der chemischen Verschiebung und Unterschiede der Inneren-Potentiale hervorgerufen wird, beträgt für  $\Delta E = 10 \text{ eV}$   $\Delta k = k/500$  und ist somit vernachlässigbar.

Durch dieses Verfahren wird außerdem eine fehlerhafte Vorgabe der Gitterkonstanten  $d$  ausgeglichen. Abweichungen des tatsächlichen  $d$ -Wertes von der aus Tabellen entnommenen Größe können zB. durch thermische Einflüsse bedingt sein.

Für einen Fehler  $\Delta d = d/100$  folgt  $\Delta k/k \leq 1/200$ , ein Wert der ebenfalls vernachlässigt werden kann.

#### 4.1.3 Bestimmung des monotonen Anteils des Absorptionskoeffizienten

Nach Abschnitt 4.1.1 erhalten wir aus  $S(E)$  den Absorptionskoeffizienten der Schale mit der Hauptquantenzahl  $n$  für  $E > E_n$

$$\mu_n(k)d = \mu_n^0(k)d \cdot (1 + \chi(k))$$

Da die aus Sinustermen bestehende Feinstruktur  $\chi(k)$  eine große Anzahl von Oszillationen im  $k$ -Raum aufweist, während  $\mu_n^0(k)d$  im wesentlichen monoton von  $k$  abhängt, ermitteln wir diesen Anteil durch Anpassung eines Polynoms an die  $\mu_n(k)d$ -Werte.

$$\overline{\mu_n^0(k)d} = \sum_{i=c}^n (a_i \cdot k^i) \quad (4.6)$$

— deutet darauf hin, daß es sich um eine Näherung handelt. Im folgenden wird stets ein Polynom 2. Grades benutzt, da für  $i=1$  die Form von  $\mu_n^0(k)$  nur unvollkommen wiedergegeben wird, und für  $i > 2$  bereits die ersten EXAFS-Oszillationen, besonders beim Vorliegen leichter Streuatome und somit großer Amplituden im kantennahen Bereich, berücksichtigt werden.

Am Beispiel des Absorptionsspektrums des Eisens ist die so gewonnene  $\overline{\mu_n^0(E)d}$ -Kurve in Abb.4.1 eingetragen.

Durch Abzug von  $\overline{\mu_n^0(k)d}$  erhalten wir aus  $\mu_n(k)d$  den Beitrag  $\overline{\mu_n^0(k)d} \chi(k)$ . Diese Größe enthält noch Reste des Untergrundes, die durch eine Fourierfilterung eliminiert werden müssen.

#### 4.1.4 Fourierfilterung

Die Methode der Fourierfilterung (LSS75) geht von einer Zerlegung der äquidistant im  $\theta$ -Raum vorliegenden  $\overline{\chi\mu_n^0 d}$ -Daten in die Harmonischen der Frequenz  $\nu_0$  aus. Ist  $n$  die Anzahl der Daten im Transformationsbereich, so gilt  $\nu_0 = \pi/n$ .

Die Filterung besteht darin, daß die Koeffizienten der niedrigen Frequenzen, die den nach obiger Polynom Anpassung verbliebenen Resten des monotonen Untergrundes entsprechen, bei der Rücktransformation in den  $\theta$ -Raum Null gesetzt werden. Die Anzahl dieser Koeffizienten ergibt sich aus dem Auftrag des Transformationsspektrums, in dem der bei höheren Frequenzen auftretende EXAFS-Anteil zumeist gut von dem Untergrundsanteil getrennt ist. (W77).

Wenden wir dieses Verfahren auf  $\overline{\chi\mu_n^0 d}$  an, so folgt

$$\overline{\mu_n^0(k)d \cdot \chi(k)} \rightarrow \text{Filterung} \rightarrow \mu_n^0(k)d \cdot \chi(k). \quad (4.7)$$

Der Abzug dieser Größe von  $\mu_n^0(k)d$  ergibt zunächst  $\mu_n^0(k)d$ , woraus mit Gl.4.7 die für die weiteren Betrachtungen dienende Feinstruktur  $\chi(k)$  ermittelt wird.

Für das Beispiel einer Messung an Eisen ist das so gewonnene  $\chi(k)$  in Abb.4.3 aufgetragen.

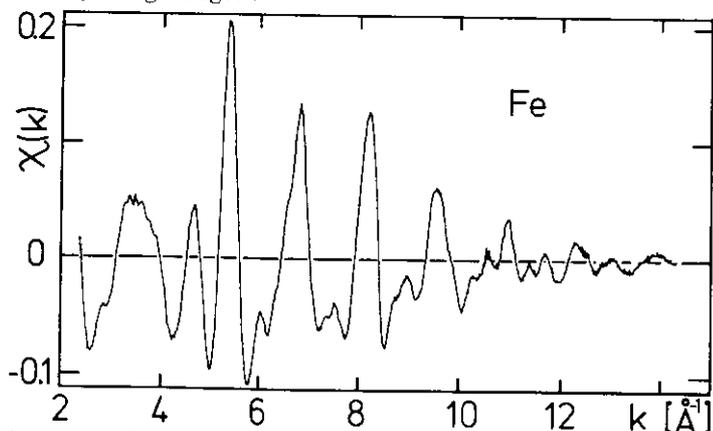


Abb.4.3: Der EXAFS-Beitrag oberhalb der K-Kante von Eisen (80 K).

Wie bereits in Kapitel 2.2.3 angedeutet, bedarf es zur quantitativen Interpretation der Feinstruktur im Falle der Überlagerung mehrerer Streubeiträge, wie zB. bei dem hier gezeigten Fe-Spektrum, eines Verfahrens zur Trennung der einzelnen EXAFS-Anteile.

#### 4.2 Fouriertransformation

Laut Gl.2.11 besteht die Feinstruktur aus einer Summe von einzelnen Termen, die jeweils die  $N_j$  Atome im Abstand  $R_j$  vom Aufatom berücksichtigen. Da diese einzelnen Beiträge periodische Schwingungen sind, liegt es nahe, eine Fourierzerlegung vorzunehmen (ähnlich einer Fourierfilterung wie vorne beschrieben). Hierzu transformiert man das  $\chi(k)$  vom  $k$ -Raum in den  $r$ -Raum (Abstandsraum). Auf diese Weise erhält man eine radiale Verteilungsfunktion mit einzelnen Maxima, deren Lage Auskunft über  $R_j$  und deren Höhe Information über  $N_j$ ,  $\sigma_j$  usw liefert (SSL75).

##### 4.2.1 Theorie

Im folgenden gehen wir von Gl.2.11 in Verbindung mit Gl.2.10a aus, und betrachten die Verhältnisse für Absorption an K-Schalen. Die Verallgemeinerung bei der Betrachtung höherer Schalen (L-,M-...Ausgangsniveaus) bewirkt lediglich das Auftreten von zwei EXAFS-Anteilen pro Streuschale, wie in Kapitel 6 gezeigt wird.

Der zu transformierende Ausdruck lautet

$$\Delta(k) = k\chi(k) = -\sum_j \int_0^\infty d\tilde{r} \cdot S_j(\tilde{r}) \cdot \text{Im}\{\exp(2ik\tilde{r}) \cdot A_j(k, \tilde{r})\}$$

mit  $S_j(r) = p_j(r)/r^2$  (4.8)

und  $A_j(k,r) = |f_j(\pi,k)| \cdot \exp(-2r/\lambda + i\phi_j(k))$  .

Für die Transformation wählen wir die in (SSL71;SSL75;HSH76) angegebene Form

$$F(r) = 1/\sqrt{2\pi} \int_0^\infty \{d(2k) \cdot f(k) \cdot \exp(2irk)\} \quad (4.9)$$

$$f(k) = 1/\sqrt{2\pi} \int_0^\infty \{dr \cdot F(r) \cdot \exp(-2irk)\} . \quad (4.10)$$

Gl.4.9 stellt die Fouriertransformation vom  $k$ -Raum in den  $r$ -Raum dar. Gl.4.10 beschreibt die Umkehrung dieses Vorganges.

Bei der Durchführung der Transformation ist zu berücksichtigen, daß die EXAFS-Daten nur in einem beschränkten  $k$ -Bereich vorliegen. Dieser Umstand wird durch die Einführung eines Transformationsfensters  $W(k)$  in Rechnung gestellt. In seiner einfachsten Form, als

sogenanntes Rechteckfenster bezeichnet, hat es folgendes Aussehen

$$W(k) = \begin{cases} 1 & \text{für } k_{\min} < k < k_{\max} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases}$$

Wie in Kapitel 4.2.3 beschrieben, kann die Auswertung durch geeignete Wahl von  $W(k)$  verbessert werden.

Für unseren Fall besteht das  $f(k)$  somit aus  $\Delta(k)$ , bewichtet mit  $W(k)$

$$f(k) = \Delta(k) \cdot W(k) \quad (4.11)$$

Setzt man Gl.4.11 mit Gl.4.8 in Gl.4.9 ein, und schreibt man für die Fouriertransformierten von  $W(k)$  und  $A_j(k, \tilde{r})$ ,  $w(r)$  und  $\lambda_j(r, \tilde{r})$ , so folgt

$$F(r) = \frac{-1}{2i} \sum_j \int_0^\infty d\tilde{r} \cdot S_j(\tilde{r}) \{ \zeta_j(r+\tilde{r}, \tilde{r}) - \zeta_j^*(-r+\tilde{r}, \tilde{r}) \}$$

$$\text{mit } \zeta_j(r, \tilde{r}) = 1/\sqrt{2\pi} \int_{-\infty}^\infty d\tilde{r} \cdot \lambda_j(\tilde{r}, \tilde{r}) \cdot w(r-\tilde{r}) \quad (4.12)$$

Diese in ähnlicher Form von Hayes und Mitarbeitern (HSH76) angegebene Beziehung trennt den "Strukturbeitrag"  $S_j(r)$ , der die Verteilung der Atome und deren Abstandswerte enthält, von dem Anteil  $\zeta_j(r, \tilde{r})$ , der durch die Größen bestimmt wird, die spezifisch für das Paar Aufatom-Streuatom ( $|f_j(\pi, k)|; \phi_j(k)$ ) sowie für das verwendete Fenster sind.

Auf Grund dieser Trennung ist ein in (HSH76) angegebenes Verfahren zur Analyse der EXAFS-Daten im  $r$ -Raum entwickelt worden.

Gl.4.12 bildet den Ausgangspunkt für die weiteren Betrachtungen.

#### 4.2.2 Aussagen der Strukturfunktion

Anhand von vereinfachenden Annahmen soll an dieser Stelle die Bedeutung von  $F(r)$  aufgezeigt werden. Wir gehen aus von

$$\phi_j(k) = 0, \quad |f_j(\pi, k)| = C_j \quad (C_j = \text{konstant})$$

$$\text{und } S_j(r) \approx N_j/\sigma_j \cdot \exp[-(r-R_j)^2/(2\sigma_j^2)]/r^2$$

setzen also für  $p_j(r)$  eine Gaußverteilung an. Ferner sei die Beschränkung des EXAFS-Bereiches durch  $k_{\min}$  und  $k_{\max}$  aufgehoben.

Hieraus folgt  $\lambda_j(\tilde{r}, \tilde{r}) \approx \exp(-2\tilde{r}/\lambda) \cdot \delta(\tilde{r}) \quad (\delta(r) = \text{Deltafunktion})$

$$\text{und } w(r-\tilde{r}) \approx \delta(r-\tilde{r})$$

Aus Gl.4.12 erhalten wir so als Näherung für die Fouriertransformierte  $|F(r)| \approx \sum_j \frac{N_j C_j}{\sigma_j R_j^2} \cdot \exp(-\frac{2R_j}{\lambda}) \cdot \exp\left\{-\frac{(r-R_j)^2}{2 \cdot \sigma_j^2}\right\} \quad (4.13)$

Die Gl.4.13 beschreibt eine Summe von Gaußfunktionen, deren Schwerpunkte durch die Abstände  $R_j$  der Streuatome vom Aufatom bestimmt werden. Die Höhe der Maxima gibt Auskunft über die Anzahl  $N_j$  der Atome im Abstand  $R_j$ . Sie wird ferner bestimmt durch die, die thermische Bewegung der Atome berücksichtigende Größe  $\sigma_j$  und durch  $\exp(-2R_j/\lambda)$ , dem Faktor, der für die Dämpfung der Elektronenwelle durch inelastische Streuung steht. Der Parameter  $\sigma_j$  legt ferner die Breite des Maximums fest.

Führt man für die oben vernachlässigte Phase  $\phi_j(k)$  eine in  $k$  lineare Näherung ein (SSL75)

$$\phi_j(k) = 2\alpha_j k + \gamma_j \quad (4.14)$$

so verschiebt sich die Lage der Maxima von  $R_j$  nach  $(R_j - \alpha_j)$ . Mit dieser Näherung wird Gl.4.13 in einem Großteil der bisherigen Veröffentlichungen zur Auswertung der EXAFS-Daten herangezogen.

Bei dieser Art der Datenanalyse ergeben sich zahlreiche Komplikationen:

Gl.4.13 stellt lediglich eine idealisierte Näherung der tatsächlichen Verhältnisse dar. Gehen wir dort von einem unendlich ausgedehnten EXAFS-Spektrum aus, so wird in Wahrheit die Form der Maxima durch die Vorgabe eines endlicher Transformationsbereiches bestimmt. Dies veranschaulicht Abb.4.4. Für eine Modellstruktur mit

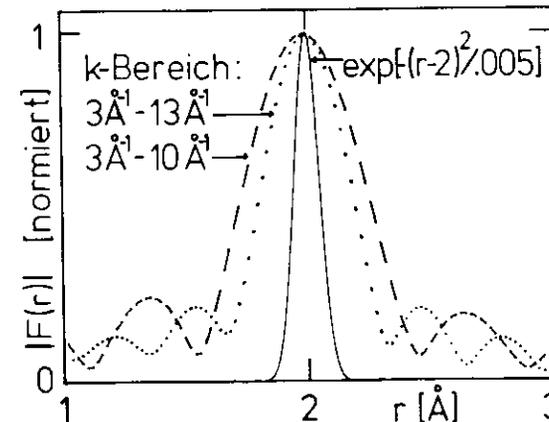


Abb.4.4: Ein Vergleich der Strukturfunktionen  $|F(r)|$  des Modells  $\Delta(k) = \exp(-2\sigma^2 k^2) \sin(2Rk)$  nach Gl.4.13 mit den Transformationen in den angegebenen  $k$ -Bereichen.  $R=2 \text{ \AA}$  und  $\sigma=0.05 \text{ \AA}$ .

$\sigma=0.05 \text{ \AA}$  und  $R_j=2 \text{ \AA}$  ist in Abb.4.4 die Fouriertransformierte, die sich nach Gl.4.13 ergibt, aufgetragen (durchgezogene Kurve). Die punktierte und die gestrichelte Kurve geben den Betrag von  $F(r)$  bei Verwendung eines Rechteckfensters mit  $3\text{\AA}^{-1} \leq k \leq 13\text{\AA}^{-1}$  und  $3\text{\AA}^{-1} \leq k \leq 10\text{\AA}^{-1}$  wieder. Deutlich ist zu erkennen, daß die Breite des Maximums hauptsächlich durch die Fensterfunktion bestimmt wird.

Die Nebenstrukturen, die zusätzlich zum Hauptmaximum auftreten, können bei Vorliegen mehrerer benachbarter Maxima zu Interferenzen führen, die Störungen der Strukturfunktion  $|F(r)|$  bewirken. Um diese Effekte gering zu halten, ist es von Vorteil, ausgewählte Transformationsfenster bei der Auswertung einzusetzen.

#### 4.2.3 Transformationsfenster

Das  $\zeta_j$  in Gl.4.12 stellt eine Faltung zwischen der Fouriertransformierten der Fensterfunktion und der Amplitude der EXAFS-Schwungung dar. Beide Anteile wirken sich somit auf  $F(r)$  aus.

Für die Fouriertransformation ist es nun von Bedeutung, daß an den Stellen  $k_{\min}$  und  $k_{\max}$  nicht wie zB. im Falle des Rechteckfensters, ein scharfes Abbrechen des jeweiligen Sinuszuges vorliegt. Derartige Strukturen können nur durch ein breites Spektrum an Frequenzen im  $r$ -Raum beschrieben werden. Ersetzt man dagegen den abrupten Übergang durch eine kontinuierlich von Null nach Eins anwachsende Funktion, so werden die Nebenstrukturen kleiner und der Bereich im Abstandsraum, der dem Sinuszug zugeordnet ist, wird schmaler. Somit ist eine bessere Trennung der Maxima in  $|F(r)|$  gewährleistet. In Abb.4.5 sind die Auswirkungen verschie-

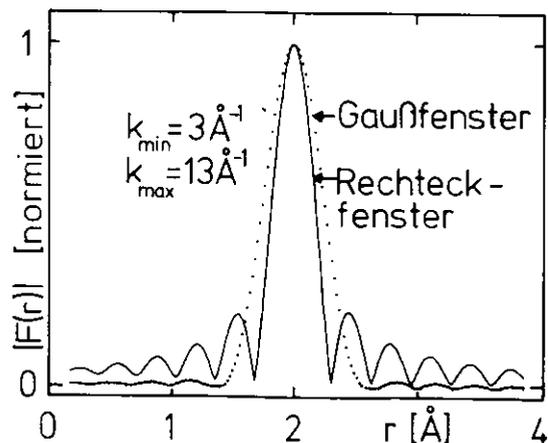


Abb.4.5: Betrag der Fouriertransformierten von  $\Delta(k)=\sin(2Rk)$  mit  $R=2\text{\AA}$ , bei Verwendung verschiedener Transformationsfenster.

dener Fensterfunktionen auf einen Sinuszug dargestellt. Die durchgezogene Kurve zeigt  $|F(r)|$  im Falle eines Rechteckfensters. Die für die punktierte Kurve als Fenster verwendete Gaußfunktion ist so gewählt, daß ihr Wert an den Grenzen des Transformationsbereiches 0.1 beträgt (die Gaußfunktion ist auf Eins normiert), woraus sich folgende Darstellung ergibt (GP76;W77;MRSW78)

$$W_G(k) = \exp\left\{\left(\frac{k-(k_{\max}+k_{\min})/2}{k_{\max}-k_{\min}}\right)^2(-9.2)\right\}.$$

Ferner kann eine Faltung zwischen einem Rechteckfenster und einer Gaußfunktion eingesetzt werden (HSH76), oder aber ein Rechteckfenster, dessen Enden durch einen Sinus abgerundet werden (LB77).

Wir haben hier den Fall spezieller Fensterfunktionen behandelt. Wie wir in Kapitel 2.2.1 gesehen haben, hat die Rückstreuamplitude  $|f(\pi,k)|$  für Elemente wie Cu und Br einen Verlauf, der der Form eines Gaußfensters nahe kommt. In diesen Fällen bildet somit die Einhüllende der EXAFS-Oszillationen selbst schon das geeignete Transformationsfenster. Daher ist die Wahl des optimalen Fensters von der Art der Streuatome abhängig. Im folgenden wird stets das Gaußfenster eingesetzt, wenn leichte Streuatome wie C, N, O usw das EXAFS-Spektrum bestimmen.

Ferner ist darauf zu achten, daß  $k_{\min}$  und  $k_{\max}$  so gewählt werden, daß dort Nulldurchgänge von  $\chi(k)$  vorliegen, um so eine zusätzliche Verringerung des "Abschneideeffektes" zu gewährleisten.

Durch unterschiedliche Wahl des Transformationfensters kann man eine unterschiedliche Bewichtung der Streuteile von Atomen mit verschiedener Ordnungszahl  $Z$  erreichen. Wie bereits oben angedeutet, ähnelt  $|f(\pi,k)|$  für Elemente mit  $Z \sim 30$  einer Gaußkurve. Eine Änderung der unteren Transformationsgrenze  $k_{\min}$  bewirkt hier nur eine geringe Änderung der Höhe des zugehörigen Maximums in  $|F(r)|$ . Für leichte Streuatome dagegen nimmt  $|f(\pi,k)|$  monoton mit wachsendem  $k$  ab. Somit führt hier eine Variation von  $k_{\min}$  zu drastischen Unterschieden in der Höhe des Maximums in  $|F(r)|$ . Auf diese Weise kann einmal durch das Fenster eine bessere Trennung der interessierenden Maxima erzielt werden, und zum anderen gestattet dieses Verfahren die Zuordnung der Maxima beim Vorliegen von Streuatomen mit stark unterschiedlichem  $Z$  (RTW79a;T80).

#### 4.2.4 Anwendung der Fouriertransformation auf die Feinstruktur von Cu und Cu<sub>2</sub>O

Berücksichtigt man die obigen Aussagen, so erhält man Fouriertransformierte  $F(r)$ , deren Beträge eine gute Trennung der Anteile der einzelnen Streuatome erlauben. In Abb.4.6 ist dies am Beispiel der Transformation der Cu-Daten gezeigt. Eingezeichnet sind die Ab-

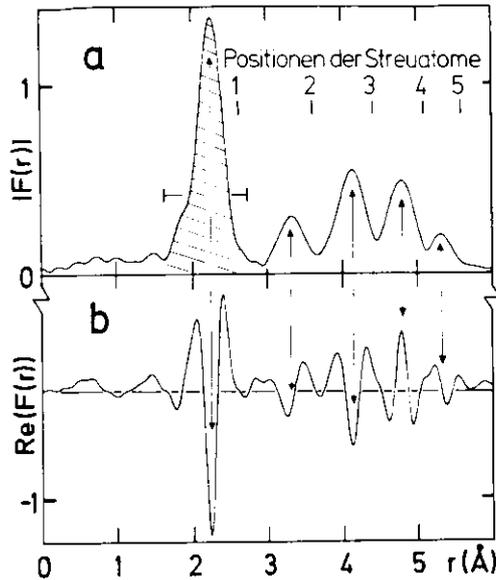


Abb.4.6: Der Betrag (a) und der Realteil (b) der Fouriertransformierten  $F(r)$  der EXAFS-Daten an der K-Kante von Cu (80 K) bei Verwendung eines Rechteckfensters mit  $3\text{\AA}^{-1} < k < 15\text{\AA}^{-1}$ .

standswerte, die sich aus der Literatur (W68) ergeben. Die Abweichungen dieser Werte von der Lage der Maxima von  $|F(r)|$  beruht auf dem Phasenbeitrag  $\phi_j(k)$ .

In (SSL75) wird beschrieben, wie man mittels Gl.4.13 aus  $|F(r)|$  Information über Besetzungszahlen und Abstandswerte erhält.

Der zusätzlich zum Betrag von  $F(r)$  in Abb.4.6 aufgetragene Realteil erlaubt im Vergleich mit ersterem eine Aussage über die Auswirkung der Phase  $\phi_j(k)$ . Wie wir vorne gesehen haben, führt die Annahme einer linearen Phase (Gl.4.14) in  $|F(r)|$  lediglich zu einer Verschiebung der Lage der Maxima um  $-\alpha_j$  (siehe Abb.4.6a). Der konstante Beitrag  $\gamma_j$  der Phase wirkt sich dagegen nur auf den Realteil (und Imaginärteil) der komplexen Transformation aus.

Somit führen verschiedene  $\gamma_j$  zu einem unterschiedlichen Verlauf von  $\text{Re}(F(r))$  im Bereich des Maximums von  $|F(r)|$ .

In Abb.4.7 sind die oben genannten Verhältnisse anhand der Transformation der in Kapitel 2.2.3 vorgestellten Feinstruktur von Cu<sub>2</sub>O dargestellt. Das erste Maximum in Abb.4.7a steht für Sauerstoff, das zweite für Kupfer als Streuatom. Man erkennt die Übereinstimmung der Phase für diese Cu-Schale und die erste Cu-Schale in Abb.4.6, während der Realteil im Bereich des dem Sauerstoff zugeordneten Maximums einen abweichenden Verlauf zeigt. Somit gestattet die Analyse des Realteils in Zusammenhang mit  $|F(r)|$  eine grobe Unterscheidung zwischen Streuatomen mit unterschiedlicher Ordnungszahl (siehe auch Kapitel 2.2.1).

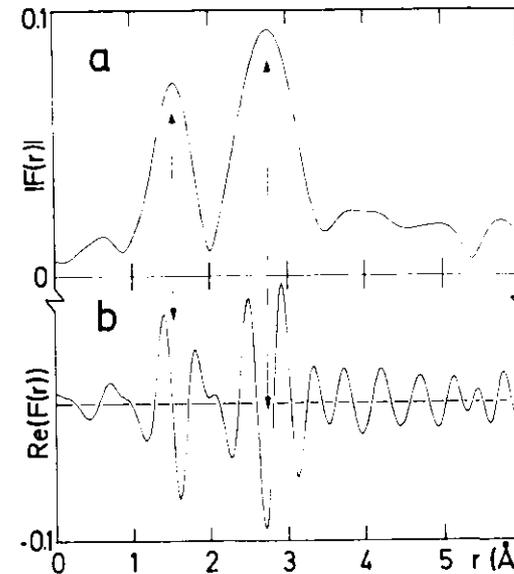


Abb.4.7: Der Betrag (a) und der Realteil (b) der Fouriertransformierten  $F(r)$  der EXAFS-Daten an der K-Kante von Cu in Cu<sub>2</sub>O (80 K) bei Verwendung eines Gaußfensters mit  $3\text{\AA}^{-1} < k < 14\text{\AA}^{-1}$ .

An diesen Beispielen erkennt man einen Weg, wie die durch  $\phi_j(k)$  bedingte Verschiebung der Maxima bei der Bestimmung von  $R_j$  berücksichtigt werden kann. Zu diesem Zweck geht man von dem  $|F(r)|$  einer bekannten Substanz aus, ermittelt die dort vorliegende Verschiebung  $\alpha_j$  und setzt diesen Wert zur Berechnung des Abstandes in der Substanz mit unbekanntem  $R$  ein (SSL75; und zB. SSH76; LVS77).

Dieses Verfahren erfordert eine völlig identische Aufbereitung beider Spektren, da  $\phi_j(k)$  nur genähert linear ist (siehe Kapitel 8) und somit bei verschiedenen Transformationsbereichen unterschiedliche  $\alpha_j$ -Werte auftreten.

Eine andere Methode geht von den vorliegenden theoretischen Werten für die Phasenbeiträge und für  $|f(\pi,k)|$  aus und setzt diese Größen bei der Transformation ein (LB77;GP76). Auf diese Weise wird die Verschiebung  $\alpha_j$  eliminiert und die Maxima treten an den Stellen  $R_j$  in  $|F(r)|$  auf.

Die Interpretation der EXAFS-Daten im Abstandsraum reicht nach unseren Erfahrungen auf Grund der oben beschriebenen Einflüsse (endlicher Transformationsbereich, Fensterfunktion) für eine genaue Analyse der Daten nicht aus. Da die Meßspektren im k-Raum vorliegen und der formale Zusammenhang zwischen der Feinstruktur und den Strukturparametern der Probe ebenfalls im k-Raum vorgegeben ist (Gl.2.12), sollte auch die Auswertung in diesem Raum vorgenommen werden. Dies ermöglicht die Methode der Rücktransformation (W77;MRSW78). Man erhält auf diese Weise aus den EXAFS-Spektren die Amplitude  $A_j(k)$  und das Argument des Sinus  $\Pi_j(k)$  der Schale mit dem Index j. Somit ermöglicht dieses Verfahren eine unabhängige Behandlung von Argument und Amplitude des Beitrages der Schale j und es gestattet ferner einen direkten Vergleich der theoretischen  $|f(\pi,k)|$ - und  $\phi(k)$ -Werte mit den experimentellen Daten. Auch die quantitative Angabe von Fehlergrenzen bei der Ermittlung von Strukturparametern ist bei dieser Methode offensichtlicher als bei der Behandlung der Daten im Abstandsraum.

Bevor dieses Verfahren vorgestellt wird, soll noch auf den Einfluß der bisher vernachlässigten Mehrfachstreuung hingewiesen werden.

#### 4.2.5 Auswirkungen der Mehrfachstreuung auf F(r)

Im vorangegangenen Abschnitt wurde gezeigt, daß der Vergleich von Realteil und Betrag von F(r) Aufschluß über die Phase  $\phi_j(k)$  gibt. Im Falle der Cu-Schalen in Kupfer (Abb.4.6) müßten demnach alle fünf Maxima das gleiche Verhalten zeigen. Wie man aber deutlich erkennt, weist der Verlauf des Realteils im Bereich des vierten Maximums gegenüber dem der übrigen Schalen eine Phasenänderung um etwa  $\pi$  auf.

Dieses Phänomen läßt sich qualitativ durch Mehrfachstreuung erklären (LP75;RS76). Bei der Herleitung von Gl.2.12 ist man von der Näherung ausgegangen, daß nur Einfachstreuung zur Feinstruktur beiträgt. Hiernach läuft die am Atom j gestreute Elektronenwelle zurück zum Aufatom und es tritt in der Gleichung lediglich die Rückstreuamplitude  $f(\pi,k)$  auf.

Berücksichtigt man die Mehrfachstreuung, so ist  $f(\pi,k)$  durch das Produkt der Rückstreuamplituden der einzelnen Atome zu ersetzen, die die Elektronenwelle nacheinander erreicht und es ist über alle Wege zu summieren. Wie in (LP75) gezeigt, betragen die Amplituden dieser Beiträge für Cu etwa 10% von dem Anteil, der durch die erste Schale hervorgerufen wird. Da aber die Wege, die bei der Mehrfachstreuung zurückgelegt werden erstens stets größer als  $2R_j$  sind und ferner im allgemeinen nicht den Wegen bei Einfachstreuung entsprechen, wird die erste Schale überhaupt nicht und werden die weiteren Maxima, je nach Substanz, nur teilweise von der Mehrfachstreuung beeinflusst.

Eine Ausnahme bildet der Fall, daß ein Streuatom j durch ein anderes Atom vom Aufatom abgeschirmt wird. In diesem Fall gibt es mehrere Wege für das Photoelektron, die alle die Länge  $2R_j$ , wie im Falle der Einfachstreuung haben, auf denen die Elektronenwelle aber Mehrfachstreuung erleidet. Im Falle der Zweifachstreuung zB. wird die Elektronenwelle zunächst am abschirmenden Atom in Vorwärtsrichtung gestreut ( $f(0,k)$ ), trifft dann auf das Atom j und wird rückgestreut zum Aufatom ( $f(\pi,k)$ ). Analog kann die Vorwärtsstreuung auf dem Weg vom Atom j zum Aufatom erfolgen, oder auch in beiden Richtungen (Dreifachstreuung).

Da  $|f(0,k)|$  groß gegenüber  $|f(\pi,k)|$  ist (RS76), trägt hier die Mehrfachstreuung signifikant zum gesamten EXAFS-Anteil bei, was sich in einer Änderung der Phase  $\phi_j(k)$  dieser Schale äußert. Da die Position des Maximums in  $|F(r)|$  im wesentlichen durch  $2R_{j,k}$  im Argument des Sinus von  $\chi(k)$  bestimmt wird, finden wir es an der erwarteten Position, während der Realteil einen geänderten Verlauf aufweist. Daß diese Änderung in allen bekannten Fällen (fcc-Strukturen wie Cu,Ag,Au usw) als  $\pi$ -Sprung auftritt, ist bisher nicht geklärt.

Wir wenden diesen Effekt in Kapitel 7 zur Strukturaufklärung an.

#### 4.2.6 Methode der Rücktransformation

Wie in Kapitel 4.2.1 dargestellt, erhält man durch die Fouriertransformation von  $\Delta(k) = \sum_j \Delta_j(k)$  Maxima im Abstandsraum, die jeweils die Information des zugehörigen EXAFS-Anteils  $\Delta_j(k)$  wieder spiegeln. Es ist nun naheliegend, durch eine Rücktransformation vom r-Raum in den k-Raum, im Bereich des angesprochenen Maximums, den Beitrag  $\Delta_j(k)$  zu ermitteln.

Wir gehen von Gl.4.10 aus und betrachten nur den Anteil, der der Schale mit dem Index j zugeordnet ist

$$\Delta_j(k) = 1/(\sqrt{2\pi W(k)}) \int_{-\infty}^{\infty} dr \cdot F_j(r) \cdot \exp(-2irk).$$

Beachtet man, daß  $F_j(-r) = F_j^*(r)$  gilt, so läßt sich der Transformationsbereich auf die positive r-Achse einschränken.

Da aber nicht  $F_j(r)$ , sondern  $F(r) = \sum_j F_j(r)$  vorliegt, ist die Integration von 0 bis  $\infty$ , wie im Falle der Hintransformation, durch ein "Rechteckfenster" zu ersetzen, dessen Grenzen durch die Werte  $r_{jmin}$  und  $r_{jmax}$  bestimmt werden. Diese Größen ergeben sich aus der Forderung, daß das Maximum in  $|F(r)|$  auf ein Bruchteil seiner Höhe abgefallen sein muß (siehe hierzu die Grenzen in Abb.4.6a).

Wir erhalten somit aus

$$F_j(r) = \begin{cases} F(r) & \text{für } r_{jmin} < r < r_{jmax} \\ 0 & \text{sonst,} \end{cases}$$

die Beziehung 
$$\Delta_j(k) = \frac{2}{\sqrt{2\pi W(k)}} \operatorname{Re} \left\{ \int_{r_{jmin}}^{r_{jmax}} dr \cdot F(r) \cdot \exp(-2irk) \right\}$$

Führt man diese Überlegungen statt mit  $\Delta_j(k)$  mit der komplexen Größe  $V_j(k)$  aus, für die gilt

$$\begin{aligned} \operatorname{Re}(V_j(k)) &= \int_0^{\infty} dr \cdot S_j(r) \cdot \operatorname{Im}\{\exp(2ikr) \cdot \Delta_j(k,r)\} \\ \operatorname{Im}(V_j(k)) &= -\int_0^{\infty} dr \cdot S_j(r) \cdot \operatorname{Re}\{\exp(2ikr) \cdot \Delta_j(k,r)\} \end{aligned}$$

so folgt 
$$V_j(k) = \frac{2}{\sqrt{2\pi W(k)}} \int_{r_{jmin}}^{r_{jmax}} dr \cdot F(r) \cdot \exp(-2irk) \quad . \quad (4.15)$$

Dieser Ausdruck, der sich aus der Rücktransformation ergibt, liefert die Einhüllende  $A_j(k)$  und das Argument von  $\Delta_j(k)$

$$A_j(k) = \sqrt{(\operatorname{Re}(V_j(k)))^2 + (\operatorname{Im}(V_j(k)))^2} \quad (4.16)$$

$$\Pi_j(k) = \arctan(\operatorname{Re}(V_j(k))/\operatorname{Im}(V_j(k))) \quad (4.17)$$

Somit erlaubt die Methode der Rücktransformation die getrennte Behandlung von Einhüllender und Argument und der darin enthaltenen Strukturparameter  $R_j$ ,  $N_j$ ,  $\sigma_j$ . Ferner fallen die Komplikationen, die durch die Faltung des EXAFS-Anteils mit der Fensterfunktion bei der Analyse im Abstandsraum auftreten, fort, da in Gl.4.15  $W(k)$  berücksichtigt werden kann.

Die Fehler, die durch die Beschränkung des Transformationsbereiches auf  $r_{jmin} < r < r_{jmax}$  entstehen, sind gering, wie eine Reihe von Modellrechnungen im Rahmen dieser Arbeit und (W77) gezeigt haben. Lediglich an den Grenzen des rücktransformierten Spektrums im k-Raum treten im Bereich  $k_{min} < k < k_{min} + 1\text{\AA}^{-1}$  und  $k_{max} - 2\text{\AA}^{-1} < k < k_{max}$  Abweichungen von der vorgegebenen Struktur auf.

#### 4.2.7 $R_j$ -Bestimmung

Nach Gl.4.17 erhält man aus der Rücktransformation für die Schale j das Argument des  $\sin(\Pi_j(k))$ , das die Phase  $\phi_j(k)$  und den Abstandswert  $R_j$  enthält. Umgeformt nach  $R_j$  folgt aus Gl.2.12

$$R_j = (\Pi_j(k) - \phi_j(k))/(2k) \quad (4.18)$$

Die Phase entnimmt man theoretischen Rechnungen (LB77;LTS77;TL79) oder man benutzt aus Referenzmessungen gewonnene Werte.

Auf Grund der hier gewählten Festlegung der Nullpunkte für die kinetische Energie der Photoelektronen (Kapitel 4.1.2) weichen die k-Skalen des Argumentes und der Phase im allgemeinen voneinander ab. Daher variieren wir die k-Skala für das Argument nach

$$k' = \sqrt{k^2 + 2m/h^2 \cdot E_0} \quad , \quad (4.19)$$

wobei die Energie  $E_0$  als freier Parameter fungiert. Wählt man das  $E_0$  so, daß Gl.4.18 eine zur Abszisse parallele Gerade ergibt, so liefert deren Schnittpunkt mit der Ordinate das gesuchte  $R_j$ .

Mit der Anpassung von EO gleicht man ferner bei Verwendung theoretischer Phasen geringe Fehler in deren Verlauf aus (LB77) und berücksichtigt die Abweichungen, die auf der Näherung "punktförmige Streuatome" beruhen (LP75).

Setzt man experimentell ermittelte Phasen ein, die aus Referenzmessungen an Substanzen mit bekanntem  $R_j$  und gleicher Aufatom-Streuatome Zuordnung gewonnen worden sind, so werden alle Fehler minimiert, da sowohl  $\Pi_j(k)$  als auch  $\phi_j(k)$  aus den Transformationen folgen, gleiche Kriterien für die Wahl der Nullpunkte der k-Skalen gelten und in beiden Fällen von den Gl.2.12 zugrundeliegenden Näherungen ausgegangen wird. Die Genauigkeit dieser Methode beträgt etwa 0.01 Å (MRSW78).

#### 4.2.8 Bestimmung von $N_j$ und $\sigma_j$

Die Einhüllende  $A_j(k)$  hat nach Gl.2.12 die Form

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

Ermittelt man nach Gl.4.18 das  $R_j$ , so erlaubt dieser Ausdruck bei bekanntem  $|f_j(\pi, k)|$  und  $\lambda$  die Bestimmung von  $N_j$  und  $\sigma_j$ .

Analog wie im Falle der Phase in Gl.4.18 kann die Rückstreuamplitude aus Referenzmessungen oder aus theoretischen Daten (TLSEK77; TL79) gewonnen werden.

Mit  $A_b(k)$ , der Amplitude aus einer Referenzmessung, folgt

$$\ln\left\{\frac{A_j(k)}{A_b(k)}\right\} = a + 2(\sigma_b^2 - \sigma_j^2) \cdot k^2 \quad (4.20)$$

mit 
$$a = \ln\left\{\frac{N_j}{N_b} \left(\frac{R_b}{R_j}\right)^2\right\} \exp(2R_b/\lambda_b - 2R_j/\lambda)$$

Trägt man Gl.4.20 über  $k^2$  auf, so erhält man eine Gerade aus deren Steigung  $\Delta\sigma^2 = (\sigma_b^2 - \sigma_j^2)$  und aus deren Ordinatenabschnitt für  $k=0$  das  $a$  zu entnehmen ist.

Für  $R_b \sim R_j$  folgt unter der Annahme  $\lambda_b \sim \lambda$   $a = \ln(N_j/N_b \cdot R_b^2/R_j^2)$  woraus das gesuchte  $N_j$  bestimmt werden kann.

