

UNIVERSITÄT BONN
Physikalisches Institut

**Röntgenabsorptionsspektroskopie an Phosphorsalzperlen:
Bestimmung der geometrischen und elektronischen Struktur von
metalloxid-dotierten Natriumphosphatgläsern**

von
Boris Brendebach

Dieser Forschungsbericht wurde als Dissertation von der Mathematisch - Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bonn angenommen.

Angenommen am: 06.02.2004,
Referent: Prof. Dr. J. Hormes
Korreferent: Prof. Dr. R. Glaum

Meinen Eltern gewidmet

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie	4
2.1	Wechselwirkung von Strahlung mit Materie	4
2.2	Der EXAFS-Bereich	6
2.2.1	Das UWXAFS-Paket	8
2.3	Der XANES-Bereich	12
2.3.1	„Fingerprint“ und quantitative Analyse	13
2.3.2	Das FEFF8-Paket	15
3	Das Experiment	17
3.1	Die Lichtquelle I: ELSA	17
3.2	Der Messplatz BN3	17
3.3	Die Lichtquelle II: CAMD	23
3.4	Das DCM-Strahlrohr	24
3.5	Die Probenhalter	25
4	Dotierte Natriumphosphatgläser und kristalline Referenzen	28
4.1	Herstellung der untersuchten Gläser	28
4.2	Kristalline Referenzen	29
4.2.1	Natriumphosphate	29
4.2.2	Manganoxide und Manganphosphate	34
4.2.3	Nickeloxid und Nickelpyrophosphat	44
4.2.4	Eisenphosphate	50
4.2.5	Bewertung der FEFF8-Rechnungen und Verbesserungsansätze	56
4.3	Undotierte Natriumphosphatgläser	58
4.4	Geometrische Struktur der Phosphatpolyeder	58
4.5	Geometrische Struktur der Metall-Sauerstoff-Polyeder	66
4.5.1	Manganoxid-dotierte Natriumphosphatgläser	66
4.5.2	Nickeloxid-dotierte Natriumphosphatgläser	70

4.5.3	Eisenoxid-dotierte Natriumphosphatgläser	76
4.6	Auswertung höherer Koordinationsschalen	82
4.7	Elektronische Struktur der dotierten Natriumphosphatgläser	87
4.7.1	Manganoxid-dotierte Natriumphosphatgläser	87
4.7.2	Nickeloxid-dotierte Natriumphosphatgläser	92
4.7.3	Eisenoxid-dotierte Natriumphosphatgläser	95
4.8	Strukturmodelle der dotierten Natriumphosphatgläser	97
5	Zusammenfassung und Ausblick	99
A	Chemischer Aufbau der Referenzen	103
B	Schwefelvulkanisation von Kautschuken: Füllstoff- und Beschleunigereffekte	109
B.1	Vulkanisationsprozess und Nachweismethoden	109
B.2	Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung	111
B.2.1	Probenzusammensetzung und -präparation	113
B.2.2	XANES-Spektren von Si69 und cbSi69	114
B.2.3	XANES-Spektren von Si266 und cbSi266	117
B.2.4	XANES-Spektren der Kautschuke 556 und 558	118
B.3	Vulkanisationsverlauf unter Einsatz von Beschleunigern	121

Kapitel 1

Einleitung

Kristalline Festkörper kommen in der Natur in großer Zahl vor. Man denke z. B. an die Fülle zum Teil farbenprächtiger Mineralien, welche in mineralogischen Sammlungen ausgestellt sind oder auch an die Vielzahl in der Chemie bekannte Salze. Ihnen gemein ist eine translationssymmetrische Anordnung der zum Aufbau verwendeten Konstituentengruppen, deren strukturelle Anordnung mit Beugungsexperimenten mit hoher Präzision aufgelöst werden kann. Ungeordneten Festkörpern, d. h. Materialien, die auf einer Längenskala $> 20 \text{ \AA}$ keine Symmetrien aufweisen, jedoch eine mittelreichweitige Ordnung bis $20 \text{ \AA}$ aufweisen können und deren kleinste Baueinheiten polyedrische Baugruppen darstellen, werden als röntgenamorph bezeichnet. Ihnen kommt eine immer größere Bedeutung in der Anwendung zu. So finden z. B. amorphe Metalle und Halbleiter Verwendung auf Grund ihrer isotropen magnetischen und elektronischen Eigenschaften. Keramiken aus kovalenten Netzwerken sind charakteristisch für ihre extreme thermische und chemische Stabilität. Die bekannteste Klasse amorpher Materialien stellen Gläser dar, welche in vielfältigen Bereichen des täglichen Lebens zum Einsatz kommen.

Gläser wurden schon von unseren Vorfahren in der Steinzeit als Schneidwerkzeuge genutzt, dort meist in Form von Obsidian vulkanischen Ursprungs. Die ältesten Funde künstlichen Glases stammen aus der Zeit vor etwa 3500 v. Chr. und wurden als Glasperlen in ägyptischen Königgräbern entdeckt. Das älteste überlieferte Glasrezept findet sich auf Tontafeln der Bibliothek des assyrischen Königs Assurbanipal (7. Jh. v. Chr.): „Nimm 60 Teile Sand, 180 Teile Asche aus Meerespflanzen, 5 Teile Kreide - und Du erhältst Glas.“ Die Erfindung der Glasmacherpfeife und des Glasschmelzofens revolutionierten um 200 v. Chr. die Glasherstellung und ermöglichten die Fertigung von Flachglas. Dies führte dazu, dass Glas in großen Mengen hergestellt werden konnte und leitete damit die weite Verbreitung und Anwendung von Glas in heutiger Zeit ein, z. B. als Fenster-, Trink- und Brillengläser, Vasen, Spiegel, als Cerankochfeld, aber auch in der Informationstechnologie als Glasfaserkabel. Eine kurze Geschichte der Glasherstellung findet sich beispielsweise bei [SCHOTT] oder [POLY].

Trotz der weiten Verbreitung und vielfältigen Nutzung von Gläsern ist auf atomarer Ebene die Struktur einer Vielzahl unterschiedlichster Glasarten noch nicht verstanden. Dabei gestaltet sich selbst die Zuordnung des Aggregatzustands zu einer der drei allgemein gebräuchlichen Klassen fest, flüssig und gasförmig als nicht eindeutig. Vergegenwärtigt man sich die Geschichte der Glasforschung (vgl. [VOG92]), so beschäftigte sich G. Tammann (1903) als erster eingehend mit der Zusammensetzung von Gläsern und führte die Bezeichnung „stark unterkühlte Flüssigkeit“ ein, worin bereits eine Zwischenstufe flüssig-fest zum Ausdruck gebracht wird. V. M. Goldschmidt (1926) zeigte erstmals die Verwandtschaft der Kristall- zur Glaschemie auf und postulierte, dass nur solche Verbindungen zur Glasbildung fähig sind, deren Kationen zu den Anionen ein Radienverhältnis von 0.2 bis 0.4 besitzen. Einen entscheidenden Fortschritt in der Glasforschung brachte die von W. J. Zachariasen (1932) vorgestellte Hypothese, dass Gläser aus räumlich ungeordneten unendlichen Netzwerken aus Baugruppen mit kleiner Koordinationszahl gebildet werden. Dies impliziert direkt den Anstieg der Viskosität der Glasschmelze beim Abkühlen. Auf Zachariasen geht auch die Charakterisierung der am Glasaufbau teilnehmenden Kationen in Netzwerkbildner mit vorwiegender Koordinationszahl 3 oder 4 und -wandler mit Koordinationszahl 6 und größer sowie Zwischenoxide, welche je nach Zusammensetzung

das Glasgerüst verfestigen oder auflockern können, zurück. In der Vorstellung der Netzwerkhypothese verteilen sich die Wandlerkationen statistisch auf das ungeordnete Grundglasnetzwerk. A. A. Lebedew (1921) schlug eine andere Beschreibung des Glasaufbaus, die Kristallittheorie, vor. Darin wechseln sich im Glas ungeordnete Gebiete mit Bereichen hoher Ordnung ab, woraus sich auch die Bezeichnung „mikroheterogener Zustand“ im Glas ableitet.

Als Nachweismethode zur Aufklärung der Struktur eines Glases und damit zur Auffindung von Ansatzpunkten für eine gezielte Variation der Glasbildung zum Einsatz für definierte Anwendungen in der Materialtechnik sind demnach Sonden nötig, welche keine langreichweitige Ordnung voraussetzen. Das limitiert die Anwendung von Beugungsexperimenten, wie die hochenergetische Röntgenbeugung (**H**igh-energy **X**-Ray **D**iffraction, **HXD**) und Neutronenbeugung (**N**eutron **D**iffraction, **ND**), deren Stärke in der Aufdeckung kristalliner Fernordnung liegt, welche aber auch Aussagen über mittlere Abstände und Koordinationszahlen in der nah- und mittelreichweitigen Ordnung nicht-kristalliner Materialien liefern können. Der Vorteil der Röntgenabsorptionsspektroskopie (**X**-Ray **A**bsorption **S**pectroscopy, **XAS**) liegt darin, dass keine Ordnung im Material erforderlich ist. Darüber hinaus ist XAS zerstörungsfrei, elementspezifisch und unabhängig von bestimmten physikalischen Eigenschaften, wie z. B. resultierenden Kernspins im Falle von Festkörper-Kernresonanzspektroskopie (**n**uclear **m**agnetic **r**esonance, **NMR**) oder Aggregatzuständen. XAS ist daher auf eine Vielzahl unterschiedlicher Glassysteme angewendet worden, wobei als erstes Silikatgläser zu nennen sind, da sie die häufigste Verwendung finden.

Das Hauptaugenmerk liegt dabei auf der Charakterisierung von Quarzglas, auch Kieselglas genannt, eine amorphe SiO_2 -Modifikation, die auf Grund ihrer Materialeigenschaften, niedrige Wärmeausdehnung, gute Wärmeleitfähigkeit, hohe Schmelztemperatur und gute Lichtdurchlässigkeit, in optischen Geräten, flammfesten Haushaltsgeräten oder auch Glasfasern zum Einsatz kommt. Zur gezielten Modifikation der Eigenschaften werden mitunter Oxide anderer Elemente beigemischt, z. B. Al_2O_3 . In der Bonner Synchrotronstrahlungsgruppe sind ein Reihe von Arbeiten zur Charakterisierung von Silizium-Sauerstoff-Verbindungen angefertigt worden (vgl. [PEI95], [FRE96], [GIR97], [MOD97], [ARZ99], [BEN99], [FRE01]) und auch in der Literatur findet sich eine Vielzahl von Veröffentlichungen, in denen Silikatgläser mittels XAS untersucht wurden (vgl. [GAL93], [GAR95], [GON98], [ACA00], [RYB01], [LUS02], [YAL03], [YOS03]).

Neben SiO_2 wird weiterhin B_2O_3 als Strukturbildner verwendet. XAS-Messungen an Boratgläsern sind z. B. in den Artikeln [COR99], [SIL02], [DAL03] und [KAJ03] veröffentlicht worden. Diese Gläser zeigen signifikante mittelreichweitige Ordnung und ionische Leitfähigkeit.

Des Weiteren stellen Phosphatgläser eine interessante Klasse dar, da sie unter anderem biologische und medizinische Anwendungsmöglichkeiten versprechen (vgl. [KNO03]). Das geht hauptsächlich auf ihre im Vergleich zu Silikatgläsern leichte Löslichkeit zurück. So konnten z. B. antibakterielle Ionen in Phosphatgläsern gelöst und dadurch eine kontrolliertere Abgabe des Wirkstoffs über einen längeren Zeitraum erreicht werden. Standardmedikamente hingegen werden in hoher Dosis verabreicht, deren Großteil ungenutzt den Körper verlässt. In der Veterinärmedizin ist es auf entsprechende Weise gelungen, Nutztiere kontinuierlich mit Spurenelementen zu versorgen, welche in Gläser eingebettet waren, die sich in den Tiermägen über einen Zeitraum von bis zu einem Jahr halten konnten. XAS ist an einer ganzen Reihe von Phosphatgläsern unterschiedlichster Zusammensetzung durchgeführt und veröffentlicht worden (vgl. [BOW96], [AND98], [BAL98], [COL01], [KAR02], [NAV02]).

Die vorliegende Arbeit befasst sich nun mit einer Unterklasse dieser Glasart, den Natriumphosphatgläsern. Durch das Lösen von Metalloxiden in der Schmelze lassen sich Gläser mit charakteristischen Farben herstellen. Obwohl dieser Effekt lange bekannt ist, liegen derzeit nur wenige Studien zur Charakterisierung der Farbzentren vor und diese müssen teilweise als spekulativ bezeichnet werden (vgl. [KOL98]). Es ergeben sich zwei grundlegende Ansätze, die Farbgebung der Gläser zu erklären, wovon der erste auf der Absorption von Licht beruht. Drei unterschiedliche Mechanismen sind dann vorstellbar: zum einen lokalisierte d-d-Elektronenübergänge an Ionen im Material, zum anderen gemischte Oxidationsstufen der Übergangsmetallkationen, z. B. in Gläsern mit Fe^{2+} - und Fe^{3+} -Ionen, und schließlich Ladungsübertragung („charge transfer“) zwischen den vorkommenden Ionen, wie z. B. bei CdS. Sämtliche drei Mechanismen beziehen sich also auf die elektronische Struktur. Weitere Beispiele sind die in der vorliegenden Arbeit untersuchten manganoxid-dotierten Natriumphosphatgläser, welche tief violett erscheinen, was auf die Präsenz

von Mn^{3+} -Ionen im Glas hindeutet (vgl. Abschnitt 4.7.1 und [ACK63]). Dagegen argumentiert der zweite Ansatz mit geometrischen Effekten, wie etwa Lichtbrechung an kolloid im Glas gelösten kristallinen Partikeln. So ist jedem der metallische Glanz von Gold geläufig, Goldkolloide zeigen eine rötliche Farbe. Das Auftreten von Metall- bzw. Metalloxidclustern wird ebenfalls als Erklärung einer bestimmten Farbgebung von Gläsern und Keramiken herangezogen (vgl. [GAR95], [GON98], [ACA00] und [PAD03]). Zwischen sämtlichen angesprochenen Erklärungsansätzen kann Röntgenabsorptionsspektroskopie unterscheiden, da Nahkantenspektren (**X-Ray Absorption Near Edge Structure, XANES**) Anregungen von Innerschalenelektronen in freie Molekülorbitale und somit elektronische Eigenschaften des untersuchten Materials aufdecken und auf Verzerrungen der Koordinationspolyeder sensitiv sind. Mittels der kantenfernen Feinstruktur (**Extended X-Ray Absorption Fine Structure, EXAFS**) können Rückschlüsse auf geometrische Strukturen, wie Koordinationszahlen, Bindungslängen und Debye-Waller-Faktoren, um die Absorberatome herum gezogen werden.

In der vorliegenden Arbeit wurden drei Hauptziele verfolgt:

- EXAFS-Auswertungen an nicht-kristallinen Materialien werden in vielen Forschungsgruppen durchgeführt. Es werden nur selten Analysen über die erste Koordinationsschale hinaus getrieben, wie sich z. B. auf der XAFSXII-Konferenz in Malmö, Schweden, vom 22.-27.06.2003, erneut gezeigt hat. In der vorliegenden Arbeit soll nun mit zwei Ansätzen versucht werden, die Analyse der geometrischen Struktur ungeordneter Materialien auf höhere Schalen zu erweitern: zum einen durch eine Verbesserung der Datenqualität in den Spektren der Metall-K-EXAFS-Messungen, zum anderen durch Triangulation der Messungen sämtlicher im Experiment zugänglicher Elemente, im vorliegenden Fall sowohl der Metall- als auch der Phosphor-K-Kante. Die Auswertung der EXAFS-Spektren über den ersten Koordinationspolyeder hinaus auf höhere Schalen kann darüber hinaus eine Aussage treffen, ob eine mögliche Bildung von Metalloxid-Clustern für die Farbgebung der Gläser verantwortlich ist.
- Des Weiteren sollten zur Aufklärung der geometrischen Struktur und zur Beschreibung der Farbzentren der Gläser XANES-Untersuchungen einbezogen werden. Als Vorarbeit sollte unter Anwendung der Nahkantenspektroskopie an einer Reihe von kristallinen Natriumphosphaten ein Eindruck gewonnen werden, wie sich ternäre Phosphate aus der XAS-Perspektive darstellen. Für die undotierten Natriumphosphatgläser wurde dazu auf Referenzen der Zusammensetzung $(\text{Na}_2\text{O})_x(\text{P}_2\text{O}_5)_y$ und für die dotierten Gläser auf Verbindungen der Zusammensetzungen $\text{Met}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Met}(\text{PO}_3)_3$ zurückgegriffen.
- Zusätzlich zum visuellen Vergleich der Nahkantenspektren sind unter Verwendung des FEF8-Programms theoretische Spektren und atom- und bahndrehimpuls-projizierte Zustandsdichten berechnet worden. Dadurch sollte überprüft werden, inwieweit diese Rechnungen Rückschlüsse auf die elektronische Struktur der Referenzen zulassen und Einflüsse von Änderungen im geometrischen Aufbau der Materialien auf die berechneten spektralen Eigenschaften aufdecken. Gelingt dies in ausreichender Qualität, so kann durch Vergleich der Spektren der bekannten Referenzen und der Gläser auf Struktureigenschaften der nicht-kristallinen Natriumphosphatgläser geschlossen werden.

Die Lösung dieser Aufgaben wurde im Rahmen des seit Januar 1995 an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn geförderten Sonderforschungsbereichs 408 mit dem Titel „Anorganische Festkörper ohne Translationssymmetrie - Synthese, Struktur und Modellierung“ angestrebt. Die Ergebnisse der XAS-Untersuchungen sollten darin in Kombination mit weiteren strukturaufklärenden Sonden, wie Röntgen- und Neutronenbeugung, Raman- und Kernresonanz, sowie UV/VIS/NIR-Spektroskopie (**ultraviolet, visible, near infrared**), detaillierte Strukturmodelle der Natriumphosphatgläser liefern.

Kapitel 2

Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie

Im Jahre 1895 entdeckte Wilhelm Conrad Röntgen eine Strahlung, welche er in Unkenntnis ihrer Art und Herkunft mit X-Strahlung bezeichnete. Ein historischer Abriss über ihre Entdeckung findet sich in [DES58]. Das war gegen Ende des 19. Jahrhunderts neben den Ergebnissen des Experiments zur Bestimmung der Lichtgeschwindigkeit von A. A. Michelson und E. W. Morley (1881), der Entdeckung der Radioaktivität durch H. Becquerel und M. Curie (1896) und der noch nicht gelungenen Beschreibung der Schwarzkörperstrahlung ein weiterer Punkt, der die, aus heutiger Sicht „klassische“, Beschreibung der Physik in Frage stellte. Die Grundlage der in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts an Bedeutung gewinnenden Quantenmechanik bildete die Idee der Energiequantelung, welche M. Planck im Jahre 1901 mit Hilfe der Formel $E = h\nu$ beschrieb. Hierin verbindet das Planck'sche Wirkungsquantum h die Energie E und die Frequenz ν eines Photons. Damit gelang es A. Einstein 1905 den Photoeffekt und N. Bohr 1913 die Spektrallinien von Atomen zu erklären. M. v. Laue, W. Friedrich und P. Knipping verglichen 1912 die Röntgenstrahlung mit sichtbarem Licht, jedoch kleinerer Wellenlänge von ungefähr 0.1 - 300 Å, was im Bereich atomarer Abmessungen liegt. Diese Erkenntnis machten sich W. H. Bragg und W. L. Bragg zu Nutze, um Röntgenstrahlung zur Untersuchung von Atomanordnungen in Kristallgittern zu verwenden. Eine Zusammenfassung der geschichtlichen Entwicklung der Physik zu Beginn des 20. Jahrhunderts liefert unter anderem [DUS51]. Die Wechselwirkung von Strahlung mit Materie ist Grundlage einer Reihe spektroskopischer Untersuchungsmethoden, darunter auch der im Rahmen dieser Arbeit angewandten Röntgenabsorptionsspektroskopie.

2.1 Wechselwirkung von Strahlung mit Materie

Trifft monochromatische Röntgenstrahlung der Energie $E = h\nu$ auf homogene Materie der Dicke d , so wird die anfängliche Intensität I_0 nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz auf

$$I(E) = I_0 \cdot e^{-\mu_1(E) \cdot d} \quad (2.1)$$

abgeschwächt (vgl. [AGA70]). Hierin bezeichnet $\mu_1(E)$ den linearen Absorptionskoeffizienten, welcher sich aus Rayleigh- und Comptonstreuung sowie der Photoabsorption und Paarbildung zusammensetzt (vgl. [TEO86]). Eine schematische Darstellung des Wirkungsquerschnitts zeigt Abbildung 2.1. Im für die Absorptionsspektroskopie relevanten Energiebereich unterhalb 20 keV trägt lediglich der Photoeffekt signifikant zum Wirkungsquerschnitt bei.

Erhöht man die Energie der eingestrahnten Photonen kontinuierlich, so treten immer dann sprunghafte Anstiege des Absorptionskoeffizienten, die so genannten Absorptionskanten, auf, wenn die Strahlungsenergie ausreicht, ein Innerschalenelektron aus dem Atomverband zu lösen. Entsprechend den Hauptquantenzahlen

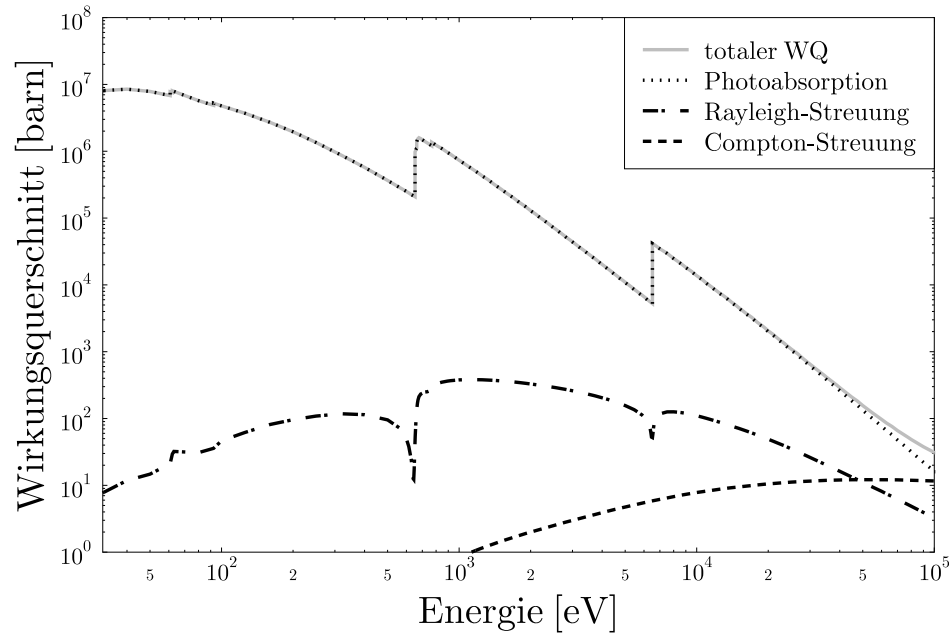


Abbildung 2.1: Skizzierter Verlauf des Wirkungsquerschnitts für Mangan in Abhängigkeit der Energie in doppelt logarithmischer Darstellung, berechnet mit EPICSHOW (vgl. [EPICSHOW]).