Geht man von theoretischen Werten für die Rückstreuamplitude aus, so ist  $A_b(k)$  in Gl.4.20 durch  $|f_j(\pi, k)|$  zu ersetzen und es gilt  $R_b = 1 \text{ Å}$ ,  $\sigma_b = 0 \text{ Å}$ . Die Auswertung ergibt hier statt  $\Delta\sigma$  direkt das  $\sigma_j$

und aus dem Ordinatenabschnitt erhalten wir  $a = \ln(N_j \exp(-2R_j/\lambda)/R_j^2)$ , woraus sich bei bekanntem  $R_j$  die Größe  $N_j \exp(-2R_j/\lambda)$  ergibt. Wegen der Unkenntnis von  $\lambda$  ( $\lambda$  liegt typischerweise zwischen 4 Å und 10 Å) und auf Grund von Diskrepanzen zwischen den theoretischen  $|f(\pi, k)|$ -Werten und den Messungen (LB77; RSM78) (die theoretischen Daten sind um etwa 40% zu groß gegenüber den Meßdaten), die in unserer Darstellung ebenfalls in  $\lambda$  eingehen, eignet sich diese Methode nur zur groben Abschätzung von  $N_j$ .

Die drei vorangegangenen Abschnitte haben gezeigt, wie man mittels der Methode der Rücktransformation die jeweils interessierenden EXAFS-Beiträge isolieren kann und mit welchen Mitteln hieraus die gesuchten Strukturparameter zu extrahieren sind.

Um zu demonstrieren, daß die Betrachtung im k-Raum sehr direkte Vergleiche von theoretischen und experimentellen Ergebnissen erlaubt, vergleichen wir in Abb.4.8 die durch Rücktransformation des

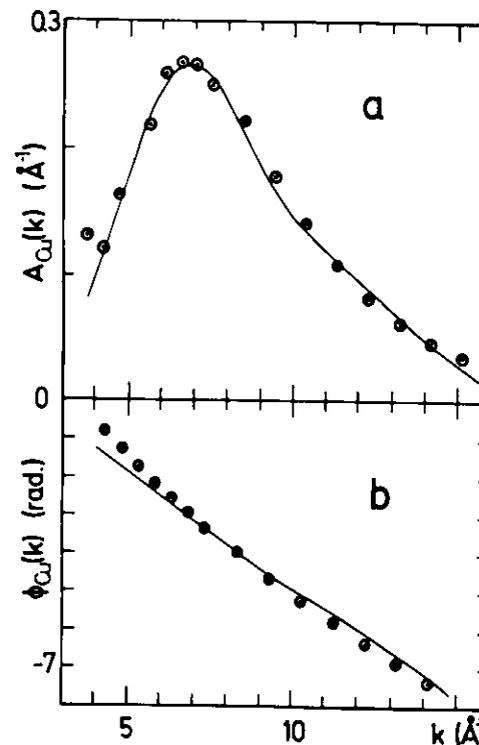


Abb.4.8: Vergleich der aus den EXAFS-Daten an der K-Kante von Cu (80K) durch Rücktransformation von  $F(r)$  im Bereich des ersten Maximums (Abb.4.6a) ermittelten Einhüllenden  $A_1(k)$  (a) und Phase  $\phi_1(k)$  (b) (durchgezogene Kurven) mit theoretischen Daten nach (TL79) (ooo). Einzelheiten siehe Text.

ersten Maximums der Strukturfunktion von Cu (Abb.4.6a) gewonnene Einhüllende und Phase mit theoretischen Werten für Cu nach (TL79).

Die Einhüllende  $A_1(k)$  ist mit den Strukturdaten für die erste Schale in Cu (W68), also  $R_1=2.56 \text{ \AA}$  und  $N_1=12$  Atome, auf den Beitrag reduziert worden, der von einem Cu-Atom in einem Abstand von  $1 \text{ \AA}$  vom Aufatom bewirkt werden würde (durchgezogene Kurve in Abb.4.8a).

Die theoretischen  $|f(\pi,k)|$ -Werte (TL79) wurden mit  $\sigma=0.05 \text{ \AA}$  und  $\lambda=8 \text{ \AA}$  angepaßt. Dieser  $\sigma$ -Wert stimmt gut mit dem nach dem Debye-Modell berechneten  $\sigma_{Cu}=0.06 \text{ \AA}$  für 80 K (BR79) überein.  $\lambda$  ist als Skalierungsparameter anzusehen (siehe weiter oben).

Die in Abb.4.8b dargestellte Phase  $\Phi_{Cu}(k)$  ergibt sich aus dem Argument  $\Pi_1(k)$  nach Abzug von  $2R_1k$ . Die punktiert eingetragene theoretische Phase ist um  $E_0=-12\text{eV}$  verschoben (siehe Gl.4.19).

Die Übereinstimmung zwischen unseren, aus der Messung ermittelten Daten und den theoretischen Werten ist sehr gut.

In vielen Fällen treten die einzelnen Streuschalen in Abständen vom Aufatom auf, die miteinander vergleichbar sind, für die also  $R_2=R_1+\Delta R$  mit  $\Delta R < 0.5 \text{ \AA}$  gilt. Da die zugehörigen Maxima in  $|F(r)|$  aber Breiten von etwa  $1 \text{ \AA}$  aufweisen, überlappen sie für diese  $\Delta R$ -Werte. In solchen Fällen transformiert man das Doppelmaximum zurück in den  $k$ -Raum. Es gibt dann zwei Möglichkeiten zur Trennung der beiden zugrundeliegenden EXAFS-Anteile:

a) Man paßt an das so gewonnene  $\chi_{1+2}(k)$ , unter Ausnutzung von theoretischen Phasen und Rückstreuamplituden, ein Modell mit  $R_1$  und  $R_2$ , sowie den Besetzungszahlen und den Debye-Waller Faktoren als Parametern an,

b) man nutzt die in  $\chi_{1+2}(k)$  auftretende Schwebung zur Ermittlung der Strukturparameter der beiden Schalen aus (W77; MRSW77).

### 4.3 Parameteranpassung

Wir ersetzen die Phase und die Rückstreuamplitude nach

$$\Phi_j(k) = a_{1j}k + a_{2j}k^2 + a_{3j} \quad (4.21a)$$

$$\text{und} \quad |f_j(\pi,k)| = b_{1j} / (1 + (b_{2j}(k - b_{3j}))^2) \quad (4.21b)$$

wobei die Parameter  $b_{1j}$  bis  $b_{3j}$  tabelliert für Elemente mit Ordnungszahlen kleiner 36 vorliegen (TLSEK77), während  $a_{1j}$  bis  $a_{3j}$  durch Anpassung von Gl.4.21a an theoretische Daten ermittelt werden muß. Hierzu ist aus den Tabellen von (TL79) das  $\delta(k)$  (Aufatom) und  $\arg(f_j(\pi,k))$  (Streuatom) zu entnehmen, woraus dann für das betreffende Paar Aufatom-Streuatom  $\Phi_j(k)$  folgt. Der Fehler, der durch die Näherung von  $\Phi_j(k)$  durch Gl.4.21a bewirkt wird, beträgt weniger als 0.1 rad. (Fehler in der  $R$ -Bestimmung kleiner 0.01  $\text{ \AA}$ ).

Mit Gl.2.12, Gl.4.21a und Gl.4.21b erhalten wir für  $k\chi_{1+2}(k)$  den Ausdruck

$$\Delta_{1+2}(k) = -\sum_{j=1}^2 \left\{ \frac{p_{1j} \cdot \exp(-p_{2j}k^2)}{1 + b_{2j}^2(k - b_{3j})^2} \right\} \cdot \sin(p_{3j}k + a_{2j}k^2 + a_{3j}) \quad (4.22)$$

$$\text{mit} \quad p_{1j} = N_j/R_j^2 \quad b_{1j} \cdot \exp(-2R_j/\lambda)$$

$$\text{und} \quad p_{2j} = 2\sigma_j^2 \quad \text{und} \quad p_{3j} = 2R_j + a_{1j} \quad .$$

Durch Anpassung von Gl.4.22 an den aus der Rücktransformation gewonnenen EXAFS-Beitrag für zwei Schalen gewinnt man die sechs Parameter  $p_{1j}$ , aus denen dann  $R_j$ ,  $N_j$  und  $\sigma_j$  folgen.

Um eine Aussage über die Qualität der Anpassung zu erhalten, bilden wir den Ausdruck

$$G = \sum_{i=1}^n (\Delta_e(k)_i - \Delta_t(k)_i) / \sum_{i=1}^n \Delta_e(k)_i$$

$e$  deutet auf die experimentell gewonnenen Werte und  $t$  steht für die anzupassende Gl.4.22.  $n$  gibt die Anzahl der Datenpunkte an, aus denen das anzupassende Spektrum besteht.

Die Größe von  $G$  gibt einen Eindruck von der Güte der Anpassung. Im Falle guter Übereinstimmung zwischen  $\Delta_e(k)$  und  $\Delta_t(k)$  gilt  $G < 0.1$ .

Das Programm zur Minimierung von  $G$  in Abhängigkeit von den Parametern  $p_{j1}$  arbeitet nach einem Algorithmus von Rosenbrock (MM71). Die Startwerte für  $p_{j1}$  erhält man aus der zugehörigen Fouriertransformierten.

Als zusätzlicher Parameter wird die Verschiebung des Nullpunktes der  $k$ -Skala von  $\Delta_t(k)$  berücksichtigt, indem man das Verhalten von  $G$  für verschiedene EO-Werte betrachtet (siehe Abschnitt 4.2.7).

Für die Genauigkeit der so ermittelten Strukturdaten  $R_j$ ,  $N_j$  und  $\sigma_j$  gelten die gleichen Aussagen wie in Abschnitt 4.2.7 und 4.2.8. So gilt auch hier, daß erst durch Anpassung von Referenzmessungen exakte  $N_j$ -Werte angegeben werden können.

Am Beispiel der Trennung der ersten beiden Schalen in Eisen soll die Anwendbarkeit dieser Methode demonstriert werden.

Die Abb.4.9a zeigt den Betrag der Fouriertransformation der in Abb.4.3 dargestellten Feinstruktur einer auf 80K gekühlten Fe-Folie. Da Fe im bcc-Gitter vorliegt, beträgt die Aufspaltung für die beiden ersten Schalen lediglich  $\Delta R=0.39 \text{ \AA}$ , wie aus Tabelle 4.1 zu ersehen ist (W68). Daher sind die zugehörigen Maxima in  $|F(r)|$  nicht getrennt.

Abb.4.9b zeigt den durch Rücktransformation der Doppelstruktur in dem angegebenen Bereich (Balken) erhaltenen EXAFS-Anteil  $\Delta_e(k)$  (durchgezogene Kurve).

Die Anpassung von Gl.4.22 an diese Werte liefert für  $EO=-10\text{eV}$  die punktiert in Abb.4.9b eingetragene Kurve, die sich aus den beiden in Abb.4.9c dargestellten Streubeiträgen der ersten und der zweiten Schale zusammensetzt.

In Tabelle 4.1 sind die aus der Anpassung gewonnenen  $R_j$ -Werte aufgeführt. Sie weichen von den Literaturwerten um 0.03 bis 0.04  $\text{\AA}$  ab,

Tabelle 4.1: Daten über die Struktur von Fe (bcc-Gitter); Krist.

Schale	$R_{\text{Krist.}} (\text{\AA})$	$N_{\text{Krist.}}$	$R_{\text{EXAFS}} (\text{\AA})$	$N_{\text{EXAFS}}$
1	2.48	8	2.44	8.16
2	2.87	6	2.84	6.61

steht für Werte nach (W68). EXAFS steht für Werte aus der Anpassung, wobei  $\lambda=8\text{\AA}$  gesetzt ist.

während ihre Differenz aber auf 0.01  $\text{\AA}$  mit der Differenz der Werte nach (W68) übereinstimmt. Der Fehler in den Absolutwerten beruht auf inkorrekten konstanten Anteilen der berechneten Phasen.

Um aus den  $p_{1j}$ -Daten auf die Besetzungszahlen  $N_j$  schließen zu können, benötigen wir Information über  $\lambda$ . Gehen wir näherungsweise von dem in Abschnitt 4.2.8 für Cu gefundenen  $\lambda=8 \text{ \AA}$  aus, so ergeben sich  $N_{\text{EXAFS}}$  (Tabelle 4.1), die gut mit den tatsächlichen Besetzungszahlen  $N_{\text{Krist.}}$  übereinstimmen.

Die Parameteranpassung ist lediglich für zwei EXAFS-Beiträge ausgelegt, da dieser Fall erstens häufig auftritt und ferner eine Anpassung mit mehr als sechs Parametern (mit EO sind es sieben) hier nicht mehr aussagekräftig ist.

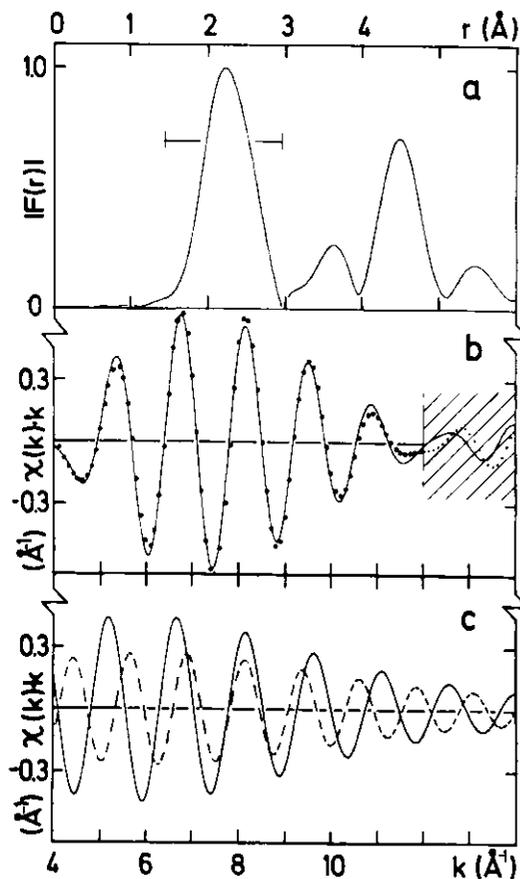


Abb.4.9: (a) Betrag der Fouriertransformierten der EXAFS-Daten an der K-Kante von Fe (80 K);

(b)  $\Delta_e(k)$  (durchgezogene Kurve), gewonnen aus der Rücktransformation der ersten Struktur in (a) und die zugehörige Anpassung  $\Delta_t(k)$  (punktierte Kurve);

(c) Der aus der Anpassung ermittelte Beitrag der ersten Schale (durchgezogene Kurve) und der zweiten Schale (gestrichelte Kurve).

4.4 Schwebungsmethode

Wir gehen wiederum davon aus, daß  $\Delta(k) = \chi_{1+2}(k)k$  vorliegt und schreiben (W77;MRSW77)

$$\Delta(k) = -\hat{A}(k) \cdot \sin(2\hat{R}k + \hat{\phi}(k)) \quad (4.23)$$

Hier steht  $\hat{R} = (R_1 + R_2)/2$  für den Mittelwert der zugrunde liegenden Abstände. Unter der Voraussetzung, daß die beiden zu trennenden Schalen aus der gleichen Art von Atomen aufgebaut sind, folgt für die Amplitude

$$\hat{A}(k) = A_1(k) \sqrt{1 + C^2 + 2C \cdot \cos(2\Delta Rk)} \quad (4.23a)$$

dh. sie setzt sich aus der Einhüllenden  $A_1(k)$  der ersten Schale und einem Modulationsterm zusammen. Dieser enthält neber  $\Delta R = R_2 - R_1$  das Verhältnis der Amplituden der ersten zur zweiten Schale

$$C = A_2(k)/A_1(k) = \frac{N_2 \left( \frac{R_1}{R_2} \right)^2 \cdot \exp(-2\Delta R/\lambda - 2\Delta\sigma^2 k^2)}{N_1} \quad (4.23b)$$

mit  $\Delta\sigma^2 = \sigma_2^2 - \sigma_1^2$ . Ebenso besteht die Phase  $\hat{\phi}(k)$  aus der Phase  $\phi(k)$ , die laut Voraussetzung für beide Schalen gleich sein soll und einem Term, der die Information über  $\Delta R$  und  $C$  enthält

$$\hat{\phi}(k) = \phi(k) + \arctan\left\{ \frac{C-1}{C+1} \cdot \tan(\Delta Rk) \right\} \quad (4.23c)$$

Die beiden unterstrichenen Ausdrücke gestatten somit Aussagen über die Abstandsdifferenz und über das Verhältnis der Atomzahlen in den Schalen. Hier kommt befünstigend hinzu, daß  $\Delta R$  klein ist, und somit die Auswirkung des Dämpfungsgliedes nur gering sein kann. Ferner kann in vielen Fällen davon ausgegangen werden, daß  $\Delta\sigma^2 \ll 0$  gilt.

Unter diesen Voraussetzungen weist die Modulation in Gl.4.23a Minima und Maxima für

$$k_E = n\pi/(2\Delta R) \quad n=1,2,3,\dots \quad (4.24)$$

auf, während der Zusatzterm in Gl.4.23c bewirkt, daß für  $k_E$  Wendepunkte im Verlauf von  $\hat{\phi}(k)$  auftreten. Somit kann sowohl aus der Schwebungsstruktur der Einhüllenden als auch der Phase mittels Gl.4.24 auf die Abstandsdifferenz  $\Delta R$  geschlossen werden (W77; MRSW77), ohne daß die Kenntnis der Phase  $\phi(k)$  erforderlich ist.

Der Modulationsterm in Gl.4.23a, der für  $k_E$  die Form

$$\text{Mod}(k_E) = |1 + (-1)^n \cdot C| \quad (4.25)$$

annimmt, gestattet die Ermittlung von  $C$ . Zu diesem Zweck muß der Anteil  $A_1(k)$  aus  $\hat{A}(k)$  entfernt werden, da dessen Form die Daten verfälschen würde. Für Streuatome wie zB. Cu wird daher  $\hat{A}(k)$  durch die Rücktransformierte einer Einzelschale dividiert (W77;MRSW77) oder es werden theoretische Rückstreuamplituden zur Normalisierung herangezogen. Für leichte Streuatome wie C, N oder O dagegen genügt die Multiplikation von  $\hat{A}(k)$  mit  $k^2$ , da für diese Elemente  $|f(\pi, k)| \sim k^{-2}$  gilt (siehe Kapitel 8).

Zur Demonstration dieses Verfahrens wenden wir es auf eine EXAFS-Messung an  $\text{CuF}_2$  an, das auf 80 K abgekühlt wurde.

In dieser monoklinen Substanz (W68) haben die nächsten Fluoratome, die das Cu-Aufatom umgeben, die in Tabelle 4.2 angegebenen Abstandswerte und Besetzungszahlen.

Abb.4.1ca zeigt die Strukturfunktion  $|F(r)|$ , die unter Verwendung

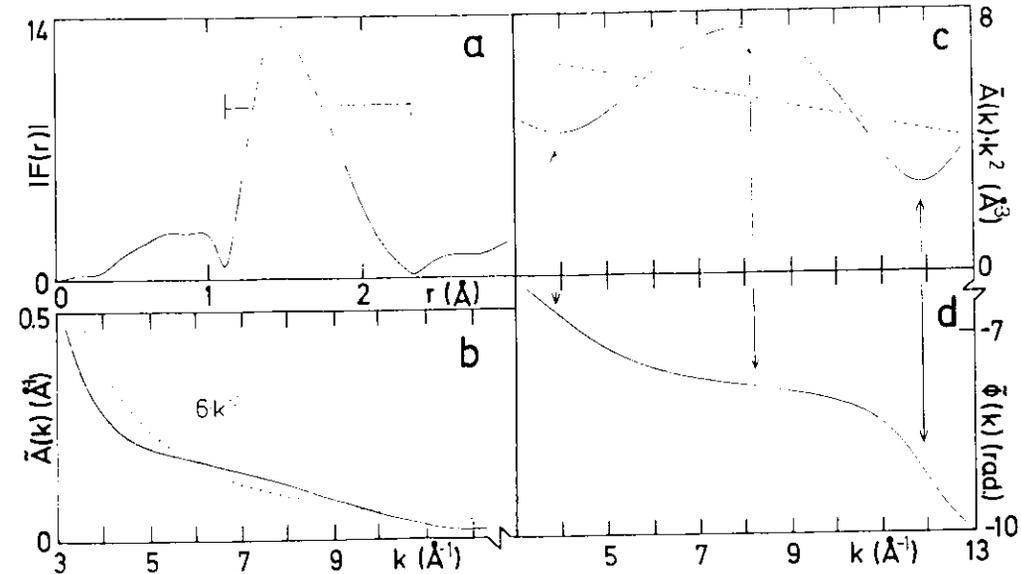


Abb.4.1c: (a) Betrag der Fouriertransformierten der EXAFS-Daten oberhalb der Cu K-Kante von  $\text{CuF}_2$ ; (b)  $\hat{A}(k)$  (durchgezogene Kurve) und (d)  $\hat{\phi}(k)$  erhalten aus der Rücktransformation des Maximums in (a);

eines Gaußfensters mit zusätzlicher  $k^2$ -Bewichtung berechnet worden ist.

Aus der Rücktransformation (Balken in Abb.4.10a) erhält man die in Abb.4.10b dargestellte Einhüllende  $\tilde{K}(k)$  (durchgezogene Kurve), die eine geringe Modulation aufweist. In Abb.4.10c ist durch Bewichtung mit  $k^2$  der Einfluß von  $A_1(k)$  auf  $\tilde{K}(k)$  weitgehend ausgeschaltet worden. Deutlich tritt eine Oszillation um die gestrichelt eingezeichnete Linie auf. In Verbindung mit der in Abb.4.10d dargestellten Phase  $\tilde{\phi}(k)$  erkennt man die Korrelation zwischen deren Wendepunkten und den Maxima und Minima in  $\tilde{K}(k)k^2$ .

Aus der Lage dieser Extrema ergibt sich nach Gl.4.24  $\Delta R = 0.39 \pm 0.01 \text{ \AA}$ , ein Wert, der sehr gut mit dem  $\Delta R = 0.38 \text{ \AA}$  übereinstimmt, das sich aus den Röntgenbeugungsdaten ergibt (Tabelle 4.2).

Aus der Analyse der Abweichungen der Oszillationen von der durch Mittelung gewonnenen Geraden in Abb.4.10c folgt  $C_{\text{EXAFS}} = 0.37 \pm 0.04$ , in ausgezeichneter Übereinstimmung mit  $C_{\text{Krist.}} = N_2/N_1 (R_1/R_2)^2 = 0.35$ , wobei die Daten aus Tabelle 4.2 benutzt worden sind.

Somit zeigt dieses Beispiel, daß die Analyse mittels der Schwelungsmethode genaue Aussagen über Abstandsdifferenzen und Besetzungszahlenverhältnisse erlaubt, soweit die Schalen aus gleichen Streuatomen bestehen, ohne daß die Phasen und Rückstreuamplituden bekannt sein müssen. Wir werden dieses Verfahren und Varianten der Methode in den folgenden Kapiteln mehrfach anwenden.

Tabelle 4.2: Daten über die Struktur von  $\text{CuF}_2$  (W68)\*

Schale	R ( $\text{\AA}$ )	N
1	1.93	4
2	2.31	2

Angegeben sind die Abstände und die Besetzungszahlen N der nächsten Nachbaratome (Fluor) des Cu-Aufatoms.

In Kapitel 4 sind alle Verfahren zur Datenanalyse aufgeführt, die für die Behandlung der im folgenden zu besprechenden EXAFS-Spektren herangezogen worden sind.

Die zur Anwendung dieser Verfahren benötigten Rechenprogramme wurden im Rahmen dieser Arbeit in Form von Fortranprogrammen auf der IBM-Rechenanlage des Hamburger Forschungsinstitutes DESY erstellt (aufbauend auf (W77)).

\*In (W68) ist für die 2. Schale ein falscher Wert angegeben

### 5 Untersuchung des Einflusses der Umgebung auf die Struktur des Permanganations in $\text{KMnO}_4$ und $\text{MnO}_4^-$ in wässriger Lösung

Im vorigen Kapitel wurden die verschiedenen Methoden zur Analyse der EXAFS-Spektren vorgestellt. In diesem Kapitel wenden wir sie auf die Untersuchung der Umgebung des Manganaufatoms in  $\text{KMnO}_4$  und in  $\text{MnO}_4^-$  in wässriger Lösung an (RTW79e).

Diese Systeme wurden gewählt, da sich hier das  $\text{MnO}_4^-$  einmal in einer kristallinen Umgebung ( $\text{KMnO}_4$ ) zum anderen aber in einer ungeordneten Umgebung ( $\text{MnO}_4^-$  in Lösung) befindet. Somit hat man völlig verschiedene Fernordnungen vorliegen, während die Nahordnungen ähnlich sein müssen.

Zum Nachweis etwaiger Änderungen im  $\text{MnO}_4^-$ -Aufbau beim Übergang von der kristallinen Probe zur wässrigen Lösung bietet sich die EXAFS-Methode an, wie die folgenden Punkte verdeutlichen:

i) Durch die Messung an der Absorptionskante (hier K-Kante) des Atoms, dessen Umgebung untersucht werden soll, ist die Methode selektiv, da das EXAFS-Spektrum nur Information über die uns interessierende Umgebung des Aufatoms beinhaltet. Der Einfluß des Lösungsmittels  $\text{H}_2\text{O}$  zB. bewirkt lediglich eine Erhöhung des monotonen Absorptionsuntergrundes. Dies ist ein Vorteil gegenüber der Methode der Großwinkelbeugung, bei der sämtliche Atome der Probe zur Strukturfunktion beitragen und somit der  $\text{H}_2\text{O}$ -Beitrag durch Korrekturen berücksichtigt werden muß (zB. (LPP75)).

ii) Die EXAFS-Erscheinung wird durch die lokale Struktur um das Aufatom bestimmt. Somit ist die Methode sowohl auf kristalline wie auch auf ungeordnete Systeme (Lösungen usw) anzuwenden.

Siehe zu diesen Punkten auch Kapitel 7 und 9.

#### 5.1 Messung

Die Messungen wurden im Falle der 0.4 molaren wässrigen Lösung von  $\text{MnO}_4^-$  in der in Kapitel 3 beschriebenen Flüssigkeitszelle durchgeführt.

$\text{KMnO}_4$  lag als feines Pulver vor, das als dünner Film zwischen Te-sa-filmstreifen präpariert wurde. Auf die gleiche Weise wurde eine Probe von  $\text{MnO}_2$  hergestellt.  $\text{MnO}_2$  dient als Referenzsubstanz, um aus deren bekannten Strukturdaten auf die absoluten Abstände und

Koordinationszahlen in den beiden anderen Proben schließen zu können.

In allen drei Fällen wurde bei Zimmertemperatur gemessen. Die auf diese Weise an der K-Kante des Mangans aufgenommenen Absorptionsspektren sind in den Abb.5.1 und Abb.5.3a aufgetragen.

## 5.2 Diskussion der Absorptionsspektren

Wir können die Spektren in Abb.5.1 in drei Bereiche untergliedern:

- den Bereich vor der K-Kante,
- den kantennahen Bereich bis zu  $\sim 30$  eV oberhalb der Kante und
- den daran anschließenden Bereich wachsender Photonenenergie.

Im weiteren beschäftigen wir uns mit c), da wie wir in Kapitel 2 gesehen haben, die EXAFS-Struktur in diesem Gebiet durch einen relativ einfachen Formalismus beschrieben werden kann.

Die Bereiche a) und b) werden ebenfalls häufig zur Untersuchung der Struktur von Proben herangezogen (L67;CHG78). So hat die scharfe Absorptionslinie am Einsatz der K-Schalen-Anregung ihren Ursprung in Übergängen zu lokalisierten Molekularorbitalen in  $\text{MnO}_4^-$  (F66;SD68). Sie ist somit abhängig von der Anzahl der Sauerstoffatome und von deren Abstand zum Mn-Aufatom, also von der Nahordnung. Da diese Linie sowohl für  $\text{KMnO}_4$  als auch für  $\text{MnO}_4^-$  in Lösung

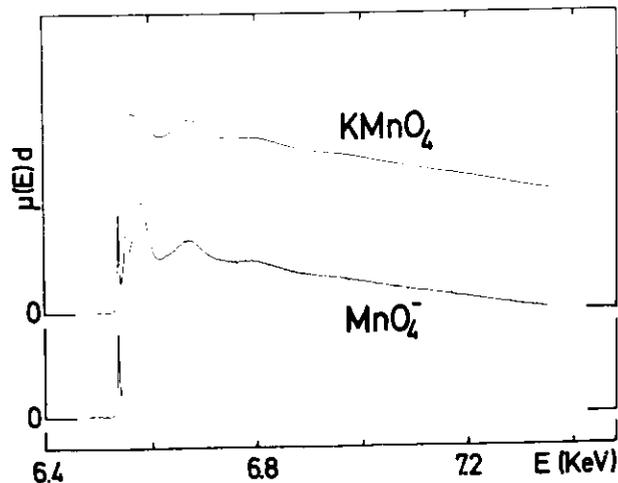


Abb.5.1: Absorptionsspektren im Bereich der Mn-K-Kante von  $\text{KMnO}_4$  und  $\text{MnO}_4^-$  in wässriger Lösung nach Abzug des Untergrundes.

bei der gleichen Energie ( $\pm 0.2$  eV) und mit der gleichen relativen Höhe, bezogen auf die Absorptionskante, auftritt, muß die Nahordnung und der chemische Charakter des Permanganations beim Übergang vom  $\text{KMnO}_4$  in die wässrige Lösung erhalten bleiben. Hierauf deutet auch die Übereinstimmung der Spektren im Bereich c).

Dagegen unterscheiden sich die Spektren im Bereich b), der im wesentlichen von der Zustandsdichte  $\rho(E)$  bestimmt wird (siehe Kapitel 2.1). Dies spiegelt die Änderung des globalen Aufbaues der Proben beim Übergang vom kristallinen  $\text{KMnO}_4$  zum  $\text{MnO}_4^-$  in Lösung wieder.

## 5.3 Interpretation der EXAFS-Daten

Die oben erwähnte Absorptionslinie gestattet über eine Referenzmessung an  $\text{KMnO}_4$  mittels einer konventionellen Röntgenröhre als Quelle, unter Ausnutzung der dort auftretender charakteristischen Linien, eine exakte Festlegung der Energieskala ( $\sim 1$  eV Fehler, siehe auch Kapitel 4.1.2). Die Position dieser Linie ( $E = 6541$  eV) wurde als Nullpunkt für die Umrechnung der Photonenenergie in die k-Skala des Photoelektrons gewählt. Mit den in Kapitel 4.1 vorgestellten Normalisierungsschritten erheben sich so die in Abb.5.2 a und b dargestellten Feinstrukturspektren für  $\text{KMnO}_4$  und  $\text{MnO}_4^-$  in wässriger Lösung.

In beiden Fällen besteht das  $\chi(k)$  aus nur einem Streubeitrag, der durch die Sauerstoffatome bewirkt wird, die das Manganaufatom umgeben.

Daß nur eine Streuschale dominant auftritt, zeigen auch die zugehörigen Beträge der Fouriertransformierten in Abb.5.2c und d. Für die Transformation wurden die Bereiche von  $3.3 \text{ \AA}^{-1}$  bis  $13 \text{ \AA}^{-1}$  unter Verwendung eines Gaußfensters gewählt. Neben dem Maximum bei  $r = 1.3 \text{ \AA}$ , das für die jeweilige Sauerstoffschale steht, ist keine weitere signifikante Struktur zu erkennen.

Treten die Maxima in der Strukturfunktion  $|F(r)|$  bei den gleichen r-Werten auf, so sind deren Amplituden, analog wie die der  $\chi(k)$ -Spektren für  $\text{KMnO}_4$  geringer als für  $\text{MnO}_4^-$ . Dies ist ein erster Hinweis auf Unterschiede in der Anordnung der Sauerstoffatome in den beiden Manganumgebungen.

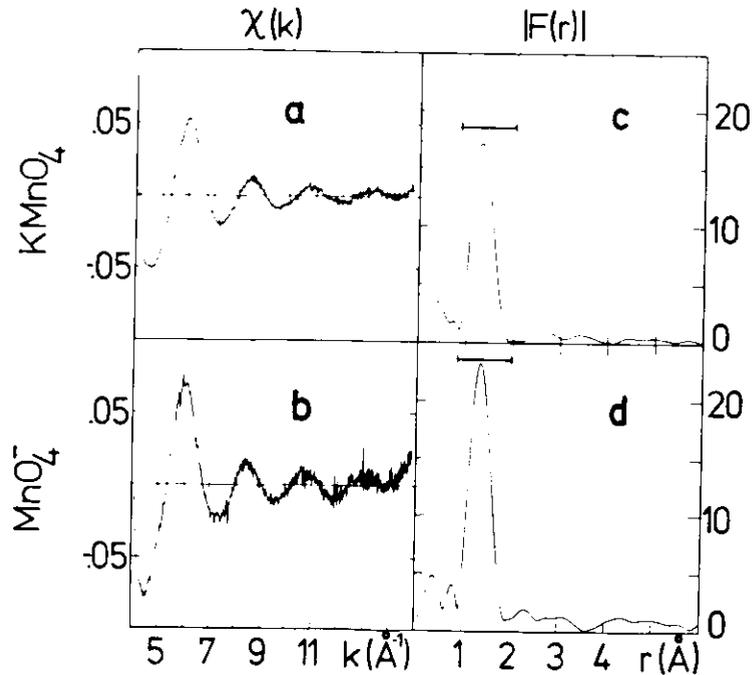


Abb.5.2: (a) und (b) EXAFS oberhalb der Mangan K-Kante in  $\text{KMnO}_4$  und  $\text{MnO}_4^-$  in wässriger Lösung; (c) und (d) Betrag der Fourier-transformierten dieser Spektren.

Bevor hierauf eingegangen wird, soll zunächst der Mn-O Abstand in  $\text{MnO}_4^-$  bestimmt werden, da dieser Wert für die weitere Analyse benötigt wird. Wir gehen von  $\text{MnO}_4^-$  in Lösung aus, da für diesen Fall das Permanganation in einer homogenen Umgebung vorliegt und somit davon ausgegangen werden kann, daß alle vier Sauerstoffatome den gleichen Abstand zum Aufatom aufweisen. Diese Annahme wird weiter unten bestätigt.

In Kapitel 4.2.6 haben wir gezeigt, wie man mit Hilfe der Rücktransformation die Amplitude  $A(k)$  und das Argument  $\Pi(k)$  eines EXAFS-Beitragers ermittelt. Wir wenden diese Methode an, und transformieren das  $F(r)$  in dem in Abb.5.2d angegebenen Bereich (Parker) zurück in den  $k$ -Raum. Auf diese Weise erhalten wir  $\Pi_{\text{Mn-O}}(\text{MnO}_4^-)$ .

Zur weiteren Auswertung benötigen wir die Streuphase  $\phi(k)$  für das System Mangan-Sauerstoff. Wie in Kapitel 4.2.7 beschrieben, können wir diese Daten aus einer Messung an einer Referenzsubstanz entnehmen. Hierzu dient das vorne aufgeführte  $\text{MnO}_2$ . Abb.5.3b und c zeigen das  $\chi(k)$  und das  $|F(r)|$  für diese Probe. Zur Berechnung der Strukturfunktion  $|F(r)|$  wurde ein Gaußfenster mit zusätzlicher  $k^2$ -Bewichtung gewählt, um eine optimale Trennung der Maxima in  $|F(r)|$  zu erhalten.

Das erste Maximum steht für die sechs O-Atome, die das Mn-Aufatom im Abstand  $R=1.88$   $\text{\AA}$  umgeben (W68). Durch Rücktransformation dieses Maximums gewinnen wir  $\Pi_{\text{Mn-O}}(\text{MnO}_2)$ . Auf Grund der Übertragbarkeit der Phasen (siehe Kapitel 2.2.1) ist das  $\phi_{\text{Mn-O}}(k)$  in den beiden Argumenten als gleich anzusehen und wir schreiben (Kapitel 4.2.7)

$$\Delta R(k) = \{ \Pi(\text{MnO}_2) - \Pi(\text{MnO}_4^-) \} / (2k) \quad (5.1)$$

Da wir mit  $\text{MnO}_4^-$  und  $\text{MnO}_2$  das Mangan aber in zwei sehr unterschiedlichen Wertigkeiten vorliegen haben (VII und IV), die nach (TL79) einen geringen Einfluß auf die Phasen haben, und da ferner in zwei

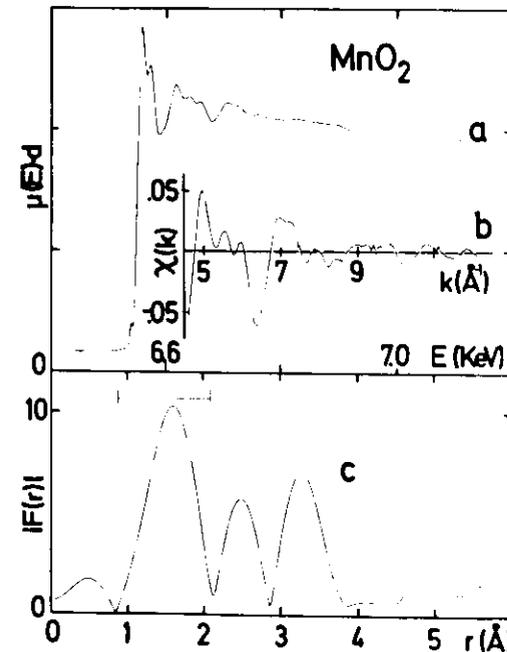


Abb.5.3: Absorptionsspektrum (a), EXAFS (b) und Betrag der Fouriertransformation (c) von  $\text{MnO}_2$ .

verschiedenen Substanzen der Nullpunkt für die k-Skalen variieren kann, bedarf es der in Kapitel 4.2.7 eingeführten Verschiebung der k-Skalen um EO gegeneinander. Auf diese Weise erhalten wir für  $\Delta R(k)$  eine horizontale Gerade. Mit  $EO = -15$  eV für  $MnO_2$  in Bezug auf die Absorptionslinie in  $MnO_4^-$  ergibt sich für  $\Delta R$  der in Abb.5.4 gezeigte Verlauf. Die Kurve weicht um weniger als  $0.005 \text{ \AA}$  vom Mittelwert  $\Delta R = 0.231 \text{ \AA}$  ab. In Verbindung mit dem vorne angegebenen Abstandswert für  $MnO_2$  erhalten wir als absoluten Mn-O Abstand in  $MnO_4^-$ :  $R_{Mn-O}(MnO_4^-) = 1.649 \pm 0.005 \text{ \AA}$ . Die  $0.005 \text{ \AA}$  beinhalten lediglich den Fehler, der von der EXAFS-Methode herrührt. Der Mn-O Abstand in  $MnO_2$  wird ohne Fehler zurundegeleert.

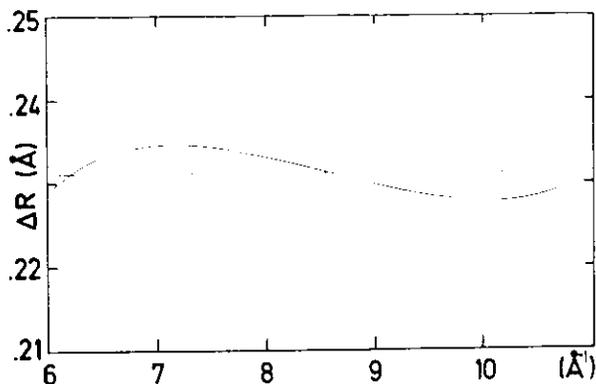


Abb.5.4: Differenz der Mn-O Abstandswerte von  $MnO_2$  und  $MnO_4^-$ , berechnet nach Gl.5.1.