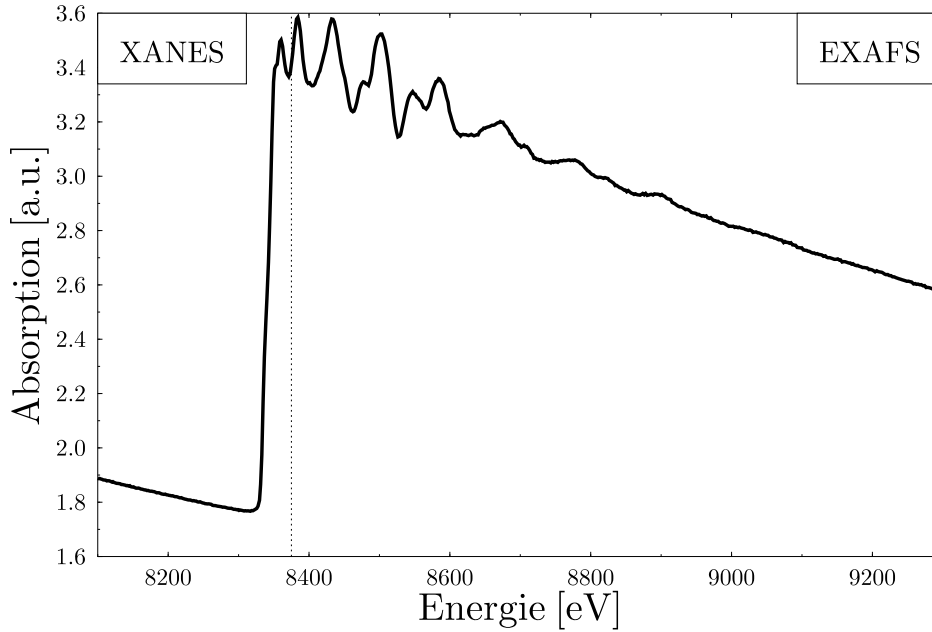
1, 2, 3, ... der Ursprungsniveaus der angeregten Elektronen werden die Absorptionskanten konventionsgemäß mittels Großbuchstaben mit K, L, M, ... bezeichnet, Drehimpulsunter-niveaus werden durch römische Ziffern, z. B. L_I für 2s, L_{II} für $2p_{1/2}$ und L_{III} für $2p_{3/2}$, symbolisiert. Betrachtet man die Absorptionskanten genauer, so zeigen sich deutliche Feinstrukturen, deren physikalische Interpretation Bestandteil dieses Kapitels ist.

In der Röntgenabsorptionsspektroskopie (**X-Ray Absorption Spectroscopy, XAS**) teilt man die aufgezzeichneten Spektren in zwei Bereiche: die Nahkantenstruktur (**X-Ray Absorption Near Edge Structure, XANES**) und die kantenferne Feinstruktur (**Extended X-Ray Absorption Fine Structure, EXAFS**), welche sich an den XANES-Bereich anschließt. Dabei markiert der Energiebereich, in dem Einfachstreuungen zu dominieren beginnen, den Übergang vom Nahkanten- in den EXAFS-Bereich. Dies ist der Fall, sobald die Wellenlänge des auslaufenden Photoelektrons kleiner ist als der Abstand der ersten Nachbaratome vom Absorberatom und entspricht im Falle der 3d-Metalle einem Bereich, welcher etwa 30 eV nach Einsetzen der Absorption beginnt (vgl. [REH00]). Die Aufteilung der Spektren wird in Abbildung 2.2 am Beispiel der K-Kante einer Nickelfolie grob verdeutlicht.

In der Sprache der Quantenmechanik stellt die Anregung eines Atoms vom Anfangszustand i („initial“ = anfänglich) in den Endzustand f („final“ = endgültig) durch Absorption eines Photons eine periodische Störung dar. Diese Betrachtungsweise führt direkt zu Fermi's Goldener Regel für die Übergangswahrscheinlichkeit von Grundzustand zu angeregtem Zustand, welche sich in der Ein-Elektron-Näherung übertragen auf den Absorptionskoeffizienten $\mu(E)$ schreiben lässt als (vgl. [ANK98])

$$\mu(E) \propto \sum_f |\langle f | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | i \rangle|^2 \delta(E - E_f) \rho(E). \quad (2.2)$$

Darin bezeichnen i und f die Wellenfunktionen zu Anfangs- bzw. Endeigenzustand der entsprechenden Hamiltonoperatoren des atomaren Systems mit Energien E_i und E_f vor und nach der Anregung, $\hat{\epsilon}$ den Polarisationsvektor und E die Energie des anregenden Photons sowie $\rho(E)$ die freie Zustandsdichte.



Abbildungung 2.2: Das K-Kanten-Spektrum einer Nickelfolie zur Verdeutlichung der Abgrenzung von XANES- und EXAFS-Bereich.

2.2 Der EXAFS-Bereich

Zur Beschreibung der EXAFS-Oszillationen oberhalb der Ionisationskante findet sich in der Literatur einheitlich der Ansatz der Streutheorie (vgl. [SAY71], [STE74], [TEO86], [STE88], [BEH92a] und [STO92]). Anschaulich beschrieben, wird die nach der Anregung ausgesandte Elektronenwelle an den Nachbaratomen des Absorberatoms zurückgestreut und durch Überlagerung von auslaufender und gestreuter Elektronenwelle bildet sich ein Interferenzmuster aus, welches im Spektrum in Form von Oszillationen sichtbar wird (vgl. Abbildung 2.3).

Form und Ausprägung des Interferenzmusters hängen von Art, Anzahl und Entfernung der Rückstreuatome der jeweiligen Probe ab. Hieraus leitet sich der Einsatz der EXAFS-Messungen als Sonde zur Aufklärung von geometrischen Strukturen eines unbekannten Materials ab.

Dazu werden die EXAFS-Oszillationen zunächst auf eine normierte Intensitätsskala transformiert. Dies geschieht durch Einführung der Größe $\chi(E)$ gemäß

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E_0)}. \quad (2.3)$$

Vom gemessenen Spektrum $\mu(E)$ wird zunächst der atomare Untergrund $\mu_0(E)$ abgezogen, welcher erwartet würde, falls man die Interferenz mit den an den Nachbaratomen reflektierten Elektronenwellen ausschalten könnte. Der Untergrund entspricht dann der Streuung der auslaufenden Elektronenwelle an den Orbitalen des Absorberatoms (vg. [HOL78]). Normiert wird anschließend auf den Kantenhub $\Delta\mu_0(E_0)$, dessen Bestimmung im folgenden Abschnitt 2.2.1 erklärt wird.

Durch Umformen der Energieabhängigkeit auf die Wellenzahl k mittels

$$k = \sqrt{\frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E - E_0)}, \quad (2.4)$$

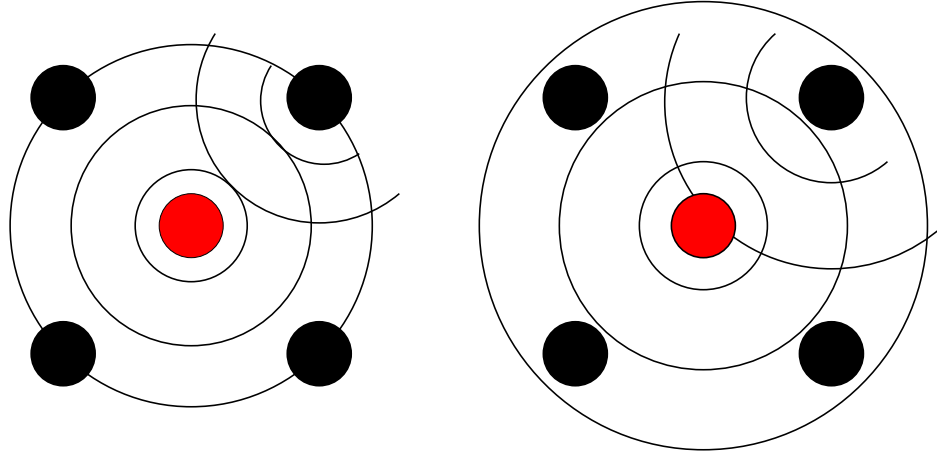


Abbildung 2.3: Die Entstehung der EXAFS-Oszillationen auf Grund konstruktiver (links) und destruktiver (rechts) Interferenz der auslaufenden und zurückgestreuten Photoelektronenwelle, aus [BUC02].

wobei m_e die Elektronenmasse und E_0 das Ionisationspotential der betrachteten Kante darstellt, ergibt sich für die Anregung eines K-Schalen-Elektrons die standard EXAFS-Formel (vgl. [TEO86])

$$\chi(k) = \sum_j A_j(k) \sin(2kr_j + \phi_j(k)). \quad (2.5)$$

Die Indizierung j läuft über alle unterschiedlichen Arten an Rückstreuatomen bei unterschiedlichen Abständen. Jeder mögliche Weg der auslaufenden Kugelwelle zu einem Rückstreuer bei einem gegebenen Abstand und von dort aus zu weiteren Nachbaratomen oder zum Absorberatom zurück wird als Streupfad bezeichnet. Der Sinus-Term beschreibt die EXAFS-Oszillationen in Abhängigkeit von den interatomaren Abständen r_j und der Phasenverschiebung $\phi_j(k)$ auf Grund der Coulomb-Potentiale von Rückstreuer- und Absorberatom. Die Amplitude $A_j(k)$ setzt sich aus folgenden strukturelevanten Größen zusammen:

$$A_j(k) = N_j S_0^2(k) F_j(k) e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-2r_j/\lambda_j(k)} / (kr_j^2). \quad (2.6)$$

N_j bezeichnet die Anzahl der Nachbaratome vom Typ j , auch Koordinationszahl genannt. Gleiche Arten von Rückstreuern einer Schale bei gleichem Abstand r bewirken auf Grund identischer Phasenfunktionen eine konstruktive Überlagerung der zurückgestreuten Photoelektronenwelle. $S_0^2(k)$, der amplitudenreduzierende Faktor, welcher nur schwach von der Anregungsenergie abhängt (vgl. [KOE01]), beschreibt eine Dämpfung der Amplitude durch Wechselwirkung der auslaufenden Photoelektronenwelle mit der Elektronenhülle des Absorberatoms. $F_j(k)$ steht für die Rückstreumplitude, ein Maß für das Rückstreuvermögen eines Nachbaratoms. $e^{-2\sigma_j^2 k^2}$ beschreibt die Abschwächung der Amplitude auf Grund der Unordnung der Atome im Kristallgitter, wobei der Debye-Waller-Faktor σ_j^2 sowohl statistische Abweichungen der Atomeinbauplätze von den Sollpositionen als auch thermische Bewegungen um die Gitterplätze beinhaltet. Im Falle der EXAFS-Formel werden gaußförmige Paarkorrelationsfunktionen angenommen (vgl. [STE88]). Der Term $e^{-2r_j/\lambda_j(k)}$ berücksichtigt eine zusätzliche Dämpfung der Rückstreumplitude, welche auftritt, falls das Photoelektron auf seinem Weg zu und von einem Streuatom zurück noch an weiteren Nachbaratomen inelastisch streut, oder auch das Innerschalenloch auf Grund seiner endlichen Lebensdauer in der Zwischenzeit aufgefüllt wird. Hier geht die mittlere freie Weglänge $\lambda_j(k)$ ein, d. h. die mittlere Distanz, die das Photoelektron zurücklegt, bis es inelastisch gestreut wird. Dadurch geht die Kohärenz verloren. Der Faktor $1/(kr_j^2)$ beschreibt die abstandsabhängige Abnahme der Amplitude der auslaufenden Kugelwelle und deutet schon implizit an, dass vornehmlich Einfachstreueignisse an absorbernahen Schalen signifikante Beiträge zu den EXAFS-Oszillationen liefern.

2.2.1 Das UWXAFS-Paket

Zur Bestimmung der geometrischen Strukturen der Phosphatgläser aus XAS-Messungen wurde im Rahmen dieser Arbeit das UWXAFS-Programmpaket verwendet, welches in der Gruppe von Prof. E. A. Stern an der University of Washington, Seattle, entwickelt wurde (vgl. [STE95] und [UWXAFS]). Es besteht im Wesentlichen aus drei Teilen:

- Zunächst wird mit Hilfe des Programms AUTOBK (vgl. [AUTOBK]) nach Gleichung 2.3 der Untergrund des Absorptionsspektrums entfernt und anschließend mit Hilfe von Gleichung 2.4 die so gewonnene $\chi(E)$ -Funktion in $\chi(k)$ überführt. Dies erfolgt durch Ausführen nachstehender Teilschritte.

Zur Bestimmung des Kantenhubes $\Delta\mu_0(E_0)$ geht man wie folgt vor: Zunächst wird die Energieposition E_0 des Kantenanstiegs bestimmt, welche konventionsgemäß im ersten Maximum der Ableitung $d\mu/dE$ des Spektrums angenommen wird. Die Absorption vor der Kante wird mittels eines Geradenfits im Intervall 200 - 50 eV vor dem Kantenanstieg angepasst, die Bestimmung des Untergrunds nach der Kante geschieht durch Anpassen eines quadratischen Polynoms in einem standardmäßig 100 - 300 eV nach E_0 gewählten Energieintervall. Beide Funktionen werden nun bis zum Referenzenergiewert E_0 extrapoliert und an dieser Stelle subtrahiert.

Der atomare Untergrund $\mu_0(E)$ wird mittels einer Spline-Funktion bestimmt. Dabei bedient man sich der Fouriertransformierten der $\chi(k)$ -Funktion in den Abstandsraum. Strukturen in $\chi(r)$ bis zu einem vorgegebenen Abstand R_{bkg} , unterhalb dessen keine nächsten Nachbarn zu erwarten sind, können nur aus der Wechselwirkung mit Orbitalen des Absorberatoms herrühren und stellen somit den Untergrund dar. Die Anzahl der Knoten, an denen die verschiedenen Polynomstücke zusammengesetzt werden, wird durch die Anzahl der unabhängigen Punkte der $\chi(r)$ -Funktion im Intervall 0 bis R_{bkg} festgelegt. Es wird ein kubischer Spline verwendet, damit zwischen zwei Knoten nicht mehr als eine volle Oszillation auftreten kann.

In Abbildung 2.4 wird am Beispiel des Spektrums einer Nickelfolie die mittels AUTOBK durchgeführte Untergrundanpassung und $\chi(k)$ -Bestimmung dargestellt.

- In einem Zwischenschritt werden nun vor der eigentlichen Datenanalyse theoretische Amplituden- und Phasenfunktionen für die im zu untersuchenden Material denkbaren Streupfade berechnet. Im Falle kristalliner Referenzen wird zunächst mittels des Programms ATOMS (vgl. [ATOMS]) aus der bekannten Anordnung der Streupartner im Kristall eine Eingabedatei für das Programm FEFF, welches in Abschnitt 2.3.2 ausführlich beschrieben wird, erstellt. Damit lassen sich die Amplituden- und Phasenfunktionen der einzelnen beitragenden Streupfade berechnen. Zur Reduktion der Datenmenge werden symmetrisch äquivalente Pfade, z. B. Einfachstreuung an den nächsten zwölf Nachbaratomen in metallischem Nickel, lediglich einmal aufgeführt und mit einem Entartungsparameter gekennzeichnet. Des Weiteren erfolgt eine Auflistung der Gewichte der einzelnen Streubeiträge bezogen auf den stärksten, in der Regel den ersten, Pfad. Schon an Hand dieser Aufzählung kann eine erste Entscheidung getroffen werden, welche Relevanz den einzelnen Amplitudenfunktionen zukommt und welche ohne Qualitätsverlust der folgenden Anpassung vernachlässigt werden können. Als Eingabe benötigt ATOMS Gitterkonstanten, Winkel zwischen den Kristallachsen, Zellkoordinaten der jeweiligen Atome und die Raumgruppe des Kristalls. Diese Daten können zum Beispiel aus der **ICSD** (**I**norganic **C**ystal **S**tructure **D**atabase, vgl. [ICSD]), entnommen werden. Für unbekannte Proben gibt es zwei mögliche Herangehensweisen zur Bestimmung der geometrischen Struktur: Ist die Zusammensetzung im Prinzip bekannt und existieren tabellierte Werte ähnlicher Referenzsubstanzen, so lassen sich deren Pfadinformationen als Ausgangspunkt der Analyse nutzen. Ist dies nicht der Fall, muss ein Modell Pfad für Pfad erstellt und jeder denkbare Rückstreuer als Eintrag in die FEFF-Eingabedatei aufgenommen werden.
- Der eigentliche Auswertungsschritt erfolgt nun mittels Anpassung der addierten Amplituden- und Phasenfunktionen der gewählten Streupfade an die Messdaten. Dazu werden die strukturelevanten Parameter jedes Pfads, die Koordinationszahl N , der Abstand des Streuatoms vom Zentralatom r_{eff} , der Debye-Waller-Faktor σ^2 und die Energieverschiebung ΔE_0 , welche einerseits eine fehlerhafte Energiekalibration ausgleicht, andererseits die Unkenntnis der exakten Energieposition der einsetzenden

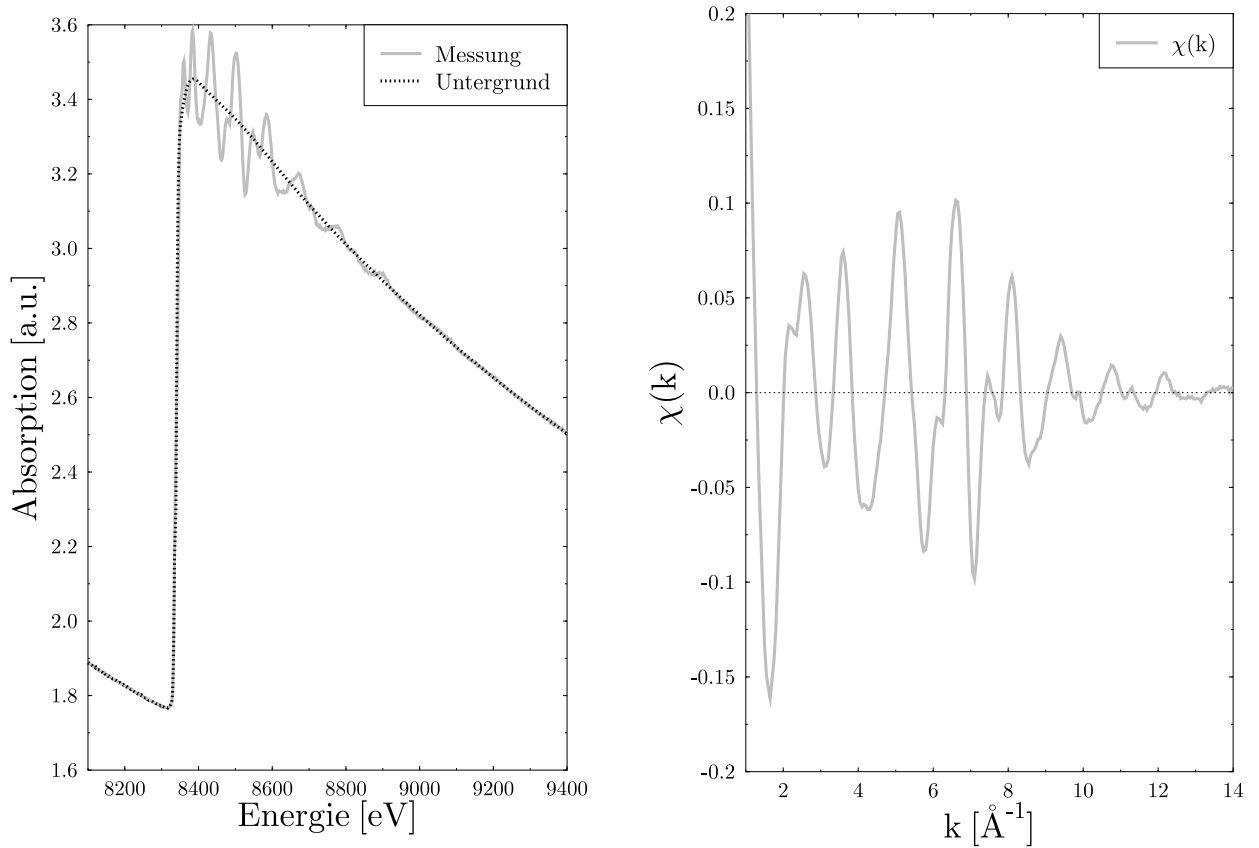


Abbildung 2.4: Untergrundanpassungen an das Spektrum der Nickelfolie (links) und daraus resultierende $\chi(k)$ -Funktion (rechts).

Ionisation berücksichtigt, sowie der amplitudenreduzierende Faktor S_0^2 , variiert. Eine Routine hierzu stellt das UWXAFS-Paket mit dem Programm FEFFIT (vgl. [FEFFIT]) zur Verfügung.

Dem Nutzer wird darin ein Höchstmaß an Gestaltungsfreiheit eingeräumt. So kann die Anpassung sowohl im Abstands- als auch im sogenannten q -Raum, der sich aus der Rücktransformation eines ausgewählten r -Intervalls ergibt, durchgeführt werden. Das hat den Vorteil, dass eine Anpassung Schritt für Schritt für einzelne Schalen und die relevanten Streupfade bestimmter Abstandsintervalle durchgeführt werden kann. Streupfade, welche sich außerhalb des interessierenden oder abhängig von der Datenqualität noch verwertbaren r -Bereichs der Messung liegen, müssen nicht berücksichtigt werden. Die Anpassung im q -Raum hat gegenüber der Auswertung im k -Raum den Vorteil, dass, während für die ursprüngliche $\chi(k)$ -Funktion von vorneherein nicht eindeutig ersichtlich ist, welche höheren Streupfade noch signifikante Beiträge zum Spektrum liefern, lediglich Beiträge von Streupfaden berücksichtigt werden müssen, welche im ausgesuchten Abstandsintervall liegen.

Die Möglichkeit, Parameter als variabel zu kennzeichnen, fest vorzugeben oder auch durch Definition von mathematischen Beziehungen miteinander zu verknüpfen, erlaubt dem Nutzer der FEFFIT-Routine nicht nur, die Anzahl der freien Variablen zu verringern und damit die Aussagekraft der Fitergebnisse zu verbessern, sondern darüber hinaus unterschiedliche Modellvorstellungen zu testen und gegeneinander abzuwägen.

Dazu ist in FEFFIT eine Fehlerabschätzung implementiert, welche eine so genannte reduzierte χ^2 -Funktion (nicht zu verwechseln mit der Größe χ aus Gleichung 2.3) nach folgender Definition berechnet,

$$\chi_\nu^2 = \frac{\chi^2}{\nu} = \frac{1}{N_{\text{idp}} - N_{\text{par}}} \sum_1^{N_{\text{idp}}} \left(\frac{\chi_{\text{daten}} - \chi_{\text{theorie}}}{\epsilon_i} \right)^2, \quad (2.7)$$

und durch Variation der Fitparameter minimiert (vgl. [FEFFIT] und [BEV02]). Darin bezeichnen die Indizes „daten“ und „theorie“ die aus dem Spektrum extrahierten bzw. nach Summation der theoretischen Streupfadanteile gewonnenen χ -Funktionen, ϵ_i die Unsicherheit der Messung an jedem Datenpunkt, $\nu = N_{\text{idp}} - N_{\text{par}}$ die Zahl der Freiheitsgrade der Anpassung, N_{par} die Anzahl der Fitparameter und N_{idp} die Anzahl der unabhängigen Datenpunkte, welche nach

$$N_{\text{idp}} = \frac{2\Delta k \Delta r}{\pi} + 2 \quad (2.8)$$

mit dem in der Fouriertransformation gewählten k - und dem im Fit untersuchten r -Bereich verknüpft ist.

Die nach 2.7 definierte Fehlerfunktion hat den Vorteil gegenüber der aus der Statistik bekannten χ^2 -Funktion, dass sich auch Modellanpassungen mit unterschiedlicher Parameterzahl vergleichen lassen und dadurch oft erst eine Entscheidung zwischen konkurrierenden Modellvorstellungen realisierbar wird.

An Hand der Definition sieht man jedoch, dass sich eine Erweiterung des Parameterraums nur streng korreliert mit einer Ausweitung des genutzten Datenintervalls rechtfertigen lässt. Umgekehrt limitiert die Qualität der Daten den genutzten Wertebereich und legt somit eine Obergrenze der zugelassenen Freiheitsgrade fest.