Ferner haben wir die Koordinationszahl in  $MnO_4^-$  bestimmt, indem wir von der Amplitude der ersten Schale in  $MnO_2$  als Referenz ausgegangen sind. Nach Gl.4.20 (Kapitel 4.2.8) folgt

$$\ln(A_{MnO_4^-}(k)/A_{MnO_2}(k)) = 2Z\sigma^2 k^2 + 2\Delta R/\lambda + \ln \left\{ \frac{N_{MnO_4^-} R_{MnO_2}^2}{N_{MnO_2} R_{MnO_4^-}^2} \right\} \quad (5.2)$$

mit  $\lambda = \lambda_{MnO_2} = \lambda_{MnO_4^-}$ .

In Abb.5.5 ist  $\ln(\dots)$  über  $k^2$  abgetragen. Im Bereich von  $40 \text{ \AA}^{-2}$  bis  $90 \text{ \AA}^{-2}$  erhalten wir den erwarteten linearen Verlauf, aus dessen Extrapolation der Schnittpunkt mit der Ordinate für  $k=0$  ermittelt werden kann. Durch Einsetzen der bekannten Werte für  $MnO_2$  und des oben gefundenen Abstandswertes für  $MnO_4^-$  ergibt sich mit  $\lambda = 6 \pm 2 \text{ \AA}$  (siehe Kapitel 4.2.8 und (W77)) die Koordinationszahl für  $MnO_4^-$  zu:  $N_O(MnO_4^-) = 4.05 \pm 0.20$  Atome.

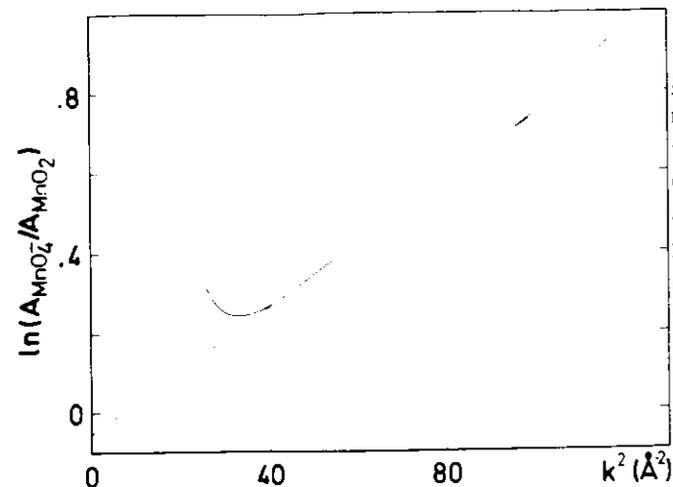


Abb.5.5: Bestimmung der relativen Anzahl von O-Nachbaratomen des Mangans in  $MnO_4^-$ , bezogen auf  $MnO_2$ . (siehe Gl.5.2)

Zusammenfassend folgt hieraus, daß die vier Sauerstoffatome in  $MnO_4^-$  in einem festen Abstand vom Mangan vorliegen.

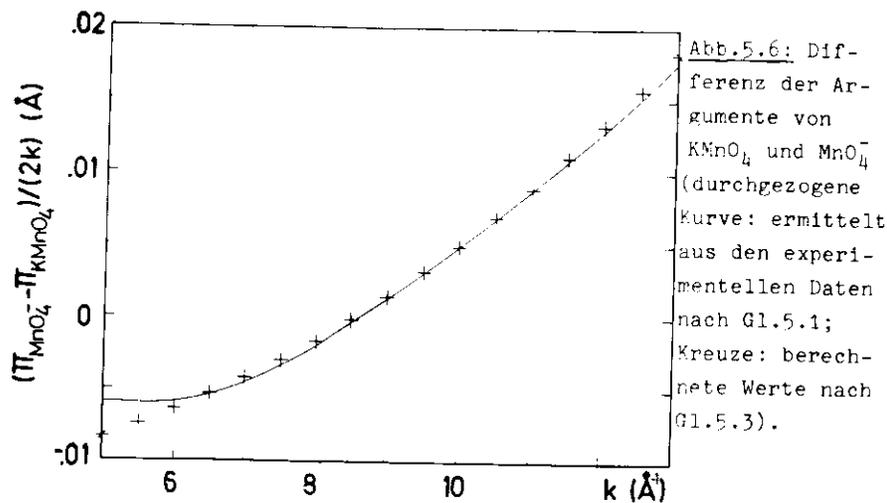
Es gilt nun die angesprochenen Unterschiede der Manganumgebung in  $MnO_4^-$  und  $KMnO_4$  festzustellen.

#### 5.4 Erweiterte Schwebungsmethode

Um die Abstände der Sauerstoffatome vom Manganaufatom in  $KMnO_4$  zu bestimmen, gehen wir ebenfalls von Gl.5.1 aus. Wir ersetzen  $\Pi(MnO_2)$  und  $\Pi(MnO_4^-)$  durch  $\Pi(MnO_4^-)$  und  $\Pi(KMnO_4)$ . Da  $MnO_4^-$  und  $KMnO_4$  auf das Mangan bezogen chemisch gleichwertige Systeme sind, müssen die Nullpunkte für die k-Skalen in beiden Fällen identisch sein. Das unter dieser Voraussetzung erhaltene Ergebnis ist in Abb.5.6 aufgetragen.

Der Verlauf von  $\Delta R(k)$  zeigt eine signifikante k-Abhängigkeit, die durch die in Kapitel 4.4 vorgestellte Schwebungstheorie zweier eng benachbarter Schalen erklärt werden kann:

Setzt sich der EXAFS-Beitrag  $\chi(k)$  aus den Anteilen  $\chi_1$  und  $\chi_2$  zweier Schalen mit  $A_1$  und  $A_2$ , sowie  $R_1$  und  $R_2$  zusammen, deren Streuatome gleich sind und für die  $\Delta R = R_2 - R_1 < 0.5 \text{ \AA}$ , so überlappen die zugehörigen Maxima in der Strukturfunktion  $|F(r)|$ . Transformiert man diese Doppelstruktur zurück in den k-Raum,



so hat das hierbei erhaltene Argument nach Gl.4.23c die Form

$$\pi_{\text{Mn-O}}(\text{KMnO}_4)(k) = 2\hat{R}k + \arctan\left\{\frac{C-1}{C+1} \cdot \tan(\Delta Rk)\right\} + \phi(k)$$

mit  $\hat{R} = (R_1 + R_2)/2$  und  $C = A_2/A_1$ .

Setzt man diese Beziehung in Gl.5.1 ein, so folgt

$$D(k) = \Delta\hat{R} - \arctan\left\{\frac{C-1}{C+1} \cdot \tan(\Delta Rk)\right\} / (2k), \quad (5.3)$$

wobei  $\Delta\hat{R}$  die Differenz der Mn-O Bindungslänge von  $\text{MnO}_4^-$  und der gemittelten Mn-O Bindungslänge  $\hat{R}$  von  $\text{KMnO}_4$  ist.

In Kapitel 4.4 wurden die Extrema in der Amplitude zur Ermittlung von  $\Delta R$  ausgenutzt. Dieses Verfahren ist für  $\Delta R > 0.15 \text{ \AA}$  möglich. Für kleinere  $\Delta R$ -Werte liegen diese Punkte, wie hier im Beispiel, außerhalb des EXAFS-Bereiches ( $k_E > 11 \text{ \AA}^{-1}$ ). In solchen Fällen kann man  $\Delta R$  durch Anpassung von Gl.5.3 an die Messung erhalten. Hierzu wählt man für C die drei möglichen Werte, die sich ergeben, wenn man vier Atome in zwei Schalen anordnet. Für ein festes C wird dann der Parameter  $\Delta R$  variiert, um die richtige k-Abhängigkeit zu erzielen. Der  $\Delta\hat{R}$ -Wert ergibt sich dann, indem man die so mit Gl.5.3 für  $\Delta R = 0$  gewonnene Kurve mit den experimentellen

Werten zur Deckung bringt, aus der Verschiebung der Nullpunkte der zugehörigen Ordinate gegeneinander.

Auf diese Weise erhalten wir den in Abb.5.6 mit + gekennzeichneten Verlauf der angepaßten Kurve bei Verwendung der folgenden Werte

$$\Delta\hat{R} = 0.047 \pm 0.003 \text{ \AA}$$

$$\Delta R = 0.125 \pm 0.003 \text{ \AA}$$

$$C = 0.280 \pm 0.020$$

Ändert man den angegebenen  $\Delta R$ -Wert um  $0.003 \text{ \AA}$ , so verschlechtert sich die Übereinstimmung mit der experimentellen Kurve signifikant. Daraus resultiert der angegebene Fehler für  $\Delta R$  und  $\Delta\hat{R}$ .

Analog ist der Fehler für C zu verstehen.

Aus diesen Werten folgt, daß in  $\text{KMnO}_4$  drei Sauerstoffatome im Abstand  $R_1 = 1.634 \pm 0.008 \text{ \AA}$  und ein Sauerstoffatom im Abstand  $R_2 = 1.759 \pm 0.008 \text{ \AA}$  vom Manganaufatom angeordnet sind. Die unterschiedliche Umgebung des Permanganations in der wässrigen Lösung und in  $\text{KMnO}_4$  bewirkt somit eine Aufspaltung der Sauerstoffschale in zwei Anteile.

Wie in Kapitel 4.4 angegeben, erklärt sich hieraus auch die Verminderung der Amplitude von  $\chi(k)$  im Falle des  $\text{KMnO}_4$ .

Zum Vergleich mit den von uns gefundenen Abstandswerten in  $\text{KMnO}_4$  sind in Tabelle 5.1 die aus Röntgenbeugungsexperimenten ermittelten Bindungslängen angegeben.

Die Übereinstimmung der Daten von (P67) mit dem von uns berechneten Abstandswert für die drei nächsten Sauerstoffatome des Mangans ist sehr gut. Allerdings beobachtet (P67), ebenso wie (RVM67), im wesentlichen nur einen Abstandswert für alle vier Mn-O Bindungen. Die jeweils gemittelten Daten der beiden Autoren weichen aber um

Tabelle 5.1: Absände der Sauerstoffatome vom Manganaufatom in  $\text{KMnO}_4$ . Die Indizes bedeuten: M (M31); R (RVM67); P (P67); E EXAFS.

Schale	$R_M$ (Å)	$R_R$ (Å)	$R_P$ (Å)	$R_E$ (Å)
1	1.52	1.54	1.622	1.634
2	1.58	1.54	1.625	1.634
3	1.58	1.56	1.634	1.634
4	1.68	1.56	1.634	1.759

etwa  $0.08 \text{ \AA}$  untereinander ab. In Verbindung mit den Daten von (M31), wo eine Aufspaltung der Schalen um etwa  $0.16 \text{ \AA}$  angegeben wird, zeigt sich die große Unsicherheit in den bisher veröffentlichten Abstandsbestimmungen an  $\text{KMnO}_4$ .

## 6 EXAFS oberhalb von L-Kanten

Bisher sind EXAFS-Untersuchungen fast ausschließlich an K-Kanten ausgeführt worden. Der Grund liegt in der Einfachheit der für diesen Fall gültigen EXAFS-Formel (siehe Gl.2.12). Ferner ist den üblichen Meßapparaturen ein Spektralgebiet von einigen keV bis zu etwa 30 keV zugänglich (siehe Kapitel 3). In diesem Gebiet liegen die K-Kanten der Elemente mit Ordnungszahlen von  $Z=22$  (Titan) bis  $Z=49$  (Indium).

Um auch an Elementen mit  $Z < 22$  messen zu können, bedarf es spezieller Monochromatoren, die im Vakuum arbeiten und mit Kristallen großer Gitterabstände ausgerüstet sind (LCDFR78). Außerdem bietet sich für EXAFS-Messungen im Bereich  $E < 1 \text{ keV}$  der Einsatz von Gittermonochromatoren (SDP78) oder die alternative Methode der Elektronenenergieverlustspektroskopie (KMP78) an.

Die Beschränkung zu höheren Ordnungszahlen als  $Z=49$  ist durch die folgenden Punkte gegeben:

1) Die Reflektivität der Monochromatorkristalle nimmt mit wachsender Photonenenergie ab, da man zu hoch indizierten Netzebenen übergehen muß, um eine befriedigende Auflösung zu erhalten (siehe Kapitel 3.7). Ferner nimmt die Intensität der Röntgenquellen mit wachsender Photonenenergie ab, wie in Abb.3.2 zu sehen. Die Stärke dieser Abnahme ist vom jeweiligen Beschleunigertyp abhängig (K79).

11) Mit zunehmender Ordnungszahl nimmt die Lebensdauerverbreiterung der K-Niveaus stark zu. Sie beträgt z.B. für Gold  $^{200}\text{eV}$  (P59) und führt so zu einer Verschmierung der EXAFS-Strukturen.

In Tabelle 6.1 sind die Lebensdauerverbreiterungen für K- und L-Schalen angegeben. Hieraus ersieht man, daß für Elemente mit  $Z > 50$  die Werte für die Niveaubreiten der L-Schalen um etwa eine Größenordnung geringer sind, als die für die K-Schale.

Da ferner die L-Kanten der schweren Elemente ( $Z > 56$ : Barium) bei Energien auftreten, die unserem Monochromator zugänglich sind, liegt es nahe, die EXAFS-Methode auf Messungen an L-Kanten auszuweiten.

Sunächst soll die Theorie hierfür zusammengefaßt werden.

Tabelle 6.1: Lebensdauerverbreiterungen (alle Angaben in eV, bezogen auf die Halbwertstbreite der Niveaus). Die Daten sind folgenden Arbeiten entnommen: (a) (P<sup>69</sup>); (b) (LEPS61).

Element (Z)	Mn(25)	Cu(29)	Ge(32)	Kr(36)	Mo(42)	Ag(47)	Au(79)
Niveau							
K	1.0 <sup>e</sup>	1.5	2.0	3.0	5.0	7.5	54
L <sub>III</sub>	0.3 <sup>e</sup>	0.5	0.8	1.1	1.7	2.2	4.4

Niveau	Z	50	60	70	80	90
K		8.2	16.8	30.9	52	82.6
L <sub>I</sub>		3<		4<	8.6	
L <sub>II</sub>		2.3	2.6	3.0	3.6	
L <sub>III</sub>		2.2	2.6	3.2	4.1	

6.1 Theorie der EXAFS-Struktur an L-Kanten.

Im Gegensatz zur K-Schale, wo sich das Photoelektron vor dem Absorptionsakt in einem 1s-Zustand befindet, liegen im Falle der L-Schale drei Zustände vor, nämlich 2s<sub>1/2</sub>, 2p<sub>1/2</sub> und 2p<sub>3/2</sub>, zu denen drei Absorptionskanten gehören, die mit L<sub>I</sub>, L<sub>II</sub> und L<sub>III</sub> bezeichnet werden.

Für unsere Untersuchungen ist der Umstand entscheidend, daß diese Kanten für Z>56 energetisch gut voneinander getrennt sind, wie Tabelle 6.2 zeigt. Diese Aufspaltung der Niveaus beruht im Falle der L<sub>II</sub>-L<sub>III</sub>-Kanten auf der unterschiedlichen Spineinstellung, die zu einer "Spinbahnaufspaltung" führt. Wie aus Tabelle 6.2 zu ersehen ist, nimmt diese mit wachsender Ordnungszahl Z stark zu.

Tabelle 6.2: Energetische Aufspaltung der drei L-Niveaus (BB67). (alle Werte in eV)

Ordnungszahl z	40	50	60	70	80	90
E <sub>L<sub>I</sub></sub> - E <sub>L<sub>II</sub></sub>	224.9	308.6	404.5	508.2	630.6	778.9
E <sub>L<sub>II</sub></sub> - E <sub>L<sub>III</sub></sub>	84.4	227.3	513.6	1034.6	1924.8	3392.9

Die Aufspaltung der L<sub>I</sub>-L<sub>II</sub>-Niveaus wird durch die unterschiedliche Abschirmung des Kernpotentials für die Elektronen des 2s<sub>1/2</sub> und des 2p<sub>1/2</sub>-Zustandes bewirkt. Diese "Abschirmaufspaltung" ist in etwa linear zur Ordnungszahl (siehe Tabelle 6.2).

Auf diese Weise können wir die EXAFS-Strukturen oberhalb der einzelnen L-Kanten separat behandeln.

Den Ausgangspunkt für die weiteren Betrachtungen bilden die Gl. 2.10b und Gl.2.11.

L<sub>I</sub>-EXAFS: Hier befindet sich das Photoelektron analog wie im Falle der Absorption an der K-Schale in einem s-Zustand. Somit ist in Gl.2.10b l=1 zu setzen und man erhält für die Feinstruktur χ<sub>L<sub>I</sub></sub>(k) dieselbe Beziehung wie in Kapitel 2.2

$$\chi_{L_I}(k) = \chi_K(k) \quad (6.1)$$

Somit bietet sich die Messung an der L<sub>I</sub>-Kante im Falle schwerer Elemente an, da die gleichen Methoden zur Analyse der EXAFS-Spektren herangezogen werden können, die für die Feinstruktur oberhalb der K-Kanten entwickelt worden sind.

Wie aus Abb.6.1 zu ersehen ist, wird die Feinstruktur χ<sub>L<sub>I</sub></sub>(k) aber in vielen Fällen durch die L<sub>II</sub>-Feinstruktur überlagert. Ferner ist der Kantenhub der L<sub>I</sub>-Kante klein gegenüber dem der L<sub>III</sub>-Kante und sie liegt auf dem hohen Untergrund, der durch die L<sub>III</sub>-L<sub>II</sub>-Absorption bewirkt wird. Aus diesen Gründen ist die Messung an der L<sub>III</sub>-Kante vorzuziehen.

L<sub>II</sub>-und L<sub>III</sub>-EXAFS: In beiden Fällen gehen wir von einem p-Zustand aus, dh. die Drehimpulsquantenzahl beträgt 1. Auf Grund der Auswahlregeln sind somit für l in Gl.2.10b die Werte 0 und 2 einzusetzen und wir erhalten die Feinstrukturformel

$$k\chi_{L_{II},L_{III}}(k) = \sum_{l=0,2} \left\{ \sum_j A_j(k) \cdot \sin(2R_j k + \phi_{jl}(k)) \cdot \frac{\mu_1(k)}{\mu_0(k) + \mu_2(k)} \right\} \quad (6.2)$$

wobei A<sub>j</sub>(k) die gleiche Bedeutung wie in Kapitel 2.2 hat.

Die EXAFS-Beiträge oberhalb der L<sub>I</sub>-, L<sub>II</sub>- und L<sub>III</sub>-Kante unterscheiden sich in drei Punkten voneinander:

1) Es treten für die  $L_{II}$ - und  $L_{III}$ -Spektren je zwei Sinusterme pro Streuschale auf, die mit den partiellen Wirkungsquerschnitten  $\mu_0(k)$  und  $\mu_2(k)$  bewichtet sind.

ii) Die Streuphasen  $\phi_{j0}(k)$  und  $\phi_{j2}(k)$  unterscheiden sich untereinander und sie sind verschieden von  $\phi_{j1}(k)$ . Die Abweichungen beziehen sich dabei jeweils auf den Anteil, der durch das Aufatom bewirkt wird, also auf das  $2\delta_1(k)$  in (Gl.2.4a)

$$\phi_{j1}(k) = 2\delta_1(k) + \arg(f_j(\pi, k))$$

iii) Für die  $L_{II}$ -,  $L_{III}$ -Feinstrukturen treten keine negativen Vorzeichen vor den Summanden auf.

Die Punkte i) und ii) führen bei vergleichbaren partiellen Wirkungsquerschnitten  $\mu_0(k)$  und  $\mu_2(k)$  zum Auftreten von zwei EXAFS-Anteilen pro Streuschale. Für die Anwendung der  $L_{III}$ -Kanten-Messung zur Strukturuntersuchung würde dies eine Erschwernis darstellen. Wir haben daher untersucht, inwiefern EXAFS oberhalb dieser Kante durch  $\mu_0(k)$  und  $\mu_2(k)$  bestimmt wird.

Den Ausgangspunkt bildet die Messung der Feinstruktur oberhalb der drei L-Kanten von Gold, da in der Literatur aus den Untersuchungen an Gold (LSS77) auf das Vorliegen von vergleichbaren Beiträgen mit  $l=0$  und  $l=2$  geschlossen worden ist.

### 6.2 Messung der EXAFS-Struktur an der L-Kanten von Gold

Die Messungen wurden an einer auf 80 K gekühlten Goldfolie (Aufdampfschicht von  $\sqrt{3}$   $\mu\text{m}$  Dicke) durchgeführt.

Abb.6.1 zeigt den Absorptionskoeffizienten im Bereich der drei L-Kanten. Wie vorne angegeben, ermöglicht die energetische Aufspaltung der  $L_I$ -,  $L_{II}$ - und  $L_{III}$ -Niveaus (600 eV und 1600 eV), eine getrennte Behandlung der einzelnen EXAFS-Anteile, die man deutlich oberhalb der jeweiligen L-Kante erkennt.

Zum genaueren Vergleich der Feinstrukturen wendet man die in Kapitel 4.1 für EXAFS an K-Kanten entwickelte Normalisierungsmethode auf die L-Kanten Spektren an.

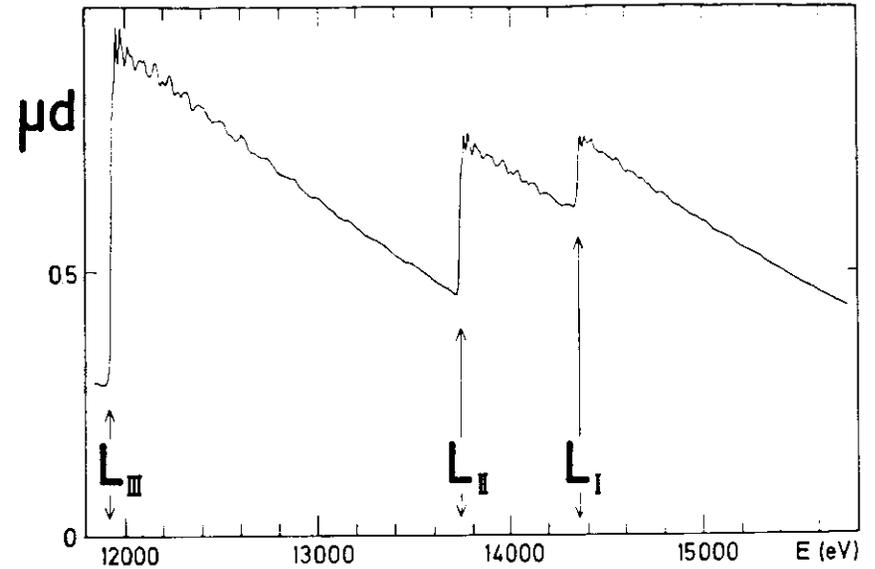


Abb.6.1: Absorptionsspektrum von Gold im Bereich der L-Kanten.

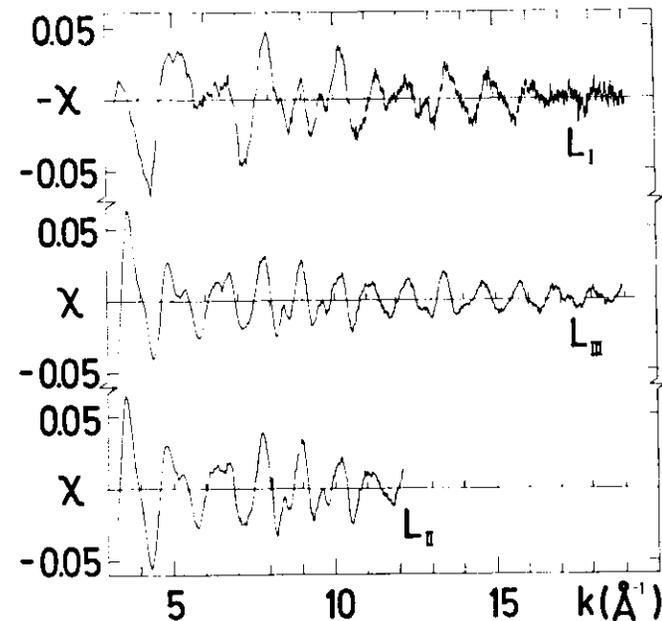


Abb.6.2: EXAFS oberhalb der L-Kanten von Gold.

In Abb.6.2 sind die so ermittelten EXAFS-Spektren aufgeführt.

Der Vergleich von  $\chi_{L_{III}}(k)$  mit  $\chi_{L_{II}}(k)$  zeigt, daß diese Feinstrukturen im dargestellten  $k$ -Bereich identisch sind. Somit ist die Aussage von Gl.6.2 bestätigt.

Der Vergleich der  $L_I$ -Feinstruktur mit der  $L_{III}$ -Feinstruktur ergibt für  $k > 6 \text{ \AA}^{-1}$  ebenfalls eine recht gute Übereinstimmung, wobei darauf zu achten ist, daß der  $\pi$ -Sprung zwischen diesen Spektren bereits in Abb.6.2 durch das negative Vorzeichen berücksichtigt worden ist. Diese Ähnlichkeit stellt ein erstes Indiz für die Annahme dar, daß nur einer der beiden möglichen Endzustände zur EXAFS-Struktur der  $L_{II}$ - und  $L_{III}$ -Kante beiträgt.

Um quantitative Aussagen machen zu können, wurden die  $L_I$ - und  $L_{III}$ -Spektren fouriertransformiert. In Abb.6.3 ist der Betrag der so erhaltenen Strukturfunktionen  $|F(r)|$  dargestellt. Um einen Vergleich dieser Ergebnisse mit EXAFS-Daten an der  $K$ -Schale vornehmen zu können, ist ferner als Referenz das  $|F(r)|$  für die  $K$ -Kantenmessung an Kupfer aufgeführt (siehe auch Kapitel 4.2.4), da Kupfer wie Gold im fcc-Gitter vorliegt (w68).

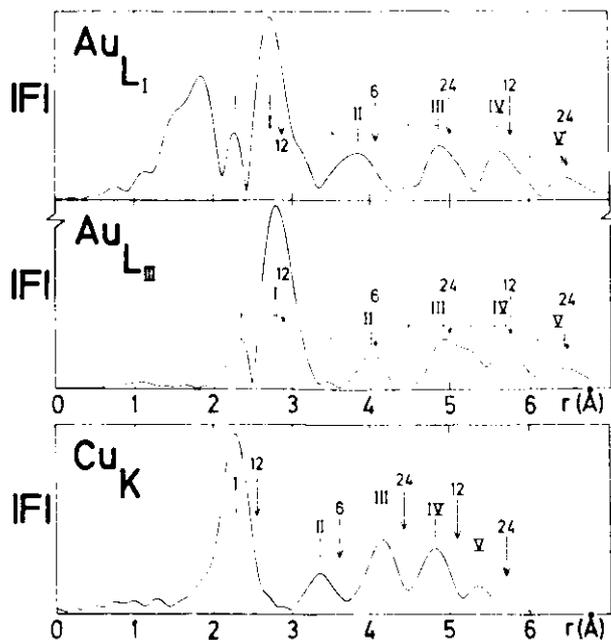


Abb.6.3: Betrag der Fouriertransformierten der Feinstruktur oberhalb der  $L_I$ - und der  $L_{III}$ -Kante von Gold, sowie der  $K$ -Kante von Kupfer.

Nach den Aussagen von Kapitel 6.1 erwarten wir auf Grund von Gl. 6.1 für das  $|F(r)|_{L_I}$  von Gold ein ähnliches Aussehen wie für das  $|F(r)|_K$  von Kupfer. Für das  $|F(r)|_{L_{III}}$  dagegen sollten die Maxima in zwei Anteile aufspalten, wie Gl.6.2 wegen der unterschiedlichen  $k$ -Abhängigkeit der  $\delta_0(k)$ - und  $\delta_2(k)$ -Phasenanteile voraussagt (LP 75;LB77).

Eine Aufspaltung ist in der Fouriertransformierten der  $L_{III}$ -Feinstruktur in Abb.6.3b klar zu erkennen. Sie wurde von Lytle und Mitarbeitern (LSS77) auf die Beiträge der Endzustände mit  $s$ - und  $d$ -Symmetrie zurückgeführt. Aus der relativen Höhe der beiden Maxima, die pro Streuschale auftreten, wurde ferner das Verhältnis der partiellen Wirkungsquerschnitte zu  $\mu_d/\mu_s \approx 2$  bestimmt (LSS77).

Wir haben zusätzlich den  $L_I$ -EXAFS-Beitrag untersucht und finden dort die gleiche Aufspaltung der einzelnen Maxima für  $r > 2 \text{ \AA}$  wie Abb.6.3a zeigt.

Dies steht aber im Widerspruch zu der Annahme, daß die Aufspaltung im Falle der Fouriertransformierten von  $\chi_{L_{III}}(k)$  durch das Vorliegen zweier EXAFS-Komponenten pro Streuschale hervorgerufen wird.

Die Struktur für  $r < 2 \text{ \AA}$  in Abb.6.3a rührt von dem Anteil der  $L_{II}$ -Feinstruktur her, der sich in das Gebiet oberhalb der  $L_I$ -Kante erstreckt. Da der Verlauf von  $\chi_{L_{III}}$  und  $\chi_{L_{II}}$  identisch ist, kann

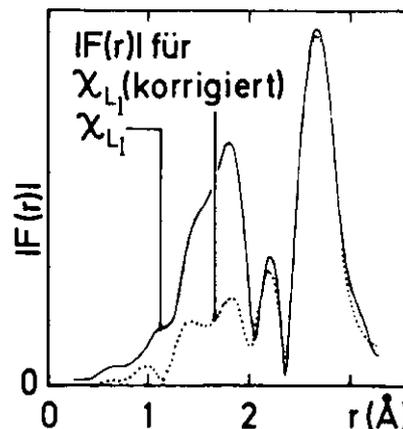


Abb.6.4: Der Betrag der Fouriertransformierten oberhalb der  $L_I$ -Kante (siehe Abb.6.3a) (—), und nach Abzug des Feinstrukturbeitrages der  $L_{II}$ -EXAFS (siehe Text) (....).

das  $\chi_{L_{III}}$ -Spektrum herangezogen werden, um die Feinstruktur oberhalb der  $L_{III}$ -Kante, in den Bereich oberhalb der  $L_I$ -Kante zu extrapolieren.

Korrigiert man auf diese Weise das  $\chi_{L_I}(k)$ , so erhält man die in Abb.6.4 dargestellte Fouriertransformierte. Die Aufspaltung des Maximums ist nach wie vor vorhanden, während die Struktur für  $r < 2 \text{ \AA}$  drastisch reduziert worden ist.

Diese Ausführungen zeigen, daß die beobachtete Aufspaltung der Maxima im Betrag der Fouriertransformierten der  $L_{III}$ -Feinstruktur nicht wie in (LSS77) angenommen durch das Vorliegen von Endzuständen mit s- und d-Symmetrie bedingt ist.

Die Ursache für das Auftreten der Doppelmaxima ist vielmehr auf die Form der Einhüllenden  $A(k)$  zurückzuführen.  $A(k)$  wird im wesentlichen durch den Betrag der Rückstreumplitude  $f(\pi, k)$  bestimmt (siehe Gl.2.12). Dieses  $|f(\pi, k)|$  hängt von der Ordnungszahl  $Z$  des jeweiligen Streuatoms ab (siehe Kapitel 2.2.2). Für schwere Atome, wie zB. Gold, hat die Rückstreumplitude nicht mehr die einfache k-Abhängigkeit, wie sie für Streuatome mit  $Z < 36$  seit langem bekannt ist (TLSEK77). Diese zusätzliche Strukturierung von  $f(\pi, k)$  ist der Grund für die Aufspaltung der Maxima in  $|F(r)|$ , die wir beobachtet haben.

Eine detaillierte Beschreibung der Systematik in der Abhängigkeit der Rückstreumplitude von  $Z$ , im Falle schwerer Elemente, wird in Kapitel 8 gegeben.

Für die  $L_{II}$ - und  $L_{III}$ -EXAFS Anteile bedeuten die obigen Aussagen, daß nur einer der beiden möglichen Endzustände dominant auftritt.

Betrachtet man das klassische Analogon für die Übergänge  $n_l \rightarrow n'_l$  mit  $l' = l + 1$  und  $l' = l - 1$  ( $n$  Hauptquantenzahl;  $l$  Drehimpulsquantenzahl), so ist die Wahrscheinlichkeit für ersteren größer, da für ein Teilchen auf einer Kreisbahn die Aufnahme von Energie mit einer Zunahme des Drehimpulses verbunden ist. Rechnungen bestätigen, daß für Kontinuumsübergänge ( $\epsilon$  Energie des Photoelektrons) von  $3p$  nach  $\epsilon d$  und  $\epsilon s$  die  $\mu_s$ -Werte um etwa eine Größenordnung kleiner sind als die  $\mu_d$ -Werte (MC68). Zu dieser Aussage

kommen auch Teo und Lee (TL79), die für das Verhältnis  $\mu_d/\mu_s$  im Falle von Wolfram den Wert  $\mu_d/\mu_s \sim 40$  berechnen.

In Übereinstimmung mit unseren Resultaten zeigen diese Werte, daß der durch Endzustände mit s-Symmetrie hervorgerufene EXAFS-Anteil in Gl.6.2 gegenüber dem Beitrag mit d-Symmetrie vernachlässigt werden kann.

Um auch quantitative Aussagen über das Verhältnis  $\mu_d/\mu_s$  machen zu können, sind die Messungen an Gold weniger geeignet, da hier die Auswertung durch das Vorliegen der Doppelstrukturen im Abstandsraum erschwert wird. Daher haben wir Messungen an der  $L_I$ - und  $L_{III}$ -Kante von  $CeO_2$  durchgeführt und hier die nächsten Sauerstoffnachbarn des Cer-Atoms betrachtet.

### 6.3 Bestimmung von $\mu_d/\mu_s$ aus EXAFS-Daten am Beispiel einer Messung an den Ce L-Kanten von $CeO_2$

Die einzige uns bekannte experimentelle Bestimmung des Verhältnisses  $\mu_d/\mu_s$  aus EXAFS-Daten geht auf die Untersuchung der Feinstruktur oberhalb der  $L_{III}$ -Kante von Wolfram in  $WSe_2$  durch Heald und Stern zurück (HS77). Sie haben die Polarisationsabhängigkeit von EXAFS ausgenutzt, indem die Messung mit polarisierter Röntgenstrahlung an einer einkristallinen  $WSe_2$ -Probe durchgeführt worden ist. Durch die Wahl der Richtung des Polarisationsvektors in Bezug auf die kristallographischen Achsen der Probe konnte auf ein gemitteltetes  $\mu_d/\mu_s$  geschlossen werden, da der Anteil mit d-Symmetrie eine andere Winkelabhängigkeit aufweist, als der mit s-Symmetrie.

Für Wolfram erhält man nach diesem Verfahren  $30 < \mu_d/\mu_s < 100$ , also eine Größe die den vorne angegebenen theoretischen Wert einschließt.

Da diese Methode einkristalline (anisotrope) Proben voraussetzt, ist ihre Anwendung sehr beschränkt.

Wir sind daher einen anderen Weg gegangen, indem wir durch Vergleich der Feinstruktur an der  $L_I$ - und der  $L_{III}$ -Kante mittels einer Abwandlung der Schwebungsmethode (Kapitel 4.4) das Verhältnis der partiellen Wirkungsquerschnitte bestimmt haben.

6.3.1 Ermittlung von  $\mu_d(k)/\mu_s(k)$  aus  $L_{II}$ - und  $L_{III}$ -EXAFS Spektren

Ausgangspunkt für die folgenden Überlegungen sind die Gl.6.1 und Gl.6.2. Wir betrachten jeweils nur den Beitrag, der von einer Streuschale herrührt und schreiben

$$k\chi_{L_I}^j(k) = -A_j(k) \cdot \sin(\Pi_{jp}(k)) \quad (6.1a)$$

$$\text{und } k\chi_{L_{III}}^j(k) = \left\{ \mu_d(k)\sin(\Pi_{jd}(k)) + \mu_s(k)\sin(\Pi_{js}(k)) \right\} \frac{A_j(k)}{\mu_d(k) + \mu_s(k)} \quad (6.2a)$$

s, p und d deuten auf die unterschiedlichen Symmetrien der Endzustände hin ( $l=0,1,2$ ).

Die Gl.6.2a kann man analog umschreiben, wie wir es in Kapitel 4.4 im Falle zweier Schalen mit vergleichbaren Abständen  $R_1$  und  $R_2$  zum Aufatom, gezeigt haben. Dort waren die Phasen für beide Streuatome gleich und es galt  $R_1 \doteq R_2$ .

Wir können Gl.6.2a so auffassen, daß  $R_1 = R_2$  gilt, während die Phasen verschieden sind ( $\delta_d(k) \doteq \delta_s(k)$ ). Für die Anwendung der in Kapitel 4.4 hergeleiteten Beziehungen bedeutet dies, daß man folgende Ersetzungen vornehmen muß:

$$\begin{aligned} \Delta Rk &\rightarrow (\delta_d(k) - \delta_s(k)) \\ C(k) &\rightarrow \mu_d(k)/\mu_s(k) \\ A_1(k) &\rightarrow A(k) \cdot \mu_s(k) / (\mu_d(k) + \mu_s(k)) \end{aligned}$$

Auf diese Weise erhalten wir für die Einhüllende, die durch Rücktransformation des betreffenden Maximums in  $F(r)_{L_{III}}$  gewonnen wird, den durch Gl.4.23a bestimmten Ausdruck

$$\tilde{A}_{L_{III}}(k) = \frac{A(k) \cdot \mu_s(k)}{\mu_d(k) + \mu_s(k)} \left\{ 1 + \left( \frac{\mu_d(k)}{\mu_s(k)} \right)^2 + 2 \frac{\mu_d(k)}{\mu_s(k)} \cdot \cos(2(\delta_d(k) - \delta_s(k))) \right\}^{\frac{1}{2}} \quad (6.3)$$

Gl.6.3 gestattet nun die Ermittlung von  $\mu_d(k)/\mu_s(k)$ , sofern das  $A(k)$  und das  $(\delta_d(k) - \delta_s(k))$  bekannt sind.

Um  $A(k)$  zu eliminieren, ziehen wir die Messung an der  $L_I$ -Kante heran, die wie Gl.6.1a zeigt, die gesuchte Einhüllende  $A(k)$  enthält. Hierzu wird wie oben das entsprechende Maximum in  $F(r)_{L_I}$  rücktransformiert und man bildet den Ausdruck

$$H(k) = \frac{\tilde{A}_{L_{III}}(k)}{A_{L_I}(k)} = \frac{\mu_d(k)}{\sqrt{1+C(k)^2 + 2C(k) \cdot \cos(2(\delta_d(k) - \delta_s(k)))}} / (1+C(k)) \quad (6.4)$$

wobei  $C(k) = \mu_d(k)/\mu_s(k)$  gesetzt worden ist.

Für  $H(k)$  gelten die Grenzwerte: a)  $H(k) \leq 1$  sowie

$$\left. \begin{aligned} \text{b) } H(k) &= 1 \\ \text{c) } H(k) &= (1-C(k))/(1+C(k)) \end{aligned} \right\} \text{ für } 2(\delta_d(k) - \delta_s(k)) = \begin{cases} 2n\pi \\ (2n-1)\pi \end{cases}$$

mit  $n \in \mathbb{N}$ .