Als Beispiel einer FEFFIT-Anpassung zeigt Abbildung 2.5 Fits an die Daten einer Nickelfolien-Messung sowohl im r - als auch im q -Raum.

Da nicht der gesamte k -Raum transformiert und an den Grenzen eine Fensterfunktion, im vorliegenden Fall ein Hanning-Fenster, zur Filterung der Daten verwendet wird, bezeichnet man die sich ergebende Funktion auch als modifizierte Fourier-Transformation. Zur besseren Separation der Maxima und zur Kompensation der $1/r^2$ -abhängigen Abnahme der Amplitude im Fourierspektrum erfolgt zusätzlich eine Wichtung der $\chi(k)$ -Funktion mit k^3 . Zu den absoluten Zahlenwerten der Abszisse im Falle der modifizierten Fouriertransformation ist anzumerken, dass die Abstandsangaben nicht phasenkorrigiert sind und somit zu niedrige Werte für r_{eff} suggerieren. So ergibt sich nach Ablesen aus Abbildung 2.5 als Maximum des ersten Peaks eine Position bei 2.18 Å, obwohl laut [SWA53] die erste Koordinationsschale in Nickelfolie in einem Abstand von 2.49 Å vom Absorberatom zu finden ist. Bis zu einem Abstand von 5.1 Å tragen Einfachstreupfade der ersten vier Schalen bei. Die nächste Schale ist bei einem Abstand von 5.57 Å angesiedelt. Zusätzlich existieren Mehrfachstreupfade, welche sich z. B. aus mehrmaligem Hin- und Zurückstreuen der Elektronenwelle vom Absorber zu einem Nachbarn oder auch als Dreieckspfade ergeben, d. h. vom Absorber zu einem Nachbarn und dann weiter zu einem anderen Nachbarn, bevor die Elektronenwellen zum Absorber zurückläuft. Die theoretischen Amplituden- und Phasenfunktionen der Streupfade werden dazu konventionsgemäß nach der halben Streupfadlänge sortiert und nummeriert. So stellen die Streupfade mit den Nummern 1, 2, 5 und 8 Einfachstreuungen an den ersten vier Schalen im Nickel dar.

Zur Fouriertransformation wurde ein k -Intervall von 3.2 - 12.5 Å⁻¹ gewählt und der Fit in einem r -Bereich von 1.7 - 5.1 Å durchgeführt. Dazu wurden die ersten vier Einfachstreupfade und die zwei stärksten Mehrfachstreupfade bis zu einer halben Streulänge von 4.98 Å, in der Auflistung der Pfade erhalten sie die Nummern 10 und 14, in die Anpassung aufgenommen. Das Hinzufügen weiterer Mehrfachstreupfade mit Nummern zwischen den aufgeführten ist durchgeführt worden, brachte jedoch keine signifikante Verbesserung der Fit-ergebnisse, welche die damit einhergehende Erhöhung der Variablenanzahl rechtfertigen würde. Tabelle 2.1 listet die Strukturparameter der Nickelfolien-Anpassung auf. Unterschiede der Ergebnisse für die Anpassungen im r - und q -Raum bewegen sich in den Fehlergrenzen.

Bei der Anpassung unbekannter Systeme, in denen die Koordinationszahl, d. h. die Entartung der einzelnen Streupfade, a priori nicht bekannt ist, kann die Entartung aufgehoben und jeder Streubeitrag durch Multiplikation mit einer variablen Zahl gewichtet werden, welche die Koordinationszahl der einzelnen Schalen beinhaltet. Da diese Größe jedoch mit dem amplitudenreduzierenden Faktor S_0^2 und dem Debye-Waller-Faktor σ^2 stark korreliert ist, sind die Unsicherheiten in der Bestimmung von Koordinationszahlen recht

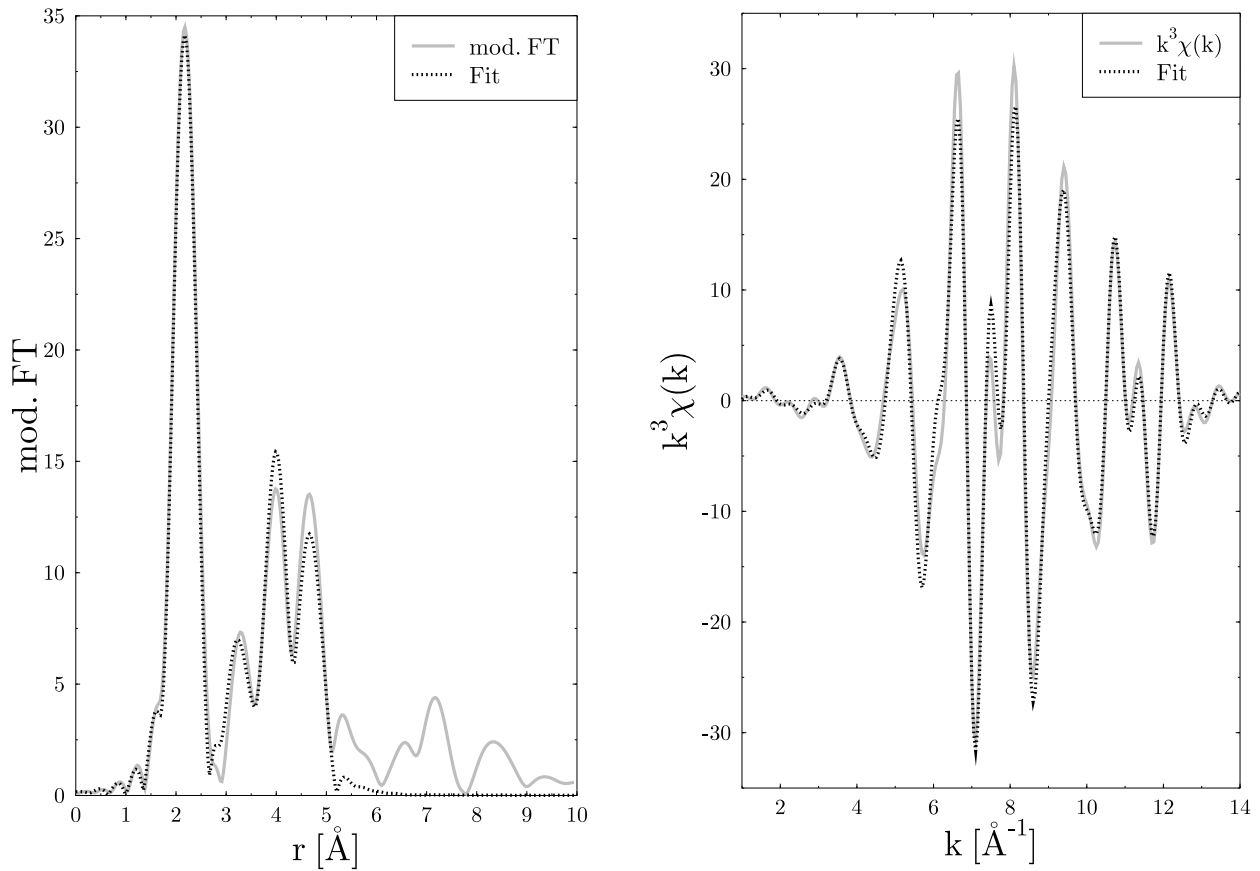


Abbildung 2.5: Modifizierte Fourier-Transformation der mit k^3 -gewichteten $\chi(k)$ -Funktion der Nickelfolie in den Abstandsraum und Fit an die Daten (links) sowie Rücktransformation in den q -Raum und Fit an die Daten (rechts).

globale Variablen			
S_0^2		E_0	
0.87(12)		7.45(1.40)	
pfadabhängige Variablen			
Pfadnr.	Entartung	Abstand [Å]	σ^2 [Å ²]
1	12	2.49(1)	0.0073(10)
2	6	3.52(1)	0.0073(10)
5	24	4.31(1)	0.0081(10)
8	12	4.98(1)	0.0081(10)
10	24	4.98(1)	0.0081(10)
14	12	4.98(1)	0.0081(10)

Tabelle 2.1: FEFFFIT-Strukturparameter von metallischem Nickel. Die Pfade 1,2,5 und 8 sind Einfachstreupfade der ersten vier Koordinationsschalen, 10 und 14 sind Mehrfachstreupfade.

hoch und betragen bis zu 20% (vgl. [CIM97]). Abstände lassen sich jedoch sehr zuverlässig bestimmen, wie schon die Fehlerbetrachtung im Falle der Nickelfolie zeigt.

2.3 Der XANES-Bereich

Das Einsetzen der Photoionisation, die Anregung eines Innerschalenelektrons in den Kontinuumszustand, ist in den Röntgenabsorptionsspektren nicht direkt sichtbar. Die erste intensive Resonanz, welche auf Grund ihres erstmaligen Nachweises auf Fotoplatten mit „white line“ bezeichnet wird, stellt den Übergang des angeregten Elektrons in unbesetzte Molekülorbitale dar. Die energetische Lage der Molekülorbitale ist charakteristisch für eine gegebene Substanz. Die Strukturen im Bereich der „white line“ des Spektrums stellen demnach Anregungen in unterschiedliche unbesetzte Niveaus dar. Daraus leitet sich die Anwendung der Nahkantenspektroskopie zur Untersuchung elektronischer Strukturen einer unbekannten Substanz ab (vgl. [SAL78], [SAR79], [AGA91], [MOD03a], [MOD03b] und [PAN03]).

Als Beispiel sei die Korrelation der Oxidationsstufe der Übergangsmetalloxide mit dem Anstieg der Absorptionskante der zugehörigen Spektren angeführt, welche in [BUC98] ermittelt wurde. So zeigt sich z. B. in der Reihe der Manganoxide MnO , Mn_2O_3 und MnO_2 mit steigender Oxidationsstufe eine nahezu lineare Verschiebung des Anstiegs der Absorptionskante zu höheren Energien (vgl. Abbildung 2.6). Zur Festlegung des Kantenanstiegs wird in vielen Veröffentlichungen und auch in dieser Arbeit die Energieposition des ersten Maximums der Ableitung verwendet. Ist in den XANES-Messungen, wie z. B. im Falle des MnO_2 , eine Vorkantenstruktur zu erkennen, wird auf das zweite Maximum zurückgegriffen.

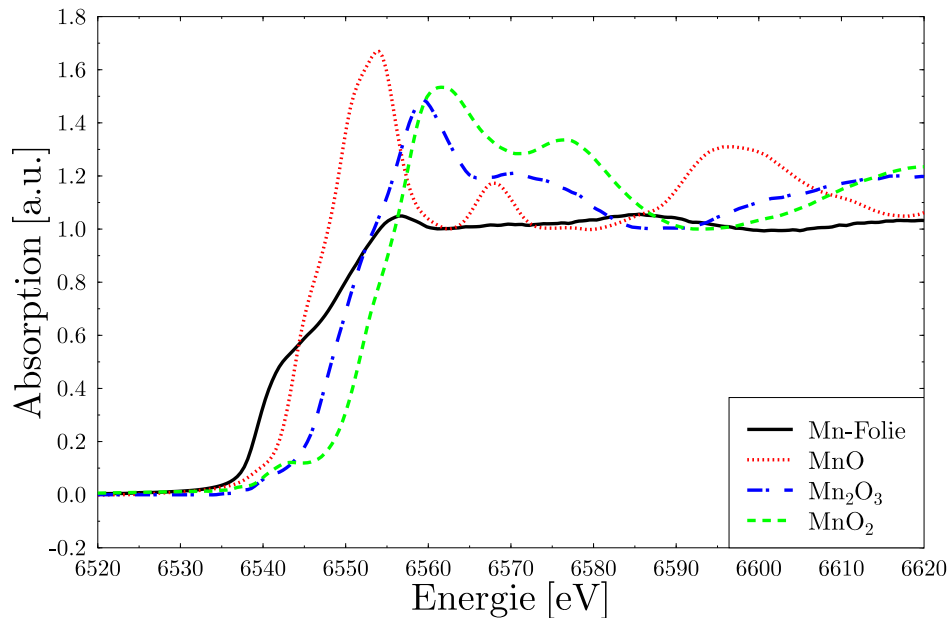


Abbildung 2.6: Vergleich der Energieverschiebung des Kantenanstiegs der Manganoxid-Spektren, aus [BUC98].

Auch das Auftreten von hybridisierten Bindungszuständen und Verzerrungen in der geometrischen Struktur kristalliner Materialien lässt sich durch Aufnahme von XANES-Spektren belegen. So besitzen die niederenergetischsten freien Zustände der Übergangsmetalle stets d-Orbital-Charakter, so dass eine Anregung $1s \rightarrow nd$ erwartet würde. Dies würde jedoch im Falle der K-Schalen-XANES-Spektren die Dipolauswahlregel $\Delta l = \pm 1$, $\Delta J = 0, \pm 1$ verletzen, da nur bei Anregung in p-artige Zustände das Matrixelement von Null verschieden ist. Dennoch treten z. B. in den Spektren der Chromoxide Vorkantenstrukturen auf (vgl. Abbildung 2.7). Diese werden in der Literatur (vgl. [PAN03] und [BUC98]) im Falle des Chrom(III)oxid und des Chrom(IV)oxid, welche in Korund- bzw. Rutilstruktur kristallisieren und somit die Chromatome oktaedrisch von Sauerstoffatomen umgeben sind, mit einer zunehmenden Verzerrung der Koordinationspolyeder erklärt. Hierdurch steigt zum einen die Hybridisierung von 3d- mit 4p-Orbitalen der Metallionen, zum anderen erhöht sich der Überlapp von 3d-Zuständen des Chroms mit den 2p-Orbitalen der Sauerstoffatome, die

Dipolauswahlregel ist teilweise erfüllt, der Übergang ist nicht mehr streng verboten. Chrom(VI)oxid wird aus CrO_4 -Tetraedern aufgebaut, welche kein Inversionszentrum besitzen. Dies führt zu einem besonders ausgeprägten Vorkantenpeak, da eine starke Mischung von Chrom-p- und -d-Orbitalen auftritt und die Anregung somit erlaubt ist. Eine Zuordnung der einzelnen Vorkantenübergänge kann durch Interpretation theoretischer Berechnungen der elektronischen Zustandsdichten erzielt werden, worauf im Abschnitt 2.3.2 am Beispiel des Cr_2O_3 eingegangen werden soll.

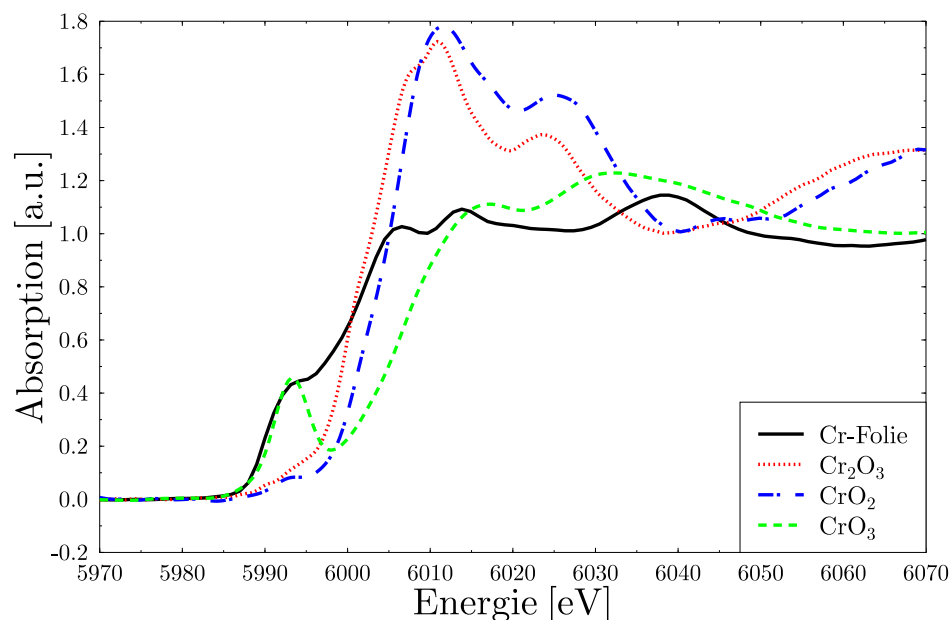


Abbildung 2.7: Die Nahkantenspektren der Chromoxide, aus [BUC98].

In Analogie zu der Beschreibung der Anregung in gebundene Zustände wurden die Strukturen oberhalb des Ionisationspotentials zunächst wie folgt erklärt: Angeregte Zustände werden durch einen Potentialwall stabilisiert, welcher auf den Zentrifugalterm des Potentials zurückzuführen ist. Daher werden diese Strukturen auch als „shape“-Resonanzen bezeichnet, da die Lage der Resonanzen von der Form („shape“ = Form) des Potentialwalls abhängt (vgl. [DEH72]). Neuere Erklärungsansätze erfolgen mit Hilfe des Vielfachstreuansatzes, welcher auch auf den Bereich unterhalb des Ionisationspotentials ausgedehnt wird, und verbinden somit Nahkantenspektren mit dem EXAFS-Bereich (vgl. [BIA88] und [STO92]).

Allgemeine Abhandlungen über den XANES-Bereich der Röntgenabsorptionsspektren finden sich des Weiteren z. B. in [AGA70], [DUR88], [BEH92b], [ANK98], [REH00] und [NAT03].

2.3.1 „Fingerprint“ und quantitative Analyse

Zur qualitativen Deutung der XANES-Spektren bietet sich ein Vergleich mit Spektren bekannter Referenzsubstanzen an. Dieses Herangehen an die Interpretation wird auch „fingerprinting“ („print“ = Abdruck) genannt und soll am Beispiel des Schwefel-K-Kanten-Spektrums eines gealterten Kautschuks, welcher über 160 Minuten einer Temperatur von 190°C ausgesetzt war, verdeutlicht werden (vgl. Abbildung 2.8).

So lassen sich die charakteristischen Resonanzen im Spektrum des Vulkanisats 901 eindrucksvoll in vier unterschiedliche Bestandteile, d. h. vier unterschiedliche Umgebungen der Schwefelabsorber, unterteilen: monosulfidische Brücken, die direkt an die Polymerstränge des Kautschuks ankoppeln; Sulfoxid, welches zusätzlich zur Verbrückung noch ein doppeltgebundenes Sauerstoffatom besitzt; Sulfon, entsprechend zwei-

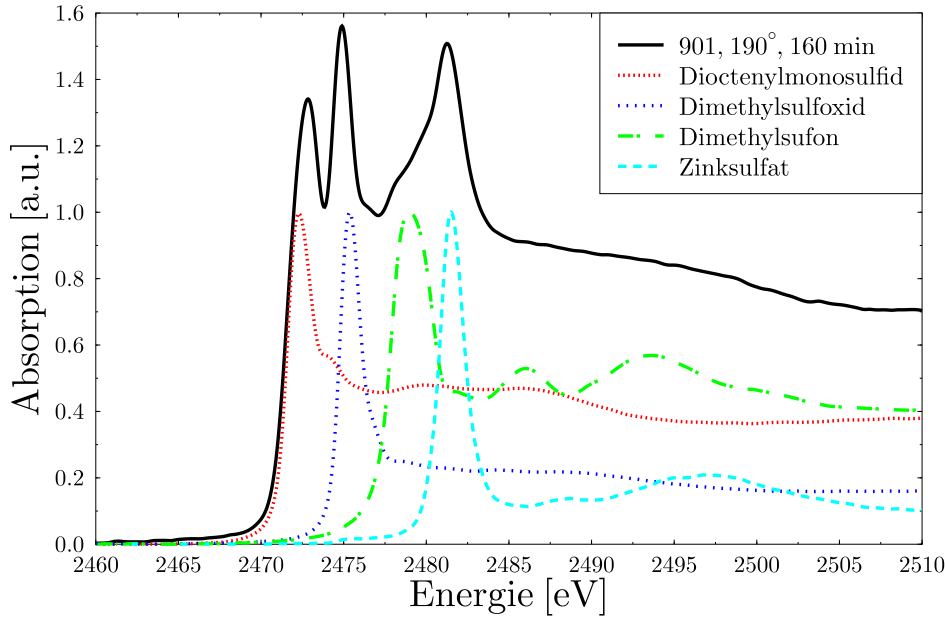


Abbildung 2.8: Schwefel-K-Kanten-Spektrum des Vulkanisats 901 der Firma Goodyear nach 160 minütiger Alterung bei 190°C, aus [MOD99]. Unterlegt sind Referenzspektren zum „fingerprint“ der chemischen Umgebung der Absorberatome.

fach durch Sauerstoffatome abgesättigt und Sulfat, also tetraedrisch von Sauerstoff koordinierter Schwefel, der an der Brückenbildung nicht teilnimmt.

An dieser Stelle offenbaren sich jedoch schon die Probleme der „fingerprint“-Methode. So ist nicht klar, wie genau eine Referenzsubstanz die wahre chemische Umgebung des Absorberatoms beschreiben muss. Dies wurde u. a. in der Synchrotronstrahlungsgruppe in den Arbeiten [WIN95] und [CHA97] diskutiert sowie in [MOD99] zusammenfassend untersucht und mit theoretischen Rechnungen untermauert. Es zeigte sich im Falle einer Reihe von Sulfanen, dass nicht nur die nächste Umgebung des Absorberatoms Einfluss auf die Nahkantenspektren hat, sondern selbst noch Änderungen in der dritten Koordinationsschale zu signifikanten Unterschieden führen können. Hieraus wird ersichtlich, dass man sich zur Beschreibung von XANES-Spektren nicht nur auf lokale Aspekte beschränken darf und eine sehr sorgfältige Auswahl des Referenzsystems notwendig ist.

Ist ein geeigneter Satz von Referenzsubstanzen gefunden, so lässt sich eine Quantifizierung der Schwefelbrückenverteilung durch Anpassung mittels gewichteter Addition der Referenzspektren erzielen. Dies geschieht, wie in vielen Anwendungen der Statistik, durch Minimieren der Größe χ^2 , welche wie folgt definiert ist,

$$\chi^2 = \sum_{k=1}^K \left(\frac{\mu_M(E_k) - \mu(E_k, c_1, c_2, \dots, c_n)}{\sigma_k} \right)^2, \quad (2.9)$$

wobei K die Anzahl der Datenpunkte, $\mu_M(E_k)$ das anzupassende Spektrum und $\mu(E_k, c_1, c_2, \dots, c_n)$ die gewichtete Summe der Referenzspektren bezeichnet. Letztere ist durch

$$\mu(E_k, c_1, c_2, \dots, c_n) = \sum_{n=1}^N c_n \cdot \mu_n(E_k) \quad (2.10)$$

gegeben.

Zur Minimierung der Größe χ^2 , welche gleichzeitig ein Maß für die Güte der Anpassung darstellt, werden die Gewichte der Referenzspektren variiert. Dazu wird in dieser Arbeit die CERN-Routine MINUIT verwendet (vgl. [JAM94]).

2.3.2 Das FEFF8-Paket

Neben einer qualitativen Beschreibung gewinnen theoretische Berechnungen zur Interpretation der XANES-Spektren zusehends an Bedeutung. Dabei lassen sich zwei Hauptströmungen in der Literatur unterscheiden: Molekülrechnungen (vgl. [WEI78], [GRU83], [ATK83] und [REI94]) und streutheoretische Ansätze (vgl. [LEE71], [MUE84] und [GUR86]). Da im Rahmen dieser Arbeit Molekülrechnungen nicht durchgeführt wurden, sei für eine Diskussion dieses Ansatzes auf die angegebene Literatur verwiesen.

Die Vorstellung, die Oszillationen des EXAFS-Bereichs durch mehrheitlich Einfachstreuprozesse an den Nachbaratomen des Absorberatoms zu beschreiben, wird in der Idee, die XANES-Strukturen auf Mehrfachstreuungen zurückzuführen, aufgegriffen.