Aus Gl.6.4 lassen sich auf Grund der obigen Grenzwerte folgende Aussagen gewinnen:

i) Gilt b) für den gesamten  $k$ -Bereich, so hat das Verhältnis  $\mu_d(k)/\mu_s(k)$ , gleich welchen Wert es annimmt, keinen Einfluß auf die Form von  $\tilde{A}(k)$  und es folgt  $\chi_{L_I}(k) = -\chi_{L_{III}}(k)$ .

ii) Gilt c), so ist die Abweichung zwischen  $\tilde{A}_{L_{III}}(k)$  und  $A_{L_I}(k)$ , bei gegebenem  $\mu_d(k)/\mu_s(k)$ , maximal.

iii) Wir können für  $2(\delta_d(k) - \delta_s(k)) \doteq 2n\pi$  zunächst nur eine Aussage über die Auswirkung von  $\mu_d(k)/\mu_s(k)$  in Zusammenhang mit der Phasendifferenz  $2(\delta_d(k) - \delta_s(k))$  machen. Um hieraus auf das Verhältnis der partieller Wirkungsquerschnitte schließen zu können, muß zusätzliche Information über die Phasen des Aufatoms vorliegen. Die bereits mehrfach zitierte Arbeit von Teo und Lee (TL79) enthält sowohl  $\delta_d(k)$  als auch  $\delta_s(k)$  für fast alle Elemente des Periodensystems. Somit können wir unter Ausnutzung dieser Werte aus  $F(k)$  auf  $\mu_d(k)/\mu_s(k)$  schließen. Dieses Verfahren wird im folgenden Abschnitt auf Messungen an den L-Kanten des Ce in  $\text{CeO}_2$  angewendet.

6.3.2 EXAFS-Messungen an der  $L_{III}$ - und  $L_I$ -Kante des Ce in  $\text{CeO}_2$

Die Probe bestand aus fein pulverisiertem  $\text{CeO}_2$  zwischen Tesafilmstreifen. Die Messung erfolgte bei Zimmertemperatur.

In Abb.6.5 ist der Absorptionskoeffizient im Bereich der L-Kanten von Ce aufgetragen. Deutlich sind im  $L_{III}$ -Spektrum, die rasch mit zunehmender Energie abnehmenden EXAFS-Oszillationen zu erkennen.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß die beiden Spektren in unmittelbarer Nähe der Kanten signifikant verschieden sind.

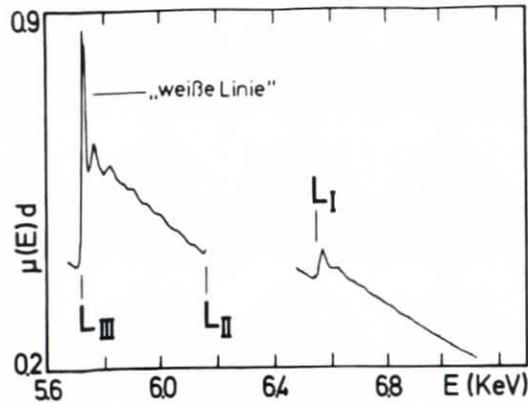


Abb.6.5: Absorptionsspektrum von CeO<sub>2</sub> im Bereich der L-Kanten des Ce.

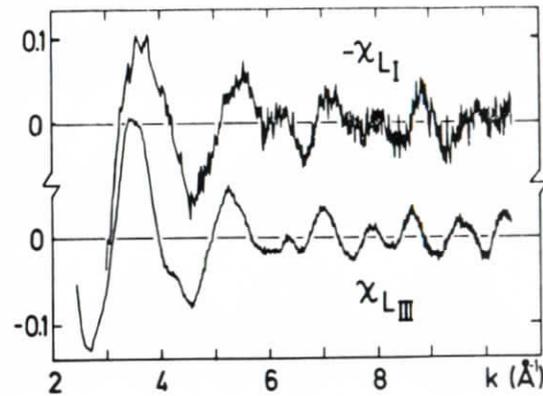


Abb.6.6: EXAFS oberhalb der L<sub>I</sub>- und der L<sub>III</sub>-Kante von Ce in CeO<sub>2</sub>.

Wie in Kapitel 2.1 angegeben, wird der Absorptionskoeffizient hier im wesentlichen durch die Zustandsdichte  $\rho(E)$  bestimmt. So beruht die sogenannte "weiße Linie" am Einsatz der L<sub>III</sub>-Kante des Ce in CeO<sub>2</sub> auf der hohen Dichte von Zuständen mit d-Symmetrie, die unmittelbar oberhalb des Fermi-Niveaus liegen (siehe zB. (HS77)).

In Abb.6.6 sind die EXAFS-Beiträge  $\chi_{L_I}(k)$  und  $\chi_{L_{III}}(k)$  angegeben, die aus den Daten von Abb.6.5 gewonnen worden sind. Deutlich ist die gute Übereinstimmung der beiden Spektren im gesamten k-Bereich, zu erkennen. Dies ist darauf zurückzuführen, daß die Störung der L<sub>I</sub>-Feinstruktur durch die Überlagerung von L<sub>III</sub>-EXAFS Anteilen, im Vergleich mit den Verhältnissen beim Gold sehr gering ist.

Der Grund hierfür liegt in der unterschiedlichen Nahordnung im Falle von Gold und von CeO<sub>2</sub>. Beim Gold bestehen die Streuschalen ebenfalls aus Au-Atomen, deren Rückstreuamplitude  $|f(\pi, k)|$  auch für große k-Werte stark von Null verschieden ist (siehe Kapitel 8), während die nächsten Nachbarn des Ce-Aufatoms in CeO<sub>2</sub> Sauerstoffatome sind (siehe Tabelle 6.3), deren  $|f(\pi, k)|$ -Werte mit wachsendem k rasch gegen Null gehen. Somit ist die Amplitude der Feinstruktur oberhalb der L<sub>III</sub>-Kante im Bereich der L<sub>I</sub>-Kante von Ce bereits vernachlässigbar.

Diese gute Trennung der einzelnen EXAFS-Anteile ist die Voraussetzung für die Anwendung der im vorigen Abschnitt beschriebenen Methode zur Abschätzung der partiellen Wirkungsquerschnitte  $\mu_d/\mu_s$ .

Tabelle 6.3: Daten der Nachbarschalen mit j=1 und 2 des Ce Aufatoms in CeO<sub>2</sub> (W68)

Streuatom	R (Å)	N
O	2.34	8
Ce	3.83	12

Im nächsten Schritt werden die L<sub>I</sub>- und L<sub>III</sub>-Feinstrukturen Fouriertransformiert. Um die Einflüsse des Transformationsbereiches gering zu halten, wurde er für beide Spektren gleich gewählt:  $3 \text{ \AA}^{-1} < k < 10 \text{ \AA}^{-1}$ . In Abb.6.7 sind die Beträge von  $F(r)_{L_I}$  und  $F(r)_{L_{III}}$  bei Verwendung eines Gaußfensters mit  $k^2$ -Gewichtung angegeben.

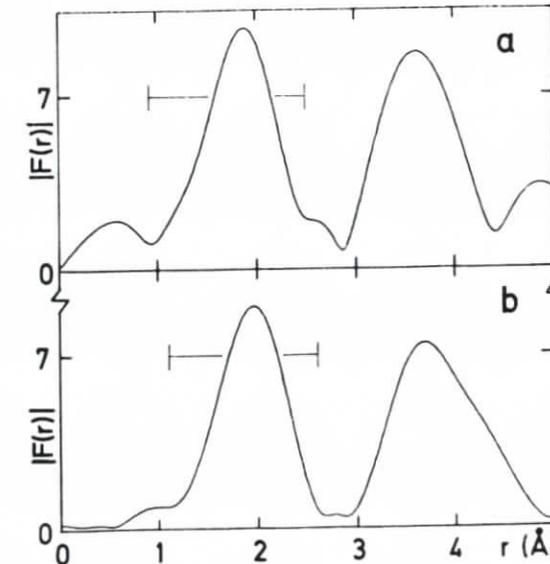


Abb.6.7: Betrag der Fouriertransformierten der Feinstrukturen oberhalb der L<sub>I</sub>-Kante (a) und der L<sub>III</sub>-Kante (b) von Ce in CeO<sub>2</sub>.

Abb.6.7a und b zeigen je zwei dominante Maxima, die den in Tabelle 6.3 angegebenen Streuschalen zuzuordnen sind.

Wir transformieren das  $F(r)_{L_I}$  und  $F(r)_{L_{III}}$  im Bereich des jeweils ersten Maximums (Balken in Abb.6.7) zurück in den  $k$ -Raum. Die auf diese Weise erhaltenen Einhüllenden  $\tilde{A}_{L_{III}}(k)$  und  $A_{L_I}(k)$  sind in Abb. 6.8a angegeben. Sie zeigen den typischen Verlauf, den man im Falle leichter Streuatome (Sauerstoff) erwartet (Kapitel 2.2.2).

In Abb.6.8b ist der Quotient aus diesen Größen, also das vorne eingeführte  $H(k)$  als durchgezogene Kurve angegeben. Um den Einfluß des Transformationsfensters deutlich zu machen, ist ferner das  $h(k)$  eingezeichnet (punktiert), daß sich bei Verwendung eines Gaußfensters ohne  $k$ -Bewichtung ergibt. Detaillierte Untersuchungen, bei denen die Grenzen für den Transformationsbereich im  $r$ -Raum variiert worden sind, liefern  $H(k)$ -Werte die innerhalb dieser beiden Kurven liegen. Somit gibt das schraffierte Gebiet in Abb.6.8b den Bereich an, in dem die wahre  $H(k)$ -Kurve verlaufen muß.

Wie erwartet ist  $H(k) < 1$ . Die theoretischen Werte für  $2(\delta_d(k) - \delta_s(k))$  (TL79) für das Ce-Aufatom schwanken im Bereich  $4 \text{ \AA}^{-1} < k < 7 \text{ \AA}^{-1}$  um

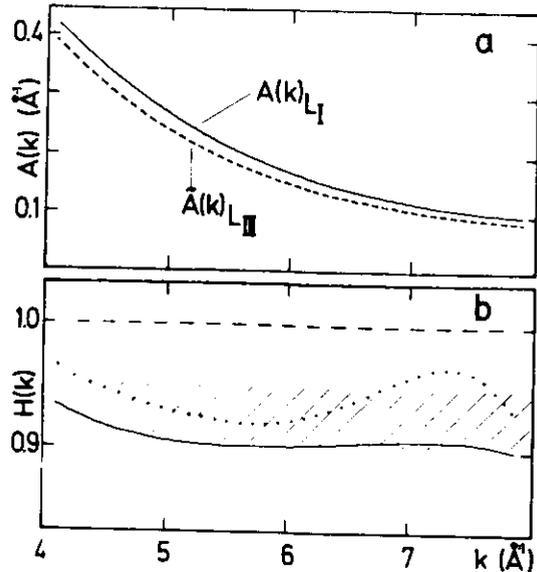


Abb.6.8: (a) Aus der Rücktransformation von  $F(r)$  im Bereich des jeweils ersten Maximums von  $|F(r)|$  (Balken in Abb.6.7a und b) gewonnene Einhüllende. (b)  $H(k) = \tilde{A}_{L_{III}}(k)/A_{L_I}(k)$  ermittelt aus den Daten nach (a) (durchgezogene Kurve) und einer Transformation mit Gaußfenster (punktierte Kurve).

den Wert  $\pi$  ( $2.8 \text{ rad} < 2(\delta_d(k) - \delta_s(k)) < 3.8 \text{ rad}$ ). Somit können wir von der Beziehung (c) ausgehen (siehe Gl.6.4) und erhalten aus  $H(k) = (1 - C(k))/(1 + C(k))$  den Wert

$$C = \mu_d / \mu_s = 30 \pm 10.$$

Dieser Wert ist kleiner als das weiter vorne angegebene Verhältnis  $\mu_d / \mu_s \sim 40$  für Wolfram (TL79). Beachtet man, daß Cer mit  $Z=58$  eine geringere Ordnungszahl hat als Wolfram ( $Z=74$ ), so steht dieses Ergebnis in Einklang mit Rechnungen von (MC68), nach denen das Verhältnis  $\mu_d / \mu_s$  mit abnehmendem  $Z$  geringer wird (es werden dort  $3p \rightarrow 4l$  Übergänge betrachtet;  $c$  steht für die Energie des Photoelektrons).

Ferner haben wir die Differenz der Argumente von  $\chi_{L_{III}}^1$  und  $\chi_{L_I}^1$  aus der Rücktransformation ermittelt. Da, wie oben angegeben,  $\mu_s$  gegenüber  $\mu_d$  zu vernachlässigen ist, ergibt sich hieraus die Größe

$$\Delta\delta = \Pi_{1d} - \Pi_{1p} = 2 \cdot (\delta_d - \delta_p)$$

Dieses  $\Delta\delta$  ist in Abb.6.9 angegeben. Die Kreise in dieser Abbildung stehen für das theoretische  $\Delta\delta$  nach (TL79). Die Übereinstimmung mit den Meßwerten (durchgezogene Kurve) ist sehr gut. Ferner bestätigt dieses Ergebnis die von uns zugrundegelegte Zuordnung der Nullpunkte der  $k$ -Skalen für die  $L_I$ - und  $L_{III}$ -EXAFS Spektren. Diese Übereinstimmung der  $k$ -Skalen ist wesentlich für die Genauigkeit der oben durchgeführten  $\mu_d / \mu_s$ -Ermittlung.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse von Abb.6.8 und Abb.6.9 zeigt Abb.6.10. Hier ist neben dem  $\chi_{L_{III}}^1$  das "korrigierte"  $\chi_{L_I}^1$  aufgeführt. Unter "korrigiert" ist zu verstehen, daß die  $L_I$ -Feinstruktur zunächst in den Ortsraum fouriertransformiert worden ist. Bei der Rücktransformation von  $r=0 \text{ \AA}$  bis  $r=8 \text{ \AA}$  wurde dann statt des Exponentialterms in Gl.4.10 der Ausdruck  $\exp(-2i(kr + \delta_p(k) - \delta_d(k)))$  benutzt, wobei für  $\delta_d(k)$  und  $\delta_p(k)$  die Daten nach (TL79) eingesetzt wurden. Auf diese Weise ist der Unterschied in den Phasen der  $L_I$ - und der  $L_{III}$ -Feinstrukturen berücksichtigt worden ("korrigiert"), der in Abb.6.6 zu einer Verschiebung zwischen  $-\chi_{L_I}^1(k)$  und  $\chi_{L_{III}}^1(k)$  führt. Ferner wird durch die Transformation das

starke Rauschen des  $\chi_{L_I}$ -Spektrums (siehe Abb.6.6) von der Feinstruktur abgetrennt.

Die ausgezeichnete Übereinstimmung der so gewonnenen  $L_I$ -Feinstruktur mit  $\chi_{L_{III}}$  bestätigt nachdrücklich, daß lediglich Endzustände mit d-Symmetrie wesentlich zur  $L_{III}$ - (und  $L_{II}$ -) Feinstruktur beitragen.

wir haben in den vorangegangenen Kapiteln am Beispiel von Messungen an Gold und Cer in  $CeO_2$  gezeigt, daß für EXAFS-Spektren oberhalb der  $L_{II}$ - und  $L_{III}$ -Kanten der Beitrag mit s-Symmetrie um mehr als eine Größenordnung kleiner ist als der Beitrag mit d-Symmetrie. Dies bedeutet, daß die  $L_{III}$ -,  $L_{II}$ -EXAFS Spektren analog wie die Feinstruktur oberhalb der K- oder  $L_I$ -Kante zur Strukturanalyse herangezogen werden können.

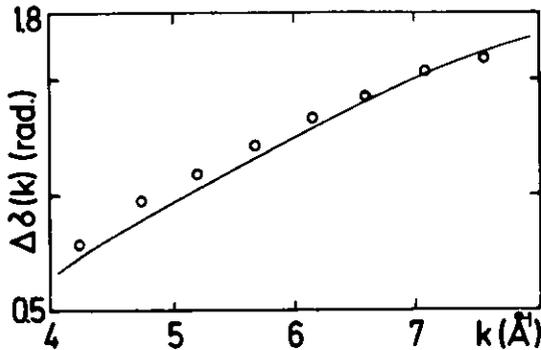


Abb.6.9:  $\Delta\delta=2(\delta_d-\delta_p)$  für Cer, gewonnen aus den Argumenten von  $\chi_{L_{III}}^1$  und  $-\chi_{L_I}^1$  (—). (oooo) theoretische Werte nach (TL79).

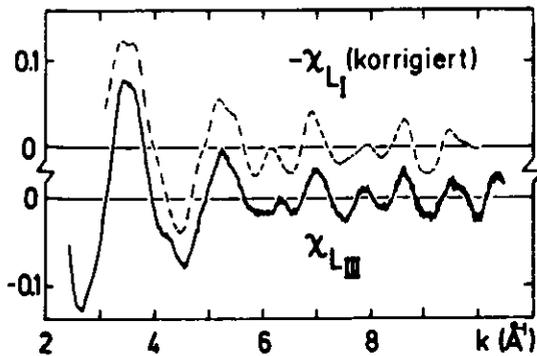


Abb.6.10:  $\chi_{L_{III}}$ - und  $-\chi_{L_I}$ -Spektren des Cer in  $CeO_2$ . Zur "Korrektur" von  $\chi_{L_I}$  siehe Text.

Wir erhalten die Gleichung

$$k \cdot \chi_{L_{III}, L_{II}} \cong \sum_j A_j(k) \cdot \sin\{2R_j k + \arg(f_j(\pi, k)) + 2\delta_d(k)\} \quad (6.5)$$

die sich von Gl.2.12 für EXAFS an K-Kanten (s-Niveaus) lediglich durch einen zusätzlichen  $\pi$ -Sprung in der Phase und durch den geänderten Streuphasenbeitrag des Aufatoms ( $\delta_p(k) + \delta_d(k)$ ) unterscheidet.

Somit kann EXAFS als Methode zur Strukturbestimmung auf Elemente (Aufatom) mit Ordnungszahlen  $Z > 56$  ausgedehnt werden, was einer wesentlichen Erweiterung des Anwendungsbereiches entspricht.

Im folgenden Kapitel werden wir Gl.6.5 zur Bestimmung der Struktur eines Osmiumkomplexes an, indem wir die Feinstruktur oberhalb der  $L_{III}$ -Kante des Osmiums untersuchen.

7 Strukturuntersuchung an bindungsisomeren Hexakis(thiocyanato-isothiocyanato)osmater(III) anhand von EXAFS-Messungen an der  $L_{III}$ -Kante des Osmiums.

Bei den bindungsisomeren Hexakis(thiocyanato-isothiocyanato)osmater(III) handelt es sich um Komplexe, in denen die sechs  $SCN^-$  teilweise über den Schwefel (Thiocyanato) und teilweise über den Stickstoff (Isothiocyanato) an das Osmium gebunden sind



Es ist gelungen, sechs der laut Formel möglichen sieben Bindungs-isomere zu isolieren (PP79). Hierzu wurde das bei der Darstellung der Komplexe anfallende Gemisch auf Ionenaustauscherzellulose gegeben. Auf Grund der unterschiedlichen Wanderungsgeschwindigkeiten der einzelnen Komplexe erhält man separate Zonen auf der Ionenaustauschersäule, die jeweils einem reinen Bindungsisomer zuzuordnen sind. Die so isolierten Verbindungen liegen nach dem Trennungsvorgang als stabile Tetrabutylammonium(TBA)-Salze vor. Detaillierte Angaben über die präparative Darstellung dieser Osmiumkomplexe findet man in (PP79).

Durch die beschriebene Trennung der einzelnen Komplexe ist deren Reihenfolge sichergestellt. Da aber nur sechs der sieben möglichen Verbindungen vorliegen, ergibt sich eine Unsicherheit in Bezug auf die absolute Zuordnung zwischen Probe und n-Wert:

$$n \quad \begin{array}{|c|c|c|c|c|c|} \hline 0 & 1 & 2 & 3 & 4 & 5 & 6 \\ \hline \end{array} \begin{array}{l} \text{a)} \\ \text{b)} \end{array} \quad (7.2)$$

Auf Grund von Untersuchungen der Intensitäten, der für über S und N gebundenen  $SCN^-$  Liganden charakteristischen Linien in Infrarot- und Ramanspektren, erfolgte die Zuordnung a) (PP79).

Da die Festlegung der Intensitäten mit Schwierigkeiten verbunden ist, erschien es notwendig eine unabhängige Bestimmung der Zuordnung vorzunehmen. Der direkteste Weg besteht in der Strukturanalyse der Proben. Da es bis jetzt nicht gelungen ist Einkristalle mit den für Röntgenbeugungsexperimenten benötigten Eigenschaften herzustellen, haben wir EXAFS-Messungen oberhalb der  $L_{III}$ -Kante des Osmiums zur Strukturbestimmung herangezogen.

7.1 Messung

Für unsere Untersuchungen wurden die Proben in folgender Weise hergestellt (P78): In einem Preßwerkzeug wurde zunächst aus 15mg Polyäthylen ein dünner Film gefertigt. Im nächsten Schritt wurden hierauf 55mg des jeweiligen TBA-Komplexsalzes gleichmäßig verteilt, mit einer Deckschicht aus 15mg Polyäthylen versehen und unter einem Druck von 2 kbar zu einem Preßling verarbeitet. 55 mg der zu untersuchenden Substanz auf einer Fläche von  $32 \times 4 \text{ mm}^2$  (die Fläche ist durch die verwendeten Austrittsspalte festgelegt:  $3 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ ), entsprechen der optimalen Absorption von  $\mu d = 2.2$  im Bereich der Os- $L_{III}$ -Kante (siehe Kapitel 3.9).

Diese Präparationstechnik liefert sehr homogene Proben, was durch einen Vergleich der  $\mu d$ -Messungen untereinander bestätigt werden konnte.

Um die thermische Dämpfung der Amplitude der Feinstruktur gering zu halten (Kapitel 2.2.2) erfolgten alle Messungen bei 80 K.

Im folgenden bezeichnen wir die sechs isolierten Osmiumkomplexe mit den durch Gl.7.2a festgelegten Index n. EXAFS-Untersuchungen wurden an allen Proben, mit Ausnahme von n=4, durchgeführt.

Abb.7.1 zeigt stellvertretend den  $L_{III}$ -Beitrag des Absorptionsspektrums von Probe n=6. Deutlich sind eine "weiße Linie" am Einsatz und die EXAFS-Struktur oberhalb der Osmium  $L_{III}$ -Kante zu erkennen.

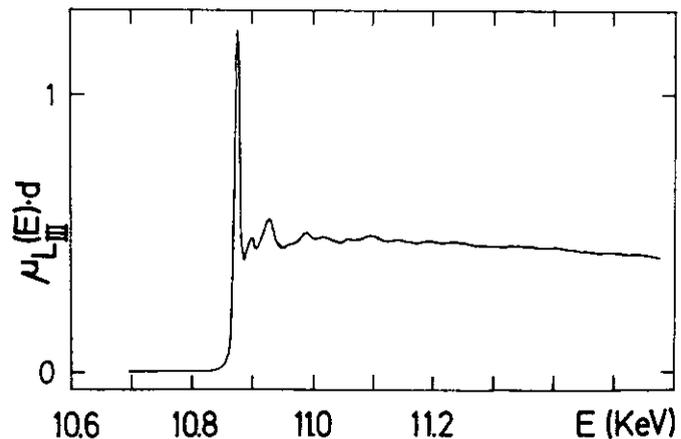


Abb.7.1: Das Absorptionsspektrum im Bereich der  $L_{III}$ -Kante von Osmium in Probe n=6, nach Abzug des Untergrundes.

Zusätzlich wurde das Absorptionsspektrum von Dibromotetra-pyridinosmat(II)  $[\text{Os}(\text{Py})_4\text{Br}_2]$  gemessen. Der Pyridinring ist über N an das Os-Atom gebunden, so daß wir dem Aufatom-Streuatom-Paar Os-N das Argument  $\pi_{\text{Os-N}}(k)$  und die Einhüllende  $A_N(k)$  entnehmen können. Da die Os-N Bindungslänge bekannt ist ( $k_{78}$ ), kann diese Substanz, wie in Kapitel 4.7 und 4.8 beschrieben, als Referenz zur Bestimmung der Besetzungszahlen  $N_N$  und der Os-N Bindungslängen in den zur Diskussion stehenden Proben herangezogen werden.

7.2 Auswertung

Zunächst wird nach dem in Kapitel 4.1 beschriebenen Verfahren der EXAFS-Anteil  $\chi(k)$  aus den Absorptionsspektren ermittelt. In Abb.7.2a ist das  $\chi(k)k$  der Probe  $n=6$  aufgetragen. Die Amplitude der EXAFS-Struktur nimmt mit wachsendem  $k$  rasch ab. Dies deutet auf Nachbaratome mit niedriger Ordnungszahl hin, wie wir aus Kapitel 2.2.2 und Kapitel 8 entnehmen können. Hier sind es der Schwefel, Kohlenstoff und Stickstoff in der  $\text{SCN}^-$ -Ketten.

Abb.7.2b zeigt ebenfalls  $\chi(k)k$  der Probe  $n=6$ , wobei der hochfrequente Anteil des Rauschens durch Fourierfilterung (siehe zB. Kapitel 6.3.2) eliminiert worden ist. Hierbei sind nur die

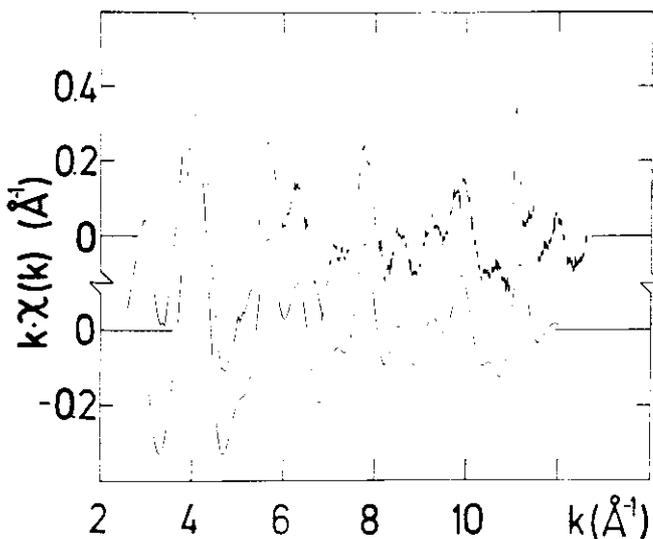


Abb.7.2: (a) Der Feinstrukturanteil  $\chi(k)k$  von Probe 6. (b)  $\chi(k)k$  nach erfolgter Filterung.

Streubeiträge, von Schalen mit Abständen kleiner  $6 \text{ \AA}$  vom Aufatom, berücksichtigt worden. Beide Kurven sind deckungsgleich, da wie in Kapitel 2 gezeigt nur die Nachbaratome im Bereich bis etwa  $5 \text{ \AA}$  in nennenswerter Weise zur EXAFS-Struktur beitragen. In Abb.7.2b hat man das  $\chi(k)k$  in einer Form vorliegen, die den Vergleich verschiedener Kurven untereinander erleichtert.

Abb.7.3 zeigt die fouriergefilterten EXAFS-Spektren aller gemessenen Proben. Deutlich ist eine systematische Änderung der  $\chi(k)k$  Daten zu beobachten. Geht man von  $n=6$  nach  $n=1$ , so werden zB. die

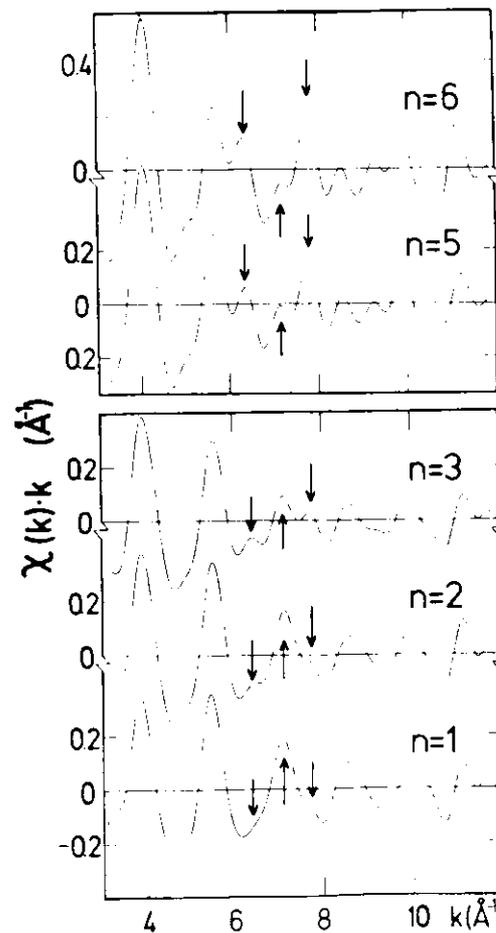


Abb.7.3: Fouriergefilterte  $\chi(k)k$ -Spektren der untersuchten  $[\text{Os}(\text{NCS})_n(\text{SCN})_{6-n}]^{3-}$  Komplexe.

mit Pfeilen markierten Strukturen bei  $k=6.2 \text{ \AA}^{-1}$  und  $7.8 \text{ \AA}^{-1}$  kleiner, während für  $k=7.0 \text{ \AA}^{-1}$  eine Struktur herauswächst.

Diese kontinuierliche Änderung der Spektren von Probe zu Probe deutet auf die Umstrukturierung der Nahordnung der Osmiumkomplexe hin, bedingt durch den Austausch der über N gebundenen Isothiocyanate gegen über S gebundene Thiocyanate.

Dies zeigt auch die generelle Form der Einhüllenden der Spektren. Während im Falle der Probe 6 die Einhüllende kontinuierlich mit  $k$  abfällt, weist sie für Probe 1 ein Maximum bei etwa  $5 \text{ \AA}^{-1}$  auf.

Die erstere Form spricht dafür, daß der wesentliche Streubeitrag von Atomen mit sehr niedriger Ordnungszahl  $Z_1$  herrührt, während die zweite Form auf Atome mit  $Z_2 > Z_1$  hindeutet (siehe Kapitel 8). Somit müssen für  $n=6$  vorwiegend Stickstoffatome als nächste Nachbarn des Osmiums vorliegen, während es für  $n=1$  vorwiegend Schwefelatome sind.

Die relativ starke Änderung beim Übergang von  $n=5$  nach  $n=3$  in Abb.7.3 ist auf das Fehlen der Probe mit  $n=4$  zurückzuführen.

Darüber hinaus können wir sagen, daß die Feinstruktur der Probe 6 aus einer Überlagerung mehrerer Sinusanteile besteht, das  $\chi(k)k$  der Probe 1 aber nur eine Oszillation aufweist. Für den Fall, daß die  $\text{SCN}^-$  über Schwefel gebunden sind, müssen daher die C- und N-Atome "ungeordnet" vorliegen, was zu einem Auslöschen der zugehörigen Streubeiträge führt.

Zur quantitativen Behandlung der EXAFS-Spektren in Abb.7.3 berechnen wir die zugehörigen Fouriertransformierten.

### 7.2.1 Fouriertransformation

In Abb.7.4 sind der Betrag und der Realteil der Fouriertransformierten  $F(r)$  von  $k\chi(k)$  (Abb.7.3) angegeben. In allen Fällen wurde der gleiche  $k$ -Bereich ( $2.5 \text{ \AA}^{-1} \leq k \leq 12.5 \text{ \AA}^{-1}$ ) bei Verwendung eines Gaußfensters transformiert. Durch die identische Aufbereitung der Spektren ist gewährleistet, daß die Strukturfunktionen  $|F(r)|$  der Proben direkt miteinander verglichen werden können.

Ausgehend von Gl.6.5, gibt die Höhe der Maxima in  $|F(r)|$  Auskunft über die Einhüllende  $A_j(k)$  und somit über die Besetzungszahl  $N_j$ . Die Lage  $r_j$  der Maxima erlaubt den Rückschluß auf die Abstands-

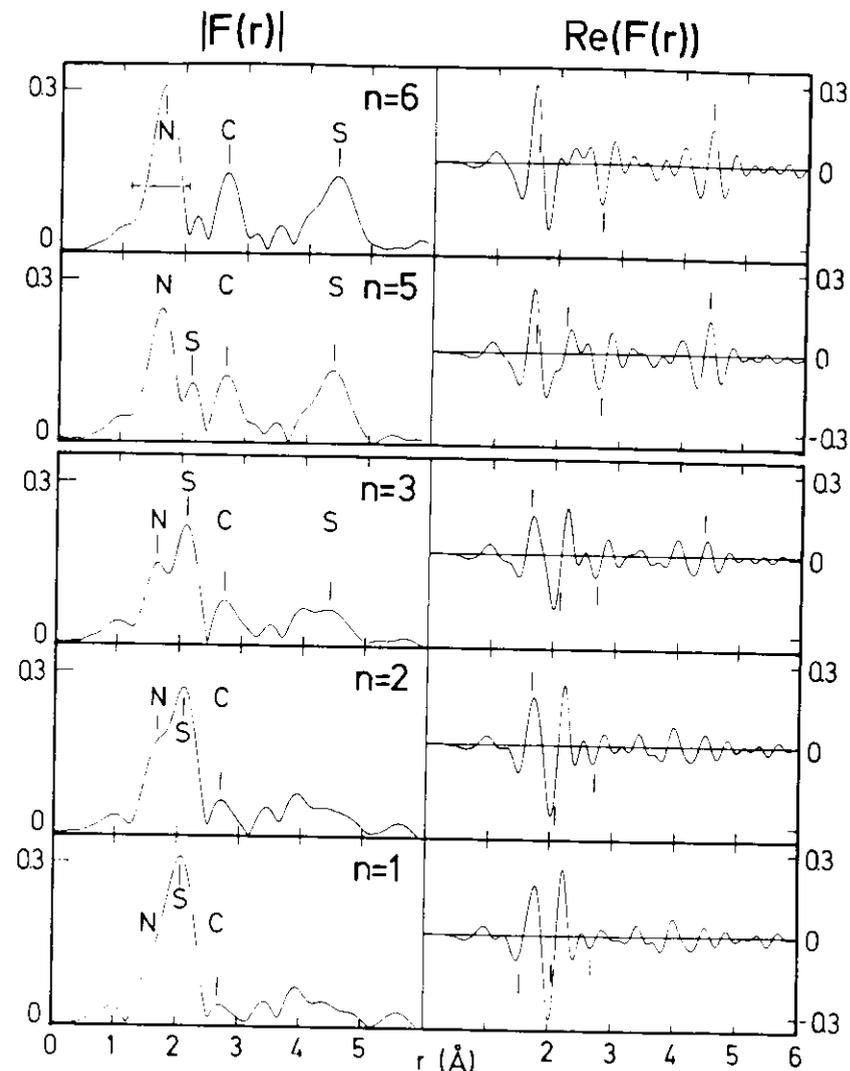


Abb.7.4: Betrag  $|F(r)|$  und Realteil  $\text{Re}(F(r))$  der Fouriertransformierten der in Abb.7.3 dargestellten  $k\chi(k)$ -Spektren bei Verwendung eines Gaußfensters (Transformationsbereich  $2.5 \text{ \AA}^{-1} \leq k \leq 12.5 \text{ \AA}^{-1}$ )

werte  $R_j$ , wobei der Einfluß der Streuphase  $\phi_{dj}(k)$  zu berücksichtigen ist.

Betrachten wir zunächst die Strukturen in  $|F(r)|$  im Bereich  $1.2 \text{ \AA} < r < 2.5 \text{ \AA}$ . Man beobachtet zwei Maxima bei  $r_1 = 1.67 \text{ \AA}$  und  $r_2 = 2.06 \text{ \AA}$ . Da der Atomradius für Schwefel um etwa  $0.35 \text{ \AA}$  größer ist als der Atomradius für Stickstoff (HW71), muß das Maximum bei  $r_1$  den Stickstoffatomen und das Maximum bei  $r_2$  den Schwefelatomen zugeordnet werden.

Geht man von  $n=6$  nach  $n=1$ , so wird die Struktur bei  $r_1$  kleiner, während das Maximum bei  $r_2$  ein gegenläufiges Verhalten zeigt. Dies entspricht dem Austausch der Isothiocyanate gegen Thiocyanate beim Übergang  $n=6+5$ ,  $5+4$  usw, wobei je eine Os-N Bindung gegen eine Os-S Bindung ersetzt wird.

Neben dem Maximum bei  $r_1$  (Stickstoff) treten für  $n=6$  zwei weitere prägnante Strukturen bei  $r_3 = 2.68 \text{ \AA}$  und  $r_4 = 4.44 \text{ \AA}$  auf, die durch den Kohlenstoff und den Schwefel des Isothiocyanates hervorgerufen werden.

Geht man zu den Proben mit  $n < 6$  über, so werden diese Maxima wie erwartet kleiner und die Strukturfunktion von Probe 1 weist im wesentlichen nur noch das Maximum bei  $r_2$  auf. Dieses, bereits aus der Analyse der  $k\chi(k)$ -Spektren geschlossene Verhalten, deutet auf eine unterschiedliche Anordnung der  $SCN^-$  hin, je nachdem ob sie über S oder über N an das Os gebunden sind.

Aus dem Auftreten anormaler Streuphasen für Os-C und Os-S im Falle der Probe 6 schließen wir auf einen Bindungswinkel von  $180^\circ$  zwischen dem Osmium und dem Isothiocyanat.

Wie in Kapitel 4.2.4 beschrieben, erhält man aus dem Vergleich von  $Re(F(r))$  und  $|F(r)|$  eine Aussage über die Streuphasen. In Abb.7.4 weisen  $Re(F(r))$  und  $|F(r)|$  für die Schwefelschale in Probe 6 ein Maximum für  $r=r_4$  auf. Dies entspricht einem zusätzlichen Phasenbeitrag von etwa  $\pi$ , wie der Vergleich mit der S-Schale in Probe 1 zeigt, wo  $Re(F(r))$  ein Minimum am Orte des Maximums von  $|F(r)|$  ( $r=r_2$ ) aufweist. Berücksichtigt man, daß Kohlenstoff und Stickstoff im Periodensystem benachbarte Elemente sind und somit in etwa die gleichen Streuphasen haben (TL79), so ergibt der Vergleich der beiden ersten Maxima ( $r_1$  und  $r_3$ ) der Probe 6 in Abb.7.4 für die mit C besetzte Streuschale ebenfalls eine Änderung der Phase um etwa  $\pi$ .

Am Beispiel der EXAFS-Struktur von Kupfer haben wir in Kapitel 4.2.5 gesehen, daß eine Änderung der Streuphasen in der Größenordnung  $\pi$  auftritt, wenn das Streuatom durch ein weiteres Atom vom Aufatom abgeschirmt wird und somit Mehrfachstreuungsprozesse signifikant zur Feinstruktur  $\chi_j(k)$  dieser Schale beitragen. Für die Anordnung Os-NCS bedeutet diese Aussage, daß das Osmium und die Atome des Isothiocyanates eine lineare Kette bilden müssen.

Dieses Ergebnis stimmt mit Röntgenbeugungsuntersuchungen an ähnlichen Komplexen überein (SR67;MNM70).