Die theoretischen XANES-Rechnungen in dieser Arbeit wurden unter Verwendung des FEFF8-Programmpakets durchgeführt, welches an der University of Washington, Seattle, in der Arbeitsgruppe von Prof. J. J. Rehr entwickelt wurde (vgl. [ANK98] und [FEFF]).

Darin werden quantitative Interpretationen des XANES-Bereichs mittels simultaner Berechnung der Röntgenabsorptionsspektren und der elektronischen Eigenschaften, wie elektronische Zustandsdichten (**density of states**, **DOS**), Fermi-Energie, Besetzungszahlen und Ladungsübertrag, ermöglicht. Als theoretisches Modell dient ein selbstkonsistenter (self-consistent-field, **SCF**) Realraum-Mehrfachstreuansatz (**real-space multiple-scattering**, **RSMS**), welcher auf eine Clusterberechnung der Einteilchen-Green's-Funktion basiert. Für eine detaillierte Einführung in die RSMS-Theorie sei auf den Artikel von Zhang et al. (vgl. [ZHA89]) verwiesen.

Unter Verwendung des Green's-Formalismus gelingt es, die Erklärungsansätze für den XANES- und den EXAFS-Bereich in einem physikalischen Ansatz zusammenzuführen. Mit der spektralen Darstellung der Green's-Funktion

$$\frac{-1}{\pi} \text{Im} G(E) = \sum_f |f\rangle \delta(E - E_f) \langle f| \quad (2.11)$$

lässt sich der Röntgenabsorptionskoeffizient aus Fermi's Goldener Regel (vgl. Gleichung 2.2) umformen zu

$$\mu(E) \propto -\text{Im} \langle i | \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r}' G(\mathbf{r}', \mathbf{r}, E) \hat{\epsilon} \cdot \mathbf{r} | i \rangle. \quad (2.12)$$

Die Green's-Funktion wird nun zusammengesetzt aus einem Anteil vom Absorberatom G^c und von Beiträgen der Rückstreuatome G^{sc} :

$$G = G^c + G^{\text{sc}}. \quad (2.13)$$

Zur Berechnung des XANES-Bereichs wird die FMS-Methode innerhalb eines endlichen Cluster durchgeführt und die Vielfachstreubeiträge werden durch Matrixinversion implizit in allen Ordnungen aufsummiert. Die Beiträge der Rückstreuatome ergeben sich demnach zu:

$$G^{\text{sc}} = G^0 (1 - t G^0)^{-1}. \quad (2.14)$$

Die Inversion der Streumatrix stellt den zeitaufwändigsten Schritt dar. Zur Berechnung des Streupotentials wird abweichend vom klassischen Muffin-Tin-Ansatz ein Überlappen der radialsymmetrischen Potentiale erlaubt. Der Einsatz des Selbstkonsistenz-Verfahrens gestattet zudem die Berechnung der Fermi-Energie

sowie elektronischer Zustandsdichten und Ladungsüberträge der vorliegenden Atomsorten. Detailliertere Erläuterungen zur Implementierung des SCF-MS-Ansatzes in das ab initio RSMS-Programm FEFF8 finden sich in [ANK98].

Als Beispiel für eine FEFF8-Rechnung und die daraus resultierende Zuordnung der atomaren Zustandsdichten sei die Berechnung von Chrom(III)oxid aufgeführt (vgl. Abbildung 2.9).

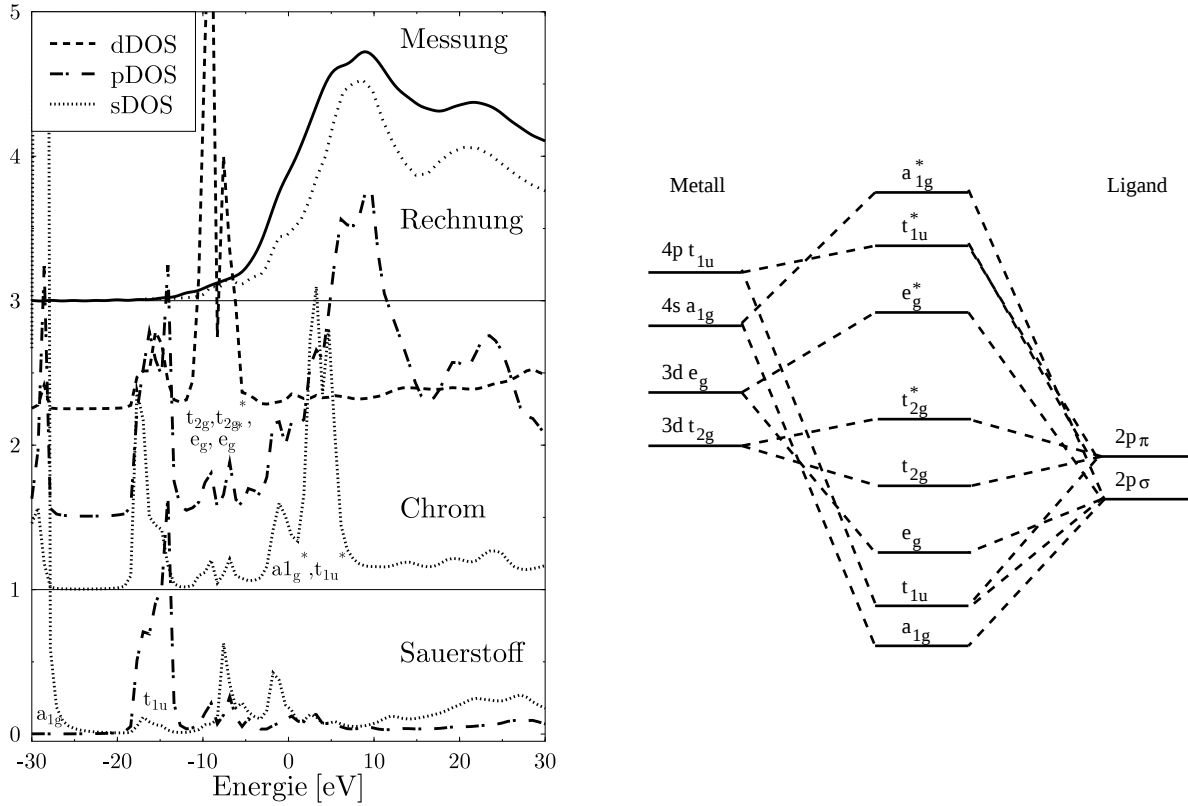


Abbildung 2.9: FEFF8-Berechnung des Nahkantenspektrums und atomare Ladungsdichten von Cr_2O_3 (links), aus [PAN03], und Bindungsmodell nach der Ligandenfeld-Theorie (rechts), aus [WEI78].

Chrom(III)oxid kristallisiert in der Korund-Struktur, d. h. die Anordnung der Sauerstoffatome erfolgt in Oktaedersymmetrie, in der Sprache der Gruppentheorie bezeichnet man diese auch als O_h -Symmetrie. Der Vergleich der mit FEFF8 berechneten atom- und bahndrehimpuls-projizierten (l-projizierten) Zustandsdichten verdeutlicht, dass der streutheoretische Ansatz korrespondierende Ergebnisse zur verbreiteten Molekülorbital-Theorie liefert, welche die einzelnen auftretenden Ladungsniveaus der Ligandenfeld-Theorie folgend charakterisiert (vgl. [ATK83]).

Kapitel 3

Das Experiment

Die dieser Arbeit zu Grunde liegenden experimentellen Ergebnisse wurden an zwei Synchrotronstrahlungsquellen gewonnen: am Bonner Elektronenbeschleuniger **ELSA** (**E**lectron **S**tretcher and **A**ccelerator) und am **CAMD** (**C**enter for **A**dvanced **M**icrostructures and **D**evelopments) in Baton Rouge, Louisiana. Beide Beschleuniger und die für diese Arbeit genutzten Experimentierplätze werden in diesem Kapitel beschrieben.

3.1 Die Lichtquelle I: ELSA

Als Quelle für die Bonner Synchrotronstrahlungsexperimente dient die Elektron-Stretcher-Anlage ELSA des Physikalischen Instituts der Universität Bonn. Ein schematischer Aufbau des Beschleunigers ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

Zunächst werden Elektronen mittels eines Linearbeschleunigers (**L**inear **A**ccelerator, **LINAC**) auf 20 MeV vorbeschleunigt und anschließend mit einer Frequenz von 50 Hz in ein Booster-Synchrotron eingeschossen, worin ihre Energie auf die Injektionsenergie von 1.2 GeV erhöht wird. In ELSA werden die Elektronen schließlich weiter auf die für das jeweils laufende Experiment gewünschte Endenergie beschleunigt. Für Anwendungen der Synchrotronstrahlung liegt diese bei 1.6 GeV, 2.3 GeV bzw. 2.7 GeV. An den Strahlrohren BN0 - 3 im rechten unteren Teil von Abbildung 3.1 befinden sich die Experimente, welche die von den in den Dipolmagneten radial beschleunigten relativistischen Elektronen erzeugte Synchrotronstrahlung nutzen. Für einen tiefer gehenden Einblick in den Aufbau von ELSA empfehlen sich [ANT87], [ALT90], [NAK98] und [KEI00].

Die im Rahmen dieser Arbeit in Bonn gemessenen Spektren der K-Kanten von Phosphor, Schwefel und den 3d-Metallen wurden alle bei einer Elektronenenergie von 2.3 GeV am Strahlrohr BN3 aufgezeichnet.

Die spektrale Verteilung des Photonenflusses wurde für die drei zugänglichen ELSA-Energien mit Hilfe des Programms LITOP2 (vgl. [DAN92]) berechnet und ist in Abbildung 3.2 dargestellt.

Als Grundlage der Rechnung diente die Annahme eines Abstands von 10m zum Quellpunkt, was ungefähr den experimentellen Bedingungen hinter dem Eintrittsspalt des Monochromators am Strahlrohr BN3 entspricht. Die charakteristische Energie der Synchrotronstrahlung (vgl. [WIL92]) ergibt sich aus der kinetischen Energie der Elektronen und dem Dipolmagnet-Krümmungsradius von 10.88 m zu 2.5 keV und liegt damit im weichen Röntgenbereich.

3.2 Der Messplatz BN3

Die im Rahmen dieser Arbeit im Bonner Synchrotronstrahlungslabor aufgenommenen Spektren wurden am Messplatz BN3 gewonnen. Eine Skizze des Experiments ist in Abbildung 3.3 dargestellt.

Elektronen-Stretcher-Anlage (ELSA)

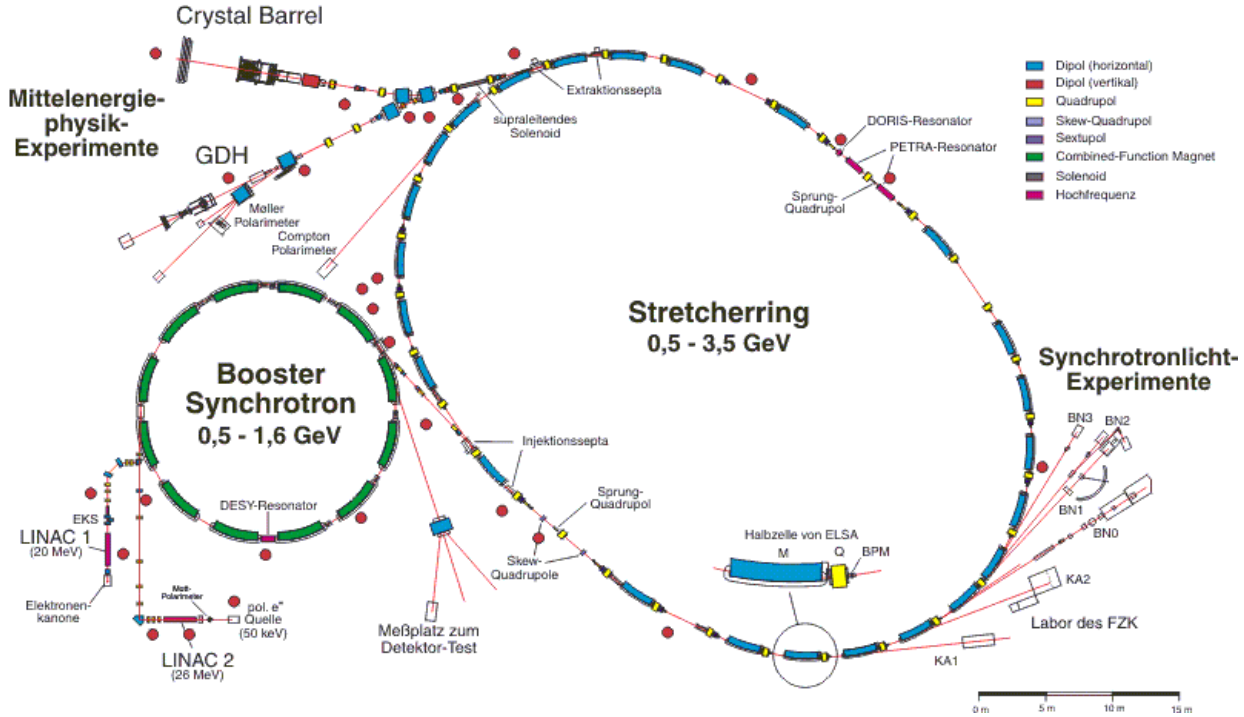


Abbildung 3.1: Elektron-Stretcher-Anlage ELSA mit Linearbeschleunigern, Booster-Synchrotron und Experimentierplätzen (vgl. [KEI00]).

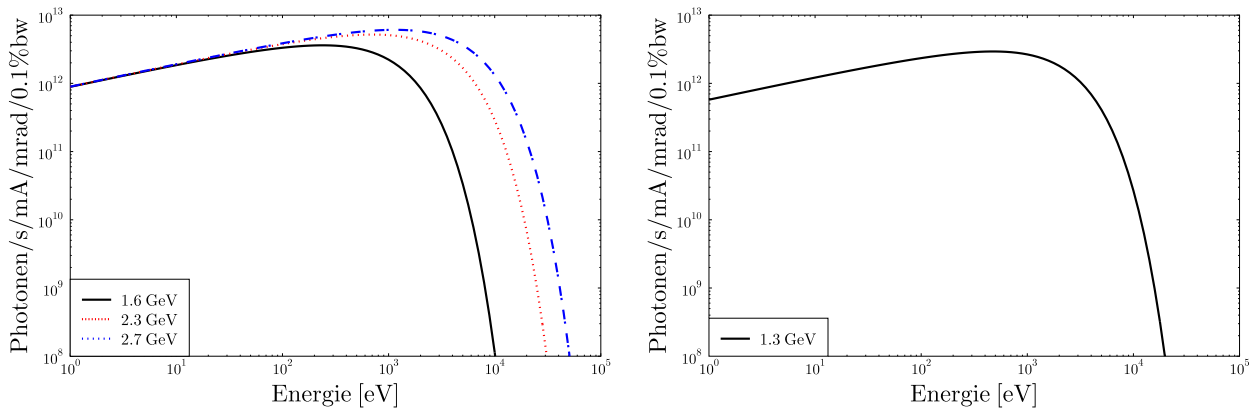


Abbildung 3.2: Spektrale Verteilung des Photonflusses an ELSA am Strahlrohr BN3 (links) und am CAMD-Speicherring (rechts), berechnet mit LITOP2 (vgl. [DAN92]).

Die tangential von der Bahn der in ELSA kreisenden Elektronen abgestrahlte Synchrotronstrahlung passiert im Strahlrohr BN3 zunächst ein System von Kollimator und Eintrittspalt zur Begrenzung der Strahlgeo-

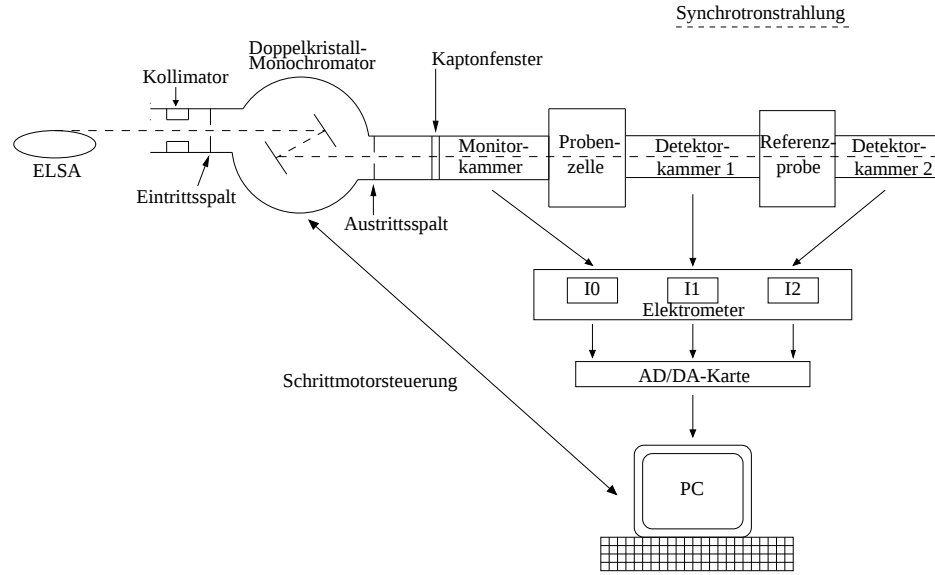


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung des Messplatzes BN3 mit Ausleseelektronik.

metrie. Letzterer limitiert die Strahlhöhe auf etwa 1.2 mm. Anschließend wird in einem Doppelkristallmonochromator mittels Bragg-Reflexion an zwei Kristallen aus dem kontinuierlichen Spektrum ein diskretes Spektrum erzeugt. Dies geschieht durch Einstellen des Glanzwinkels θ der Kristalle zur Strahlachse auf Grund der Bragg-Bedingung (vgl. [BRA13])

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (3.1)$$

bzw.

$$E_n = \frac{hc}{2d \sin \theta}. \quad (3.2)$$

Hierin bezeichnen n die Beugungsordnung, λ und E_n die Wellenlänge bzw. Energie des reflektierten Lichts, d den Abstand der Netzebenen parallel zur Kristalloberfläche, θ den Winkel zwischen einfallendem Strahl und der Kristalloberfläche und c die Lichtgeschwindigkeit.

Der zweite Kristall stellt im Bonner Aufbau sicher, dass der austretende monochromatische Strahl zwar relativ zum einfallenden Strahl höhenversetzt, ansonsten aber orts- und winkelfest den Doppelkristallmonochromator am Austrittsspalt verlässt. Der am Strahlrohr BN3 realisierte Monochromatoraufbau basiert auf der in der Literatur unter dem Begriff Lemonnier-Prinzip (vgl. [LEM78]) beschriebenen Konstruktion, jedoch wurde beim Bonner Monochromator eine leicht modifizierte Variante realisiert (vgl. [REI94]). Unter anderem wurde auf die Nachführung des zweiten Kristalls auf einer Zwangskurve verzichtet und durch den Einsatz eines rechnergesteuerten Gleichstrommotors ersetzt (vgl. [MOD97]).

Ein weiterer Vorteil des Einsatzes eines zweiten Kristalls ist die Möglichkeit, durch leichtes Verkippen („tuning“) desselbigen höhere Harmonische zu unterdrücken, welche für $n \geq 2$ auftreten und die Absorptionsbestimmung beeinflussen können. Wie Abbildung 3.4 am Beispiel von Si(220)- und Ge(220)-Kristallen verdeutlicht, sind die Reflexionsprofile, auch Darwin-Prins-Kurven genannt, der Harmonischen schmäler, und die Maxima liegen bei anderen Winkeln, so dass eine Unterdrückung durch leichte Variation des Reflexionswinkels erzielt werden kann (vgl. [MAT80]). (220) sind die so genannten Miller-Indizes und beschreiben die Orientierungen der Kristallebenen.

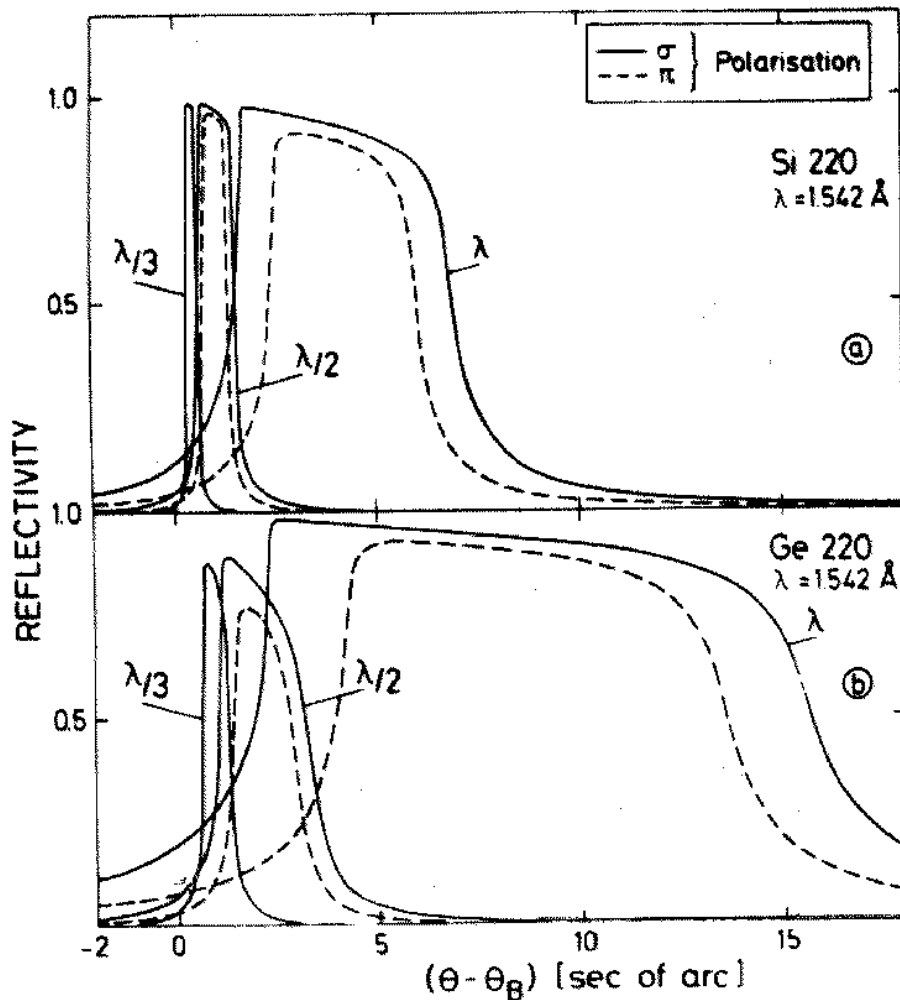


Abbildung 3.4: Darwin-Prins-Kurven von Si(220) (oben) und Ge(220) (unten), aus [MAT80].

Hierbei ist jedoch Vorsicht geboten, da Resonanzen in den Spektren stark gedämpft auftreten können und eine verschlechterte Auflösung in Kauf genommen werden muss (vgl. [CHA87]). Dies wird in Abbildung 3.5 an zwei Beispielmessungen an Mangan(II)oxid verdeutlicht. In der ersten Messung sind die Ge(220)-Kristalle so justiert worden, dass ein Maximum an Intensität in der Monitorkammer registriert wurde. Die zweite Messung zeigt das Spektrum der identischen Probe. Jedoch wurden die Kristalle zur Beseitigung des Einflusses möglicher höherer Harmonischer oder Ebenenversätze in den Kristallen dejustiert („detuned“), so dass der Ionisationskammerstrom um 30% reduziert war. Es zeigt sich, dass sämtliche im Spektrum auftretende Resonanzen nur sehr stark gedämpft, das erste Maximum nach der „white line“ sogar kaum, zu erkennen sind. Die Auflösung ist erheblich verschlechtert. Für höhere Energien fällt dies nicht ins Gewicht, da die Strukturen breiter sind, so dass für eine EXAFS-Auswertung auch das „detuned“ Spektrum herangezogen werden kann. Im Falle einer XANES-Analyse sind jedoch erhebliche Zweifel angebracht und ein „detuning“ ist zu vermeiden.