Der aus dem  $|F(r)|$  von Probe 1 zu ziehende Schluß auf die Anordnung der Thiocyanate ist nicht so präzise. Neben dem Maximum bei  $r_2$  treten noch Strukturen für  $r=3.4 \text{ \AA}$  und  $3.9 \text{ \AA}$  auf, die in vergleichbarer Stärke aber in allen Spektren in Abb.7.4 zu finden sind. Sie müssen daher auf die Datenaufbereitung zurückgeführt werden. Das Fehlen der Maxima für die C- und N-Atome des Thiocyanates kann nur dadurch erklärt werden, daß der Bindungswinkel zwischen dem Osmiumaufatom und den  $SCN^-$  Liganden um einen bestimmten Wert schwankt. Dies führt zu einer Verschmierung der auf das Aufatom bezogenen Abstände der C- und N-Atome und somit zu einem Auslöschen des zugehörigen EXAFS-Beitrages (SSL71:RTW 79b). Geht man von einem mittleren Bindungswinkel von  $105^\circ$  aus (MNM70), so muß diese Schwankung etwa  $10^\circ$  betragen.

Es gilt nun quantitative Aussagen über die Abstände und die Besetzungszahlen zu machen.

Wir betrachten zu diesem Zweck zunächst die Maxima der beiden ersten Schalen bei  $r_1$  und  $r_2$ , die den N- und S-Atomen zugeordnet sind. In Tabelle 7.1 sind die Amplituden  $A_N$  und  $A_S$  der Maxima in  $|F(r)|$  für  $r_1$  und  $r_2$  aufgetragen. Nach Gl.4.13 sind sie proportional zu  $N_N$  und  $N_S$ .

Beachtet man, daß die Differenz  $\Delta_N$  zweier aufeinanderfolgender  $A_N$ -Werte einer Änderung der Koordinationszahl der betreffenden Schale um  $\Delta N=1$  entspricht, so ergibt sich aus der Division des jeweiligen  $A_N$ -Wertes durch  $\Delta_N$  die gesuchte Koordinationszahl  $N_N$ . Um eine höhere Genauigkeit zu erzielen, wurde aus den vorkommenden  $\Delta_N$ -Werten der Mittelwert  $\bar{\Delta}_N$  gebildet. Für die S-Schale ist analog vorgegangen worden.

Tabelle 7.1:  $A_N$  und  $A_S$  sind die Amplituden (willkürliche Einheiten) der Maxima bei  $r_1=1.67 \text{ \AA}$  und  $r_2=2.06 \text{ \AA}$  in  $|F(r)|$  (Abb.7.4), die den Stickstoff- und Schwefelatomen zugeordnet sind.  $\lambda_N$  ergibt sich als Mittelwert aus den Differenzen der  $A_N$ -Werte für eine Änderung der Koordinationszahl um 1. Analog ist  $\lambda_S$  definiert. Mit  $\lambda_N=21.33$  und  $\lambda_S=20.12$  ergeben sich die Koordinationszahlen  $N_N$ ,  $N_S$ .

n	$A_N$	$A_S$	$N_N=A_N/\lambda_N$	$N_S=A_S/\lambda_S$	$N_N+N_S$
6	125.0	26.5	5.9	1.3	7.2
5	100.0	44.5	4.7	2.2	6.9
3	61.0	88.5	2.9	4.4	7.3
2	---	107.0	---	5.3	---
1	---	126.0	---	6.3	---

In Tabelle 7.1 sind die so ermittelten Koordinationszahlen  $N_N$  und  $N_S$  angegeben.

$N_N$  stimmt mit dem ebenfalls aufgeführten n gut überein, was einer Bestätigung der von Preetz und Peters vorgenommenen Zuordnung entspricht. Auf der anderen Seite ergibt sich aus  $N_N+N_S \approx 7$  ein Widerspruch, da Osmium nur sechs Bindungen ausbildet. Der Grund hierfür liegt in der Beeinflussung des Maximums bei  $r_2$  durch die Maxima von Stickstoff ( $r_1$ ) und Kohlenstoff ( $r_3$ ).

Durch Modellrechnungen können wir zeigen, daß durch die Interferenz dieser Maxima im Falle der Probe 6 die Struktur am Orte  $r_2$  in  $|F(r)|$  (Abb.7.4) entsteht.

Zu diesem Zweck benutzen wir die theoretischen Phasen und Rückstreuamplituden nach (TL79). Mittels Gl.4.22 passen wir durch Wahl der  $R_j$ - und  $N_j$ -Werte den EXAFS-Beitrag der Stickstoff- und der Kohlenstoffschale an, wobei der  $\pi$ -Sprung in der Phase des Kohlenstoffanteils berücksichtigt worden ist. Die Fouriertransformierte dieses Modells ist in Abb.7.5 punktiert angegeben. Deutlich ist die durch die N- und C-Beiträge bewirkte Struktur bei  $r \approx 2.2 \text{ \AA}$  in  $|F(r)|$  zu erkennen. Sie stimmt gut mit dem Maximum überein, das wir in  $|F(r)|$  von Probe 6 beobachten (durchgezogene Kurve in Abb.7.5). Da somit bewiesen ist, daß diese Struktur nichts mit dem Auftreten der S-Schale zu tun hat, ist das Osmium in Probe 6 lediglich von Isothiocyanaten ( $[\text{Os}(\text{NCS})_6]^{3-}$ ) umgeben, womit die Zuordnung nach (PP79) bestätigt ist.

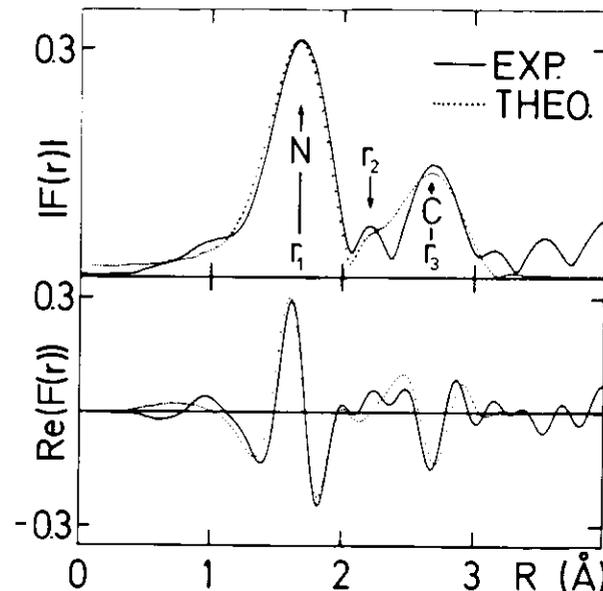


Abb.7.5: Betrag und Realteil der Fouriertransformierten  $F(r)$  der EXAFS-Daten von Probe 6 (durchgezogene Kurve) und dem Zwei-Schalen-Modell (N und C) (punktierte Kurve). Einzelheiten siehe Text.

### 7.2.2 Abstände und Koordinationszahlen in $[\text{Os}(\text{NCS})_6]^{3-}$

Wir wenden nun die in Kapitel 4.2.6 beschriebene Methode der Rücktransformation an, um für Probe 6 den durch die N-Schale bewirkten EXAFS-Beitrag zu isolieren. Hierzu transformieren wir das zugehörige  $F(r)$  im Bereich des ersten Maximums in  $|F(r)|$  (siehe Balken in Abb.7.4,  $n=6$ ) zurück in den  $k$ -Raum. Das so erhaltene Argument  $\Pi(\text{Os-N})(k)$  erlaubt die Bestimmung des Abstandes  $R(\text{Os-N})$  der Stickstoffatome vom Osmiumatom nach Gl.4.18

$$R_X = (\Pi_X(k) - \Phi_B(k)) / (2k) \quad (7.3)$$

(X unbekannt; B bekannt).

Hier ist X durch Os-N zu ersetzen und die benötigte Streuphase  $\Phi_B(k)$  erhalten wir aus der von uns untersuchten Referenzsubstanz  $[\text{Os}(\text{Py})_4\text{Br}_2]$ , indem der bekannte Os-N Abstand dieser Probe eingesetzt wird ( $R_B = 2.09 \pm 0.04 \text{ \AA}$  (K78)). Berücksichtigt man ferner die unterschiedlichen Nullpunkte der  $k$ -Skalen von  $\Pi_X(k)$  und  $\Phi_B(k)$  durch den Parameter EO (siehe Kapitel 4.2.7), so ergibt sich für  $EO=8 \text{ eV}$  der in Abb.7.6a dargestellte Verlauf für  $R_X$ , aus dem wir

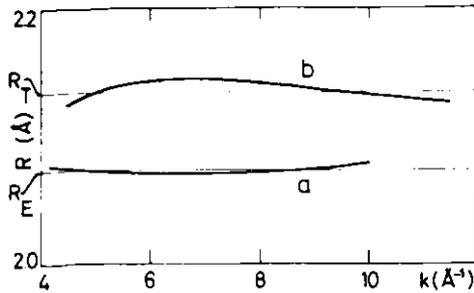


Abb.7.6: Die Os-N Bindungslänge in Probe 6 ermittelt nach Gl.7.3 mit  $\phi_B(k)$ , (a) gewonnen aus der Referenzsubstanz  $[\text{Os}(\text{Py})_4\text{Er}_2]$  und (b) berechnet aus den Daten von (TL79).

$$R_E(\text{Os-N}) = 2.07 \pm 0.045 \text{ \AA}$$

entnehmen (E deutet auf die Verwendung der aus dem Experiment ermittelten Streuphase). Der Fehler setzt sich aus dem Fehler des  $R_B$  der Referenzsubstanz (0.04 Å) und der Abweichung des Verlaufes des  $R_E$  von einer Geraden (0.005 Å) zusammen.

Ferner ist in Abb.7.6b der  $R_T(\text{Os-N})$ -Wert angegeben, der sich beim Einsatz der theoretischen Phase  $\phi_T(k)$  nach (TL79) aus Gl.7.3 für  $E_0=0$  eV ergibt.  $\phi_T(k)$  wurde aus den tabellierten Werten der Streuphase des Stickstoffs ( $\arg(f_N(\pi, k))$ ) und der Phase des Os-Aufatoms ( $2\delta_d(k)$ , da Endzustand mit d-Symmetrie) nach

$$\phi_T(k) = 2\delta_d(k) + \arg(f_N(\pi, k)) \quad (7.4)$$

gewonnen, indem ein Polynom 2. Grades in  $k$  an die Daten angepaßt worden ist (siehe Kapitel 4.3). Wir erhalten den Abstandswert

$$R_T(\text{Os-N}) = 2.13 \pm 0.04 \text{ \AA}$$

Der Fehler von 0.04 Å ergibt sich aus der Abweichung zwischen dem Polynom und den Tabellenwerten (0.01 Å), der Abweichung der  $R_T$ -Kurve von einer Geraden (0.01 Å) und einem Fehler der sich typischerweise bei der Anwendung theoretischer Phasen ergibt (0.02 Å) ((MRSW78) und Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit). Im folgenden wird stets von dem besser fundierten  $R_T$ -Wert ausgegangen.

In gleicher Weise ermitteln wir den Abstandswert der Kohlenstoffatome vom Osmium in Probe 6. Hierbei muß, wie schon oben angedeutet, die Abschirmung durch die N-Schale berücksichtigt werden. Dies geschieht durch Hinzufügen von  $\pi$  zur Phase  $\phi_T(\text{Os-C})(k)$ . Für

$E_0=0$  eV erhalten wir auf diese Weise

$$R_T(\text{Os-C}) = 3.19 \pm 0.05 \text{ \AA}$$

Der Fehler vergrößert sich gegenüber der Bestimmung von  $R_T(\text{Os-N})$  um 0.01 Å auf Grund der nur teilweise berücksichtigten Mehrfachstreuungseffekte durch die Einführung von  $\pi$ .

Die Ermittlung des  $R(\text{Os-C})$  kann ferner direkt aus der Strukturfunktion  $|F(r)|$  für Probe 6 erfolgen (siehe Kapitel 4.2.4). Aus der Differenz des Abstandswertes  $R_T(\text{Os-N})$  und der Lage des zugehörigen Maximums in der Strukturfunktion ( $r_1=1.67 \text{ \AA}$ ) in Abb.7.4 ergibt sich für die durch die Phase bedingte Verschiebung  $\alpha(\text{Os-N})=0.46 \text{ \AA}$ . Da die Streuphasen sowohl von Kohlenstoff als auch von Schwefel sich nur um eine Konstante von  $\arg(f_N(\pi, k))$  unterscheiden, die keinen Einfluß auf das  $\alpha$  hat (siehe Kapitel 4.2.4), können wir mit  $\alpha(\text{Os-N})$  aus den Lagen der Maxima für C und S ( $r_C=r_3=2.70 \text{ \AA}$  und  $r_S=r_4=4.44 \text{ \AA}$ ) auf das  $R_\alpha(\text{Os-C})$  und  $R_\alpha(\text{Os-S})$  für Probe 6 schließen. Diese Werte sind in Tabelle 7.2 angegeben. Der Fehler beträgt 0.06 Å und setzt sich aus dem Fehler bei der Festlegung der Maxima in  $|F(r)|$  (0.02 Å) und dem Fehler für den  $R_T(\text{Os-N})$ -Wert zusammen.

Tabelle 7.2: Abstände der Atome des Isothiocyanates zum Osmiumatom in  $[\text{Os}(\text{NCS})_6]^{3-}$ .

Die R-Werte wurden nach Gl.7.3 unter Verwendung der experimentellen Phase (E) und der theoretischen Phase (T), sowie aus der Lage des Maximums in  $|F(r)|$ , bezogen auf  $R_T(\text{Os-N})$  (a) gewonnen.

Schale	$R_E$ (Å)	$R_T$ (Å)	$R_\alpha$ (Å)
N	2.07	2.13	----
C	----	3.19	3.16
S	----	----	4.90

Um eine Information über die Koordinationszahl  $N_N$  in Probe 6 zu erhalten, gehen wir von Gl.4.20 aus ( $\lambda_X=\lambda_B$  und  $R_X \sim R_B$ )

$$\ln \left\{ \frac{A_X(k)}{A_B(k)} \right\} = 2\Delta\sigma^2 k^2 + \ln \left\{ \frac{R_B^2 N_X}{R_X^2 N_B} \right\} \quad (7.5)$$

Abgetragen über  $k^2$  ergibt sich aus dem Ordinatenabschnitt der

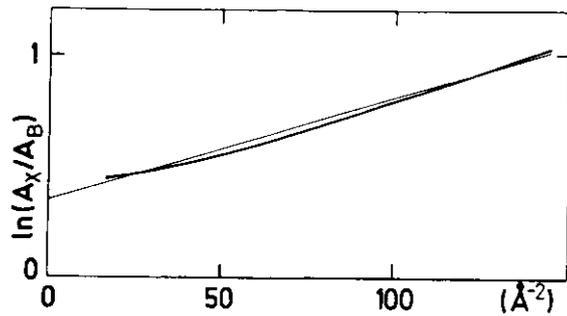


Abb.7.7: Auftragung von  $\ln(A_X/A_B)$  zur Ermittlung der Koordinationszahlen (siehe Gl.7.5).  $A_X(k)$  und  $A_B(k)$  sind die Einhüllenden der N-Schalen-EXAFS-Beiträge von Probe 6 und der Referenz  $[\text{Os}(\text{Py})_4\text{Br}_2]$ .

Geraden bei bekanntem  $R_X$  das gesuchte  $N_X$ . Setzen wir für  $N_B$  und  $R_B$  die Werte der Referenzsubstanz  $[\text{Os}(\text{Py})_4\text{Br}_2]$  ( $N_B=4$ ;  $R_B=2.09 \text{\AA}$ ) und für  $R_X$  das  $R_N(\text{Os-N})$ , so folgt

$$N_N = N_X = 5.90 \pm 0.4 \text{ Atome} .$$

Hiermit ist abermals bestätigt, daß die von (PP79) getroffene Zuordnung richtig ist, nach der das Osmium in Probe 6 lediglich von Isothiocyanaten umgeben ist ( $[\text{Os}(\text{NCS})_6]^{3-}$ ).

7.2.3 Bindungslängen und Koordinationszahlen der dem Osmium direkt benachbarten Stickstoff- und Schwefelatome in  $[\text{Os}(\text{NCS})_n(\text{SCN})_{6-n}]^{3-}$ ,  $n < 6$

Der oben beschriebene Weg kann zur Ermittlung von  $R(\text{Os-N})$  und  $R(\text{Os-S})$ , sowie  $N_N$  und  $N_S$  für die dem Osmiumatom direkt benachbarten N- und S-Schalen in den Proben mit  $n < 6$  nicht eingeschlagen werden, da die zugehörigen Maxima in  $|F(r)|$  miteinander interferieren (siehe Abb.7.4). Somit ist eine Trennung der einzelnen Feinstrukturbeiträge, durch die Rücktransformation von  $F(r)$  im Bereich des jeweiligen Maximums, nicht möglich.

Daher transformieren wir das  $F(r)$  im Bereich des Doppelmaximums ( $1.2 \text{\AA} < r < 2.5 \text{\AA}$  in  $|F(r)|$ ; siehe Abb.7.4) zurück in den  $k$ -Raum. In Abb.7.8 sind die so erhaltenen  $k\chi_{N,S}(k)$ -Spektren aufgetragen (durchgezogene Kurven). Die Trennung der in diesen  $k\chi_{N,S}(k)$  vorhandenen Feinstrukturbeiträge von Stickstoff und Schwefel erfolgt durch die in Kapitel 4.3 vorgestellte Methode der Parameteranpassung.

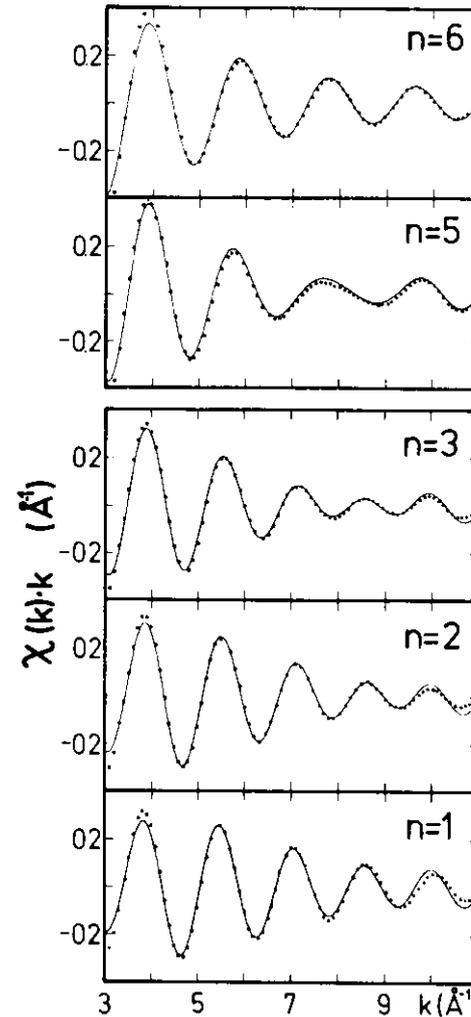


Abb.7.8: Die durchgezogenen Kurven geben den Anteil der Feinstruktur  $k\chi(k)$  wieder, der durch die dem Osmiumatom direkt benachbarten N- und S- Atome hervorgerufen wird, berechnet aus den Rücktransformationen im Bereich  $1.2 \text{\AA} < r < 2.5 \text{\AA}$  (siehe Abb.7.4). Die punktierten Kurven ergeben sich aus der Anpassung der experimentellen Daten nach Gl.4.22 (siehe Text).

Ausgehend von Gl.4.22, in der  $k\chi_{1+2}(k)$  durch  $k\chi_{N,S}(k)$  zu ersetzen ist, erhalten wir aus der Anpassung die Parameter

$$\begin{aligned} p_{1j} &= N_j/R_j^2 \cdot \exp(-2R_j/\lambda) \cdot b_{1j} \\ p_{2j} &= 2\sigma_j^2 \qquad p_{3j} = 2R_j + a_{1j} \end{aligned} \quad (7.6)$$

mit  $j=1$  für die N-Schale und  $j=2$  für die S-Schale. Die  $b_{1j}$  und

$a_{1j}$  ( $j=1,2,3$ ) sind bekannt. Die  $b_{1j}$  ergeben sich aus (TLSEK77) und die  $a_{1j}$  werden aus den Daten von (TL79) nach Gl.7.4 und Gl.4.21b ermittelt.

In Abb.7.8 sind die aus der Anpassung der parametrisierten EXAFS-Formel an die experimentellen Daten gewonnenen Kurven punktiert eingezeichnet. Die auf diese Weise berechneten  $p_{1j}$  und  $p_{3j}$  werden im folgenden diskutiert.

### 7.2.3.1 Bindungslängen

Für Probe 6, wo nur Bindungen von  $SCN^-$  über N an Osmium vorliegen, ergibt sich aus  $p_{31}$  der weiter oben auf andere Weise gefundene Abstandswert von  $2.13 \text{ \AA}$ , wie man Tabelle 7.3 entnehmen kann, in der die aus der Anpassung gewonnenen Bindungslängen aufgeführt sind. Hierdurch wird die Anwendbarkeit dieser Methode bestätigt.

Wie die  $R_T(\text{Os-N})$ -Werte der übrigen Proben zeigen, wächst  $R_T(\text{Os-N})$  mit abnehmender Zahl von über N gebundenen Liganden. Die  $R_T(\text{Os-S})$ -Abstände dagegen schwanken um weniger als  $0.01 \text{ \AA}$  um den Wert  $R_T(\text{Os-S})=2.50 \text{ \AA}$ . Dieses Verhalten deutet auf ein "Herausdrücken" der Stickstoffatome, beim Ersatz von N-Bindungen durch S-Bindungen, hin.

Ferner wurde nachgeprüft, ob die sechs N-Atome in Probe 6 alle im gleichen Abstand  $R_T(\text{Os-N})$  vom Aufatom liegen, indem zwei Schalen mit N-Daten zur Anpassung herangezogen wurden. Beide Anteile ergeben den gleichen  $R_T(\text{Os-N})$ -Wert, womit bewiesen ist, daß die sechs Stickstoffatome in Probe 6 die gleiche Bindungslänge zum Osmiumaufatom haben (Fehler  $0.01 \text{ \AA}$ ).

Tabelle 7.3: Aus der Anpassung der  $k\chi_{N,S}(k)$ -Daten gewonnene Abstandswerte der nächsten N- und S-Schalen des Osmiums (R in  $\text{\AA}$ ).

$\Delta R_T = R_T(\text{Os-S}) - R_T(\text{Os-N})$ ;  $\Delta R_{Sch}$  nach der Schwebungsmethode gewonnene Abstandsdifferenz zwischen S- und N-Schale.

n	$R_T(\text{Os-N})$	$R_T(\text{Os-S})$	$\Delta R_T$	$\Delta R_{Sch}$
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

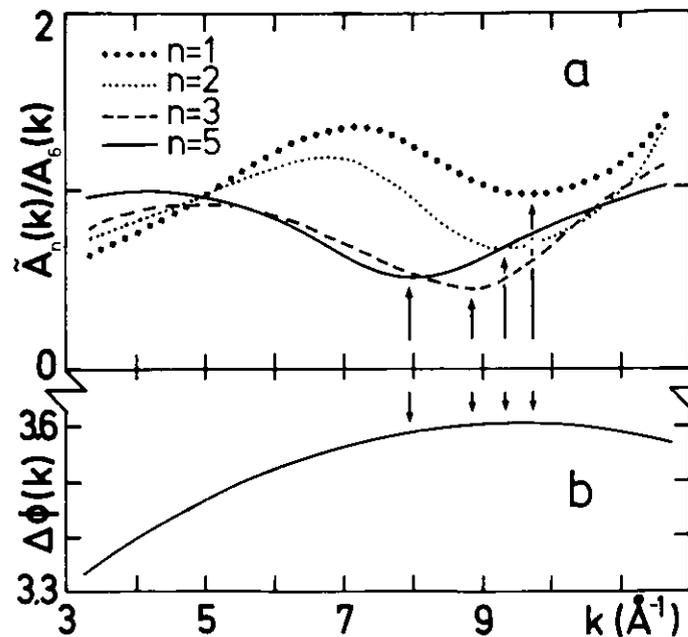


Abb.7.9: (a) Quotient aus den Amplituden  $\hat{A}_n(k)$  und  $A_6(k)$  der in Abb.7.8 dargestellten Feinstrukturterme mit  $n < 6$ . Aus der Lage der Minima (Pfeile) wird nach Gl.7.7 die Abstandsdifferenz zwischen der S- und der N-Schale bestimmt. (b) Differenz der Streuphasen von Schwefel und Stickstoff.

Zur genaueren Untersuchung der bei der Abstandsbestimmung der N-Schalen in den Proben 1 bis 6 gefundenen Verschiebung von  $R_T(\text{Os-N})$  zu kleineren Werten, wurde zusätzlich die Schwebungsmethode eingesetzt (siehe Kapitel 4.4).

Transformiert man, wie im vorigen Abschnitt, die ersten beiden Maxima der Fouriertransformierten zurück in den k-Raum, so erlaubt die sich hieraus ergebende Amplitude  $\hat{A}(k)$  eine Aussage über die Abstandsdifferenz  $\Delta R_{Sch}$  zwischen der S- und der N-Schale. Wir betrachten hierzu Abb.7.9a. Abgetragen ist  $\hat{A}_n(k)/A_6(k)$  mit  $n < 6$ . Deutlich sind die durch Pfeile gekennzeichneten Minima in den Kurven zu erkennen. Sie verschieben sich mit kleiner werdendem n zu größeren  $k_{min}$ -Werten.

Betrachtet man die Überlagerung zweier Feinstrukturbeiträge, die im Gegensatz zu dem Fall in Kapitel 4.4 unterschiedliche Phasen  $\phi(k)$  haben (die Rückstreuamplituden  $|f(\pi, k)|$  sind für  $k > 5 \text{ \AA}^{-1}$  vergleichbar), so treten in der Einhüllenden  $\hat{A}(k)$  Minima für

$$k_{\text{min}} = (m\pi - \Delta\phi) / (2\Delta R_{\text{Sch}}), \quad m=1,3,5,\dots \quad (7.7)$$

auf. Gl.7.7 entspricht bis auf die Phasendifferenz  $\Delta\phi = \phi_N - \phi_S$  der Gl.4.24. Diese Differenz der Streuphasen von Schwefel und Stickstoff (der Beitrag  $2\delta_2$  des Osmiums hebt sich weg) ist in Abb.7.9b aufgetragen. Im Bereich der Minima gilt  $\Delta\phi \approx 3.6$  Radian.

Wandeln wir Gl.7.7 um, so erhalten wir aus der Kenntnis der  $k_{\text{min}}$ -Werte und mit  $m=3$  die zugehörigen  $\Delta R_{\text{Sch}}$ -Werte, die in Tabelle 7.3 aufgeführt sind. Die Übereinstimmung mit den  $\Delta R_T$ , die sich aus der Differenz der angepaßten  $R_T(\text{Os-S})$  und  $R_T(\text{Os-N})$  ergeben, ist ausgezeichnet. Für Probe 1 ist der aus der Schwebung entnommene Wert der wahrscheinlichere.

### 7.2.3.2 Koordinationszahlen

Nach Gl.7.6 ist  $p_{1j}$  proportional zur Koordinationszahl  $N_j$ . Gehen wir von der Zuordnung nach (PP79) aus, so gilt

$$N_N(n) = n \quad \text{und} \quad N_S(6-n) = n$$

für die Koordinationszahlen der Stickstoff- und der Schwefelschalen in den untersuchten Proben.

In Abb.7.10 sind die aus der Anpassung ermittelten  $p_{11}(n)$  und  $p_{12}(6-n)$  für die N- und S-Schalen über  $n$  aufgetragen (Punkte). Die eingezeichneten Regressionsgeraden wurden nach (1+N; 2+S)

$$F_{1N}(n) = A_N n + B_N \quad \text{und} \quad F_{1S}(6-n) = A_S n + B_S \quad (7.8)$$

ermittelt. Ist die angenommene Zuordnung der Proben richtig, so muß  $B \approx 0$  sein. Weicht die Zuordnung aber um  $\Delta n = \pm 1$  ab, so gilt  $B = \pm A$ . Wir erhalten die Werte

$$\begin{aligned} A_N &= 0.165 & B_N &= 0.013 \\ A_S &= 0.047 & B_S &= -0.012 \end{aligned}$$

Es gilt also  $B \ll A$ , womit die vorgenommene Zuordnung ein drittes Mal bestätigt worden ist.

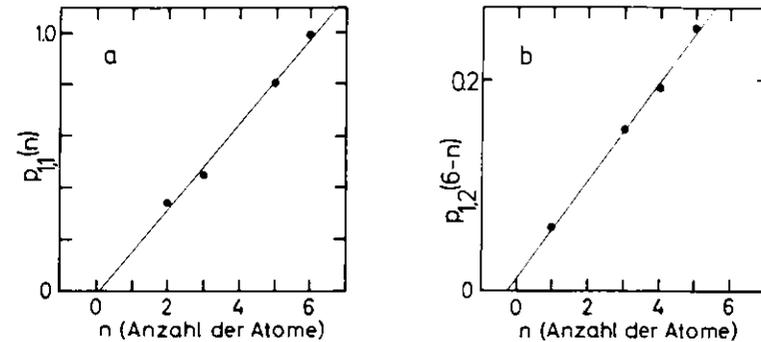


Abb.7.10: Auftragung des Parameters  $p_{11}$  über dem Index  $n$  für die N-Schale (a) und für die S-Schale (b) (siehe Gl.7.6); Regressionsgeraden (durchgezogene Kurven) nach Gl.7.8.

Der Fehler bei dieser Bestimmung der Koordinationszahlen beträgt 0.13 Atome.

An dieser Stelle sei noch kurz auf die Möglichkeit der Bestimmung absoluter Koordinationszahlen hingewiesen. Bei den vorliegenden Proben konnten die Koordinationszahlen  $N_j$  genau bestimmt werden, da zum einen mehrere vergleichbare Substanzen vorliegen (Proben 1 bis 6) und ferner von einer Referenzsubstanz mit bekanntem  $N_R$  ausgegangen werden konnte. Sind diese Voraussetzungen nicht gegeben, so erlauben die theoretischen Werte für die Rückstreuamplituden auf Grund der Unkenntnis der Dämpfung von EXAFS durch inelastische Streuung der Photoelektronen ( $\lambda$ ) nur ungenaue Aussagen über die Koordinationszahlen, wie in Kapitel 4.2.8 beschrieben. Innerhalb einer Substanz kann man aber, sofern die Koordinationszahl für eine von mehreren vorhandenen Streuschalen bekannt ist, auch auf das  $N_j$  dieser, mit anderen Elementen besetzten Schalen, schließen.

Wir gehen folgendermaßen vor. Die Regressionsgeraden

$$p_{1N}(n) = D_N n \quad \text{und} \quad p_{1S}(6-n) = D_S n$$

ergeben für die Schwefel- und die Stickstoffschale die Proportionalitätsfaktoren

$$D_N = 0.1620 \quad \text{und} \quad D_S = 0.0507$$

Nach Gl.7.6 folgt aus  $D_j = b_{1j} \cdot \exp(-2R_j/\lambda)/R_j^2$  für die N-Schale mit  $R_N = 2.13 \text{ \AA}$  und dem theoretischen  $b_{1N} = 1.60$  (TLSEK77)  $\lambda = 5.47 \text{ \AA}$ . Berechnet man nun mit  $b_{1S} = 0.779$  (TLSEK77) und  $R_S = 2.50 \text{ \AA}$  sowie diesem  $\lambda$  den  $D_S$ -Wert, so folgt  $D_{ST} = 0.0500$  (T Theorie). Dieser Wert stimmt auf 1.4% mit  $D_S$  überein, womit die Übertragbarkeit der theoretischen Rückstreuamplituden von einer Schale auf eine andere, innerhalb einer Probe, demonstriert worden ist.

7.2.4 Stereoisomerenpaare

Neben der Bindungsisomerie findet man für die Proben n=2,3,4 auch noch eine Stereoisomerie. Für n=2 bzw. 4 spricht man von cis- und trans- und für n=3 von mer- und fac-Spezies, wie in (PP79) angegeben. Sie unterscheiden sich durch die räumliche Anordnung der  $SCN^-$ -Liganden.

Da die EXAFS-Methode für polykristalline Proben lediglich die radiale Anordnung der das Aufatom umgebenden Atome wiedergibt (siehe aber Kapitel 7.2.1, wo Aussagen über die räumliche Anordnung der Atome innerhalb der  $SCN^-$ -Liganden gemacht worden sind), ergeben Stereoisomere ununterscheidbare Spektren, sofern es nicht zu grösseren Abstandsänderungen kommt. Wir haben die mer- und fac-Spezies für n=3 untersucht und konnten keine Änderung des Spektrums feststellen.

7.3 Ergebnisse der Strukturanalyse von bindungsisomeren Hexakis (thiocyanato-isothiocyanato)osmaten(III)

Die EXAFS-Messungen an der  $L_{III}$ -Kante des Osmiums in den Komplexen  $[Os(NCS)_n(SCN)_{6-n}]^{3-}$  haben somit folgende Ergebnisse über die Struktur der Proben geliefert:

1) Die von Preetz und Peters (PP79) vorgenommene Zuordnung der sechs Proben zu den n-Werten 1 bis 6 konnte auf drei verschiedenen Wegen bestätigt werden.

ii) Die Isothiocyanate bilden mit dem Osmium einen Bindungswinkel von  $180^\circ$ . Mit abnehmender Anzahl von Stickstoffatomen (kleiner werdendes n) wird der Abstand  $R_N$  der N-Schale zum Aufatom größer.

iii) Die Thiocyanate müssen in einer gewinkelten Anordnung vorliegen, wobei die Bindungswinkel der einzelnen Thiocyanatliganden voneinander abweichen (Abweichung etwa  $\pm 5^\circ$  bei der Zugrundelegung eines Bindungswinkels von  $105^\circ$ ). Eine eindeutige Aussage über die Lage der C- und N-Atome des Thiocyanates ist hier nicht möglich. Die S-Atome haben in allen untersuchten Proben den gleichen Abstand  $R_S$  vom Aufatom.

8 Rückstreuamplituden  $f(\pi, k)$  schwerer Elemente

In Kapitel 6.2 haben wir bei der Auswertung der EXAFS-Beiträge oberhalb der L-Kanten von Gold eine Aufspaltung der Maxima in den zugehörigen Strukturfunktionen gefunden, die nach unseren Untersuchungen auf die Form der Rückstreuamplitude  $f(\pi, k)$  zurückgeführt werden muß. Diese Feststellung war der Ausgangspunkt für eine genauere Analyse der Einhüllenden  $A(k)$ , die durch  $|f(\pi, k)|$  bestimmt werden. Anhand von Messungen an Substanzen, in denen schwere Streuatome auftreten, konnten wir die für Atome mit Ordnungszahlen  $Z < 35$  (Brom) bekannte Systematik zwischen der Form von  $f(\pi, k)$  und der Ordnungszahl auf Elemente mit  $Z > 35$  ausdehnen. Unsere Ergebnisse (RTW78; RTW79c) sind inzwischen durch die theoretische Arbeit von Teo und Lee (TL79) bestätigt worden.

Die Form der Einhüllenden  $A(k)$  für Elemente mit  $Z < 35$  ist in einer Reihe von experimentellen Arbeiten angegeben (SSL75; HH77; MRSW78) und durch Rechnungen verifiziert worden (LB77; PM77; TLSEK77; TL79).

In Abb. 8.1 sind die Einhüllenden für Sauerstoff und Kupfer angegeben, wie wir sie in Kapitel 6.3 aus Messungen an der  $L_I$ -Kante von Cer in  $CeO_2$ , sowie in Kapitel 4.2.8 aus der Feinstruktur oberhalb der K-Kante von Cu in metallischem Kupfer gewonnen haben. Die durch Rücktransformation ermittelten Amplituden  $A(k)$  sind jeweils auf den Abstand  $R=1 \text{ \AA}$  und die Koordinations-

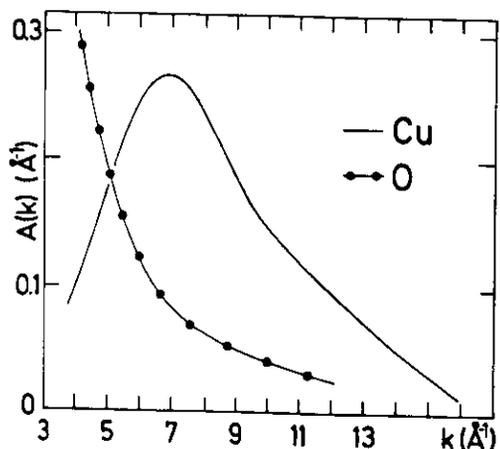


Abb. 8.1:  $A(k) = |f_X(\pi, k)| \cdot C \cdot e^{-2\sigma^2 k^2}$  für  $X=Cu$  und  $O$ , gewonnen aus den EXAFS-Daten oberhalb der K-Kante von Cu in metallischem Kupfer und der  $L_I$ -Kante von Ce in  $CeO_2$

zahl  $N=1$  normiert

$$A(k) = |f(\pi, k)| \cdot C \cdot \exp(-2\sigma^2 k^2) \quad (8.1)$$

wobei  $C$  für die durch den Term  $\exp(-2R/\lambda)$  bewirkte Dämpfung durch inelastische Streuung der Photoelektronen steht (siehe Kapitel 4.2.8). Abgesehen von der monotonen Funktion  $\exp(-2\sigma^2 k^2)$ , die die thermisch bedingten Oszillationen der Atome berücksichtigt, gibt Gl. 8.1 im wesentlichen den Betrag der Rückstreuamplitude  $f(\pi, k)$  wieder.

Das  $A(k)$  von Sauerstoff ( $Z=8$ ) als Beispiel für die durch leichte Streuatome bewirkte Einhüllende, nimmt monoton mit wachsender kinetischer Energie des Photoelektrons ab. Im Gegensatz dazu weist das  $A(k)$  des schwereren Elementes Kupfer ( $Z=29$ ) ein Maximum für  $k \approx 7 \text{ \AA}^{-1}$  auf, um dann ebenfalls monoton mit wachsendem  $k$  abzufallen. Der folgende Abschnitt gibt die Erklärung für dieses unterschiedliche Verhalten von  $|f(\pi, k)|$ .

8.1 Theoretische Deutung der Form von  $|f(\pi, k)|$  in Abhängigkeit von der Ordnungszahl  $Z$

Die komplexe Rückstreuamplitude  $f(\pi, k)$  läßt sich auf folgende Weise durch die Streuphasen  $\delta_1(k)$  ausdrücken

$$f(\pi, k) = k^{-1} \sum_{l=0}^{\infty} \{(2l+1)(-1)^l \sin(\delta_1(k)) \exp(i\delta_1(k))\} \quad (8.2)$$

Die  $\delta_1(k)$  beinhalten den Einfluß des Potentials des Streuatoms auf das Photoelektron (M72). Methoden für die Berechnung dieser Streuphasen werden in (LB77; PM77) angegeben.

Für den Fall, daß die kinetische Energie  $E_{kin}$  des Photoelektrons groß im Vergleich zu dem Potential  $V(r)$  des Streuatoms ist, kann Gl. 8.2 durch die Bornsche Näherung für sphärisch symmetrische Potentiale ersetzt werden (MM65)

$$f(\pi, k) = k^{-1} \int_0^{\infty} d\vec{r} \cdot \vec{r} \cdot V(\vec{r}) \cdot \sin(2k\vec{r}) \quad (8.3)$$

Für diese kinetischen Energien wirkt hauptsächlich das Kernpotential auf das Photoelektron. Ersetzen wir dieses durch ein abgeschirmtes Coulombpotential (AD75), so folgt aus Gl. 8.3

$$f(\pi, k) \approx Z/(k^2 + 1/(4 \cdot a_s^2)) \quad (8.4)$$

wobei  $a_s$  für den Abschirmradius des Potentials steht.