Röntgenabsorptionsspektren lassen sich nun durch schrittweise Variation des Reflexionswinkels der Monochromatorkristalle und damit der Anregungsenergie aufnehmen. In der Realisierung des BN3-Monochromators liegt der ansteuerbare Winkelbereich zwischen 15° und 65° . Die daraus resultierenden Parameter der im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Kristallpaare sind in Tabelle 3.1 aufgelistet.

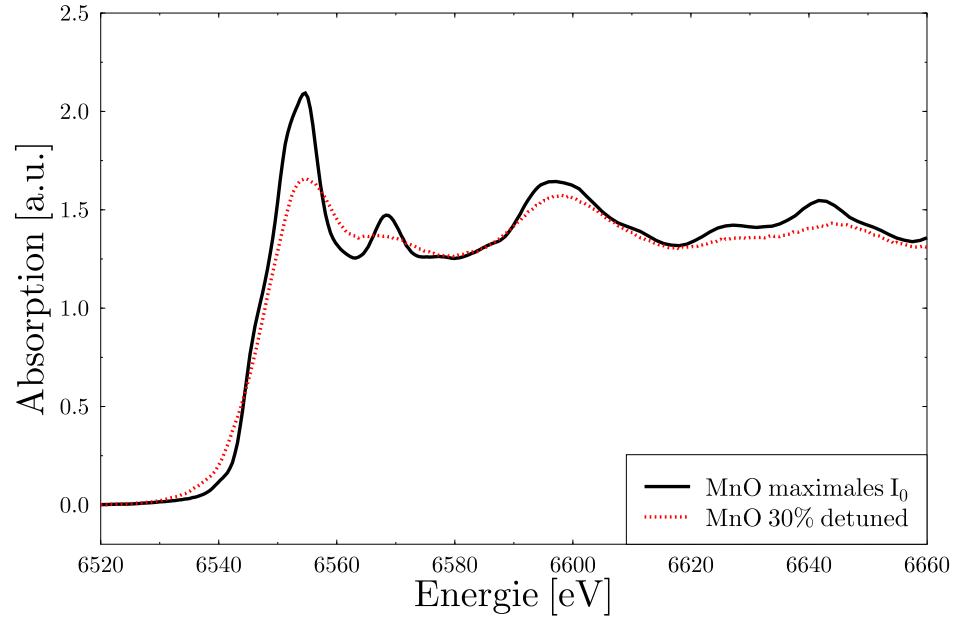


Abbildung 3.5: Zwei unterschiedliche Messungen einer Mangan(II)oxid-Probe.

Kristalle	Netzebenenabstand [Å]	maximaler Energiebereich [eV]	aufgezeichnete Spektren
InSb(111)	3.7903	1810 - 6330	Phosphor-K-Kante
Si(111)	3.1351	2190 - 7650	Schwefel-K-Kante
Ge(220)	2.0	3430 - 12000	3d-Metall-K-Kanten

Tabelle 3.1: Verwendete Kristalle und ihre Parameter.

Da das Fahren des Motors in äquidistanten Winkelschritten von jeweils 0.002° erfolgt, vergrößern sich die Energieschritte laut Gleichung 3.2 bei abnehmenden Winkeleinstellungen bzw. zunehmenden Energiewerten. So lässt sich beispielsweise bei der Spektroskopie der Schwefel-K-Kante mit Si(111)-Kristallen eine Schrittweite von 0.03 eV erzielen, wohingegen bei der Messung der Zink-K-Kante mit Ge(220)-Kristallen nur eine Schrittweite von 1.0 eV realisierbar ist. Einen noch größeren Einfluss auf die Messung hat die Tatsache, dass sich die Breite des Reflexionsprofils winkelabhängig ändert. Es ist daher unerlässlich, die Wahl des verwendeten Kristallpaares auf die zu untersuchende Absorptionskante abzustimmen.

Kommen für einen ausgewählten Energiebereich mehrere Varianten in Frage, so ist durch Testmessungen sorgfältig abzuwägen, welches Kristallpaar die höhere Auflösung liefert. Ein Auswahlkriterium stellt dabei die apparative Energieauflösung dar, welche sich aus der Bragg-Bedingung zu

$$\delta E = E \cot \theta \delta \theta \quad (3.3)$$

mit

$$\delta \theta = \sqrt{\psi_v^2 + \frac{1}{2} \delta \alpha^2} \quad (3.4)$$

ergibt. ψ_v beschreibt die vertikale Strahldivergenz des Synchrotronstrahls und $\delta \alpha$ die Breite des Reflexionsprofils der Monochromatorkristalle (vgl. [SCH99]). Zusätzlich beeinflussen noch die endlichen Lebensdauern

des Photoelektrons und des Innerschalenlochs die Linienbreite, welche nach Wertheim et al. [WER74] zu einer lorentzartigen Verbreiterung führen.

In Abbildung 3.6 wird am Beispiel der Spektren einer Nickelfolie verglichen, welches Kristallpaar sich für die K-Kanten-Messungen bei etwa 8300 eV eignen, da sich Germaniumkristalle der Orientierungen (220) und (422) anbieten.

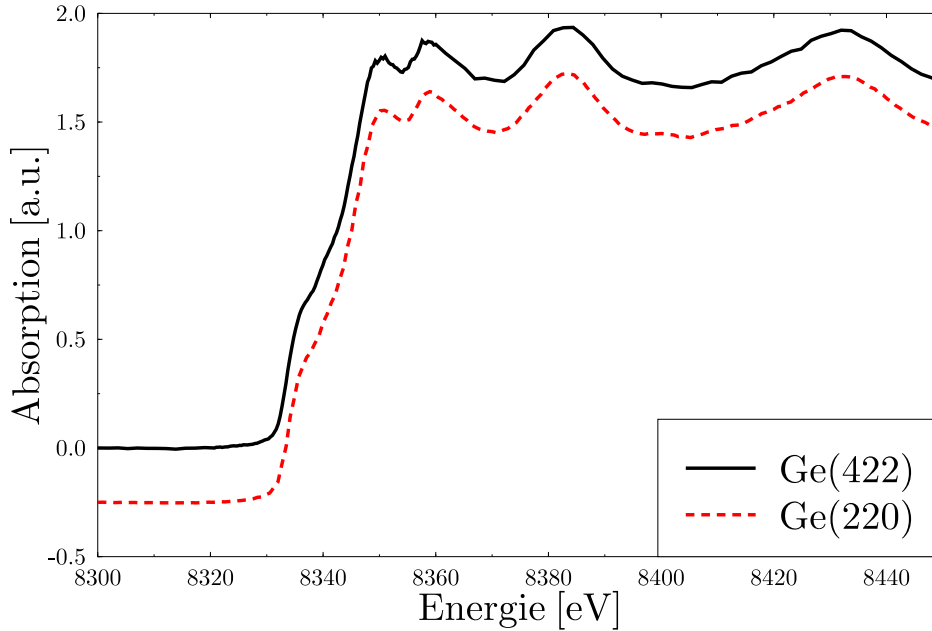


Abbildung 3.6: K-XANES-Spektren einer Nickelfolie, aufgenommen mit Germaniumkristallen der Orientierungen (220) und (422).

Obwohl die Ge(422)-Kristalle in diesem Energiebereich Schrittweiten von 0.35 eV gegenüber 0.7 eV im Falle der Ge(220)-Kristalle ermöglichen, gibt es keine signifikanten Unterschiede in der Auflösung der Nahkantenstrukturen, da in dieser Kante die Linienbreite gegenüber der apparativen Auflösung dominiert. Weitere Argumente rein messtechnischer Natur geben daher den Ausschlag für die Wahl der Ge(220)-Kristalle: So ermöglicht der Schnitt (220) im Gegensatz zur Orientierung (442) einen unkomplizierteren Einbau der Kristalle und ein leichteres Auffinden der Reflexionen. Darüber hinaus sind die nachgewiesenen Ströme in den Ionisationskammern um eine Größenordnung höher, was den Anteil der Untergrundsignale in der Ausleselektronik verringern kann.

Nach dem Austrittsspalt dient ein Kaptonfenster als Abgrenzung des Monochromatorvakuum von den weiteren Komponenten des Experimentierplatzes. Es folgt eine alternierende Schaltung von drei Ionisations- und zwei Probenkammern. Art und Druck des Ionisationsgases werden individuell auf die jeweils zu untersuchende Probe abgestimmt. Durch Nachweis der Ionisation der Gasmoleküle in der Monitor- und der Detektorkammer 1 (vgl. Abbildung 3.3) lässt sich unter Berechnung des natürlichen Logarithmus aus dem Quotienten der Ionisationsströme I_0 und I_1 der Absorptionskoeffizient der Probe bestimmen. Durch zusätzliches Aufzeichnen des Spektrums einer bekannten Referenzprobe in der zweiten Detektorkammer unter Auslesen der Ströme in den Ionisationskammern 1 und 2 kann die Energiekalibrierung weiter verfeinert werden. Die Unsicherheit der Energiekalibrierung lässt sich auf Grund des Steuerungsmechanismus des Doppelkristallmonochromators Bonner Bauart auf einen Motorschritt abschätzen. Die Ionenströme werden mittels Elektrometer vom Typ Balzers QME311 aufgezeichnet und in proportionale Spannungen umgewandelt, welche mit Hilfe einer 16-bit-AD/DA-Karte vom Typ DT2836 der Firma Data Translation dem Messrechner zugeführt werden. Durch Vorgabe einer Integrationszeit ist es möglich, die Messungen über mehrere Auslesezyklen zu mitteln.

Auf Grund der Tatsache, dass in diesem experimentellen Aufbau der monochromatische Röntgenstrahl die zu untersuchende Probe durchdringt, bezeichnet man dieses Prinzip auch als Transmissionsexperiment. Weitere Experimente in der Röntgenabsorptionsspektroskopie nutzen Sekundäreffekte, wie Fluoreszenzexperimente (vgl. [SCH99]) und **TEY** (total electron yield, gesamte Elektronenausbeute, vgl. [BEN95]). Nach der Absorption eines Photons befindet sich das Absorberatom in einem angeregten Zustand. Das Auffüllen des Innerschalenlochs kann zum einen die Emission eines Fluoreszenzphotons nach sich ziehen, welches in Fluoreszenzmessungen nachgewiesen wird. Ein solcher Versuchsaufbau ist am Strahlrohr BN2 des Bonner Synchrotronstrahlungslabors realisiert. Ein weiterer möglicher Relaxationsprozess ist der Augereffekt. Die frei werdende Energie aus dem Auffüllen des Innerschalenlochs wird auf ein weiteres Elektron übertragen, welches den Atomverbund verlässt. TEY-Messungen sind zuletzt am Strahlrohr BN0 im Rahmen der Dissertationen von S. Bender und B. Frenzel durchgeführt worden (vgl. [BEN99] und [FRE01]). Des Weiteren können mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie unter streifendem Einfall (**G**rasing **I**ncidence **X**-ray **A**bsorption **S**pectroscopy, **GIXAFS**) durch Messung der von einer dünnen Oberfläche reflektierten Strahlung Rückschlüsse auf Oberflächenreaktionen in situ und auf Schichtdicken gezogen werden (vgl. [JAN03]).

3.3 Die Lichtquelle II: CAMD

Das J. Bennett Johnston Sr. Center for Advanced Microstructures and Devices, **CAMD**, der Louisiana State University, **LSU**, in Baton Rouge, USA, bietet eine Synchrotronstrahlungsquelle zur Grundlagenforschung atomarer und molekularer Strukturen bzw. kondensierter Materie, zur anwendungsorientierten Forschung auf dem Gebiet der Mikrofabrikation und Röntgenabsorptionsspektroskopie zur Analyse von Materialeigenschaften in Hinblick auf industrielle und umweltrelevante Fragestellungen (vgl. [CAMD]). Eine Skizze des CAMD-Speicherrings und der angeschlossenen Experimentierplätze zeigt Abbildung 3.7, welche [MOR02] entnommen wurde.

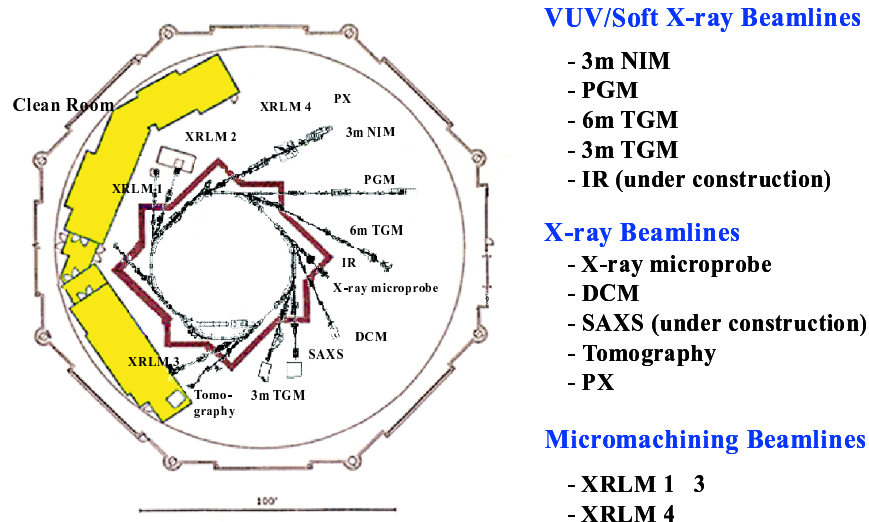


Abbildung 3.7: Center for Advanced Microstructures and Devices (CAMD), aus [MOR02].

Nach Durchlaufen eines Linearbeschleunigers werden die Elektronen mit einer Energie von 200 MeV in den CAMD-Speicherring injiziert, in dem sie auf die Endenergie von 1.3 GeV bzw. 1.5 GeV beschleunigt werden. Von den acht Ablenkmagneten aus kann die Synchrotronstrahlung den Experimentierplätzen zugeführt

werden. Derzeit ist in eines der geraden Teilstücke des Rings ein supraleitender Wiggler integriert.

Die spektrale Verteilung der Photonen bei einer Ringenergie von 1.3 GeV ist ebenfalls in Abbildung 3.2 dargestellt, eine Gegenüberstellung der Maschinenparameter des CAMD-Rings und ELSA findet sich in Tabelle 3.2.

Parameter	ELSA	CAMD
Ringenergie [GeV]	2.3	1.3
charakteristische Energie [eV]	2480	1660
natürliche Emittanz [mrad]	$3.54 \cdot 10^{-7}$	$3.5 \cdot 10^{-7}$
maximaler Strom [mA] (Sollwert)	65	250
maximale Lebensdauer [h]	3	12
Dipolmagnetfeld [T]	0.74	1.48
Radius der Sollbahn [m]	10.84	2.928

Tabelle 3.2: Maschinenparameter von ELSA und des CAMD-Rings.

3.4 Das DCM-Strahlrohr

Der Aufbau des **DCM-Strahlrohrs** (**D**ouble **C**rystal **M**onochromator) unterscheidet sich vom Strahlrohr BN3 bedingt durch die Unterschiede in der Qualität des Ringvakuum, welches am CAMD im Nanotorrbereich und an ELSA um einen Faktor 100 höher liegt. Daher ist im DCM-Strahlrohr eine differentielle Pumpstrecke eingebaut, um das Monochromatorvakuum an das Ringvakuum anzupassen. Ein skizzierter Aufbau des DCM-Strahlrohrs ist in Abbildung 3.8 zu sehen.

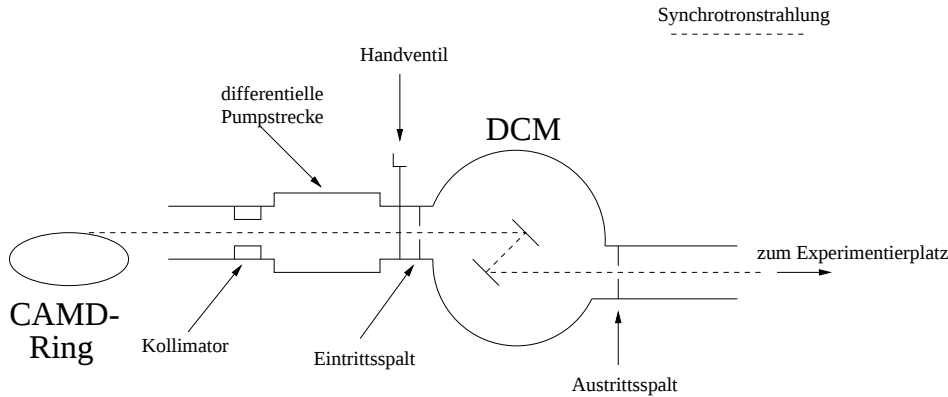


Abbildung 3.8: Schematische Darstellung des DCM-Strahlrohrs.

Im Gegensatz zum Monochromator am Strahlrohr BN3, ist die Höhe des Eintrittsspalts am DCM auf 0.8 mm ausgelegt. Das hat zur Folge, dass an beiden Messplätzen unterschiedliche Energieauflösungen erzielt werden und, um Vergleichbarkeit zu garantieren, XANES-Messungen einer Probenserie nur an einem der beiden Experimente durchgeführt werden sollten. Der Winkelbereich des DCM deckt wie auch bei BN3 15° bis 65° ab, so dass hier ebenfalls die Kristallparameter aus Tabelle 3.1 Gültigkeit haben. Im Gegensatz zum Aufbau am Strahlrohr BN3 werden im DCM die Kristalle mittels Servomotoren angesteuert. Der experimentell kleinstmöglich erreichbare Vortrieb erreicht dabei 0.001° . Es existieren zwei Möglichkeiten, die

Ionisationsströme auszulesen. Eine erfolgt mittels dreier Elektrometer vom Typ Keithley 617, deren aufgezeichnete Werte über einen GPIB-Bus dem Messrechner zugeführt werden. Die zweite Art, welche für die in dieser Arbeit dargestellten Spektren angewendet wurde, benutzt Elektrometer des Typs Keithley 438. Die Datenübertragung erfolgt dann über eine Analogkarte. Die Elektrometertypen unterscheiden sich in der Art der Stromversorgung, welche im ersten Fall mit Netzgeräten und im zweiten Fall mit Batterien erfolgt. Letzteres hat sich als die stabilere Methode herausgestellt.

Über den Standardaufbau für Transmissionmessungen hinaus besteht auch am DCM-Strahlrohr noch die Möglichkeit, niedrig konzentrierte Proben in Fluoreszenz zu messen. Hierfür steht ein 13-Element-Germaniumdetektor der Firma Canberra zur Verfügung. Der experimentelle Aufbau für Fluoreszenzmessungen ist in Abbildung 3.9 skizziert.

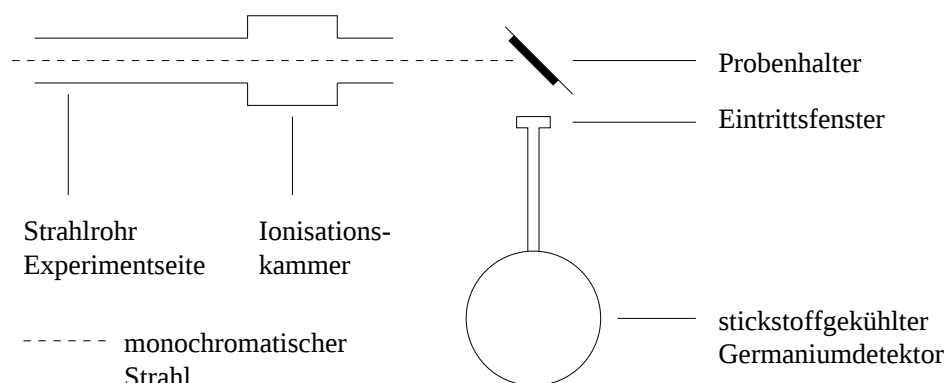


Abbildung 3.9: Schematischer Experimentaufbau zur Durchführung von Fluoreszenzmessungen, Aufsicht.

3.5 Die Probenhalter

Die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Pulverproben und Kautschukdünnschnitte wurden mit dem im linken Teil der Abbildung 3.10 schematisch dargestellten Probenhalter in den Strahlengang gebracht. Dazu wurden die Pulverproben zunächst gleichmäßig auf selbstklebendes Kaptonband aufgetragen und anschließend zur weiteren Stabilisierung mittels Probenrähmchen aus Edelstahl auf dem Probenhalter fixiert. Besonders bei dünn zu präparierenden Proben, wie z. B. Phosphorproben, deren K-Kante bei einer Energie von lediglich 2149 eV liegt, muss auf eine homogene Dicke geachtet werden, da sonst durch kleine Löcher („pinholes“ = Nadellöcher) ein Teil der Synchrotronstrahlung ungeschwächt hindurchgeht, in der Ionisationskammer ein zu hoher Strom gemessen und dadurch eine zu geringe Absorption registriert wird. Im aufgenommenen Spektrum zeigt sich dies durch eine Dämpfung der „white line“ und der weiteren Oszillationen.

In Abbildung 3.11 wird der „pinhole“-Effekt am Beispiel der Messungen unterschiedlich präparierter Natriumcyclotriphosphate verdeutlicht. Die gedämpfte „white line“ im Spektrum der Messung (b) legt den Schluss nahe, dass diese Probe nicht gleichmäßig präpariert wurde. Das simulierte Spektrum entstand aus Addition eines konstanten Terms zum gemessenen Ionisationsstrom der Detektorkammer in der Messung (a). Das entspricht einem Anteil der Synchrotronstrahlung, welcher auf Grund von feinen Löchern in der Probe ungehindert passiert und in der zweiten Kammer detektiert wird. Dieser zusätzliche Term führt bei der Logarithmusbildung zur Berechnung des Absorptionskoeffizienten besonders im Bereich der „white line“ zu einem fälschlich zu niedrig bestimmten Wert von $\mu(E)$.

Ein vergleichbarer Effekt ist auch zu erwarten, wenn die Probe zu dick präpariert wurde. In diesem Fall werden die Photonen ausgewählter Energie im Material fast vollständig absorbiert. Höhere Harmonische jedoch, welche nach der Bragg-Bedingung ebenfalls reflektiert werden, besitzen eine genügend hohe Energie,

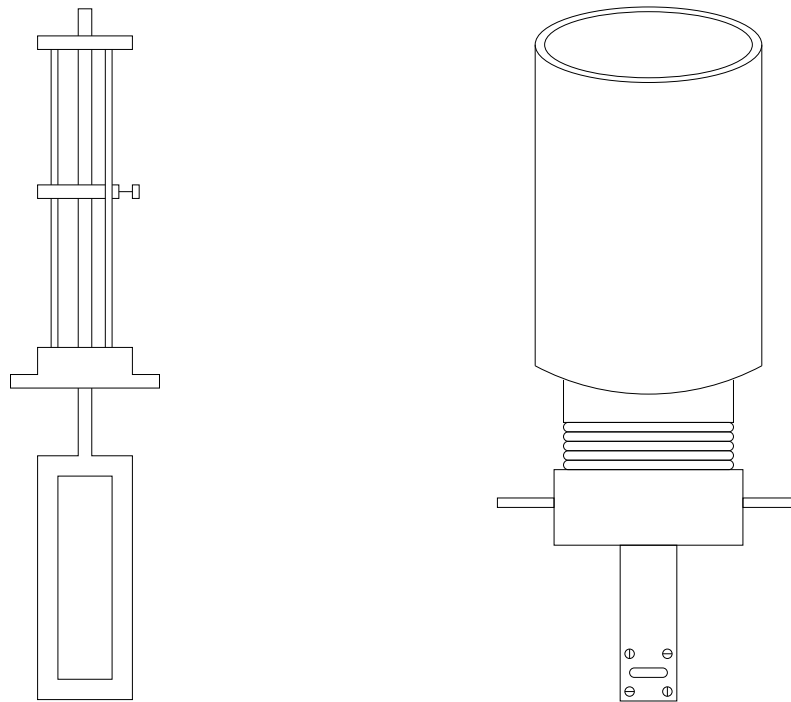


Abbildung 3.10: Probenhalter für Festkörperproben (links), z. B. Kautschukdünnsschnitte oder Pulverproben, und für Flüssigkeitsproben (rechts), z. B. Silane.

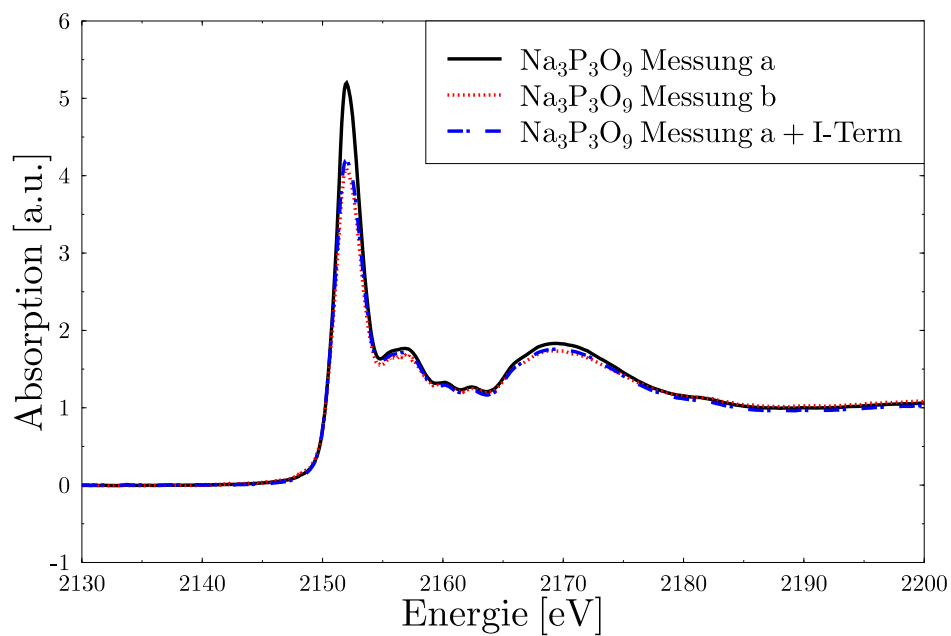


Abbildung 3.11: Zwei unterschiedlich dick präparierte $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ -Proben. Zusätzlich ist eine Simulation des „pinhole“-Effekts aus dem Spektrum der homogenen Probe eingezeichnet.

um die Probe zu passieren und werden somit in der zweiten Ionisationskammer nachgewiesen. Dies wird in der Literatur als Dickeneffekt („thickness effect“) bezeichnet (vgl. [STE81]).

Flüssigproben wurden mittels eines im rechten Teil der Abbildung 3.10 skizzierten Probenhalters in den Strahl gebracht. Dazu wurden die Flüssigkeiten auf Filterpapier getropft und anschließend durch Einfüllen von flüssigem Stickstoff in das Dewar-Gefäß aufgefroren, um ein Verdunsten der Probe und damit eine Kontamination des Strahlrohrs zu verhindern.

Kapitel 4

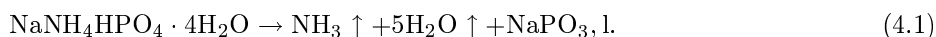
Dotierte Natriumphosphatgläser und kristalline Referenzen

In dieser Arbeit wurden Natriumphosphatgläser mit Dotierungen von Mangan-, Eisen- und Nickeloxiden untersucht, jeweils in unterschiedlichen Konzentrationen, deren Zusammensetzung sich schreiben lässt als $(\text{NaPO}_3)_{1-x}(\text{MetO}_y)_x$. Je nach Dotierungsmaterial wurden im Rahmen des SFB 408 weitere Analyseverfahren eingesetzt, mit dem Ziel, durch Kombination der gewonnenen Ergebnisse ein einheitliches und damit aussagekräftiges Strukturmodell dieser röntgenamorphen Verbindungen zu erarbeiten. Im Falle der mangan- und nickeloxid-dotierten Gläser kamen im Teilprojekt B10 (Schlenz/Kirfel) Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimente sowie Raman-Spektroskopie zum Einsatz, in Teilprojekt B3 (Schmedt auf der Günne/Hofbauer) ist Festkörper-Kernresonanzspektroskopie zur Charakterisierung von eisenoxid-dotierten Gläsern angewendet worden.

In der Literatur werden die von der Arbeitsgruppe Glaum des Instituts für Anorganische Chemie der Universität Bonn hergestellten Natriumphosphatgläser mit dem Begriff Phosphorsalzperle bezeichnet, Bezug nehmend auf den Ausgangsstoff der Synthese, das so genannte Phosphorsalz Natriumammoniumhydrogenphosphat-tetrahydrat $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

4.1 Herstellung der untersuchten Gläser

Zur Herstellung der Gläser werden zunächst etwa 40 g Phosphorsalz in kleinen Portionen in einem Goldtiegel auf 800°C erhitzt. Hierbei setzt eine starke Gasentwicklung ein, Wasser und Ammoniak entweichen und es bleibt NaPO_3 als Grundbaustein des Glases übrig. Die Reaktionsgleichung dazu lautet



Ionenchromatographische Analysen belegen, dass die Phosphateinheiten im Folgenden „unendlich“ lange Ketten bilden. „Unendlich“ bedeutet in diesem Zusammenhang mehr als 50 Phosphoratome in der Kette, welche durch Sauerstoffatome verbrückt werden. Ketten dieser Länge bezeichnet man auch als catena-Metaphosphate. Des Weiteren treten noch Oligophosphate mit 4 - 50 Phosphoratomen in der Kette und cyclo-Metaphosphate, also ringförmige Phosphateinheiten mit 3 - 6 und auch mehr Phosphoratomen, auf. Anschließend können Oxide der 3d-Metalle, wiederum in kleinen Mengen, in die Glasschmelze eingebracht werden. Nun wird die Schmelze bei der Temperatur von 800°C in einer Glühbox weitere 24 Stunden getempert. Dann wird sie auf eine mit flüssigem Stickstoff gekühlte Eisenplatte ausgegossen und mit einem CPU-Kühler, ebenfalls Stickstoff-gekühlt, flachgedrückt. Die so entstandene Glasplatte wird schließlich zum Abbau von Spannungen im Material in einem Trockenschrank zwei Stunden bei 150°C gelagert. Zur weiteren Untersuchung werden die Glasplatten in einer Kugelmühle gemahlen [REI02].

Im Rahmen von Voruntersuchungen zum System der Natriumphosphatgläser wurde eine Reihe von kristallinen Referenzen betrachtet, welche zum Teil ebenfalls von der Arbeitsgruppe Glaum zur Verfügung gestellt wurden. Die Betrachtung von kristallinen Referenzen, deren Struktur meist durch Röntgenbeugungsexperimente hinreichend genau bekannt ist, dient dabei zwei grundlegenden Ansatzpunkten zur Analyse unbekannter Materialien (vgl. Abschnitt 2.3.1). Gelingt es, einen vollständigen Satz an Referenzen zu erstellen, der jede denkbare Bindungsmodifikation beschreibt, so kann durch gewichtete Addition der Einzelspektren auf die Zusammensetzung der unbekannten Substanz quantitativ geschlossen werden. Ist dies nicht möglich, sollte zumindest durch einen rein visuellen Vergleich der Spektren, dem sogenannten „fingerprinting“, ein Eindruck gewonnen werden, welche kristalline Modifikation der zu untersuchenden Verbindung am ähnlichsten ist. An Gewicht gewinnt letztere Methode, wenn theoretische Berechnungen die Bindungsverhältnisse in den kristallinen Materialien aufdecken können. Hierzu hat sich das FEFF-Paket (vgl. Abschnitt 2.3.2) als mächtiges Werkzeug herausgestellt, welches seinerseits stets noch weiterentwickelt wird. Der Einsatz von FEFF8 im Rahmen dieser Arbeit soll also nicht nur Aufschlüsse über die Bindungssituation in den untersuchten kristallinen Referenzen und damit Anhaltspunkte für entsprechende Strukturen der Gläser liefern, sondern gleichzeitig auch Ansätze zur Verbesserung der Berechnung von ternären Phosphatverbindungen im Speziellen und der FEFF-Routine im Allgemeinen aufzeigen.

4.2 Kristalline Referenzen

4.2.1 Natriumphosphate

Phosphatverbindungen werden, wie auch Silikatverbindungen (vgl. [MOD97]), Bezug nehmend auf die Art der Verknüpfung der PO_4 -Tetraeder charakterisiert. Gibt es keine Bindungen zwischen den Tetraedern, sind demnach sämtliche Sauerstoffatome endständig, so spricht man von Q^0 -Gruppen. Wird genau ein Sauerstoffatom zur Verbrückung genutzt, bezeichnet man diese als Q^1 -Gruppen, Q^2 und Q^3 stehen entsprechend für zwei und drei verbrückende Sauerstoffatome. Die Ausgangssubstanz der untersuchten Phosphatgläser, das Natriumammoniumhydrogenphosphat-tetrahydrat $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, beinhaltet lediglich Q^0 -Einheiten. Um eine erste Vorstellung von unterschiedlichen Merkmalen in den Phosphor-K-Kanten-Spektren der Natriumphosphaten zu bekommen, wurden zunächst folgende kristalline Referenzen untersucht: als weitere reine Q^0 -Verbindung Na_3PO_4 , $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ mit lediglich Q^1 -Gruppen, das sowohl Q^1 - als auch Q^2 -Brücken enthaltende $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ und schließlich mit dem ringförmigen $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ eine reine Q^2 -Referenz. Die Kristallstrukturen dieser fünf Substanzen sind in den Artikeln [FER74], [LIS90], [LEU72], [CRU64] und [OND65] veröffentlicht worden, ihre chemischen Strukturen werden in Anhang A gezeigt, Phosphor-Sauerstoff-Abstände werden in Tabelle 4.1 aufgelistet.

Referenz	Aufatom	P-O-Abstände [Å]			
$\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	P	1.51	1.52	1.54	1.60
Na_3PO_4	P	1.53	1.54	1.56	1.56
$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	P1	1.51	1.51	1.51	1.63
	P2	1.51	1.51	1.51	1.64
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	P1	1.49	1.49	1.61	1.61
	P2	1.49	1.51	1.51	1.67
$\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$	P1	1.48	1.50	1.61	1.61
	P2	1.48	1.48	1.61	1.63

Tabelle 4.1: Phosphor-Sauerstoff-Abstände in den untersuchten Natriumphosphaten.

Die Phosphor-K-XANES-Spektren (oben) der angegebenen Referenzen und die Ableitungen der Spektren (unten) sind in Abbildung 4.1 dargestellt und zeigen bei erster Ansicht einen sehr ähnlichen Verlauf, was

auch zu erwarten ist, da Phosphor in Verbindungen stets fünfwertig vorkommt.

Die Spektren von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ wurden von Yin et al. [YIN95] in einer Studie über Natriumpolyphosphatgläser charakterisiert, Franke et al. [FRA95] konnten an Hand einer Serie von Orthophosphaten mit unterschiedlichen Kationen eine Zuordnung der „shape“-Resonanzen zu entsprechenden Vielfachstreubeiträgen treffen [FRA95]. Die „white line“, welche für die einzelnen hier dargestellten Spektren leicht um eine Energieposition von 2152 eV variiert, wurde unter Verweis auf die T_d -Symmetrie der Phosphat-Tetraeder dem Übergang des 1s-Elektrons in das p-artige antibindende t_2^* -Orbital zugeordnet. Die „white line“-Intensität der einzelnen Referenzspektren variiert nur gering. Das unterscheidet die angeführten Phosphatreferenzen drastisch vom System der Schwefelreferenzen aus Anhang B.2 und [MOD99], wo eine signifikante Erhöhung der „white line“-Intensität beim Übergang des Ringschwefels zu polymerem Schwefel auftritt, welche hier in dieser Größenordnung nicht beobachtet wird.

Auffällig in den Spektren von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ im Gegensatz zu den übrigen Verbindungen ist das Auftreten einer Doppelstruktur in der „white line“. Beiden Substanzen gemein ist, dass sie Q^1 -Verknüpfungen enthalten, welche in den übrigen Referenzen nicht vorkommen. Eine Erklärung dieser Struktur mit zwei unterschiedlichen Sauerstoffbindungstypen, verbrückend und endständig, ist jedoch nicht möglich, da dann beide Signaturen auch im Spektrum der reinen Q^2 -Referenz $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ sichtbar sein sollten, deren „white line“ jedoch sehr schmal ist und lediglich ein Maximum bei einem Energiewert von 2152 eV annimmt, welches energetisch gerade zwischen den Strukturen der $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ -„white line“ liegt. Eine gewichtete Anpassung der gemischten Q^1 - Q^2 -Referenz mit den Spektren von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ als Q^1 - bzw. Q^2 -Repräsentant, wie in Abschnitt 2.3.1 beschrieben, gelingt auf Grund der Übereinstimmung der Spektren von $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ und $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ im Energiebereich der „white line“ nicht, es wird kein Beitrag des $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ -Spektrums angenommen. Aus der Sicht der differenzierten Spektren deutet sich bei $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ eine weitere Struktur auf der niederenergetischen Flanke an, so dass man versucht sein könnte, das als Hinweis auf das Vorhandensein von kurzen und langen Phosphor-Sauerstoff-Abständen zu deuten. Vergegenwärtigt man sich, dass auch im Phosphorsalz das Sauerstoffatom, welches durch ein Wasserstoffatom abgesättigt ist, einen längeren Bindungsabstand zeigt (vgl. Tabelle 4.1), so sollte zumindest im differenzierten Spektrum des $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ebenfalls eine zweite Struktur auszumachen sein. Das ist jedoch nicht der Fall, so dass eine Zuordnung von Strukturen in der „white line“ zu unterschiedlich langen Phosphor-Sauerstoff-Abständen der vorliegenden Phosphat-Tetraeder nicht möglich scheint.

Auch eine denkbare Symmetrieargumentation führt nicht zum Ziel. Die Phosphor-Sauerstoff-Abstände in Na_3PO_4 betragen 1.53 Å, 1.54 Å und zweimal 1.56 Å, variieren folglich um maximal 0.03 Å, so dass eine Charakterisierung als T_d -Symmetrie gerechtfertigt erscheint. Im Phosphorsalz ergibt sich mit 1.60 Å ein signifikant längerer Abstand als die übrigen bei 1.51 Å, 1.52 Å und 1.54 Å, was eine C_{3v} -Symmetrie nahelegt. Die XANES-Spektren und differenzierten Spektren beider Materialien in Abbildung 4.1 zeigen jedoch keine signifikanten Unterschiede und auch die Bestimmung der Halbwertsbreiten der „white lines“ liefert für beide Messungen übereinstimmende Werte von 2.8(1) eV.

Gemeinsam ist allen Spektren eine breite Resonanz bei etwa 2169 eV, welche in [FRA95] mit Mehrfachstreuung der auslaufenden Elektronenwelle an den nächsten Sauerstoffnachbarn erklärt wird. Die erste Resonanz nach der „white line“ bei etwa 2157 eV wird auf Streuung an den Natriumionen, die weniger ausgeprägten Signaturen zwischen diesen beiden „shape“-Resonanzen auf Mehrfachstreuungen an Phosphoratomen im Abstand 2.9 Å zurückgeführt, welche auf Grund der Kristallanordnungen nur im Falle der Verbindungen $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ und $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ andeutungsweise aufgelöst werden. Auch hier erschließt sich kein Muster, welches zum „fingerprinting“ der unterschiedlichen Q^n -Beiträge genutzt werden könnte. So lässt sich in den Spektren der beiden Q^0 -Referenzen außer der breiten Resonanz bei etwa 2169 eV keine Gemeinsamkeit erkennen. Die erste Resonanz nach der „white line“ im Spektrum des Phosphorsalzes liegt bei etwas 2156 eV mit nachfolgendem Minimum bei etwa 2159 eV. An entsprechenden Energiepositionen zeigt das Spektrum von Na_3PO_4 ein exakt entgegengesetztes Verhalten, ein Minimum bei 2156 eV mit anschließender Doppelstruktur bei 2159 eV. Die Spektren von $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ ähneln sich in diesem Energiebereich, obwohl sie eine reine Q^1 - bzw. Q^2 -Referenz darstellen: Einer Resonanz bei 2157 eV folgen zwei weitere bei 2160 eV und 2162 eV, deren mittlere im Falle des $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ gerade noch aufgelöst wird. Trotz des gemischten Aufbaus aus Q^1 - und Q^2 -Gruppen entspricht das Spektrum von $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ hier am ehesten der Na_3PO_4 -Messung. Daran zeigt sich wiederum, dass diese Substanzen nicht als „fingerprint“-Basis für die unterschiedlichen

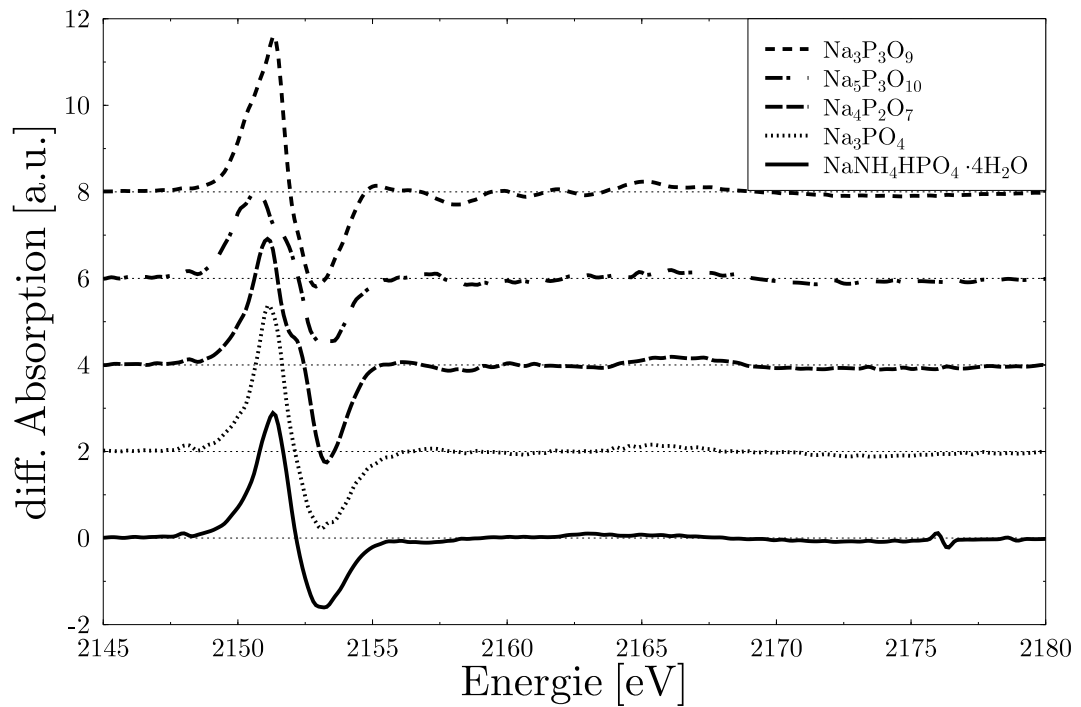
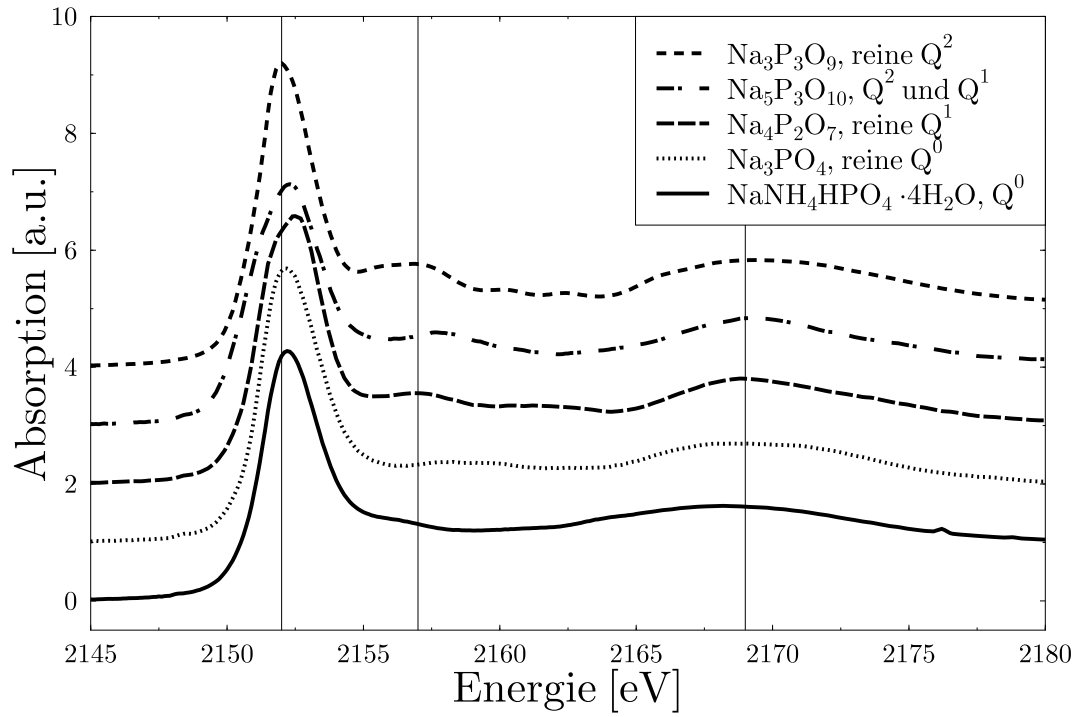
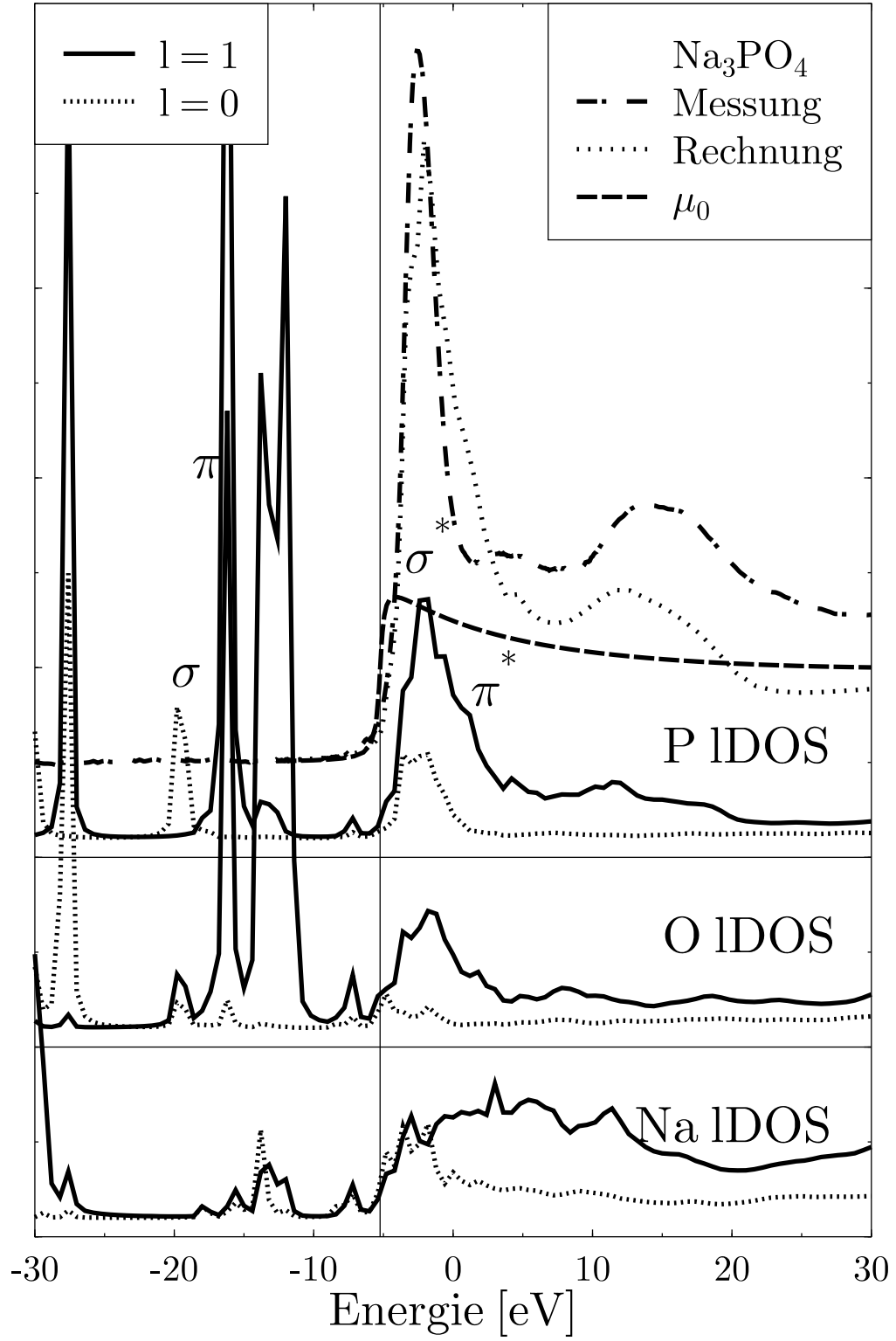


Abbildung 4.1: Vergleich der Nahkantenspektren (oben) der Natriumphosphatreferenzen und Ableitungen der Spektren (unten). Die Spektren sind entlang der y-Achse verschoben worden.