Für leichte Atome, wie zB. Sauerstoff, sind die Bedingungen von Gl.8.3 bereits in dem uns zugänglichen Bereich für  $k > 3 \text{ \AA}^{-1}$  erfüllt und wir beobachten den durch  $k^{-2}$  gegebenen Verlauf von  $|f(\pi, k)| (1/(4 \cdot a_s^2) \ll k^2 \text{ für } k > 3 \text{ \AA}^{-1})$ .

Für schwerere Elemente, wie zB. Kupfer, sind die Voraussetzungen für Gl.8.3 dagegen erst für sehr hohe  $E_{kin}$ -Werte erfüllt. Hieraus resultiert der monoton fallende Verlauf im Bereich hoher  $k$ -Werte.

Das Maximum in der Einhüllenden von Kupfer ist auf eine Resonanz im Elektron-Atom-Streuprozess zurückzuführen. Dieser Effekt läßt sich folgendermaßen erklären. Die Grenzwerte für die Streuphasen  $\delta_1(k)$  lauten:

$$\begin{aligned} \delta_1(k) &\rightarrow 0 \text{ für } k \rightarrow \infty \text{ (laut Definition)} \\ \delta_1(0) &= n_1 \pi \quad n_1 = 0, 1, 2, 3, \dots \end{aligned}$$

(siehe (MM65)). Der zweite Ausdruck ist unter dem Namen "Levinsonsches Theorem" bekannt. Hiernach beträgt die Streuphase  $\delta_1(k)$  für  $k=0$  ein Vielfaches von  $\pi$ , wobei  $n_1$  die Anzahl der gebundenen Zustände mit der Drehimpulsquantenzahl  $l$  angibt, die im Potential des Streuatoms existieren können.

Nimmt man für das Potential des Streuatoms zur Vereinfachung einen Potentialtopf an, so bestimmt die Ordnungszahl  $Z$  die "Tiefe"  $D$  des Topfes. Für leichte Elemente ist das Potential so beschaffen, daß keine gebundenen Zustände für  $k > 3 \text{ \AA}^{-1}$  existieren. Hieraus folgt eine nur geringfügige  $k$ -Abhängigkeit der Phasen  $\delta_1(k)$ .

Erst für schwerere Elemente wird  $D$  so groß, daß für die Phasen mit  $l=0, 1, 2, \dots$  gebundene Zustände auftreten. Gilt zB. für  $l=0$   $n_0=1$ , so durchläuft  $\delta_0(k)$  die Werte von  $0$  nach  $\pi$ , und es gibt ein  $k_E$  mit  $\delta_0(k_E) = \pi/2$ . Nach Gl.8.2 weist somit das  $|f(\pi, k)|$  für dieses  $k_E$  ein Maximum auf.

In Cu liegt die Zuordnung  $n_0=2$ ,  $n_1=1$  und  $n_l=0$  für  $l>1$  vor (LP75).  $\delta_1(k)$  nimmt für  $k_E=7,6 \text{ \AA}^{-1}$  den Wert  $\pi/2$  an, woraus sich das Maximum in Abb.8.1 erklärt ( $\delta_1$  dominiert gegenüber  $\delta_0$ , da in Gl.8.2 der Faktor  $(2l+1)$  auftritt).

Es ist nun naheliegend, daß beim Übergang zu Elementen die ein höheres  $Z$  als Brom haben, zusätzliche gebundene Zustände auftreten, die zu weiteren Maxima in  $|f(\pi, k)|$  führen. Einen ersten Hinweis gibt die Arbeit von Pettifer und McMillan (PM77), in der das  $|f(\pi, k)|$  von Tellur ( $Z=52$ ) berechnet worden ist. Neben dem Maximum bei  $k_E=10,6 \text{ \AA}^{-1}$  tritt deutlich ein Minimum bei  $k_E=7,8 \text{ \AA}^{-1}$  auf, das darauf zurückzuführen ist, daß Streuphasen  $\delta_1(k)$  vorliegen, die den Wert  $\pi$  oder ein Vielfaches von  $\pi$  für dieses  $k_E$  annehmen (siehe Gl.8.2).

## 8.2 $|f(\pi, k)|$ für die Elemente Zr, J und Au

Analog wie vorne für Sauerstoff und Kupfer angegeben, haben wir die Einhüllenden  $A(k)$  für die Elemente Zirkon ( $Z=40$ ), Jod ( $Z=53$ ) und Gold ( $Z=79$ ) aus den Spektren an metallischem Zirkon, an CuJ und an Gold (siehe Kapitel 6.2) gewonnen.

Zirkon lag wie Gold als Aufdampffolie vor. CuJ wurde als feines Pulver zwischen Tesafilm präpariert. Gemessen wurde an den Kanten von Zr und Cu, sowie an der  $L_{III}$ -Kante von Au, bei einer Probestemperatur von  $80 \text{ K}$ .

Zirkon bildet ein fast ideales hcp-Gitter (W68), in dem die Abstände der ersten beiden, mit je sechs Atomen besetzten Schalen um weniger als  $0,06 \text{ \AA}$  voneinander abweichen. Somit können wir sie zu einer Schale zusammenfassen.

CuJ bildet eine Zinksulfid-Struktur (W68). Die nächste Umgebung des Cu-Atomoms besteht daher aus der uns interessierenden Schale mit vier Jodatomen bei  $R(\text{Cu-J})=2,62 \text{ \AA}$  und einer Schale mit Cu-Atomen bei  $R(\text{Cu-Cu})=4,27 \text{ \AA}$ .

Auf Grund des kristallographischen Aufbaues der drei Substanzen, ist daher eine gute Trennung der Maxima im Ortsraum zu erwarten, die für die jeweils erste Schale stehen. Für Gold können wir dies aus Abb.6.3 entnehmen.

In Abb.8.2 sind die normierten Einhüllenden  $A(k)$  (siehe Gl.8.1) aufgetragen, wie wir sie durch Rücktransformation des  $F(r)$  im Bereich der jeweils ersten Struktur in  $|F(r)|_{L_{III}}(\text{Au})$ ,  $|F(r)|_{K}(\text{CuJ})$  und  $|F(r)|_{K}(\text{Zr})$  erhalten. Dabei wurde für Gold der Bereich der Doppelstruktur zugrundegelegt.

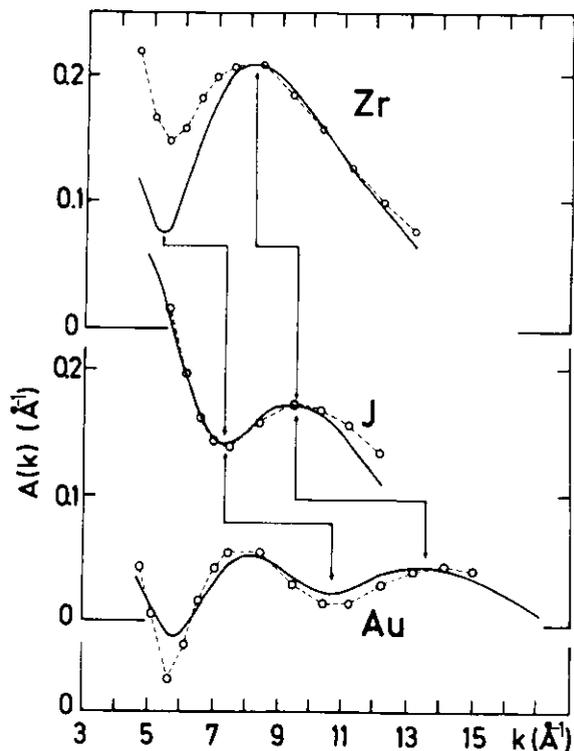


Abb.8.2:  $A(k) = |f(\pi, k)| e^{-2\sigma^2 k^2}$  für Zr, J und Au, gewonnen aus den EXAFS-Daten oberhalb der K-Kanten von Zr in Zirkon und Cu in CuJ, sowie der  $L_{III}$ -Kante von Au in Gold (durchgezogene Kurven). (o--o--o) Durch Anpassung von C und  $\sigma$  mit  $|f(\pi, k)|$  nach (TL79) gewonnene  $A(k)$ -Werte (siehe Tabelle 8.1).

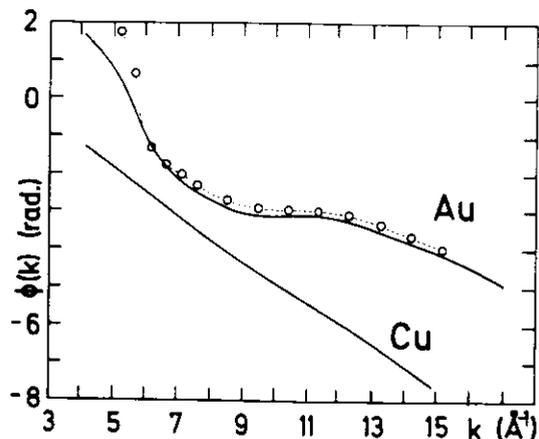


Abb.8.3: Vergleich der Phasen  $\phi(k)$  für Au und Cu, gewonnen aus den EXAFS-Daten oberhalb der K-Kante von Cu und der  $L_{III}$ -Kante von Au. (o--o--o) Die theoretischen Daten von (TL79) für Au.

Abb.8.2 zeigt deutlich die Änderung der Einhüllenden  $A(k)$  mit der Ordnungszahl  $Z$ . Im Falle des Zirkons ist das Maximum im Vergleich mit  $A_{Cu}(k)$  (Abb.8.1) zu höheren  $k$ -Werten verschoben und es tritt bei  $k=5.4 \text{ \AA}^{-1}$  ein Minimum auf.

Das  $A(k)$  von Jod zeigt das gleiche Verhalten, wobei aber sowohl das Maximum wie auch das Minimum bei höheren  $k$ -Werten auftreten, als im Falle des Zirkons.

Dieser Trend setzt sich für diese Extrema beim  $A(k)$  von Gold fort (siehe die Pfeile). Zusätzlich findet man hier je ein weiteres Maximum und Minimum bei kleineren  $k$ -Werten.

Hiermit ist gezeigt, daß mit wachsender Ordnungszahl die Einhüllende und somit der sie bestimmende Betrag der Rückstreuamplitude, eine zunehmende Anzahl von Maxima und Minima aufweist.

Das oben beschriebene Verhalten von  $|f(\pi, k)|$  für schwere Elemente ist durch die vorne zitierte Arbeit von Teo und Lee (TL79) bestätigt worden. Die dort angegebenen Werte für  $|f(\pi, k)|$  wurden nach Gl.8.1 durch Wahl von C und  $\sigma$  an unsere experimentellen Kurven für  $A(k)$  angepaßt. Das Ergebnis ist in Abb.8.2 angegeben (o--o), und in Tabelle 8.1 stehen die zugehörigen C- und  $\sigma$ -Daten.

Tabelle 8.1: Aus der Anpassung der experimentellen Daten für die normierten Einhüllenden von Zr, J und Au nach Gl.8.1 gewonnene Parameter C und  $\sigma$  bei Verwendung von  $|f(\pi, k)|$  nach (TL79).

Element	C ( $\text{\AA}^{-2}$ )	$\sigma^2$ ( $\text{\AA}^2$ )
Zr	0.64	0.0035
J	0.42	0.002
Au	0.33	0.001

Angepaßt wurde jeweils im Gebiet großer  $k$ -Werte. Die Übereinstimmung zwischen Experiment und Theorie in Bezug auf die Lage der Extrema in  $A(k)$  ist sehr gut. Abweichungen ergeben sich lediglich im Bereich kleiner  $k$ -Werte in der Amplitude. Dies mag darauf zurückzuführen sein, daß wir von einer konstanten freien Weglänge  $\lambda$  ausgehen ( $C=\text{konstant}$ ), statt von einem energieabhängigen  $\lambda(E)$  (siehe zB. (AD75)).

### 8.3 $\arg(f(\pi, k))$ schwerer Elemente

Im vorigen Abschnitt haben wir den Betrag der Rückstreumplitude betrachtet. Für den Verlauf des zugehörigen Phasenanteils  $\arg(f(\pi, k))$  gilt eine analoge Gesetzmäßigkeit (siehe Gl.8.2). Auch hier treten zusätzliche Strukturen auf, wenn man zu Elementen mit großem  $Z$  übergeht. Dies zeigt Abb.8.3, in der die Gesamtphase  $\phi(k) = 2\delta_1(k) + \arg(f(\pi, k))$  für Cu und Au aufgetragen ist. (Cu  $\rightarrow l=1$ ; Au  $\rightarrow l=2$ ). Die Phasen wurden aus den durch Rücktransformation gewonnenen Argumenten  $\Pi(k)$  nach  $\phi(k) = \Pi(k) - 2Rk$  ermittelt, wobei für  $R$  die jeweiligen Abstandswerte der ersten Schalen in Kupfer und Gold eingesetzt worden sind.

Sowohl das  $\delta_1(k)$  von Cu als auch das  $\delta_2(k)$  von Au hängen monoton von  $k$  ab (TL79). Daher beruhen die Strukturen im  $\phi(k)$  von Gold auf dem  $\arg(f(\pi, k))$ . Deutlich zeigt sich, daß für schwere Atome die von vielen Autoren angenommene Linearität der Phasen  $\phi(k)$ , wie sie für Cu noch gut erfüllt ist, nicht mehr gilt. Zum Vergleich des aus dem Experiment gewonnenen  $\phi_{Au}(k)$  sind die theoretischen Werte nach (TL79) in Abb.8.3 eingetragen (o--o--o).

### 8.4 Einfluß von $f(\pi, k)$ in $\chi(k)$ auf die zugehörige Strukturfunktion $|F(r)|$

In Abb.8.4 sind die Maxima der Fouriertransformierten für Schalen mit Cu, J und Au als Streuatom angegeben. Der einfachen Form des  $f(\pi, k)$  für Cu entspricht ein einzelnes Maximum in  $|F(r)|$ . Für die schwach modulierte Rückstreumplitude von Jod tritt bereits eine Schulter auf der Seite kleiner  $r$ -Werte in  $|F(r)|$  auf. Statt dieser Schulter beobachten wir auf Grund der stark strukturierten Rückstreumplitude im Falle von Gold ein zweites Maximum, was zu der in Kapitel 6.2 beschriebenen Doppelstruktur im Ortsraum führt.

Diese Aufspaltung kann man verstehen, wenn man die Modulation in  $f(\pi, k)$  als Schwebung zweier Oszillationen mit monotonen Phasen und Amplituden auffaßt. Je nach der  $k$ -Abhängigkeit dieser Phasen (Aufspaltung der Maxima in  $|F(r)|$ ) und der Form der Amplituden dieser beiden Schwingungen (Verhältnis der Höhen der Maxima in  $|F(r)|$ ), ergibt sich nach der Schwebungstheorie die Struktur im Betrag und im Argument von  $f(\pi, k)$  (siehe Kapitel 4.4).

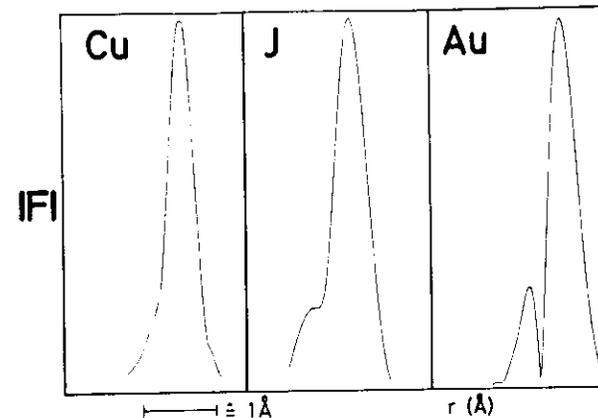


Abb.8.4: Betrag der Fouriertransformierten  $F(r)$  der durch Cu, J und Au bewirkten Feinstruktur, gewonnen aus den EXAFS-Daten oberhalb der K-Kanten von Cu in metallischem Kupfer und in CuJ, sowie der  $L_{III}$ -Kante von Au in metallischem Gold ( $|F(r)|$  auf gleiche Höhen normiert).

Neben der zunehmenden Strukturierung der Rückstreumplitude  $f(\pi, k)$  in Abhängigkeit von  $Z$ , die wir nachgewiesen haben, ist somit gezeigt worden, daß bei der Analyse von Spektren, die schwere Streuatome enthalten, darauf zu achten ist, daß keine Fehlinterpretation durch das Auftreten von zwei Maxima pro Streuschale in  $|F(r)|$  erfolgt.

Auf der anderen Seite kann die Form der Einhüllenden zur Identifizierung der Art des Atoms genutzt werden, an dem die Streuung stattfindet. Dies gilt vor allem für Systeme, in denen die möglichen Streuatome sehr unterschiedliche Ordnungszahlen haben.

### 9 EXAFS-Untersuchungen an metallischen Gläsern

In den vorangegangenen Kapiteln gingen wir, außer bei  $MnO_4^-$  in wässriger Lösung, stets von polykristallinen Materialien aus. Dabei stellten wir selbst im Falle von  $MnO_4^-$  fest, daß dieser Komplex eine geordnete Umgebung des Manganaufatoms aufweist.

In diesem Kapitel beschäftigen wir uns mit einer anderen Klasse von Substanzen, den metallischen Gläsern, die als typisches Beispiel für amorphe Proben angesehen werden können.

Wir wollen zeigen, welche Aussagen über die Struktur dieser Materialien, die zunehmendes technisches Interesse gewinnen, durch EXAFS erbracht werden können. Die für diese Systeme teilweise vorliegenden Röntgenstreudaten erlauben ferner einen Vergleich zwischen dieser Methode zur Untersuchung amorpher Materialien und EXAFS.

In diesem Zusammenhang stellen wir eine Erweiterung der in Kapitel 2 angegebenen Feinstrukturformel vor (Gl.2.12), die auf Grund der in metallischen Gläsern vorliegenden asymmetrischen Paarverteilung notwendig wird und die allgemein für ungeordnete Systeme eingesetzt werden kann.

#### 9.1 Charakterisierung von metallischen Gläsern und ihre Herstellung

Unter Gläsern versteht man Festkörper, die durch "Einfrieren" einer Lösung entstehen (CT78). Eine Lösung ist dadurch charakterisiert, daß die Atome willkürliche Bewegungen ausführen können. Eine Verfestigung dieses Zustandes führt somit zu einem Festkörper dessen Atome keine periodische Anordnung aufweisen. In diesem Zusammenhang steht der Begriff "Glas" für amorphe, nichtkristalline Materialien.

Bei den metallischen Gläsern handelt es sich um Substanzen, die zum einen die elektronischen Eigenschaften von Metallen besitzen, die aber zum anderen nicht die für Metalle typische periodische Anordnung der Atome in einem Kristallgitter zeigen (Ha78).

In den vergangenen Jahren ist es gelungen eine Reihe von Metallverbindungen in Form von metallischen Gläsern herzustellen. Neben

dem Aufdampfen der Substanzen auf kalte Unterlagen, sowie elek. und chemischer Abscheidung, hat vor allem die Methode des schnellen Abkühlens der Schmelze große Bedeutung erlangt. Bei diesem Prozeß, nach dem die im folgenden zu behandelnden Proben entstanden sind, wird die geschmolzene Verbindung (Legierung) zu rotierenden Zylindern, die eine Kühlrate von etwa  $10^5$  K/sec erlauben, in Form von Bändern präpariert (siehe (C75) und (CT78)). Dieses rasche Abkühlen verhindert die Auskristallisation, da die Atome sehr schnell ihre Beweglichkeit einbüßen und somit der Übergang von der Struktur der Lösung zu der des kristallinen Festkörpers nicht stattfinden kann. Unterhalb einer für das jeweilige System charakteristischen Temperatur kann dieser metastabile amorphe Zustand aufrechterhalten werden.

Für die in den Kapiteln 9.3 bis 9.6 diskutierten metallischen Gläser der Zusammensetzung  $M_{100-x}B_x$   $x \approx 20$

steht M für Edel- oder Übergangsmetallatome und B für Nichtmetalle, wie E, C, P usw. Die B-Atome bewirken eine Kristallisation des Glases, so daß für  $T < 500$  K keine Rekristallisation zu erwarten ist.

#### 9.2 Strukturmodelle für metallische Gläser des Types $M_{100-x}B_x$

Zur Bestimmung der Struktur von metallischen Gläsern wurden bisher fast ausschließlich die Röntgenstreuung, sowie die Elektronenbeugung und Neutronenbeugung herangezogen (siehe die Übersichtsartikel (C75;CT78)).

Abb.9.1 zeigt die aus Röntgenstreudaten für  $Ni_{76}P_{24}$  (C70) ermittelte radiale Verteilungsfunktion  $G(r)$  (durchgezogene Kurve). Man erkennt ein prägnantes Maximum bei  $2.5 \text{ \AA}$  und eine Doppelstruktur im Bereich von  $4$  bis  $5 \text{ \AA}$ . Diese Form von  $G(r)$  ist typisch für alle binären Gläser  $M_{100-x}B_x$  mit  $15 < x < 25$ .

Auf Grund der oben angesprochenen Ähnlichkeit der Verteilungsfunktionen muß ein einheitlicher Aufbau der dort beschriebenen Gläser vorliegen, der allein von der relativen Konzentration, nicht aber von der jeweils enthaltenen Atomsorte bedingt ist. Diese Annahme ist der Ausgangspunkt für ein zur Zeit weit verbreitetes Modell zur Beschreibung der Struktur dieser Gläser.

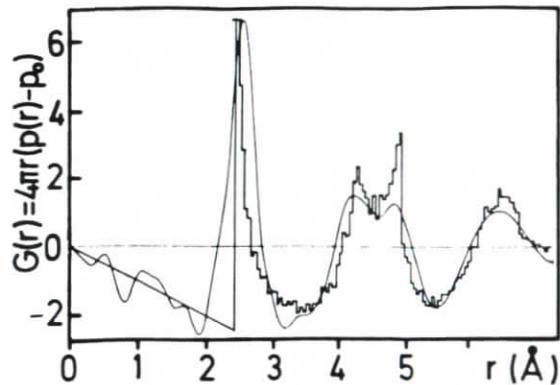


Abb.9.1: Vergleich der reduzierten Verteilungsfunktionen  $G(r)$  für amorphes  $Ni_{76}P_{24}$  (C70) und der DRP-Struktur nach (F70) (Histogramm), entnommen (C75). ( $p(r)$  radiale Dichteverteilung;  $p_0$  Kontinuumsdichte)

Ein derartiges Modell hat Bernal ursprünglich für Lösungen entwickelt (B60;B64), indem er von einer dichtesten Zufallspackung von harten Kugeln ausgegangen ist (DRP=DENSE RANDOM PACKING of hard spheres). "Dicht" steht hier für die Voraussetzung, daß keine der beim Aufbau des Modells entstehenden Lücken zwischen den Atomen so groß sein darf, daß ein weiteres Atom dort hineinpaßt.

Es wurden von Bernal experimentelle Modelle aus Stahlkugeln in deformierbaren Behältern realisiert. Durch Behandlung mit Tinte konnten bei der Analyse des Modells die Berührungstellen der Kugeln festgestellt werden. Dies ermöglicht die Aufstellung einer Verteilungsfunktion, wie sie in Abb.9.1 (Histogramm) dargestellt ist. Deutlich ist die Übereinstimmung mit dem für metallische Gläser charakteristischen Verlauf von  $G(r)$  zu erkennen, was dazu führte, daß Cohen und Turnbull (CT64) dieses Modell erstmals zur Beschreibung von metallischen Gläsern obiger Zusammensetzung herangezogen haben.

In der Zwischenzeit sind die experimentell realisierten DRP-Strukturen verfeinert worden (größere Anzahl von Atomen/Modell) (F70) und es wurden DRP-Strukturen auf Computern simuliert (B72; F77).

Dieses Modell erklärt auch die hohe Dichte, die man für metallische Gläser findet. Für die Nahordnung liefert es Dichten, die denen der dichtesten Kugelpackung entsprechen (12 nächste Nachbaratome umgeben das Aufatom) und es gestattet eine kontinuierliche Zusammensetzung derartiger Nahordnungsbereiche.

Modelle, die von Mikrokrystalliten ausgehen (C70), geben erstens die radiale Verteilung nur sehr unvollkommen wieder und führen zweitens zu Problemen bei der Aneinanderreihung der Kristallite. Dies führt zu Lücken und bewirkt somit eine geringere Dichte als die Messung fordert.

Ogleich das DRP-Modell die Verteilung im Falle der vorgestellten binären metallischen Gläser gut wiedergibt, gilt es an sich streng nur für monoatomare Systeme. Die Begründung für die Anwendung auf binäre Systeme wurde von Polk gegeben (P72). Er stellte bei der Analyse der Daten von Bernal fest, daß die Lücken in drei der fünf Polyeder, aus denen man das DRP-Modell aufbauen kann, groß genug sind, um eines der Metalloidatome (B, C, P usw.) aufnehmen zu können.

Somit lassen sich die metallischen Gläser  $M_{100-x}B_x$  durch eine DRP für die M-Atome beschreiben und die B-Atome nehmen spezielle Zwischenräume in der Bernalstruktur ein.

Da die Anzahl dieser großen Polyeder zur Gesamtzahl der Polyeder 21:79 beträgt, erklärt sich aus dem Polk-Modell auch der Wert  $x \approx 20$  (P72;YMD78).

### 9.3 EXAFS-Untersuchung am Metglas $Fe_{80}B_{20}$

Das Metglas (Handelsname der Firma Allied Chemical)  $Fe_{80}B_{20}$  ist erhältlich in Bändern von etwa 5mm Breite und 30µm Dicke, die durch Abschleifen auf 20µm reduziert werden konnte (siehe Kapitel 3.9). Die Spektren an der K-Kante des Eisens wurden sowohl bei 300 K als auch bei 80 K aufgenommen. In Abb.9.2a ist die mit  $k$  bewichtete Feinstruktur der Messung bei 80 K aufgetragen. Das  $k\chi(k)$  besteht im wesentlichen aus einer einzelnen Schwingung, die stark gedämpft ist. Hierin spiegelt sich die völlig andere Struktur der Metgläser gegenüber dem kristallinen Aufbau von metallischem Eisen wider, wie ein Vergleich mit Abb.4.3 zeigt.

Der Betrag der Fouriertransformierten der Daten von Abb.9.2a ist in Abb.9.2b dargestellt. Der Transformationsbereich reicht von  $3.2 \text{ \AA}^{-1}$  bis  $13 \text{ \AA}^{-1}$ , und es wurde ein Rechteckfenster verwendet, dessen Begrenzung durch eine Cosinusfunktion geglättet wird. Man erkennt ein prägnantes Maximum bei  $2.0 \text{ \AA}$  mit einer Schulter zu kleineren  $r$ -Werten und zwei weitere Strukturen bei  $3.3 \text{ \AA}$  und  $3.8 \text{ \AA}$ ,

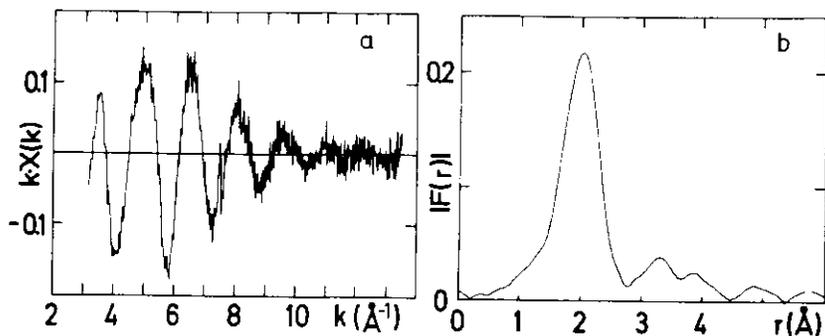


Abb.9.2: (a) Feinstruktur oberhalb der K-Kante von Eisen in Fe<sub>80</sub>B<sub>20</sub> (Metglas); (b) Betrag der Fouriertransformierten des in (a) dargestellten EXAFS-Beitrages.

die über den durch das Rauschen bedingten Untergrund hinausragen. Die Hauptstruktur steht für die dem Eisenaufatom direkt benachbarten Eisen- und Boratome.

Um eine erste Zuordnung der Maxima zu Abstandswerten vornehmen zu können, ermitteln wir aus Abb.4.9 die für das Paar Eisen (Aufatom) Eisen (Streuatome) charakteristische Verschiebung der Maxima und setzen den so gefundenen Wert in Abb.9.2b zur Abstandsbestimmung ein (Kapitel 4.2.4). In Tabelle 9.1 sind die so gefundenen Werte R<sup>(1)</sup> angegeben.

Tabelle 9.1: Abstandswerte, Koordinationszahlen und σ-Werte für das Metglas Fe<sub>80</sub>B<sub>20</sub>. (R in Å und σ<sup>2</sup> in Å<sup>2</sup>)

- (1) aus Abb.9.2b unter Berücksichtigung der Fe-Fe-Phasenverschiebung erntommene Werte (±0.05 Å)
- (2) aus der Parameteranpassung gewonnene Werte (±0.03 Å)
- (3) Daten aus der Arbeit von Waseda und Chen (WCh78) (±0.03 Å)
- (K) korrigierte Werte unter Ausnutzung der Verteilung v<sub>M</sub>(r) mit a=0.17 Å (Kapitel 9.5).

Schale	R <sup>(1)</sup>	R <sup>(2)</sup>	N <sup>(2)</sup>	σ <sup>2</sup> (2)	R <sup>K</sup>	N <sup>K</sup>	R <sup>(3)</sup>	N <sup>(3)</sup>
B		1.96	1.2	0.009	2.06	2.2		
Fe 1	2.47	2.46	4.5	0.010	2.55	8.2	2.57	11.9
Fe 2	3.75						4.35	
Fe 3	4.32						4.93	

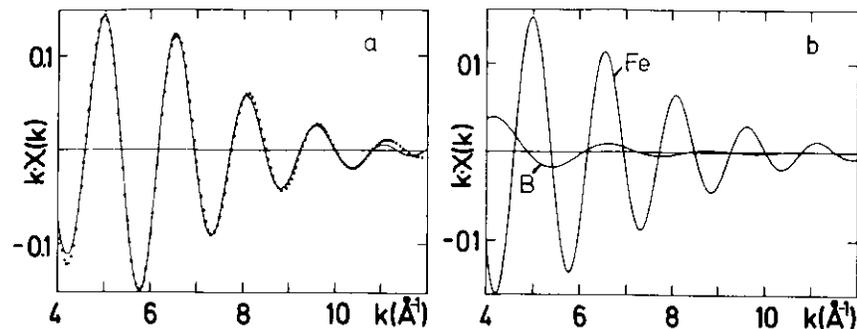


Abb.9.3: (a) Die durchgezogene Kurve ergibt sich aus der Rücktransformation des ersten Maximums in Abb.9.2b; Punktirt ist das Ergebnis der Parameteranpassung mit einer Bor- und einer Eisen-schale angegeben. (b) Aus der Parameteranpassung gewonnene Anteile der Bor- und Eisenstreuatome.

Um genauere Daten für das gut isolierte erste Maximum in Abb.9.2b zu erhalten, sowie um eine Trennung der darin enthaltenen B- und Fe-Atome durchzuführen, wurde die Methode der Parameteranpassung angewendet (Kapitel 4.3).

Durch Rücktransformation im Bereich 0.8 Å bis 2.75 Å ergibt sich aus F(r) die in Abb.9.3a dargestellte durchgezogene Kurve. Anpassung dieses Beitrages mit theoretischen Phasen nach (TL79) und theoretischen Rückstreuamplituden nach (TLSEK77), liefert die in Abb.9.3b aufgetragenen Anteile kχ(k)<sub>Fe-Fe</sub> und kχ(k)<sub>Fe-B</sub>, aus denen sich die in Abb.9.3a punktirt eingezeichnete Kurve ergibt. Man erkennt die unterschiedliche Form der Einhüllenden der beiden Komponenten, die auf stark voneinander abweichende Rückstreuamplituden für B (leichtes Element) und Fe (schwereres Element) zurückzuführen ist (siehe Kapitel 8).

Die auf diese Weise ermittelten Werte für die Abstände und Besetzungszahlen findet man in Tabelle 9.1. Bei der Bestimmung von R<sup>(2)</sup> ist die in Kapitel 4.3 gefundene Verschiebung von 0.04 Å bei Verwendung der Phase nach (TL79) berücksichtigt. Die Ermittlung von N<sub>Fe</sub><sup>(2)</sup> erfolgte ebenfalls über die dort für metallisches Eisen vorgenommene Normierung der theoretischen |f(π,k)|-Werte (siehe Kapitel 4.2.8).

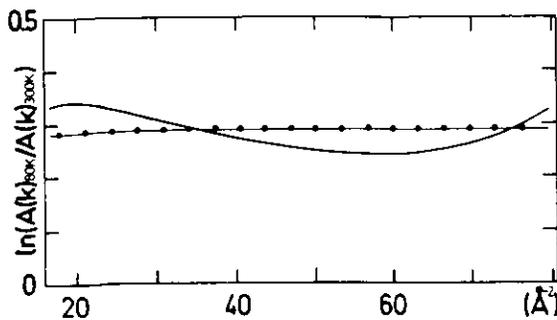


Abb.9.4: Auftragung von  $\ln(A(k)_{80K}/A(k)_{300K})$  der aus der Rücktransformation der ersten Schale in  $Fe_{80}B_{20}$  für 80 K und 300 K gewonnenen Einhüllenden (durchgezogene Kurve), und der aus der asymmetrischen Verteilungsfunktion für  $a=0.17 \text{ \AA}$  (80 K) und  $a=0.22 \text{ \AA}$  (300 K) gewonnenen Werte (●-●-●).

Die für  $\sigma^2$  ermittelten Werte betragen rund das Dreifache, wie im Falle der Metalle ( $\sigma_{Fe}^2=0.0026 \text{ \AA}^2$ ,  $\sigma_{Cu}^2=0.0033 \text{ \AA}^2$  (SRM79)). Sie beschreiben die starke Unordnung der Atome in amorphen Substanzen und erklären so das rasche Abklingen der EXAFS-Struktur mit wachsendem  $k$  (Abb.9.2a).

Der Abstand Eisen-Bor in Tabelle 9.1 ist kleiner als die Eisen-Bor-Abstände, die man in kristallinen Proben findet. So wird z.B. für FeB  $R_{Fe-B}=2.10 \text{ \AA}$  angegeben (W68).

Bevor wir auf einen Vergleich der mit EXAFS gefundenen Daten und den Werten aus Röntgenstreuuntersuchungen dieses Metglasses kommen, sei auf die EXAFS-Messung bei 300 K hingewiesen. Wir erhalten einen Abstandswert  $R_{Fe-Fe}$ , der mit dem für 80 K übereinstimmt. Ein Vergleich der Einhüllenden, gewonnen aus der Rücktransformation des jeweils ersten Maximums in  $|P(r)|$  für 80 K und 300 K zeigt Abb.9.4 (siehe Kapitel 4.2.8). Es ergibt sich in etwa eine horizontale Gerade, also gilt  $a(80 K) \approx a(300 K)$ . Dagegen wird die Besetzungszahl  $N_{Fe}$  (300 K) scheinbar um den Faktor 0.76 gegenüber  $N_{Fe}$  (80 K) reduziert.

#### 9.4 Vergleich der EXAFS-Daten mit den aus der Röntgenstreuung ermittelten Werten für das Metglas $Fe_{80}B_{20}$

Das Metglas  $Fe_{80}B_{20}$  wurde von uns gewählt, da für diese Probe eine Strukturbestimmung mittels der Untersuchung der Röntgenstreuung vorliegt. Die von Waseda und Chen (WCh78) angegebenen Abstands-

werte und Besetzungszahlen sind in Tabelle 9.1 aufgeführt. Ein Vergleich mit den von uns gefundenen Werten ergibt signifikante Unterschiede.

Die in Tabelle 9.1 aufgeführten Abstandswerte für die von uns beobachtete zweite und dritte mit Eisenatomen besetzte Schale, zeigen keine Korrelation zu den Daten von Waseda und Chen. Die Form der Strukturen in Abb.9.2b hängt stark von der Wahl des Transformationsfensters ab. Daher erscheint eine detailliertere Auswertung dieser Anteile nicht sinnvoll.

Ferner ist der von uns ermittelte Wert für den nächsten Fe-Fe Abstand um  $0.1 \text{ \AA}$  kleiner, als der von Waseda und Chen angegebene.

Drastisch ist der Unterschied in den Koordinationszahlen für die erste Fe-Schale. Der aus EXAFS gewonnene Wert beträgt nur 38% des durch die Röntgenstreuuntersuchung gefundenen Wertes, wobei letzterer gut mit dem  $N \approx 12$  Atome übereinstimmt, das aus der DRP folgt. Diese Reduktion kann teilweise durch den in Kapitel 3.9 behandelten Schichtdickeeffekt bedingt sein. Bei der vorliegenden Absorption von  $\mu \approx 5$  sollte sie aber höchstens 30% betragen. Daß diese Reduktion von  $N_{Fe}$  andere Ursachen haben muß, geht ferner aus der in Abb.9.4 gezeigten Änderung der EXAFS-Amplitude der Messung bei 300 K, im Vergleich mit der bei 80 K an derselben Probe durchgeführten Messung, hervor.

Diese scheinbare Diskrepanz zwischen der Strukturbestimmung mittels der EXAFS-Methode und dem Verfahren der Röntgenstreuung, konnten wir durch die Einführung einer asymmetrischen Paarverteilung, wie sie durch das in Kapitel 9.2 vorgestellte Modell nahegelegt wird, erklären.

#### 9.5 Asymmetrische Verteilungsfunktion $p(r)$ und ihr Einfluß auf EXAFS

Den Ausgangspunkt bildet Gl.2.10a. Da wir Messungen an K-Kanten betrachten, gilt  $l=1$ . Ferner ersetzen wir  $\sin(x)$  durch  $\text{Im}(\exp(ix))$  und erhalten so für den Feinstrukturbeitrag der Streuschale  $j$

$$k\chi_j(k) = -|f_j(\pi, k)| \cdot \text{Im} \left\{ \int_0^\infty d\tilde{r} \frac{p_j(\tilde{r})}{\tilde{r}^2} \cdot e^{-\frac{2\tilde{r}}{\lambda}} \cdot e^{i(2\tilde{r}k + \phi_j(k))} \right\}$$

Hat  $p_j(r)$  ein Maximum für  $R_j$ , so folgt mit  $\tilde{r}=R_j+x$

$$\text{Im}\{\dots\} = \text{Im}\{V(k) \cdot \exp(i2R_j k + \phi_j(k))\}$$

Hier steht  $V(k)$  für die Fouriertransformierte von

$$v(R_j+x) = p_j(R_j+x)/(R_j+x)^2 \cdot \exp(-2(R_j+x)/\lambda) \quad (9.1)$$

und es gilt

$$V_j(k) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot v(R_j+x) \cdot \exp(2ikx) \quad (9.2)$$

Setzen wir diesen Ausdruck oben ein, so erhält man

$$k\chi(k) = -\sum_j \left\{ |f_j(\pi, k)| |V_j(k)| \sin\{2R_j k + \phi_j(k) + \arctan\{\text{Im } V_j(k) / \text{Re } V_j(k)\}\} \right\} \quad (9.3)$$

Diese, in ähnlicher Form von Eisenberger und Brown (EB79) angegebene Darstellung der Feinstrukturformel, erlaubt eine einfachere Interpretation der Auswirkung von verschiedenen Verteilungsfunktionen  $p(r)$ , da wir den Strukturbeitrag  $V(k)$  von den elementspezifischen Größen  $|f(\pi, k)|$  und  $\phi(k)$  getrennt haben.

Setzen wir für  $v(r)$  eine symmetrische Form voraus, so gilt  $\text{Im}(V(k)) \equiv 0$  und der Zusatzterm im Sinus von Gl.9.3 ist identisch Null.