Vernetzungsgruppen geeignet sind.

Abbildung 4.2 vergleicht das Phosphor-K-XANES-Spektrum von Na_3PO_4 mit einer FEFF8-Rechnung. Dazu wurden die Strukturparameter von Lissel et al. [LIS90] verwendet, um eine Eingabedatei für das Programm FEFF8 zu erzeugen. Für alle im Rahmen dieser Arbeit präsentierten Rechnungen wurde ein Cluster von 340 Atomen um das Zentralatom gewählt. Zusätzlich zum Absorptionsspektrum sind noch atom- und l-projizierte elektronische Zustandsdichten in einem Energieintervall 30 eV unter- und oberhalb der Fermi-Energie berechnet worden. Die senkrechte Linie markiert, wie auch in sämtlichen nachfolgenden Berechnungen, die berechnete Fermi-Energie und liegt in diesem Fall bei -5.238 eV. Das gemessene Spektrum ist daraufhin so verschoben worden, dass visuell eine bestmögliche Übereinstimmung der gemessenen und errechneten Strukturen erzielt wurde.

Das Spektrum von Na_3PO_4 wird recht gut reproduziert. Auf der hochenergetischen Flanke der „white line“ wird eine zusätzliche Struktur errechnet, welche sich im Spektrum nicht wiederfindet. Diese zusätzliche Struktur kann mit der Konstruktion der Muffin-Tin-Potentiale im FEFF8-Code erklärt werden. Den Bindungsorbitalen von Natrium- und Phosphorionen mit verbrückenden Sauerstoffatomen wird eine künstliche Radialsymmetrie aufgezwungen. Das führt zu einem Überschätzen der freien p-Zustandsdichte am Phosphor. Diese Diskrepanz wird in den Berechnungen der Übergangsmetallphosphate der folgenden Abschnitte noch deutlicher beobachtet. Aus dem Blickwinkel der Molekülorbital-Theorie (**m**olecular **o**rbital theory, **MO**-Theorie) erwartet man eine Anregung des Phosphor-1s-Elektrons in unbesetzte Zustände, welche sich aus dem Überlapp von sp^3 -Hybridorbitalen des Phosphors und 2p-Orbitalen des Sauerstoffs bilden. Dies lässt sich an Hand der freien Phosphor-s- und -p- sowie der Sauerstoff-p-Zustandsdichte belegen, welche knapp oberhalb der Fermi-Energie signifikante korrespondierende Beiträge aufweisen und die erwarteten σ^* - und π^* -Orbitale bilden. Entsprechend ergeben sich unterhalb der Fermi-Energie die t_2 -Zustände aus dem Überlapp der Sauerstoff-p- sowie Phosphor-s- und -p-Zustandsdichte im Energiebereich -20 bis -15 eV, welche für die Bindungen des PO_4 -Tetraeders verantwortlich sind. Sie bilden die bindenden σ - und π -Orbitale. Bei -10 eV liegen nichtbindende Sauerstoff-p-Orbitale. In den Berechnungen der Natrium-Zustandsdichten lässt sich eindrucksvoll der ionische Charakter erkennen, da kaum besetzte s-Zustandsdichte unterhalb der Fermi-Energie vorliegt, d. h., dass die 3s-Schale vollständig entleert ist, was bei einem Na^+ -Ion auch exakt der Fall ist. Die Strukturen in der Natrium-p-Zustandsdichte bei etwa -30 eV beschreiben schon die Natrium- $\text{L}_{\text{II,III}}$ -Kanten, welche bei 30.65 eV und 30.81 eV liegen (vgl. [WIL86]).

Abbildung 4.2: Berechnetes Phosphor-K-XANES-Spektrum und berechnete Zustandsdichten von Na_3PO_4 .

4.2.2 Manganoxide und Manganphosphate

Neben den bereits in Abschnitt 2.3 angesprochenen Manganoxiden standen mit den Verbindungen $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ noch eine zwei- und eine dreiwertige Manganphosphatreferenz zur Verfügung. In den Oxiden MnO und Mn_2O_3 sind die Manganionen jeweils oktaedrisch von Sauerstoff umgeben. Ein Vergleich von FEFF8-Rechnungen mit der MO-Theorie sollte analog zu den Ergebnissen für Cr_2O_3 (vgl. Abschnitt 2.9) gelingen.

Die Berechnung von Mangan(II)oxid ist in Abbildung 4.3 dargestellt und beruht auf den Strukturparametern von Ott [OTT26]. Danach ist Mangan oktaedrisch von sechs Sauerstoffatomen im Abstand 2.223 Å umgeben.

Entsprechend der Berechnung von Na_3PO_4 im vorangegangenen Abschnitt werden auch sämtliche spektrale Merkmale von MnO gut reproduziert. In Analogie zur Cr_2O_3 -Rechnung entsprechen die überlappenden Beiträge der Sauerstoff-s- sowie der Mangan-p-Zustandsdichte bei etwa -27 eV dem bindenden a_{1g} -Orbital aus der MO-Theorie. Bei ungefähr -15 eV folgt das bindende t_{1u} -Orbital, welches sich aus s- und p-Zustandsdichte des Sauerstoffs und des Mangans zusammensetzt und auch als σ -artiges Bindungsorbital bezeichnet wird. Die Fermi-Energie bei -8.364 eV liegt im Falle der Übergangsmetalloxide auf Grund der nur zum Teil gefüllten 3d-Schale in einem Bereich stark ausgeprägter d-Zustandsdichte. Knapp unterhalb der Fermi-Energie erwartet man das bindende e_g -Orbital sowie das nichtbindende t_{2g} -Orbital, welches jedoch von Sauerstoff-p-Zuständen genutzt werden kann, um π -Bindungen zu bilden. Direkt oberhalb der Fermi-Energie schließen sich dann die antibindenden t_{2g}^* - und e_g^* -Orbitale an, welche sich aus der Überlagerung von freien d-Zuständen des Mangans sowie Sauerstoff-p- bzw. -s-Zustandsdichten ergeben. Dies entspricht dem Niveau π^* . Die übrigen zwei in der MO-Theorie geforderten Orbitale, t_{1u}^* und a_{1g}^* , entsprechen im Wesentlichen der freien Mangan-p- bzw. -s- sowie Sauerstoff-p-Zustandsdichte im Bereich -7 bis 0 eV und bilden zusammen das σ^* -Niveau.

Auffällig an der Rechnung zu MnO in Abbildung 4.3 ist, dass die ersten Resonanzen im Bereich der „white line“ in ihren Intensitäten leicht unterschätzt werden. Dieses Phänomen ist z. B. bei Berechnungen der Spektren von Chromverbindungen ebenfalls aufgezeigt worden (vgl. [PAN03]). In diesem Zusammenhang fällt auf, dass das μ_0 zunächst nur sehr langsam ansteigt, bevor sich im Bereich der „shape“-Resonanzen ein konstanter Verlauf einstellt. Würde das μ_0 den erwarteten Arkustangens-Verlauf und damit einen steileren Anstieg zeigen, bekämen die Beiträge auf der niederenergetischen Flanke der „white line“ gegenüber den nachfolgenden Resonanzen mehr Gewicht.

In der Kristallstruktur von Mn_2O_3 werden nach Hase [HAS63] zwei Einbauplätze der Manganionen unterschieden, wovon der zweite als verzerrt oktaedrisch vorliegt. Im Gegensatz zum einheitlichen Bindungsabstand von 2.003 Å im Falle des ersten Einbauplatzes variieren die Mangan-Sauerstoff-Abstände im zweiten paarweise von 1.898 Å über 1.987 Å bis zu 2.242 Å. Die zweite Manganposition liegt in der kristallinen Referenz viermal häufiger vor. Obwohl Unterschiede nicht signifikant sind, ist in Abbildung 4.4 eine Mittelung über beide Möglichkeiten wiedergegeben. Auch für das Mn_2O_3 werden die spektralen Merkmale reproduziert, auf Grund der niedrigeren Symmetrie vielleicht nicht ganz so deutlich wie im Falle des MnO . Im Bereich unterhalb der Fermi-Energie entsprechen sich die Berechnungen weitestgehend. Lediglich leichte Variationen in der Energieposition der jeweiligen Zustandsdichten sind zu erkennen. Oberhalb der Fermi-Energie zeigen sich jedoch systematische Verschiebungen der Mangan-Zustandsdichten zu höheren Energiewerten, welche mit der Verschiebung der Kantenlage des entsprechenden Nahkantenspektrums sehr gut korrelieren und daher auf die höhere Oxidationsstufe zurückzuführen sind. Eine Zuordnung der einzelnen Strukturen erfolgt dann analog der Beschreibungen des MnO . Die Aufspaltung der σ - und π -Niveaus ist nicht so deutlich, eine Zuordnung erfolgt dennoch an Hand der Strukturen der Phosphor-s-Zustandsdichte, welche die Lage des σ -Niveaus festlegen. Im Bereich der freien Zustandsdichte ist die Trennung dagegen eindeutig, so dass für sämtliche berechnete Referenzen eine Zuordnung vorgenommen wurde.

Für die Manganphosphatreferenzen $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ werden die Mangan-K-XANES-Spektren in Abbildung 4.5 und Phosphor-K-XANES-Spektren in Abbildung 4.6 gezeigt. Dass sich bei einem Übergang von einer zweiwertigen zu einer dreiwertigen Referenz die Energieposition der Absorptionskante des Mangans zu höheren Werten verschiebt, erkennt man deutlich an der Position des Kantenanstiegs des $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ -Spektrums in Abbildung 4.5. Offensichtlich ist in der Mangan-K-XANES-Berechnung von $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ und den beiden Phosphor-K-XANES-Berechnungen die Fermi-Energie zu niedrig bestimmt worden. Die Zuordnung

der Rechnungen zu den Spektren erfolgt daher für sämtliche im Rahmen der vorliegenden Arbeit betrachtete kristalline Referenzen unter Verwendung der „shape“-Resonanzen von der hochenergetischen Seite aus.

Den Rechnungen zu Grunde liegen Strukturdaten, welche in [STE84] bzw. [BAG78] veröffentlicht wurden. Demnach bilden um die Manganionen im $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ je zwei Sauerstoffatome mit Abständen 1.881 Å, 1.913 Å und 2.160 Å die Mangan-Sauerstoff-Oktaeder. Die Parameter des Manganpyrophosphats $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ sind von Glaum et al. [GLA02] verfeinert worden und belegen sowohl radiale als auch angulare Verzerrungen der Mangan-Sauerstoff-Oktaeder. Jeweils zwei Mangan-Sauerstoff-Abstände liegen identisch bei 2.132 Å, 2.164 Å und 2.315 Å.

Die Analyse der errechneten Mangan-p-Zustandsdichte des $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ in Abbildung 4.7 zeigt ein Maximum bei etwa 2 eV, welches zur Zuordnung der Lage der „white line“ herangezogen wird. Eine Verschiebung der Fermi-Energie zu einem niedrigeren Wert bei gleich bleibender Position der Zustandsdichten würde bewirken, dass diese Struktur stärker betont wird, dafür nähme die nachfolgende Resonanz bei ungefähr 17 eV ab und die Übereinstimmung würde zusätzlich verbessert.

In der Rechnung zu Manganpyrophosphat wird die erste Resonanzen auf der niederenergetischen Flanke der „white line“ stark unterschätzt. Die fehlende Intensität kann analog der TiO_2 -Rechnung in [MOD03a] auf ein Unterschätzen der Mangan-s-p-Hybridisierung zurückgeführt werden. Zusätzlich scheint die Lage der Fermi-Energie nicht korrekt zu sein. In der Messung tritt ein schwacher Vorpeak auf, der bei der getroffenen Zuordnung der spektralen und errechneten Resonanzen unterhalb der Fermi-Energie zu liegen kommt und damit nicht korrekt sein kann, da es sich um Anregung in unbesetzte Zustände handeln muss. Verschiebt man die Fermi-Energie zu niedrigeren Werten, bekommen die Anteile der p-Zustandsdichte auf der niederenergetischen Flanke der „white line“ mehr Gewicht und können so die Diskrepanz zwischen Messung und Berechnung in diesem Energiebereich ausgleichen. Die Form des berechneten μ_0 für beide Referenzen entspricht weitest gehend den Berechnungen der Manganoxide. Daher kann die Argumentation, dass der Verlauf des μ_0 im Bereich der „white line“ zu stark von einer Arkustangens-Funktion abweicht, an dieser Stelle aufgegriffen werden.

Entsprechend der Beschreibung der Natriumphosphatreferenzen werden die „white lines“ beider Phosphor-Messungen in Abbildung 4.6 als Anregung von Phosphor-1s-Elektronen in Orbitale gedeutet, welche sich aus s-p-hybridisierten Orbitalen des Phosphors und p-Orbitalen des Sauerstoffs bilden. Dies kann ebenfalls durch Berechnungen der Zustandsdichten überprüft werden, welche in den Abbildungen 4.9 und 4.10 wiedergegeben sind.

Zunächst sei darauf hingewiesen, dass der erwartete Überlapp an freier Phosphor-s- und -p- sowie Sauerstoff-p-Zustandsdichte oberhalb der Fermi-Energie tatsächlich berechnet wird und demnach mit der Vorstellung der Anregung in Hybridorbitale in Einklang zu bringen ist. Dennoch verschleiert dies nicht die unzureichende Qualität der Berechnung. Die Diskrepanzen in der Berechnung von $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ können wiederum durch eine Verschiebung der Fermi-Energie zu einem niedrigeren Wert vermindert werden, die erste ausgeprägte Resonanz der freien p-Zustandsdichte bei etwa -4 eV würde dadurch stärker betont und die „white line“ somit besser wiedergegeben. Im Falle des $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ergeben sich jedoch zwei Möglichkeiten: In der Rechnung ist ein Vorpeak knapp oberhalb der bestimmten Fermi-Energie von -6.451 eV zu erkennen. Folgt man der Annahme, dieser Peak sei ein Beitrag der „white line“, müsste der Wert der Fermi-Energie verringert und das gemessene Spektrum weiter zu niedrigeren Energiewerten verschoben werden. Dadurch würde aber die Zuordnung der p-Zustandsdichte bei ungefähr 15 eV zu der breiten „shape“-Resonanz in Frage gestellt. Wahrscheinlicher erscheint damit eine Verschiebung der Fermi-Energie zu einem höheren Wert. Der Anteil der Zustandsdichte bei 0 eV würde dadurch aufgewertet und könnte mit der Resonanz bei -2.5 eV die „white line“ beschreiben. In beiden Berechnungen ergibt sich die im Falle des Na_3PO_4 bereits angesprochene Struktur auf der hochenergetischen Flanke der „white line“, welche deutlich mit der Lage ausgeprägter Strukturen der Mangan-p-Zustandsdichte korrespondiert. Das verstärkt den bereits gewonnenen Eindruck, dass bei der Bildung einer Sauerstoffbrücke zwischen Mangan- und Phosphorionen auf Grund der in FEFF8 erzwungenen Radialsymmetrie der Bindungsorbitale der Anteil der freien Phosphor-p-Zustandsdichte überschätzt wird, was zu den berechneten Strukturen führt.

An dieser Stelle sei angemerkt, dass sich die berechneten Mangan-Zustandsdichten leicht unterscheiden, falls man Mangan als Absorberatom ansetzt oder sich die Mangan-Zustandsdichte als Teil der Phosphor-

Berechnung ergibt. Das liegt daran, dass standardmäßig die Berechnung des Absorberatoms mit einem vollständig berücksichtigten Innerschalenloch durchgeführt wird. Alle übrigen Atome im Material werden als sogenannte Zuschauer („spectator“) und damit im Grundzustand betrachtet, so auch die Manganatome in der Phosphor-Berechnung. Die 3d-Schale ist bei Mangan im Grundzustand mit fünf Elektronen gefüllt. Ein angeregtes Manganatom mit einem zusätzlichen sechsten Elektron in der 3d-Schale stellt jedoch noch keine signifikante Änderung des Systems dar, da immer noch freie Zustandsdichte zur Verfügung steht. Dies sollte sich aber mit steigender Ordnungszahl ändern und z. B. im Falle des Nickelpyrophosphats zu deutlichen Unterschieden in den d-Zustandsdichten für den Grundzustand und den angeregten Zustand führen.

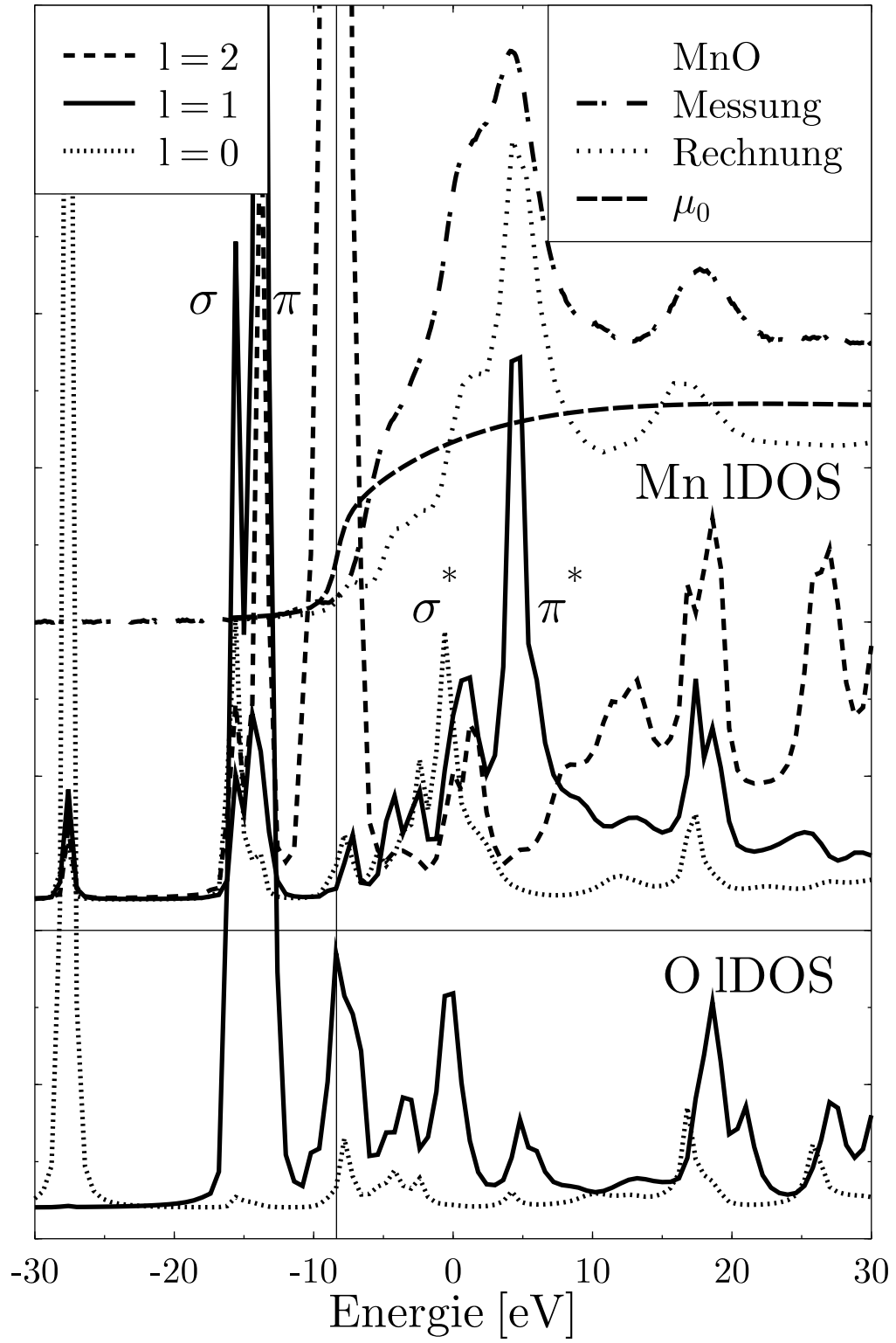


Abbildung 4.3: Berechnetes Mangan-K-XANES-Spektrum und berechnete Zustandsdichten von MnO.