In den vorangegangenen Kapiteln haben wir, wie bisher allgemein üblich, für  $p(r)$  eine Gaußverteilung, also eine symmetrische Funktion, angenommen. Ferner wurde der asymmetrische Term  $(R_j+x)^{-2} \cdot \exp(-2(R_j+x)/\lambda)$  durch  $R_j^{-2} \exp(-2R_j/\lambda)$  angenähert. Auf diese Weise wird  $v(r)$  symmetrisch und wir erhalten die Darstellung in Gl.2.12. Der durch diese Näherung bedingte Fehler  $\Delta R(k)$  in der Abstandsbestimmung nach Gl.2.12 ist gering (Abb.9.5). Das  $\Delta R(k)$  wurde nach

$$\Delta R(k) = \arctan\{\text{Im}(V(k))/\text{Re}(V(k))\} / (2k) \quad (9.4)$$

durch numerische Integration von  $V(k)$  (Gl.9.2) ermittelt, wobei als Parameter  $\lambda=5 \text{ \AA}$  gesetzt worden ist. Für das in kristallinen Proben übliche  $\sigma^2 \approx 0.0025 \text{ \AA}^2$  beträgt  $\Delta R=0.003 \text{ \AA}$  und liegt somit unterhalb der Meßgenauigkeit der EXAFS-Methode. Hier sei angemerkt, daß bei der Verwendung von experimentell ermittelten Phasen die Differenz der  $\sigma$ -Werte der bekannten und der unbekannt Struktur eingeht, die meist nur  $0.001 \text{ \AA}^2$  beträgt, so daß hier der Fehler weniger als  $0.001 \text{ \AA}$  ausmacht. Im Falle der Metgläser

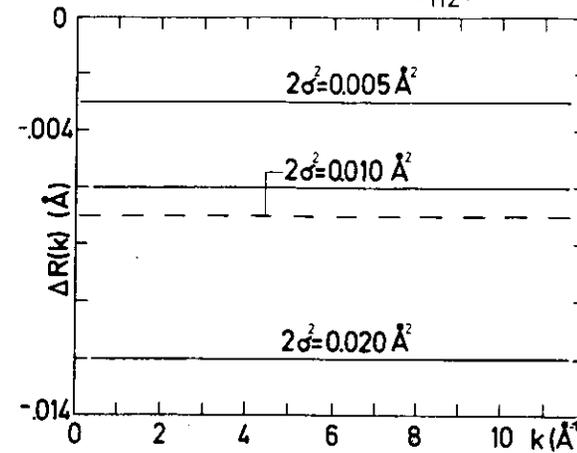


Abb.9.5:  $\Delta R(k)$  nach Gl.9.4 mit  $\lambda=5 \text{ \AA}$ , sowie  $R=2.5 \text{ \AA}$  (durchgezogene Kurven) und  $R=2.0 \text{ \AA}$  (gestrichelte Kurve) für unterschiedliche  $\sigma^2$ -Werte.

ergab die Anpassung  $\sigma^2=0.01 \text{ \AA}^2$ . Hier beträgt das  $\Delta R$  somit schon  $0.012 \text{ \AA}$ .

Wir betrachten nun den Fall, daß die Paarverteilung  $p(r)$  bereits selbst asymmetrisch ist. Das in Kapitel 9.2 beschriebene DRP-Modell ergibt für die nächsten Nachbaratome des Aufatoms eine Verteilung  $p_{\text{DRP}}(r)$ , wie in Abb.9.1 gezeigt (Histogramm (F70)). In Abb.9.6 ist neben dem zugehörigen  $v_{\text{DRP}}(r)$

$$v_{\text{DRP}}(r) = p_{\text{DRP}}(r)/r^2 \cdot \exp(-2r/\lambda) \quad (\lambda=5 \text{ \AA})$$

noch die Funktion

$$v_M(r) = \begin{cases} \exp((\hat{R}-r)/a) & \text{für } r > \hat{R} \\ 0 & \text{sonst} \end{cases} \quad (9.5)$$

für verschiedene "Asymmetrieparameter"  $a$  aufgetragen ( $\hat{R}=2.4 \text{ \AA}$ ). Man erkennt, daß  $v_M(r)$  die DRP-Verteilung recht gut beschreibt.

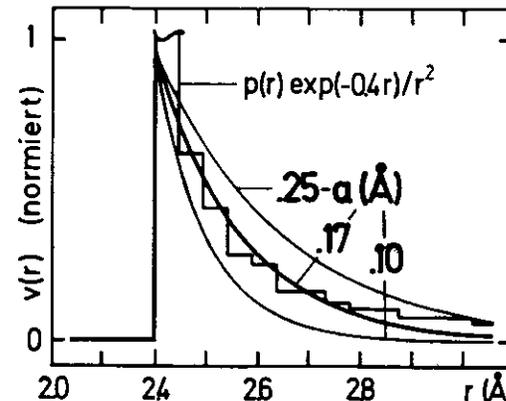


Abb.9.6: Verteilungsfunktion  $v(r)$  für das DRP-Modell (Histogramm) und für die im Text eingeführte Asymmetriefunktion nach Gl.9.5.

Daher soll anhand dieses  $v_M(r)$  die Auswirkung von asymmetrischen Paarverteilungen auf EXAFS untersucht werden.  
 Einsetzen von Gl.9.5 (normiert auf 1) in Gl.9.2 ergibt

$$V(k) = -1/(2ika-1) \quad (9.6)$$

und wir erhalten

$$|V(k)| = (1+(2ak)^2)^{-\frac{1}{2}} \quad (9.7)$$

$$\Delta R(k) = \arctan(2ka)/(2k)$$

In Abb.9.7 ist  $|V(k)|$  und in Abb.9.8 ist  $\Delta R(k)$  gegen  $k$  aufgetragen. Beide Abbildungen zeigen, daß mit zunehmender Asymmetrie der

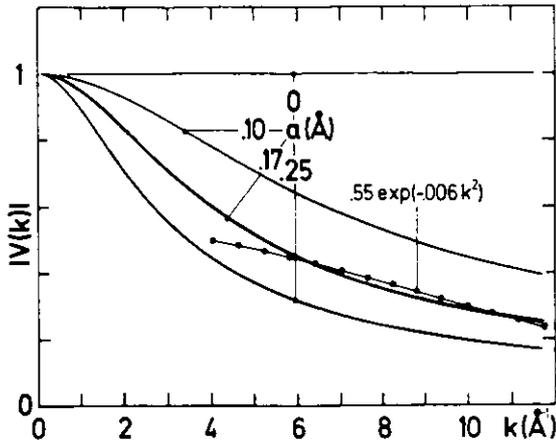


Abb.9.7: Betrag der Fouriertransformierten der Verteilungsfunktion  $v_M(r)$  (siehe Gl.9.5).

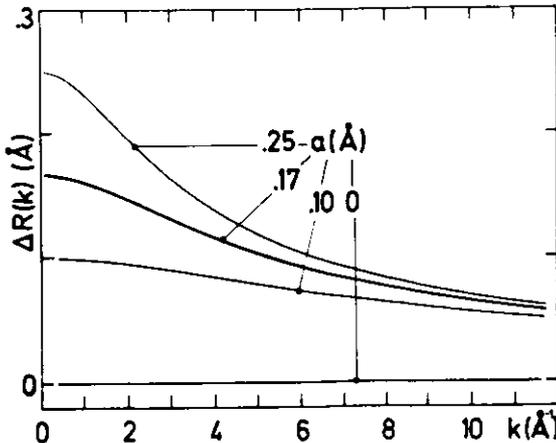


Abb.9.8:  $\Delta R(k)$  nach Gl.9.4, wobei  $V(k)$  die Fouriertransformierte der Verteilungsfunktion  $v_M(r)$  ist (siehe Gl.9.5).  $\Delta R(k)$  ist die Abweichung von  $\bar{R}$  (Gl.9.5).

Paarverteilung (wachsendes  $a$ ), die  $k$ -Abhängigkeit der Kurven zunimmt ( $a \rightarrow 0$  entspricht Deltafunktion für  $v_M(r)$ ).

Es soll nun gezeigt werden, wie sich der Einsatz, der für symmetrische Paarverteilungen aufgestellten Gl.2.12 zur Analyse der EXAFS-Spektren von Proben mit asymmetrischer Paarverteilung, auf die so gewonnenen Strukturparameter auswirkt.

Geht man von Gl.2.12 aus, so kann im Bereich  $k \geq 4 \text{ \AA}^{-1}$  die  $k$ -Abhängigkeit von  $|V(k)|$  prob durch  $\exp(-2\sigma^2 k^2) \cdot \text{const}$  beschrieben werden (Abb.9.7) und der Verlauf von  $\Delta R(k)$  kann durch eine geringe Verschiebung des Nullpunktes der  $k$ -Skala ausgeglichen werden. Vergleicht man Gl.2.12 und Gl.9.3, so ergibt sich folgende Zuordnung:

Gl.9.3		Gl.2.12
$\bar{R} + \Delta R(k)$	$\rightarrow$	$R_s$
$ V(k) $	$\rightarrow$	$N_s / R_s^2 \cdot \exp(-2R_s/\lambda) \cdot \exp(-2\sigma^2 k^2)$

Für  $k \rightarrow 0$  beschreibt  $R_s = \bar{R} + a$  den Schwerpunkt der Verteilung und genähert ergibt  $N_s$  die Anzahl der Atome

$$\int dr \cdot p(r) / r^2 \exp(-2r/\lambda) \sim \frac{\exp(-2R_s/\lambda)}{R_s^2} \int dr \cdot p(r) = \frac{\exp(-2R_s/\lambda)}{R_s^2} N_s$$

(Fehler bei der hier vorliegenden Verteilung etwa 5%).  
 Für große  $k$ -Werte gilt aber  $|V(k)| < |V(0)|$  und  $\Delta R(k) < a$ , was einer scheinbaren Reduktion der Koordinationszahl  $N_s$  und einer Verringerung des Abstandswertes  $R_s$  gegenüber den tatsächlichen Daten entspricht. Somit liefert die Anwendung von Gl.2.12 auf Systeme mit asymmetrischen Paarverteilungen völlig falsche Werte für die Koordinationszahlen und Abstände, ohne einen Hinweis auf die vorliegende Asymmetrie zu geben, da der für die Verteilung charakteristische Verlauf von  $V(k)$  im Bereich kleiner  $k$ -Werte liegt, der für EXAFS nicht zugänglich ist. Diese fehlende Information kann man aber den Röntgenstreudaten entnehmen.

Wir wenden diese Betrachtungen auf das von uns mittels Gl.2.12 analysierte EXAFS-Spektrum des Metglasses  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  an. Die unterschiedliche Bewichtung der  $k$ -Skala durch die Röntgenstreuung und durch EXAFS entnimmt man Abb.9.9. Dort ist zum einen

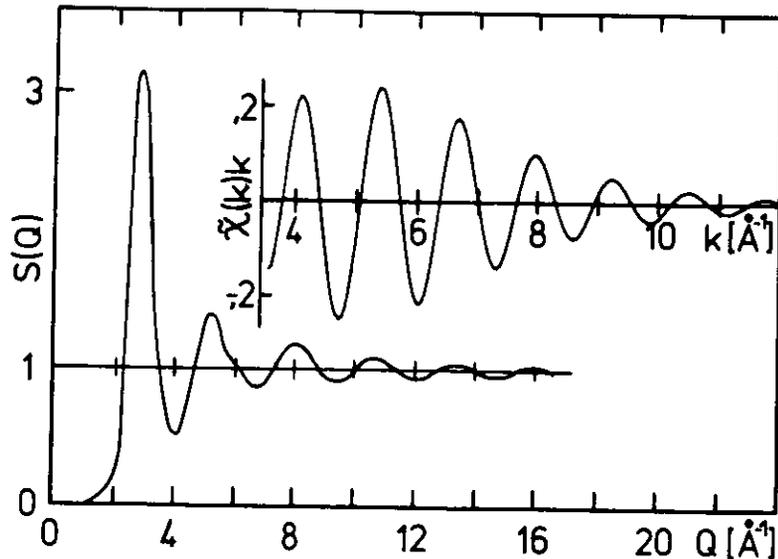


Abb.9.9:  $S(Q)$  ist der aus der Röntgenstreuung ermittelte Strukturfaktor des Metglasses  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  (WCh78).  $\tilde{\chi}(k)$  ist die aus der Parameteranpassung der EXAFS-Daten von  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  gewonnene Feinstruktur, wobei  $\phi(k)=0$  gesetzt worden ist.

der Strukturfaktor  $S(Q)$  aufgetragen, wie er in (WCh78) angegeben ist.  $S(Q)$  ergibt sich aus der Intensitätsmessung der Röntgenstreuung (siehe zB. (C75)) und entspricht dem  $\tilde{\chi}(k)$  für EXAFS. Im Unterschied zu  $\tilde{\chi}(k)$ , wo das Argument des Sinus ( $2kR+\phi(k)$ ) lautet, hat das Argument des Sinus in  $S(Q)$  die Form  $(QR)$ . Das bedeutet, für den Vergleich der  $Q$ - und der  $k$ -Skala, ist  $Q=2k$  zu setzen. Dies wurde bei dem ebenfalls in Abb.9.9 eingezeichneten  $k\tilde{\chi}(k)$  berücksichtigt. Für  $\tilde{\chi}(k)$  wurden die vorne durch Parameteranpassung gewonnenen Daten ausgenutzt, wobei  $\sim$  darauf hindeutet, daß das Argument  $\Pi_j(k)=2R_jk+\phi_j(k)$  durch  $\tilde{\Pi}_j=2R_jk$  ersetzt worden ist, um den Vergleich zu ermöglichen.

Aus Abb.9.9 entnehmen wir erstens, daß das  $\tilde{\chi}(k)$  und  $S(Q)$  für  $k \geq 4 \text{ \AA}^{-1}$  ( $Q \geq 8 \text{ \AA}^{-1}$ ) in der Frequenz der Oszillationen sehr gut übereinstimmen. Zweitens erkennt man, daß  $S(Q)$  den Bereich  $k \leq 4 \text{ \AA}^{-1}$  stark bewichtet, während  $\tilde{\chi}(k)$  erst für  $k \geq 4 \text{ \AA}^{-1}$  gültig ist. Wendet man diese Aussagen auf die in Abb.9.7 und Abb.9.8 abgebildeten Kurven für  $|V(k)|$  und  $\Delta R(k)$  an, so muß die Analyse der EXAFS-Da-

ten mit Gl.2.12 einen scheinbar kleineren Abstandswert und eine scheinbar geringere Koordinationszahl ergeben, als die Analyse der Röntgenstreuendaten. Dieses Verhalten erklärt die von uns in Kapitel 9.4 gefundene Diskrepanz der in Tabelle 9.1 aufgeführten Werte.

Um eine quantitative Aussage zu erhalten, betrachten wir  $|V(k)|$  und  $\Delta R(k)$  in Abb.9.7 und Abb.9.8 für den Asymmetrieparameter  $a=0.17 \text{ \AA}$ . Dieser Wert für  $a$  ergibt eine gute Übereinstimmung von  $v_{\text{DRP}}(r)$  und  $v_{\text{M}}(r)$  (siehe Abb.9.6). Mit Hilfe dieser Größen können wir die in Tabelle 9.1 aufgeführten Strukturdaten (Index <sup>(2)</sup>) korrigieren, indem wir die Bereiche  $0 \text{ \AA}^{-1} < k < 4 \text{ \AA}^{-1}$  und  $4 \text{ \AA}^{-1} < k < 12 \text{ \AA}^{-1}$  miteinander vergleichen. Mitteln wir  $\Delta R(k)$  in diesen Bereichen und berücksichtigen wir, daß die Nullpunktverschiebung im Falle der EXAFS-Daten den Wert  $\Delta R(12 \text{ \AA}^{-1})$  liefert, so folgt

$$\Delta R(0 \text{ \AA}^{-1} \text{ bis } 4 \text{ \AA}^{-1}) - \Delta R(12 \text{ \AA}^{-1}) = 0.09 \text{ \AA}.$$

Hiermit folgt aus  $R^{(2)}$  (Tabelle 9.1) der Wert

$$R_{\text{EXAFS}} = 2.55 \text{ \AA},$$

der sehr gut mit den  $2.57 \text{ \AA}$  übereinstimmt, die aus den Streudaten ermittelt worden sind ( $R^{(3)}$  in Tabelle 9.1).

Ebenso verfahren wir bei der Korrektur der Koordinationszahl  $N^{(2)}$ . In Abb.9.7 ist die Kurve  $0.55 \exp(-0.006k^2)$  eingetragen, die das  $|V(k)|$  für  $a=0.17 \text{ \AA}$  im Bereich  $4 \text{ \AA}^{-1} < k < 12 \text{ \AA}^{-1}$  gut approximiert.  $0.55$  gibt die bei Verwendung von Gl.2.12 bedingte Verringerung der Koordinationszahl  $N$  auf  $N^{(2)}=4.5$  an. Somit erhalten wir den korrigierten Wert

$$N_{\text{EXAFS}} = 8.2 \text{ Atome},$$

der den mit der Röntgenstreuung gefundenen  $11.9$  Atomen nahe kommt.

In diesem Zusammenhang versteht man auch die scheinbare Reduzierung der Besetzungszahl, wenn man von der bei  $80 \text{ K}$  ausgeführten Messung zu der bei  $300 \text{ K}$  übergeht. Im Bereich  $4 \text{ \AA}^{-1} < k < 12 \text{ \AA}^{-1}$  verlaufen die  $|V(k)|$ -Kurven für verschiedene  $a$ -Werte nahezu parallel zueinander. Bei einer Änderung des Parameters  $a(80\text{K})=0.17 \text{ \AA}$  auf  $a(300\text{K})=0.22 \text{ \AA}$  erhält man daher die in Abb.9.4 eingezeichnete Kurve ( $\bullet-\bullet-\bullet$ ). Somit ergibt eine etwas größere Asymmetrie in der Paarverteilung der Atome bei  $300\text{K}$  gegenüber der für  $80\text{K}$  Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

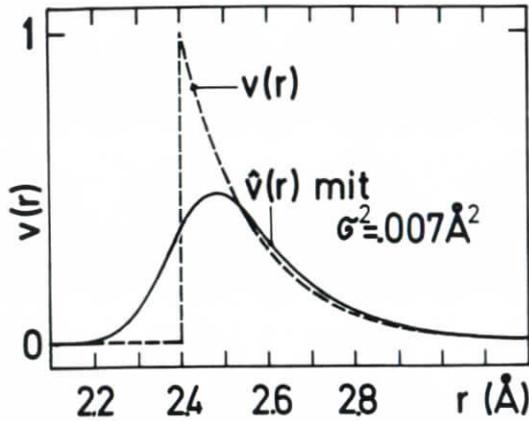


Abb.9.10: Verteilungsfunktion  $v(r)$  nach Gl.9.5 mit  $a=0.17 \text{ \AA}$  und die durch Faltung von  $v(r)$  nach Gl.9.9 ermittelte Paarverteilung  $\hat{\varphi}(r)$ .

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, daß neben dem asymmetrischen Beitrag  $v(r)$  der Paarverteilung auch ein symmetrischer Anteil  $t(r)$  existiert, der z.B. durch die thermisch bedingte Bewegung der Atome um ihre Ruhelage hervorgerufen wird. Um auch diesen Anteil berücksichtigen zu können, wird  $v(r)$  mit  $t(r)$  gefaltet und wir erhalten die neue Paarverteilung

$$\hat{\varphi}(r) = \int_{-\infty}^{\infty} dx \cdot v(x) \cdot t(x-r)$$

Setzt man für  $v(r)$  und  $t(r)$  die Gl.9.5 und die in Kapitel 2.1 angegebene Gaußverteilung mit  $\sigma_s$  (s=symmetrisch) ein, so sind die Ausdrücke für  $|V(k)|$  und  $\Delta R(k)$  in Gl.9.7 durch

$$\begin{aligned} |\hat{V}(k)| &= |V(k)| \cdot \exp(-2\sigma_s^2 k^2) \\ \hat{\Delta R}(k) &= \Delta R(k) \end{aligned} \quad (9.7a)$$

zu ersetzen.

Wir haben gesehen, daß das  $|V(k)|$  im EXAFS-Bereich durch die Kurve  $C \cdot \exp(-2\sigma_a^2 k^2)$  angepaßt werden kann ( $C=0.55$ ,  $\sigma_a^2=0.003 \text{ \AA}^2$  für  $a=0.17$ ; siehe Abb.9.7). Das durch die Auswertung nach Gl.9.12 erhaltene  $\sigma^{2(2)}$  (siehe Tabelle 9.1), setzt sich somit nach

$$\sigma^{2(2)} = \sigma_a^2 + \sigma_s^2$$

zusammen. In Abb.9.10 ist neben dem  $v(r)$  die Paarverteilung  $\hat{\varphi}(r)$  für das so erhaltene  $\sigma_s^2=0.007 \text{ \AA}^2$  aufgetragen.

### 9.5.1 Diskussion der unterschiedlichen Strukturmodelle für das Metglas $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$

Wir haben im vorangegangenen Kapitel gezeigt, daß die Anwendung einer asymmetrischen Atomverteilung im Metglas  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  zur Übereinstimmung zwischen den von uns gefundenen EXAFS-Daten und den Werten aus der Röntgenstreuung führt. Das von uns für die Paarverteilung gewählte Modell ( $v_M(r)$ ) ist nur eine grobe Näherung der durch das DRP-Modell bewirkten Verteilung. Es hat aber den Vorteil, daß das zugehörige  $V(k)$  geschlossen angegeben werden kann. Untersuchungen mit anderen Verteilungsfunktionen, wie sie z.B. durch die Ersetzung des Kastenpotentials (starre Kugeln) durch Lennard-Jones-Potentiale gewonnen worden sind (F70;F77), mögen etwas andere Ergebnisse liefern. Die aus dem Vergleich der EXAFS-Messungen mit den Werten aus der Röntgenstreuung ermittelte asymmetrische Atomverteilung im Metglas  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  wird aber von allen Modellen bestätigt.

Hierzu gehört auch die Computersimulation von Boudreaux (B78), in der Zufallspackungen von Kugeln mit unterschiedlichen Durchmesser (Metallatom und Nichtmetallatom) zur Darstellung des Aufbaues von  $M_{100-x}B_x$ -Gläsern herangezogen werden. In diesen Rechnungen werden die Wechselwirkungen zwischen M-M, B-B und M-B durch Vorgabe unterschiedlicher Potentiale berücksichtigt. Da die hier gefundene Asymmetrie für die das Eisenaufatom umgebenden Eisenatome und für die Boratome vergleichbar ist, haben wir in Tabelle 9.1 auch die korrigierten  $R_B^{(2)}$ - und  $N_B^{(2)}$ -Werte für die nächsten Bornachbarn angegeben ( $R_B^K$  und  $N_B^K$ ). Hierzu wurde die gleiche Verteilung wie für die Eisenatome zugrundegelegt. Auf diese Weise ergibt die EXAFS-Messung  $N_B^K=2.2$  Atome, ein Wert, der den 1.5 Atomen aus der Arbeit von Boudreaux (B78) recht nahe kommt.

Die von Boudreaux (B78) durchgeführte Verfeinerung des DRP-Modells zeigt, daß das Metglas aus "Molekülen" aufgebaut ist, die aus einem Nichtmetallatom als Zentrum bestehen, das von Metallatomen umgeben ist. Dieses Modell ist somit die Brücke vom reinen DRP-Modell zu dem in jüngster Zeit propagierten Modell, in dem von der Nahordnung kristalliner Substanzen ähnlicher Zusammensetzung, wie im zugehörigen Glas, ausgegangen wird (VBT79). Eine Entscheidung zwischen den Modellen, die für die Nachbarschaft des Fe-Aufatoms vergleichbare Verteilungen liefern, kann mit den vorliegenden EXAFS-Messungen nicht getroffen werden.

Für die Annahme von Modellen, die die chemische Ordnung der Atome in Metgläsern fordern (B78;VBT79) sprechen die Ergebnisse des folgenden Kapitels.

In einer EXAFS-Untersuchung an dem Metglas  $\text{Pd}_{80}\text{Ge}_{20}$ , das ähnlich aufgebaut sein muß wie  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  (B78), hat man für die Verteilung der Pd-Atome um das Ge-Aufatom (Messung an der K-Kante von Ge) eine Breite von nur  $0.1\text{\AA}$  angegeben (HATGH78), ein Wert der einer genau definierten Schale, nicht aber einer asymmetrischen Paarverteilung entspricht. Hier wurde allein die Verbreiterung des Maximums in  $|F(r)|$  für die Pd-Atome, im Vergleich zu den Werten einer Messung an einer kristallinen PdGe-Probe, als Kriterium für die Unordnung der Atome im Falle des metallischen Glases, herangezogen. Wie in Kapitel 9.5 gezeigt, wird aber nicht die Halbwertsbreite des Maximums im r-Raum durch eine asymmetrische Paarverteilung bevorzugt beeinflusst, sondern die Lage und die Amplitude des Maximums (Abstand und Koordinationszahl). Somit müssen die Daten von (HATGH78) in Frage gestellt werden (siehe auch (B78)).

#### 9.6 EXAFS-Untersuchung am Metglas $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$

Untersucht man ein zweikomponentiges System (Atome A und B) mit den herkömmlichen Methoden, wie Röntgenstreuung oder Elektronen- und Neutronenbeugung, so liefert das Experiment stets alle Paar-korrelationsfunktionen des Systems, für unser Beispiel also A-A, B-B und A-B. Die zugehörige Strukturfunktion  $G(r)$  im r-Raum ergibt somit eine Überlagerung dieser drei Anteile. Zur Ermittlung der drei unabhängigen Kooperationsfunktionen sind daher drei unabhängige Messungen erforderlich (siehe zB. die Methode der anormalen Streuung (WT76)). Meist wird aber nur das  $G(r)$  diskutiert.

Im Falle der EXAFS-Messungen an den Absorptionskanten von A und B erhält man dagegen jeweils nur die Kooperationsfunktionen A-A und A-B (Messung an A), sowie B-A und B-B (Messung an B). Somit liefern die EXAFS-Messungen an den K-Kanten von Eisen und Nickel im Metglas  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$  direkt die Nahordnungen dieser Aufatome.

Das Metglas  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$  lag wie  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  in Form von 4 mm breiten und 30  $\mu\text{m}$  dicken Streifen vor, die auf 20  $\mu\text{m}$  abgetragen wurden. In Abb.9.11a und b sind die EXAFS-Beiträge oberhalb der K-Kanten

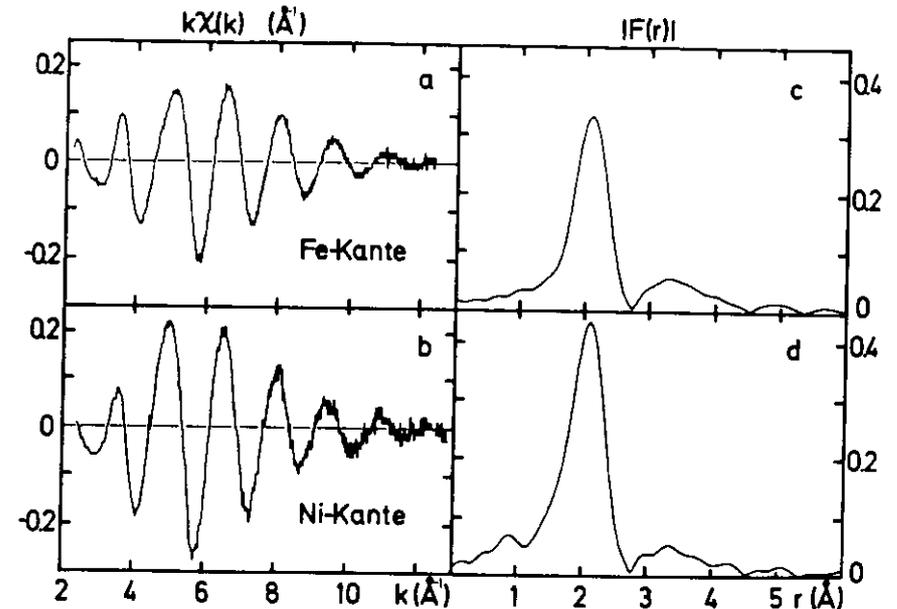


Abb.9.11: (a) und (b) EXAFS-Beiträge des Metglases  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$  oberhalb der K-Kanten von Fe und von Ni; (c) und (d) die zugehörigen Strukturfunktionen  $|F(r)|$ .

von Fe und Ni, der auf 80K gekühlten Probe, aufgetragen. Analog wie im Falle des Metglases  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  bestehen sie im wesentlichen aus einer einzelnen Oszillation.

In Abb.9.11c und d sind die Beträge der zugehörigen Fouriertransformationen  $F(r)$  aufgetragen (Rechteckfenster; Transformationsbereich:  $3.2\text{\AA}^{-1} < k < 13\text{\AA}^{-1}$ ), die ein prägnantes Maximum bei  $r=2.08\text{\AA}$  zeigen. Die Struktur oberhalb von  $2.8\text{\AA}$  wird aus den in Kapitel 9.4 geschilderten Gründen nicht weiter behandelt.

Wir beschränken uns auf die Analyse des ersten Maximums in  $|F(r)|$ , das für die nächsten Nachbaratome des jeweiligen Aufatoms steht. Zur Erläuterung der einzelnen Schritte betrachten wir zunächst die Messung an der K-Kante des Eisens. Bereits ein Vergleich dieses  $\chi(k)$ -Spektrums (Abb.9.11a) mit dem von  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  (Abb.9.2a) zeigt eine gute Übereinstimmung in der Frequenz der Feinstrukturen. Dies äußert sich auch in der

Lage der Maxima von  $|F(r)|$  (Abb.9.11c und Abb.9.2b). Die Abweichung beträgt weniger als  $0.02\text{\AA}$ . Somit liegt die Vermutung nahe, daß der Ersatz von 50% der Fe-Atome durch Ni-Atome beim Übergang von  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  zu  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$  keine Änderung der Umgebung des Fe-Aufatoms bewirkt.

Wie in Kapitel 9.4, transformieren wir  $F(r)$  im Bereich des ersten Maximums zurück in den  $k$ -Raum. Das so erhaltene  $k\chi(k)$  enthält die Streubeiträge von Bor-, Eisen- und Nickelatomen, die dem Eisenaufatom direkt benachbart sind. Da die Rückstreuamplituden und die Phasen  $\arg(f_j(\pi, k))$  für Fe und Ni nahezu identisch sind (TLSEK77; TL79), setzen wir für die Parameteranpassung lediglich eine Streuschale für  $k\chi_{\text{Fe-B}}(k)$  und eine weitere für  $k\chi_{\text{Fe-(Fe,Ni)}}(k)$  an. Die sich hieraus ergebenden Werte sind in Tabelle 9.2 aufgeführt (Index <sup>(2)</sup> in Anlehnung an die entsprechenden Daten in Tabelle 9.1)

Tabelle 9.2: Abstandswerte, Koordinationszahlen und  $\sigma$ -Werte für das Metglas  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$ .

(2) aus der Parameteranpassung gewonnene Werte ( $\pm 0.03\text{\AA}$ ) (Gl.2.12)  $K$  korrigierte Werte:  $N_K$  Wert von (WCh78) für  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  und Punkt 11 (siehe Text);  $R_K$  folgt aus der Verteilung  $v_M(r)$  (Kapitel 9.5) für  $a=0.17\text{\AA}$  (Fe-Aufatom) und  $a=0.11\text{\AA}$  (Ni-Aufatom).

Aufatom	Schale	$R^{(2)}$	$N^{(2)}$	$\sigma^{(2)}$	$R_K$	$N_K$
Fe	B	1.97			2.57	$\sim 12$
	(Fe,Ni)	2.48	4.9	0.008		
Ni	B	1.95			2.51	$\sim 12$
	(Fe,Ni)	2.45	6.9	0.009		

$R$  in  $\text{\AA}$  und  $\sigma^2$  in  $\text{\AA}^2$ .

Zusätzlich wurden Anpassungen durchgeführt, in denen der Fe-B-Anteil (klein für große  $k$ -Werte; siehe Abb.9.3b) vernachlässigt worden ist, dafür aber je eine Fe-Fe und eine Fe-Ni Schale zugelassen wurde. Die Güte der Anpassung wurde nicht verbessert und ferner wurde stets eine der beiden Schalen zu Gunsten der andern unterdrückt, womit die Verwendung nur eines Beitrages für die Metallnachbarn des Fe-Aufatoms gerechtfertigt ist.

Der Abstand Fe (Aufatom)-(Fe,Ni) (Streuatome)  $R^{(2)}$  stimmt mit dem in  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  gefundenen Abstand Fe-Fe gut überein, ebenso die Koordinationszahl  $N^{(2)}$ . Somit hat sich die Annahme bestätigt, daß die Umgebung der Fe-Atome in den beiden Proben identisch sein müssen. Daher können wir auch hier von der in Kapitel 9.5 beschriebenen Paarverteilungsfunktion ( $v_M(r)$ ) ausgehen. In Tabelle 9.2 sind die so korrigierten  $R^{(2)}$  und  $N^{(2)}$  aufgeführt.

Der ermittelte Abstand  $R^{(2)}$  zwischen dem Ni-Aufatom und den (Fe, Ni)-Streuatomen ergibt einen Wert, der mit der Fe-(Fe,Ni)-Abstand übereinstimmt (Tabelle 9.2). Eine signifikante Abweichung zeigt dagegen die Koordinationszahl  $N^{(2)}$ . Es gilt  $N_{\text{Ni}}^{(2)} = 1.4 N_{\text{Fe}}^{(2)}$ , wie aus Tabelle 9.2 zu entnehmen ist. Dies kann zweierlei Ursache haben:

1) Die Anzahl der (Fe,Ni)-Atome in der nächsten Umgebung des Ni-Aufatoms ist 1.4 mal höher als im Falle der Umgebung des Fe-Aufatoms, oder

1i) die Anzahl der Nachbaratome ist in beiden Fällen gleich, aber die Verteilung der Atome ist unterschiedlich, je nachdem ob man die Umgebung des Fe- oder des Ni-Atoms betrachtet.

Da die Anzahl der Atome in der nächsten Nachbarschaft des Fe-Aufatoms aber bereits  $\sim 12$  Atome beträgt (Schluß von  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$  auf die vorliegende Probe), würde 1) zu  $\sim 17$  Atomen in der Umgebung des Ni-Aufatoms führen. Diese Zahl ist unrealistisch (dichteste Kugelpackung 12 Atome), womit Punkt 1i) wahrscheinlicher ist. bereits eine Reduzierung der Asymmetrie von  $a_1=0.17\text{\AA}$  (Fe-Umgebung) auf  $a_2=0.11\text{\AA}$  (Ni-Umgebung) bewirkt nach  $v_M(r)$  eine Änderung des  $N^{(2)}$ -Wertes um 1.4 ( $|V(k)|_1 / |V(k)|_2 = 1.4$  im Bereich  $4\text{\AA}^{-1} - 12\text{\AA}^{-1}$ ). Mit diesem  $a_2$  folgt der in Tabelle 9.2 angegebene  $R_K$ -Wert für die Ni-Nachbarn.

Interessanter als die Entscheidung zwischen 1) und 1i) ist das Ergebnis, daß die EXAFS-Analyse unterschiedliche Nahordnungen für die Umgebungen der Fe- und Ni-Atome im Metglas  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$  liefert. Dieses Resultat steht im Widerspruch zu der Annahme, daß es sich bei den metallischen Gläsern um eine reine Zufallsanordnung der Metallatome handelt (DRP-Modell und das darauf

aufbauende Polk-Modell für metallisch-metalloidsche Gläser des hier vorliegenden Types).

Unser Ergebnis zeigt, daß eine Art chemischer Ordnung vorliegen muß, daß also der Aufbau des Metglases durch die Art der Atome bestimmt wird. In diese Richtung weisen auch die Daten von (WLG LWL79), die mit EXAFS die thermischen Eigenschaften von  $Fe_{40}Ni_{40}B_{20}$  untersucht haben. Sie finden für die Ni-Umgebung eine geringere Zunahme der thermischen Unordnung beim Übergang von 80K zu 300K, als für die Umgebung des Fe-Aufatoms.

Auch in dem von uns ebenfalls untersuchten Metglas  $Fe_{40}Ni_{40}B_6P_{14}$  finden wir für das Ni-Aufatom eine anders strukturierte Umgebung als für das Fe-Aufatom. Dies sind Aussagen, die die in Kapitel 9.5.1 vorgestellten neueren Strukturmodelle (B78;VE79), nach denen die Wechselwirkungen der Metall- und Metalloidatome zu einer chemischen Ordnung in den binären metallischen Gläsern führt, gegenüber dem einfachen DRP-Modell, auszeichnen.

Die hier vorgestellten EXAFS-Untersuchungen mögen somit Ansatzpunkt für weitergehende Modellvorstellungen über den Aufbau der metallischen Gläser des Types  $M_{100-x}B_x$  ( $x \sim 20$ ) sein, wobei M für Edel- oder Übergangsmetalle und B für die Metalloidatome stehen und M aus mehreren Metallatombarten zusammengesetzt ist.

### 9.7 EXAFS-Untersuchungen am metallischen Glas $Zr_{54}Cu_{46}$

Im Vergleich zur Verteilung der Metallatome in den metallisch-metalloidschen Gläsern soll nun der Aufbau von binären Legierungsgläser der Form  $M_I_{100-x}M_{II}_x$  untersucht werden (die Übergangsmetalle  $M_I$  und  $M_{II}$  müssen in den Ordnungszahlen stark voneinander abweichen, damit diese Legierung amorph darstellbar ist).

Für die EXAFS-Untersuchung stand das metallische Glas  $Zr_{54}Cu_{46}$  zur Verfügung.

Die bei 80K durchgeführten Messungen an den K-Kanten von Zr und Cu ergeben die in Abb.9.12a und b abgebildeten EXAFS-Beiträge.

In Abb.9.12c und d sind die Beträge der Fouriertransformierten  $F(r)$  angegeben (Rechteckfenster mit  $k^2$ -Bewichtung). In Abb.9.12c treten im Bereich  $1.8\text{Å}$  bis  $3.2\text{Å}$  zwei gut getrennte

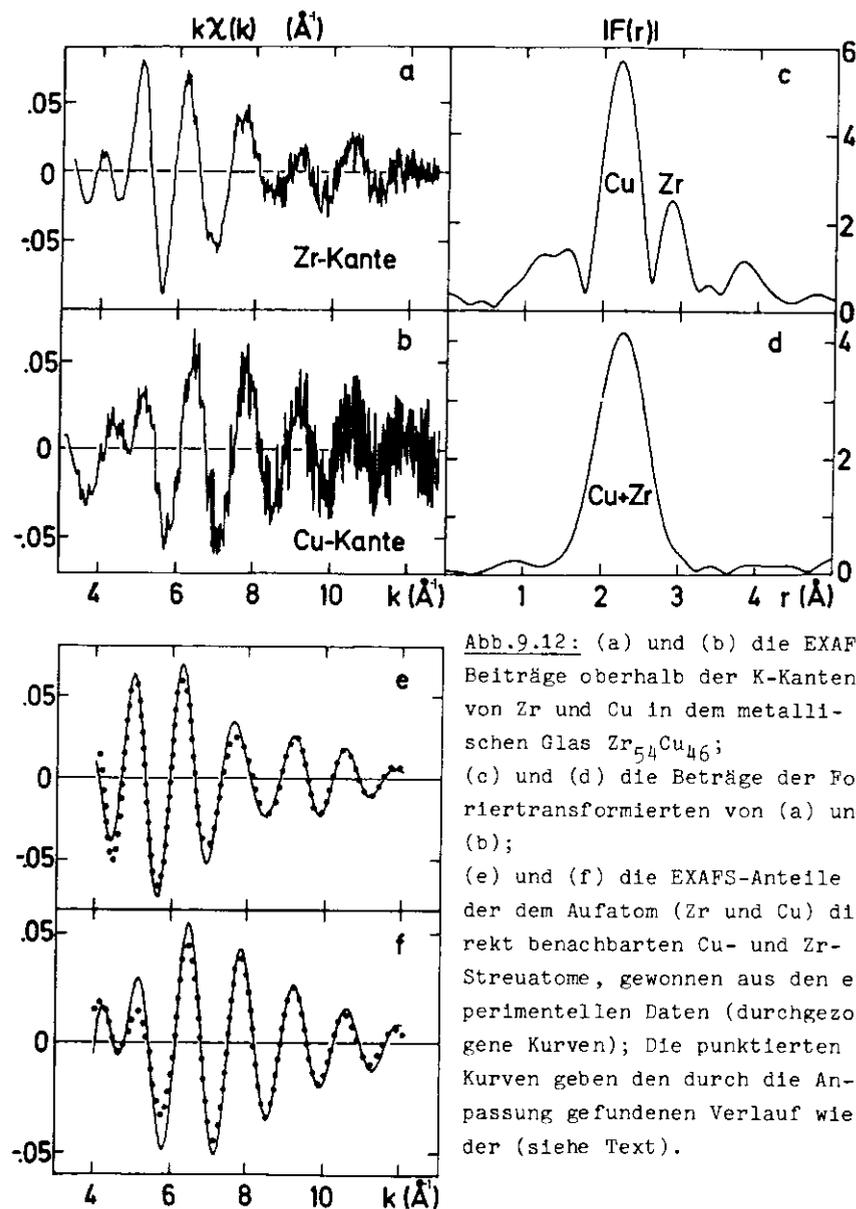


Abb.9.12: (a) und (b) die EXAFS-Beiträge oberhalb der K-Kanten von Zr und Cu in dem metallischen Glas  $Zr_{54}Cu_{46}$ ; (c) und (d) die Beträge der Fouriertransformierten von (a) und (b); (e) und (f) die EXAFS-Anteile der dem Aufatom (Zr und Cu) direkt benachbarten Cu- und Zr-Streuatome, gewonnen aus den experimentellen Daten (durchgezogene Kurven); Die punktierten Kurven geben den durch die Anpassung gefundenen Verlauf wieder (siehe Text).

Maxima auf, die den Cu- und Zr-Streuatomen zuzuordnen sind (der Goldschmidtradius von Zr ist mit  $1.6\text{\AA}$  wesentlich größer als der von Cu mit  $1.27\text{\AA}$  (DL67)). Die Cu- und Zr-Nachbaratome des Cu-Aufatoms dagegen bewirken ein breites Maximum (Abb.9.12d).

9.7.1 EXAFS oberhalb der Zr-K-Kante

Da die Maxima in Abb.9.12c gut getrennt sind, erhalten wir durch Rücktransformation in den Bereichen  $1.76\text{\AA}$  bis  $2.63\text{\AA}$  und  $2.63\text{\AA}$  bis  $3.24\text{\AA}$  die Beiträge  $kX_{Zr-Cu}(k)$  und  $kX_{Zr-Zr}(k)$ . Die zur Analyse der Daten herangezogene Parameteranpassung mußte gegenüber der in Kapitel 4.3 aufgestellten Gl.4.22 abgeändert werden, da das  $|f(\pi,k)|$  und die Phase von Zr nicht durch Gl.4.21b bzw Gl.4.21a approximiert werden können (siehe auch Abb.8.2). Daher wurden in dem Anpassungsprogramm die Phase und die Rückstreuamplitude durch Interpolation der theoretischen Werte (TL79) berücksichtigt.

Auf diese Weise ergeben sich die in Tabelle 9.3 aufgeführten Daten, wenn man wie folgt vorgeht: Zur Überprüfung der theoretischen Phasen wurde die erste Schale im metallischen Zirkon angepasst. Wir erhalten Übereinstimmung mit der Messung ( $\pm 0.01\text{\AA}$ ) für  $E_0=0\text{eV}$  (siehe Kapitel 4.2.7). Unter dieser Voraussetzung folgt der Zr-Zr-Abstand in  $Zr_{54}Cu_{46}$  (Tabelle 9.3). Bei der Anpassung von  $kX_{Zr-Cu}(k)$  erhalten wir eine gute Wiedergabe der experimentellen Daten nur dann, wenn wir die in Kapitel 9.5 behandelte asymmetrische Paarverteilung nach Gl.9.5 ( $a=0.12\text{\AA}$ ) in dem Argument des Sinus (Gl.9.3) berücksichtigen. Hiermit folgt der Zr-Cu Abstand in Tabelle 9.3.

Für die Koordinationszahlen gehen wir von der in Kapitel 4.2.8 durchgeführten Anpassung der Cu-Daten für die erste Schale in metallischem Kupfer aus. Dort erhalten wir für die Dämpfung der EXAFS-Amplitude durch inelastische Streuung des Photoelektrons  $\lambda=8\text{\AA}$ . Mit diesem Wert folgt aus dem Parameter

$$p_{1,Cu} = N/R^2 \exp(2R/\lambda)$$

(siehe Gl.4.22 für  $b_{1,Cu}=1$ ) die Koordinationszahl  $N_{Cu}$ , die mit 1.3 zu multiplizieren ist, ein Wert der die Korrektur auf Grund der asymmetrischen Verteilung der Cu-Atome berücksichtigt, und es folgt der in Tabelle 9.3 angegebene Wert.

Tabelle 9.3: Abstände, Koordinationszahlen und  $\sigma^2$ -Werte für das metallische Glas  $Zr_{54}Cu_{46}$ .

Aufatom	Schale	$\sigma^2$ ( $\text{\AA}^2$ )	$R_E$ ( $\text{\AA}$ )	$N_E$	$R_R$ ( $\text{\AA}$ )	$N_R$
Zr	Cu	0.007	$2.74 \pm 0.02$	$4.6 \pm 1$ *	2.75	5.0
	Zr	0.013	$3.14 \pm 0.02$	$5.1 \pm 1$	3.15	5.0
Cu	Cu	0.012	$2.47 \pm 0.03$	(2.4)	2.53	5.8
	Zr	0.007	$2.74 \pm 0.03$	(3.5)*	2.75	5.6

E Daten, gewonnen aus EXAFS nach Gl.2.12 ( $\lambda=8\text{\AA}$ ); \*hier wurde Gl.9.3 mit  $V(k)$  nach  $V_M(r)$  (Gl.9.5) mit  $a=0.12\text{\AA}$  verwendet.  
R Daten nach (ChW79), gewonnen mittels der Röntgenstreuung (Fehler: Abstand  $\pm 0.02\text{\AA}$ )

Analog verfahren wir bei der Ermittlung von  $N_{Zr}$ , indem wir auch hier  $\lambda=8\text{\AA}$  einsetzen.

In Abb.9.12e ist die Summe der Feinstrukturbeiträge von Cu und Zr angegeben, wie wir sie aus der Rücktransformation erhalten (durchgezogene Kurve). Der aus der getrennten Anpassung der einzelnen Anteile berechnete Verlauf (Parameteranpassung) wird durch die punktierte Kurve beschrieben.

9.7.2 EXAFS oberhalb der Cu-K-Kante

Im Falle der Messung an der K-Kante von Cu in  $Zr_{54}Cu_{46}$  wurde  $F(r)$  im Bereich  $1.3\text{\AA}$  bis  $3.1\text{\AA}$  zurücktransformiert. Die Anpassung (siehe punktierte Kurve in Abb.9.12f) an das so erhaltene  $kX_{Cu-(Cu,Zr)}$  (durchgezogene Kurve in Abb.9.12f) ergibt die in Tabelle 9.3 aufgeführten Werte.

Für den Beitrag der Zr-Streuatome wurde der oben für Zr-Cu gefundene Abstand und die dort ermittelte asymmetrische Paarverteilung ( $a=0.12\text{\AA}$ ), sowie  $\sigma_{Cu-Zr}^2=0.007\text{\AA}^2$  eingesetzt. Hiermit reduziert sich die Anzahl der freien Parameter von sechs auf vier.

Diskussion der Daten:

Die Metallatome der gleichen Sorte (Cu-Cu und Zr-Zr) haben Abstände, die um  $0.06\text{\AA}$  (Zr-Zr) und  $0.09\text{\AA}$  (Cu-Cu) kleiner sind, als im reinen Metall. Die Abweichung der Atome von der Ruhelage, dargestellt durch  $\sigma^2$ , ist sehr groß im Vergleich mit der thermisch bedingten Auslenkung in den Metallen ( $\sim 0.003\text{\AA}^2$  (SRM78)).

Die Paarverteilung für Metallatome unterschiedlicher Ordnungszahl ist leicht asymmetrisch ( $a=0.12\text{\AA}$ ; Gl.9.5). Der durch  $\sigma^2$  berücksichtigte symmetrische Anteil der Verteilung ist hier aber wesentlich kleiner als in den oben genannten Fällen.

Die Verteilung der Atome ist statistisch, wie die  $N_{\text{Cu}}$  und  $N_{\text{Zr}}$  für die Zr-Umgebung zeigen (für eine statistische Verteilung erwartet man in  $\text{Zr}_{54}\text{Cu}_{46}$ :  $N_{\text{Zr}}/N_{\text{Cu}}=54/46$ ). Die N-Werte für die nächsten Nachbarn des Cu-Aufatoms sind in Klammern angegeben, da diese Daten mit einem großen Fehler behaftet sind, der auf die Probenpräparation zurückzuführen ist: Die Probe bestand aus 1mm breiten und  $\sim 20\mu\text{m}$  dicken Streifen, von denen vier nebeneinander angeordnet wurden, um die Spaltbreite von 3mm abzudecken. Daher ist die Wahrscheinlichkeit groß, daß die Probe "Löcher" enthält, die sich auf Grund der sehr unterschiedlichen  $\mu d$ -Werte im Bereich der Cu- und der Zr-K-Kanten auf die Amplitude der EXAFS-Beiträge auswirken ( $\mu d=0.8$  an der Zr-K-Kante und  $\mu d=3.0$  an der Cu-K-Kante). Nach Kapitel 3.9 bewirkt ein Anteil von 5% "Löchern" im ersten Fall eine Reduktion von  $\sim 5\%$ , im zweiten Fall aber bereits eine Reduktion der Amplitude von etwa 40%.

Unsere Strukturbestimmung aus den EXAFS-Daten wird gestützt durch eine Untersuchung von Chen und Waseda (ChW79). Sie haben die Röntgenstreuung unter Ausnutzung der anormalen Streuung zur Bestimmung der drei Korelationsfunktionen Cu-Cu, Zr-Zr und Cu-Zr herangezogen. Die Daten für das metallische Glas  $\text{Zr}_{50}\text{Cu}_{50}$  sind in Tabelle 9.3 aufgeführt. Abgesehen von dem signifikant kleineren Abstand Cu-Cu, den wir finden und der zu geringen Koordinationszahlen für die Umgebung des Cu-Aufatoms (Begründung siehe oben), stimmen die Werte nach (ChW79), innerhalb der Fehlergrenzen, sehr

gut mit unseren Daten überein.

Die Abweichung des Cu-Cu Abstandes kann analog wie in Kapitel 9.5 durch eine asymmetrische Paarverteilung der Cu-Atome erklärt werden. Somit liegt zwar eine statistische Verteilung der Atome vor, aber wir finden unterschiedliche Paarverteilungen (symmetrisch für Zr-Zr; asymmetrisch für Cu-Cu und Cu-Zr). Wie in Kapitel 9.6 zeigt sich auch hier, daß bei der Diskussion des Aufbaues von metallischen Gläsern die chemischen Eigenschaften (Bindungen) der Metallatome zu berücksichtigen sind.

10 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden Röntgenabsorptionsfeinstrukturspektren (EXAFS) vorgestellt, die mit dem Röntgenmonochromator am Deutschen Elektronensynchrotron DESY in Hamburg aufgenommen worden sind. Die Verknüpfung zwischen diesen Spektren und den Strukturparametern (Bindungslängen vom Aufatom zum Streuatom und Koordinationszahlen) der Nahordnung der untersuchten Proben, wird in Kapitel 2 behandelt. Hierzu gehen wir von Gl.2.12 aus, die für Absorptionsmessungen an K-Kanten gilt und in der, neben anderen Näherungen, eine symmetrische Paarverteilung der Atome vorausgesetzt wird.

Nach einer Beschreibung des Experimentes (Kapitel 3) folgt in Kapitel 4 eine ausführliche Darstellung der Datennormalisierung, sowie der verschiedenen Methoden zur Analyse der EXAFS-Spektren. Diese, im weiteren Verlauf der Arbeit benötigten Auswerteverfahren (die Programme wurden im Rahmen dieser Arbeit auf der Rechenanlage von DESY erstellt), wurden anhand der EXAFS-Spektren von Substanzen mit bekannter Struktur auf ihre Aussagekraft überprüft.

In Kapitel 5 wird die Messung der EXAFS-Spektren oberhalb der K-Kanten von Mangan in  $KMnO_4$  (a) und  $MnO_4^-$  in wässriger Lösung (b), in Verbindung mit den vorgestellten Auswerteprogrammen genutzt, um Unterschiede im Aufbau des Permanganations, beim Übergang von der kristallinen Umgebung (a) zur ungeordneten Umgebung (b) zu untersuchen. Das Ergebnis: Im Falle (b) haben alle vier Sauerstoffatome den gleichen Abstand vom Manganaufatom, während in  $KMnO_4$  drei Sauerstoffatome in einem etwas geringeren und ein Sauerstoffatom in einem größeren Abstand vom Manganatom angeordnet sind. Für diese Analyse wurde eine Erweiterung der in Kapitel 4 beschriebenen Schwebungsmethode entwickelt, die eine Bestimmung der Unterschiede von Bindungslängen (Aufatom-Streuatom(1), Streuatom(2)) zwischen (1) und (2) von weniger als  $0.15\text{\AA}$  erlaubt. Die Fehler in der Abstandsbestimmung konnten auf  $\sim 0.003\text{\AA}$  beschränkt werden (übliche Fehler betragen  $0.01$  bis  $0.02\text{\AA}$ ). Ferner zeigt diese Untersuchung deutlich die Möglichkeiten der EXAFS-Methode auf:

Selektivität: Man untersucht die Umgebung des Atoms, an dessen Absorptionskante (hier K-Kante) die Messung durchgeführt wird.

Nahordnung: Nur die nächste Umgebung dieses Atoms (Bindungslängen Aufatom-Streuatom kleiner  $10\text{\AA}$ ) trägt zur Feinstruktur bei, womit die Methode sowohl auf kristalline, als auch auf ungeordnete Systeme anwendbar ist.

Auf Grund des relativ einfachen Formalismus' für EXAFS an K-Kanten (es sind nur Übergänge von einem s-Niveau in Kontinuumszustände mit p-Symmetrie möglich), wurden bisher fast ausschließlich EXAFS-Untersuchungen an K-Kanten, unter Verwendung von Gl.2.12, durchgeführt. Hierbei ist man aber auf die Messungen an Elementen mit Ordnungszahlen  $Z < 50$  beschränkt, da die Lebensdauerverbreiterung der K-Niveaus mit Z stark anwächst und für Photonenenergien  $> 30\text{KeV}$  experimentelle Probleme auftreten. Bei Elementen mit  $Z > 56$  muß man daher zu Messungen an den  $L_{III}$ -Kanten übergehen (die  $L_{III}$ -Kante ist der Absorptionsmessung am besten zugänglich;  $L_I$ - und  $L_{II}$ -EXAFS werden oft durch  $L_{III}$ -Anteile überlagert).

Laut Theorie bewirken im Falle der  $L_{III}$ -( $L_{II}$ -)Absorption die Übergänge vom p-Niveau in Kontinuumszustände mit s- und d-Symmetrie zwei EXAFS-Beiträge je Streuatom (K-Kante und  $L_I$ -Kante: ein EXAFS-Beitrag je Streuatom), wodurch die Auswertung dieser Spektren erschwert werden würde.

Durch Vergleich der  $L_I$ - und  $L_{III}$ -EXAFS-Spektren von Gold, konnten wir zeigen, daß die beobachtete Aufspaltung im Betrag der Fouriertransformierten von Au  $L_{III}$ -EXAFS, die bisher als Beweis für das Vorliegen der oben genannten zwei Feinstrukturbeiträge pro Streuatom angesehen wurde, auf die Form der Rückstreuamplitude für schwere Elemente zurückzuführen ist. Somit tragen zu EXAFS an  $L_{III}$ -Kanten lediglich die Endzustände mit d-Symmetrie bei (sind  $\mu_d$  und  $\mu_s$  die partiellen Wirkungsquerschnitte für Übergänge mit d- und s-Symmetrie, so folgt aus dem Experiment:  $\mu_d/\mu_s > 10$ )

In diesem Zusammenhang wurde ein Verfahren entwickelt, um aus  $L_I$ - und  $L_{III}$ - EXAFS-Spektren das Verhältnis  $\mu_d/\mu_s$  zu ermitteln. Angewendet auf eine Messung am Ce in  $CeO_2$  ergibt sich auf diese Weise  $\mu_d/\mu_s = 30 \pm 10$ . Somit ist erwiesen (inzwischen bestätigt durch theoretische Arbeit von (TL79)), daß für schwere Elemente lediglich Endzustände mit

d-Symmetrie zu berücksichtigen sind. Dadurch vereinfacht sich Gl.2.10b zu Gl.6.5 und wir können die EXAFS-Messungen an den  $L_{III}$ -Kanten schwerer Elemente analog interpretieren, wie die zuvor behandelten EXAFS-Messungen an K-Kanten. Auf diese Weise konnte der Bereich der Aufatome auf Elemente mit  $Z > 56$  ausgedehnt werden, was einer wesentlichen Erweiterung des Anwendungsbereiches der EXAFS-Methode entspricht.

In Kapitel 7 wenden wir die Messung an der  $L_{III}$ -Kante von Osmium zur Bestimmung der Struktur der Komplexe  $[\text{Os}(\text{NCS})_n(\text{SCN})_{6-n}]^{3-}$  ( $n=1, \dots, 6$ ) an. Diese Komplexe sind bisher nicht einkristallin darstellbar, so daß Untersuchungen mit der Röntgenbeugung ausgeschlossen sind. Die angegebene Zuordnung der n-Werte zu den sechs isolierten Proben erfolgte durch spektroskopische Untersuchungen (PP79).

Die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen EXAFS-Spektren erbrachten folgende Ergebnisse: Die oben getroffene Zuordnung konnte auf drei unabhängigen Wegen bestätigt werden.

Die über N gebundenen  $(\text{NCS})^-$ -Ketten schließen mit dem Osmium einen Bindungswinkel von  $180^\circ$  ein, während für die über S gebundenen  $(\text{NCS})^-$  ein Bindungswinkel  $< 180^\circ$  vorliegen muß, der bei der Annahme eines Bindungswinkels von  $105^\circ$  um  $\pm 5^\circ$  von Ligand zu Ligand schwanken muß.

Erhält man für die dem Osmium direkt benachbarten S-Atome einen Abstand, der in allen Proben gleich ist (Schwankung  $< 0.01 \text{ \AA}$ ), so wächst die Os-N Bindungslänge nächster N-Nachbarn beim Übergang von  $n=6$  nach  $n=1$  um einige  $1/100 \text{ \AA}$ . Bei der Analyse der Spektren wurde neben der Methode der Parameteranpassung eine Variante der in Kapitel 4 vorgestellten Schwelungsmethode ausgenutzt. Mit ihr können noch Änderungen der Abstände in der Größenordnung von  $0.02$  bis  $0.03 \text{ \AA}$  einwandfrei festgestellt werden.

Die Bestimmung der Koordinationszahlen der dem Osmium direkt benachbarten S- und N-Atome konnte durch Vergleich der Proben mit dem sehr geringen Fehler von  $0.13$  Atomen durchgeführt werden.

Bei der Untersuchung der EXAFS-Spektren an den L-Kanten von Au, tritt statt eines Maximums eine Streuschale im Betrag der Fourier-

transformierten ein Doppelmaximum auf. Dieses Verhalten ist, wie in dieser Arbeit gezeigt werden konnte, auf die Form der Rückstreuamplitude  $f(\pi, k)$  von Au zurückzuführen.

Eine genauere Analyse der EXAFS-Daten von Substanzen mit schweren Elementen als Streuatomen ergibt eine systematische Änderung von  $|f(\pi, k)|$  und  $\arg(f(\pi, k))$  in Abhängigkeit von der Ordnungszahl  $Z$ , wie im Falle der aus der Messung gewonnenen Daten von Zr, J und Au zu ersehen ist.

Findet man für leichte Elemente ein  $|f(\pi, k)|$ , das monoton mit wachsendem  $k$  abnimmt, so weist es für Elemente wie Cu ein Maximum bei etwa  $7 \text{ \AA}^{-1}$  auf.

Für die schwereren Elemente tritt zusätzlich ein Minimum auf (Zr), das sich ebenso wie das Maximum mit wachsendem  $z$  zu höheren  $k$ -Werten verschiebt (J). Dieser Trend setzt sich beim Au fort, wobei hier zusätzlich ein weiteres Maximum und ein Minimum bei kleineren  $k$ -Werten hinzukommen (analog ändert sich  $\arg(f(\pi, k))$ ).

Diese starke Strukturierung der Rückstreuamplituden im Falle schwerer Elemente wird durch eine theoretische Arbeit von (TL79) gut wiedergegeben. Sie hat Auswirkungen auf die Form der zugehörigen Fouriertransformierten, die bei der Datenanalyse zu berücksichtigen sind.

In Kapitel 9 beschäftigen wir uns mit der Paarverteilungsfunktion in Gl.2.10a. Bisher hat man stets eine symmetrische Paarverteilung vorausgesetzt (Gaußverteilung, die die thermisch bedingte Oszillation der Atome berücksichtigt). Die Untersuchung von EXAFS an der K-Kante des Eisens im metallischen Glas  $\text{Fe}_{80}\text{P}_{20}$ , ergibt beim Vergleich der mit Gl.2.12 gefundenen Strukturdaten mit den Werten aus einer Röntgenstreuungsuntersuchung an diesem Glas (WCh78) signifikante Abweichungen. Es konnte gezeigt werden, daß die Einführung einer asymmetrischen Paarverteilung diese Diskrepanz beseitigt.

Das hier eingeführte Modell für eine asymmetrische Paarverteilung (Gl.9.5) erlaubt eine geschlossene Angabe des zugehörigen  $\chi(k)$  und ist somit auch auf andere ungeordnete Systeme anwendbar. Es wird diskutiert, welche Fehler bei der bisher üblichen Anwendung von Gl.2.12 auf derartige Systeme auftreten.

Die Messung an dem metallischen Glas  $\text{Fe}_{40}\text{Ni}_{40}\text{B}_{20}$  ergibt für die Nahordnung des Fe-Atoms die gleichen Daten, wie im Falle der Fe-Nahordnung in  $\text{Fe}_{80}\text{B}_{20}$ . Die Ni-Nahordnung dagegen unterscheidet sich stark von der des Fe-Atoms. Somit haben wir in diesem Glas keine zufällige Verteilung der Atome vorliegen, sondern es existiert eine chemische Ordnung. Diese Feststellung stützt theoretische Modelle (B78), die für binäre Gläser des Types  $\text{M}_{100-x}\text{B}_x$  (M=Metall; B=Metalloid) von DRP-Modellen unter Berücksichtigung der Wechselwirkung zwischen den Atomen ausgehen.

Die zusätzlich ausgeführte Messung an dem metallischen Glas  $\text{Zr}_{54}\text{Cu}_{46}$ , das zum Unterschied zu den vorher behandelten Gläsern allein aus Metallen aufgebaut ist, gibt ebenfalls Hinweise auf eine chemisch bedingte Ordnung der Atome. Die Verteilung der Zr-Zr-Atome ist symmetrisch, während die Cu-Cu- und die Cu-Zr-Verteilung asymmetrisch ist.

Die in Kapitel 6 und 9 behandelten Erweiterungen der bisher gebräuchlichen Verwendung von EXAFS, eröffnen eine große Palette neuer Meßprogramme. Dies gilt besonders für die Klasse der metallischen Gläser. Eine eingehende Untersuchung der Änderung der Struktur in Abhängigkeit von der Temperatur (Tempern der Proben), sowie des Verhaltens der Umgebung bei unterschiedlicher Konzentration der einzelnen Bestandteile der Gläser ist von großer Interesse. Es bietet sich der Übergang zu vielkomponentigen Systemen an (die Absorptionskanten sämtlicher Komponenten sollten der EXAFS-Messung zugänglich sein!), da hier die Selektivität von EXAFS Vorteile gegenüber den herkömmlichen Strukturuntersuchungsmethoden bietet. In Verbindung mit EXAFS sollten aber gleichzeitig Röntgenstreuungsmessungen an den Proben durchgeführt werden, da sich beide Methoden ergänzen, wie in Kapitel 9 gezeigt.

Haben wir in Kapitel 6 die Ausdehnung der EXAFS-Untersuchung auf Systeme mit schweren Aufatomen vorgenommen, so bleibt noch die Erweiterung auf leichte Aufatome ( $Z < 22$ ). Hierzu muß der Monochromator unter Vakuum betrieben werden. Benutzt man zum monochromatisieren der Primärstrahlung Kristalle großer Gitterkon-

stante, so kann auf diese Weise die bisherige untere Grenze des hier benutzten Monochromators von 5keV auf etwa 1.5keV gesenkt werden. Diese Änderung ist für die neue EXAFS-Apparatur am Speicherring DORIS vorgesehen.

Literaturverzeichnis

- A63 L. V. Azaroff; Rev. of Mod. Phys. 35, 1012 (1963)
- AD75 C. A. Ashley und S. Doniach; Phys. Rev. B11, 1279 (1975)
- AP74 L. V. Azaroff und P. M. Pease; "X-ray spectroscopy" herausgegeben von L. V. Azaroff (New York: McGraw-Hill 1974), Seite 284
- E60 J. D. Bernal; Nature 185, 69 (1960)
- E64 J. D. Bernal; Proc. Roy. Soc. A280, 299 (1964)
- E66 P. E. Best; J. Chem. Phys. 44, 3248 (1966)
- E67 J. A. Bearden; Rev. Mod. Phys. 39, 78 (1967)
- B72 C. H. Bennett; J. Appl. Phys. 43, 2727 (1972)
- E78 D. S. Boudreaux; Phys. Rev. E18, 4039 (1978)
- BB67 J. A. Bearden und A. P. Burr; Rev. Mod. Phys. 39, 125 (1967)
- BP76 G. Beni und P. M. Platzmann; Phys. Rev. E14, 1514 (1976)
- BR79 W. Böhmer und P. Pabe; J. Phys. C12, 2465 (1979)
- BS57 H. Bethe und E. Salpeter; "Quantum Mechanics of One and Two Electron Systems", Springer Verlag, Berlin (1957)
- C70 G. S. Cargill III; J. Appl. Phys. 41, 12 (1970)
- C75 G. S. Cargill III; Solid State Phys. 30, 227 (1975)
- CEK76 P. H. Citrin, P. Eisenberger und E. M. Kincaid; Phys. Rev. Lett. 36, 1346 (1976)
- CHG78 S. I. Chan, V. W. Hu und R. C. Gamble; J. Molecular Struc. 45, 239 (1978)
- ChW79 H. S. Chen und Y. Waseda; phys. stat. sol. (a) 51, 593 (1979)
- CT64 M. H. Cohen und D. Turnbull; Nature 203, 964 (1964)
- CT78 P. Chaudhari und D. Turnbull; Science 199, 11 (1978)
- DL67 D'Ans-Lax; "Taschenbuch für Chemiker und Physiker" herausgegeben von E. Lax (Springer Verlag Berlin 1967) Band I
- EE79 P. Eisenberger und G. S. Brown; Solid State Commun. 29, 481 (1979)
- EK78 P. Eisenberger und E. M. Kincaid; Science 200, 1441 (1978)
- F70 J. L. Finney; Proc. Roy. Soc. A319, 479 (1970)
- F77 J. L. Finney; Nature 266, 309 (1977)
- G58 "Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie", Teil B1 (Cu und seine Verbindungen) (1958)
- GD68 G. L. Glen und C. G. Dodd; J. Appl. Phys. 39, 5372 (1968)
- GP76 S. J. Gurrman und J. B. Pendry; Solid State Commun. 20, 287 (1976)
- H31a J. D. Hanawalt; Phys. Rev. 37, 715 (1931)
- H31b J. D. Hanawalt; Z. Phys. 70, 293 (1931)
- H78 A. Harmsen; private Mitteilung
- ha78 P. Haasen; Phys. Blätter 34, 573 (1978)
- HATGH78 T. M. Hayes, J. W. Allen, J. Tauc, B. C. Giessen und J. J. Hauser; Phys. Rev. Lett. 40, 1282 (1978)
- HH77 T. M. Hayes und S. H. Hunter; "The Structure of Non-Crystalline Materials" herausgegeben von P. H. Gaskell (Taylor und Francis, London 1977), Seite 69
- HK67 R. Haensel und C. Kunz; Z. angew. Phys. 23, 267 (1967)
- HKP34 D. R. Hatree, R. de L. Kronig und H. Petersen; Physica 1, 895 (1934)
- HS77 S. M. Heald und E. A. Stern; Phys. Rev. B16, 5549 (1977)
- HSH76 T. M. Hayes, P. N. Sen und S. H. Hunter; J. Phys C9, 4357 (1976)
- HW71 A. F. Holleman und E. Wiberg; "Lehrbuch der anorganischen Chemie" 71-80 Auflage (Walter de Gruyter, Berlin 1971), Seite 327 und 441
- K20 W. Kossel; Z. Phys. 1, 119 (1920)
- K31 R. de L. Kronig; Z. Phys. 70, 317 (1931)
- K32a R. de L. Kronig; Z. Phys. 75, 191 (1932)

- K32b R. de L. Kronig; Z. Phys. 75, 466 (1932)
- K78 H. Keller; Institut für anorganische Chemie; Univer. Kiel, private Mitteilung
- K79 "Synchrotron Radiation", in der Serie "Topics in Current Physics"; herausgegeben von C. Kunz (Springer Verlag 1979) Vol. 10
- KE75 B. M. Kincaid und P. Eisenberger; Phys. Rev. Lett. 34, 1361 (1975)
- KES79 B. M. Kincaid, P. Eisenberger und D. E. Sayers; Phys. Rev. B (im Druck), siehe auch B. M. Kincaid; Doktorarbeit, Stanford Univer. (1974)
- KK77 E. E. Koch und C. Kunz: "Synchrotronstrahlung bei DESY", ein Handbuch für Benutzer (1977)
- KL30 B. Kievit und G. A. Lindsay; Phys. Rev. 36, 648 (1930)
- KMP78 B. M. Kincaid, A. E. Meixner und P. M. Platzman; Phys. Rev. Lett. 40, 1296 (1978)
- L67 F. W. Lytle; Acta Cryst. 22, 321 (1967)
- LB77 P. A. Lee und G. Beni; Phys. Rev. B15, 2862 (1977)
- LBPS61 H. J. Leisi, J. H. Branner, C. F. Perdriat und P. Scherrer; Helv. Phys. Acta. 34, 161 (1961)
- LCDER78 M. Lemonnier, O. Collet, C. Depautex, J. M. Esteva und D. Raoux; Nuclear Instru. and Meth. 152, 109 (1978)
- LP75 P. A. Lee und J. B. Pendry; Phys. Rev. B11, 2795 (1975)
- LPP75 G. Licheri, G. Piccaluga und G. Pinna; J. Chem. Phys. 63, 4412 (1975)
- LSS75 F. W. Lytle, D. E. Sayers und E. A. Stern; Phys. Rev. B11, 4825 (1975)
- LSS77 F. W. Lytle, D. E. Sayers und E. A. Stern; Phys. Rev. E15, 2426 (1977)
- LTS77 P. A. Lee, B. K. Teo und A. L. Simons; J. Amer. Chem. Soc. 99, 3856 (1977)
- LVS77 F. W. Lytle, G. H. Via und J. H. Sinfelt; J. Chem. Phys. 67, 3831 (1977)
- M31 R. C. L. Mooney; Phys. Rev. 37, 1306 (1931)
- M72 A. Messiah; "Quantum Mechanics" Band 1 (North Holland Publ. Co., Amsterdam 1972), Streuphasenrechnung: Seite 385 ff; und Anhang.
- MC68 S. T. Manson und J. W. Cooper; Phys. Rev. 165, 126 (1968)
- MLS77 A. Meisel, G. Leonhardt und R. Szargan; "Röntgenspektren und chemische Bindung" (Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1977)
- MM65 N. F. Mott und H. S. W. Massey; "The Theory of Atomic Collisions" (Clarendon Press, Oxford 1965), siehe auch P. Lloyd und P. V. Smith; "Multiple Scattering Theory in Condensed Materials" in Adv. Phys. 21, 69 (1972)
- MM71 M. Machura und A. Mulawa; "Rosenbrock Function Minimization", aus "Collected Algorithm from CACM", Algorithmus 450 (1971)
- MNM70 D. W. Meek, P. E. Nicpon und V. I. Meek; J. Amer. Chem. Soc. 92, 5351 (1970)
- MRSW77 G. Martens, P. Rabe, N. Schwentner und A. Werner; Phys. Rev. Lett. 39, 1411 (1977)
- MRSW78 G. Martens, P. Rabe, N. Schwentner und A. Werner; Phys. Rev. B17, 1481 (1978)
- P59 L. G. Parratt; Rev. of Mod. Phys. 31, 616 (1959)
- P67 G. J. Palenik; Inorg. Chem. 6, 503 (1967)
- P72 D. E. Polk; Acta Met. 20, 485 (1972)
- P76 D. M. Pease; Appl. Spec. 30, 405 (1976)
- P78 G. Peters; Institut für anorganische Chemie; Univer. Kiel. Herr Peters hat die Proben in der im Text beschriebenen Weise für die EXAFS-Messungen hergestellt
- PHJ57 L. G. Parratt, C. F. Hempstead und E. L. Jossem; Phys. Rev. 105, 1228 (1957)
- PM77 R. F. Pettifer und P. W. McMillan; Phil. Maga. 35, 871 (1977)
- PP79 W. Preetz und G. Peters; Z. Naturforsch. 34b, 1243 (1979)
- R78 P. Rabe; Jap. J. Appl. Phys. 17-2, 22 (1978)
- RS76 J. J. Rehr und E. A. Stern; Phys. Rev. B14, 4413 (1976)

- RSMD78 J. J. Rehr, E. A. Stern, R. L. Martin und E. R. Davidson; Phys. Rev. B17, 560 (1978)
- RTW78 P. Rabe, G. Tolkiehn und A. Werner; Jap. J. Appl. Phys. 17-2, 215 (1978)
- RTW79a P. Rabe, G. Tolkiehn und A. Werner; eingesandt an J. Phys. C
- RTW79b P. Rabe, G. Tolkiehn und A. Werner; J. Phys. C12, L545 (1979)
- RTW79c P. Rabe, G. Tolkiehn und A. Werner; J. Phys. C12, 899 (1979)
- RTW79d P. Rabe, G. Tolkiehn und A. Werner; eingesandt an Nuclear Instruments und Methods
- RTW79e P. Rabe, G. Tolkiehn und A. Werner; J. Phys. C12, 1173 (1979)
- RVM67 S. Ramaseshan, K. Venkatesan und N. V. Mani; Proc. Indian Acad. Sci. A46, 95 (1967)
- S57 A. E. Sandström; "Handbuch der Physik" Band 30 (Springer Verlag, Berlin 1957) Seite 211.
- S74 E. A. Stern; Phys. Rev. B10, 3027 (1974)
- S78 E. A. Stern; Contemp. Phys. 19, 289 (1978)
- SDP78 J. Stöhr, D. Denley und P. Perfetti; Phys. Rev. B18, 4132 (1978)
- SLS70 D. E. Sayers, F. W. Lytle und E. A. Stern; "Advances in X-ray Analysis" herausgegeben von B. L. Henke, J. B. Newkirk und G. R. Mallett (Plenum Press, New York 1970) Band 13, Seite 248 ff.
- SR67 I. Sotofte und S. E. Rasmussen; Acta Chem. Scand. 21, 2028 (1967)
- SRM79 E. Sevillano, J. Rehr und H. Meuth; Vorabdruck der Veröffentlichung
- SSH76 D. E. Sayers, E. A. Stern und J. R. Herriot; J. Chem. Phys. 64, 427 (1976)
- SSL71 D. E. Sayers, E. A. Stern und F. W. Lytle; Phys. Rev. Lett. 27, 1204 (1971)
- SSL75 E. A. Stern, D. E. Sayers und F. W. Lytle; Phys. Rev. E11, 4836 (1975)

- T80 G. Tolkiehn; Dissertation, Kiel 1980
- TL79 B. K. Teo und P. A. Lee; J. Amer. Chem. Soc. 101, 2815 (1979)
- TLSEK77 B. K. Teo, P. A. Lee, A. L. Simons, P. Eisenberger und B. M. Kincaid; J. Amer. Chem. Soc. 99, 3854 (1977)
- VBT79 I. Vincze, D. S. Boudreaux und M. Tegze; Phys. Rev. B19, 4896 (1979)
- W68 R. W. Wyckoff; "Crystal Structures" (New York: Interscience Publishers)
- W77 A. Werner; Diplomarbeit, Kiel 1977
- WCh78 Y. Waseda und H. S. Chen; phys. stat. sol. (a) 49, 387 (1978)
- WLGLWL79 J. Wong, F. W. Lytle, R. B. Gregor, H. H. Liebermann, J. L. Walter und F. E. Luborsky; in "Rapidly Quenched Metals III", Vol. 2, herausgegeben von B. Cantor (The Metals Society, London), Seite 345
- WT76 Y. Waseda und S. Tamaki; Z. Phys. B23, 315 (1976)
- YMD78 R. Yamamoto, T. Mihara und M. Doyama; phys. stat. sol. (a) 50, 165 (1978)

Die vorliegende Arbeit führte ich als Gast innerhalb der Synchrotronstrahlungsgruppe F41 am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg durch.

Herrn Prof. Dr. R. Haensel danke ich für die Stellung des Themas und die Förderung der Arbeit.

Mein besonderer Dank gilt Herrn Dr. P. Rabe, der in hilfreichen Diskussionen zur Auswertung des Datenmaterials, sowie zur Klärung grundsätzlicher Fragen zum Thema dieser Arbeit beigetragen hat.

Besonders zu erwähnen ist die enge Zusammenarbeit mit Herrn Dipl. Phys. G. Tolkieln bei der Durchführung der Experimente.

Herrn Prof. Dr. W. Preetz und Herrn Dipl. Chem. G. Peters vom Institut für Anorganische Chemie der Universität Kiel danke ich für die Bereitstellung der Proben der Osmiumkomplexe und die diese Substanzen betreffenden Informationen.

Ferner danke ich Herrn Prof. Dr. H. F. Güntherodt (Basel) für die Überlassung von Proben, der in dieser Arbeit untersuchten metallischen Gläser.

Allen Mitgliedern der Forschungsgruppe F41 und des Institutes für Experimentalphysik der Universität Kiel, die zur Durchführung dieser Arbeit beigetragen haben, sei an dieser Stelle gedankt.