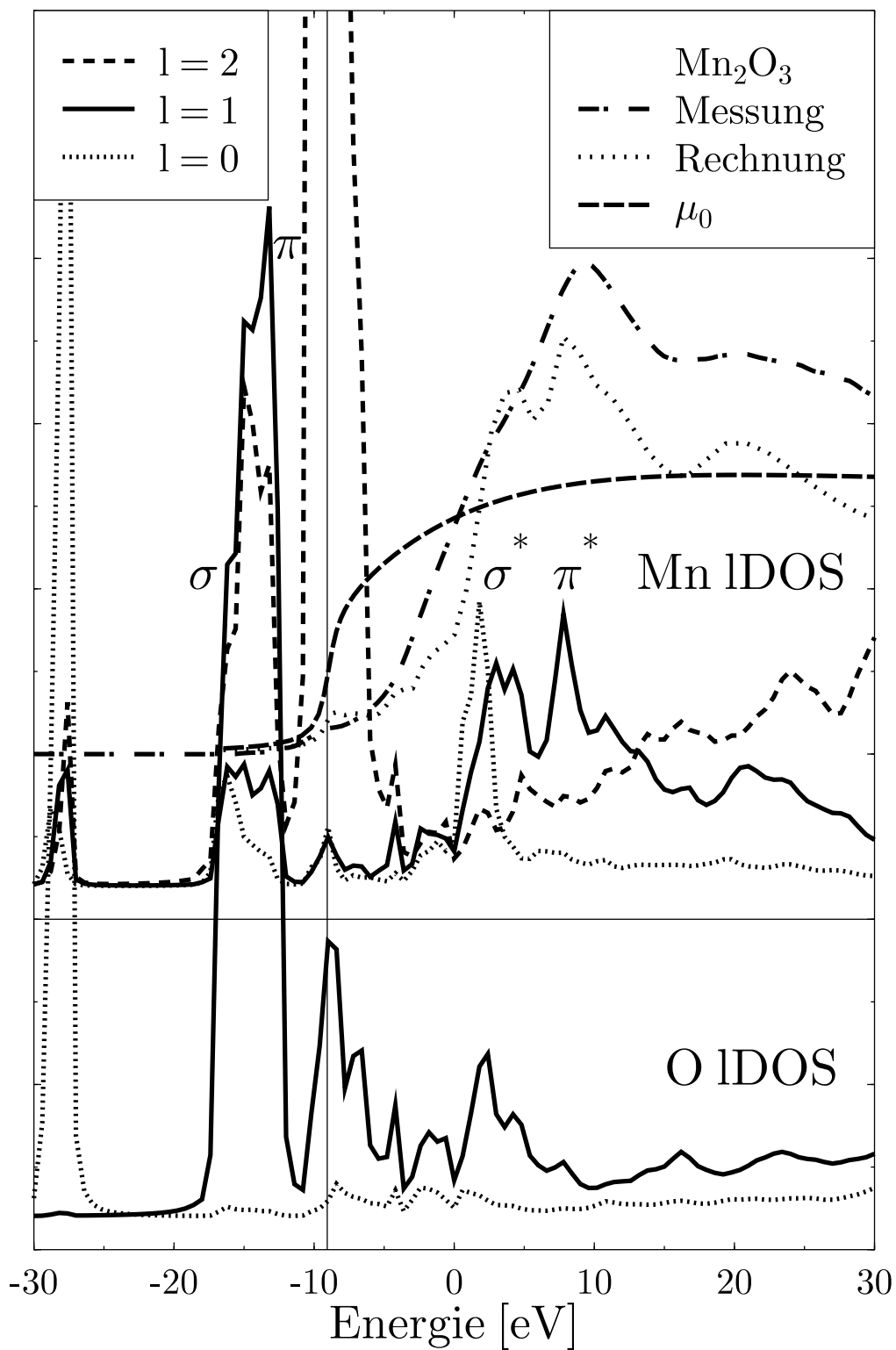


Abbildung 4.4: Berechnetes Mangan-K-XANES-Spektrum und berechnete Zustandsdichten von Mn_2O_3 .

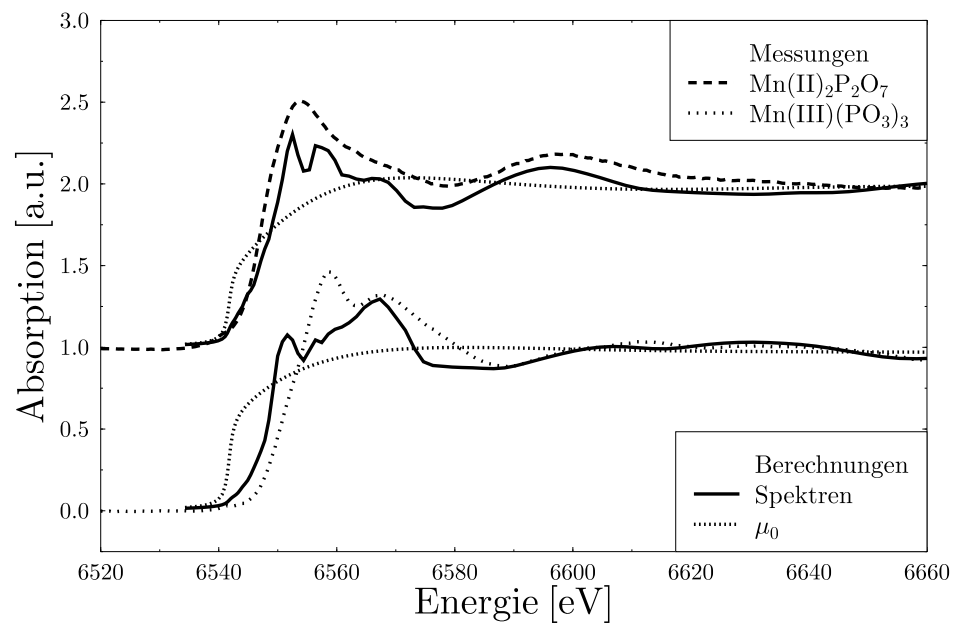


Abbildung 4.5: Vergleich der Mangan-K-XANES-Spektren von $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ mit berechneten Spektren, nicht energieverschoben.

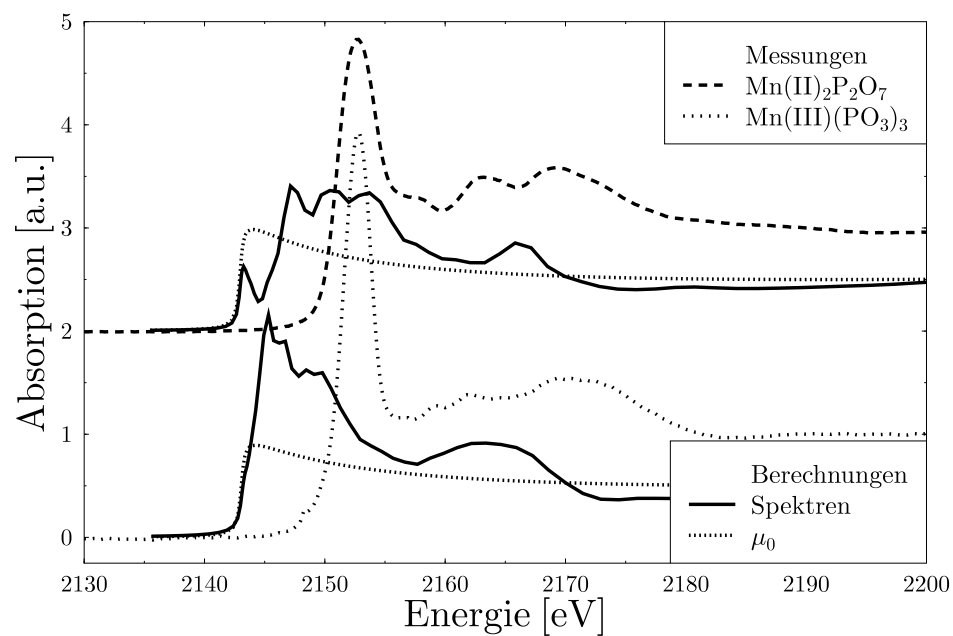


Abbildung 4.6: Vergleich der Phosphor-K-XANES-Spektren von $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ mit berechneten Spektren, nicht energieverschoben.

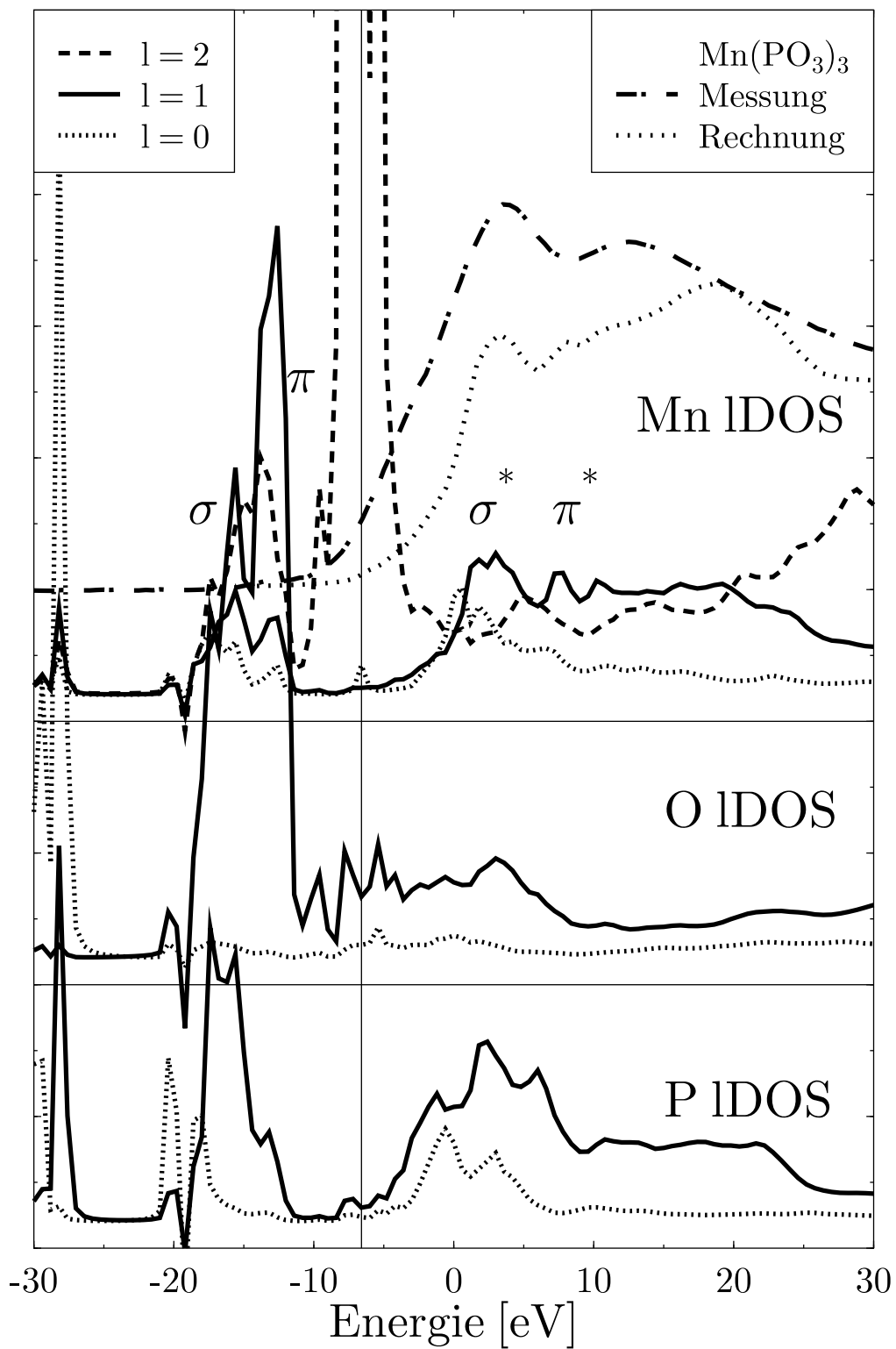
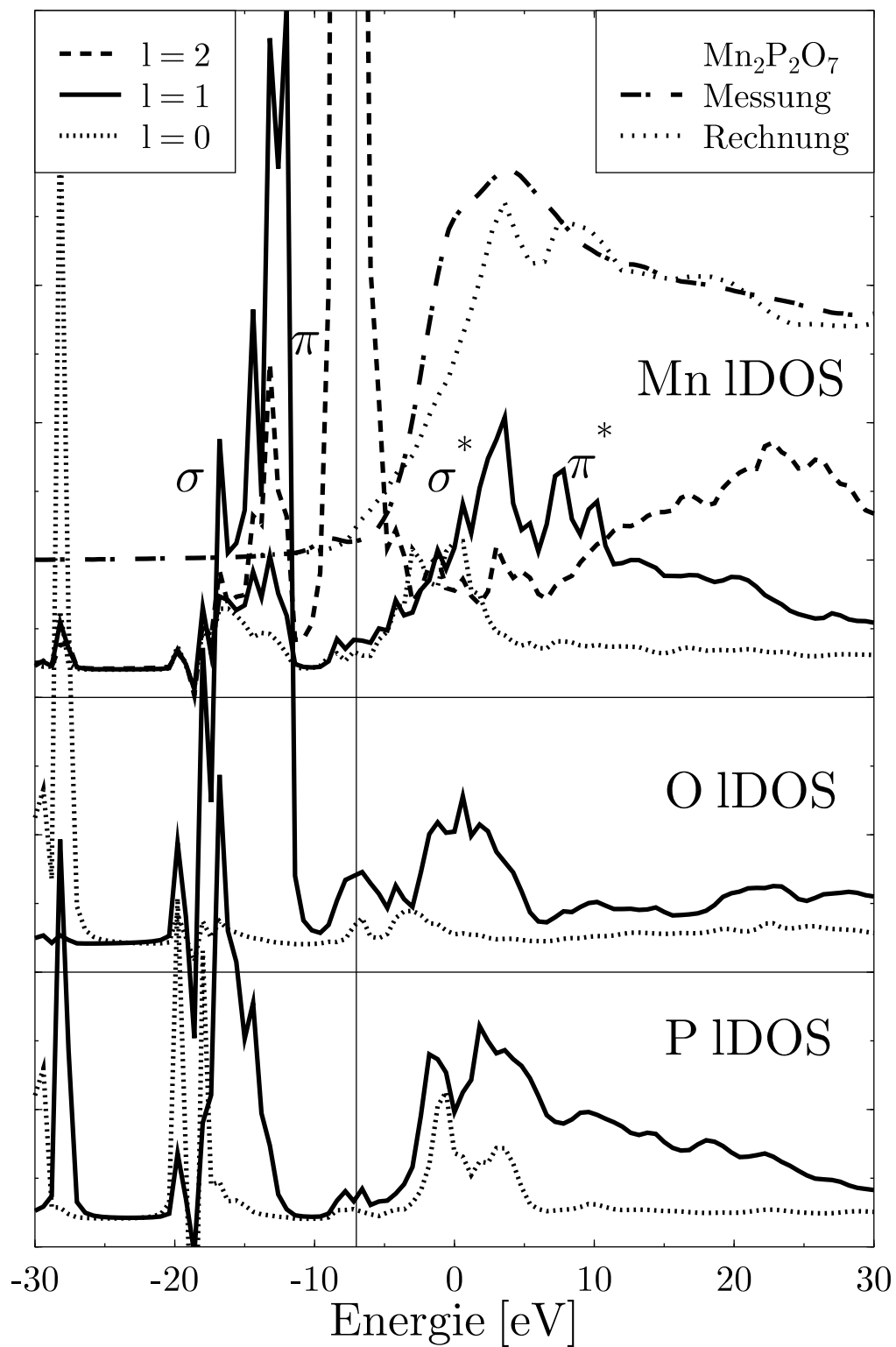


Abbildung 4.7: Berechnetes Mangan-K-XANES-Spektrum und berechnete Zustandsdichten von $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$.

Abbildung 4.8: Berechnetes Mangan-K-XANES-Spektrum und berechnete Zustandsdichten von $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

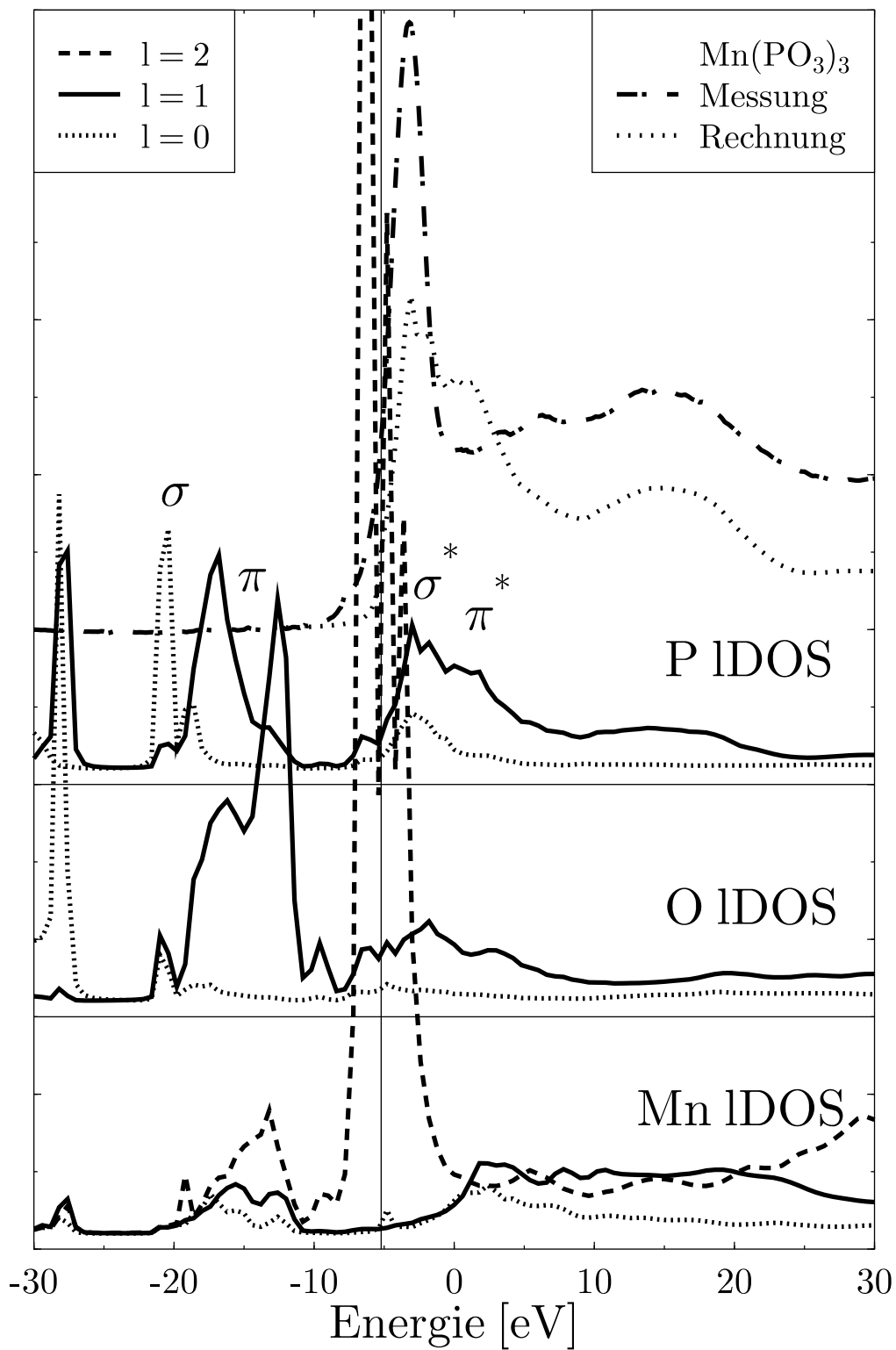
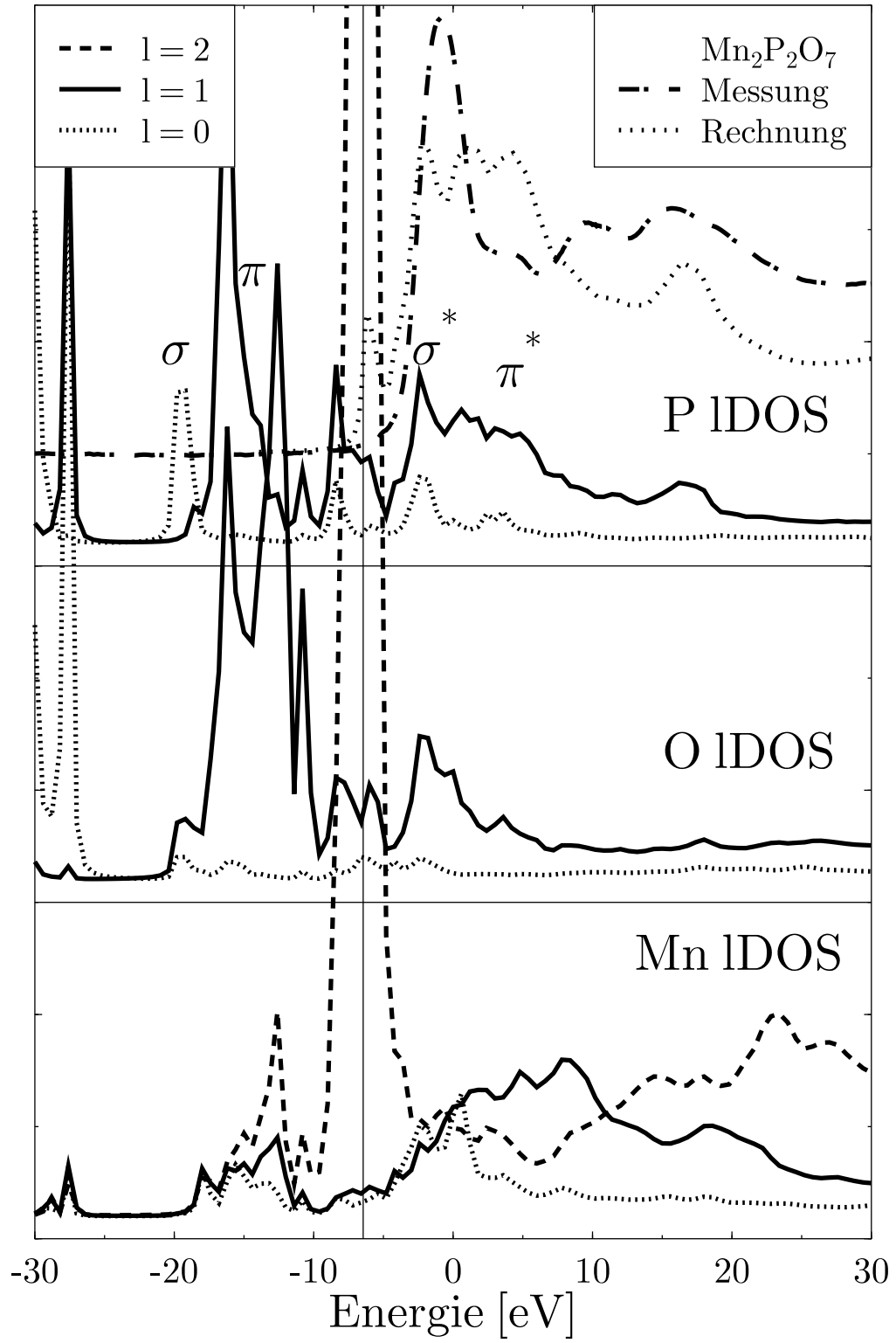


Abbildung 4.9: Berechnetes Phosphor-K-XANES-Spektrum und berechnete Zustandsdichten von $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$.

Abbildung 4.10: Berechnetes Phosphor-K-XANES-Spektrum und berechnete Zustandsdichten von $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

4.2.3 Nickeloxid und Nickelpyrophosphat

Im Falle des Nickels stand mit NiO lediglich eine Metalloxidreferenz zur Verfügung. In Datenbanken zu kristallinen Verbindungen (vgl. [ICSD]) finden sich auch nur wenige andere, dann meist exotisch anmutende, Oxide, im Gegensatz z. B. zu der Vielzahl von unterschiedlichen bekannten Manganoxiden. Die Strukturdaten von NiO sind von Cairns et al. [CAI33] publiziert worden und beschreiben eine oktaedrische Nickel-Sauerstoff-Koordination mit einem Abstand von 2.089 Å. Als Nickelphosphatreferenz konnte auf $\alpha - \text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ zurückgegriffen werden, welches in der Arbeitsgruppe von Prof. Glaum hergestellt wurde. Das Besondere an der α -Konfiguration ist, dass Nickel sowohl sechsfach als auch fünffach mit Sauerstoff koordiniert vorliegt. Die Struktur ist von Lukaszewicz [LUK67] beschrieben worden, wonach in der sechsfachen Koordination die Nickel-Sauerstoff-Abstände von 2.001 Å bis 2.142 Å und in der fünffachen Koordination von 1.934 Å bis 2.066 Å variieren.

Die Nickel-K-XANES-Spektren beider Referenzen und entsprechende FEFF8-Rechnungen sind in Abbildung 4.11, die Phosphor-K-XANES-Daten des $\alpha - \text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ in Abbildung 4.12 dargestellt. Da in $\alpha - \text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ beide Einbauplätze mit gleicher Häufigkeit vorkommen, wurden für das theoretische Spektrum die entsprechenden Rechnungen gemittelt. Die Qualität der Rechnungen ist vergleichbar mit den Manganreferenzen. Abbildung 4.13 zeigt die berechneten Zustandsdichten von NiO.

Im Gegensatz zur Berechnung von MnO erkennt man eindrucksvoll das Auffüllen der 3d-Orbitale, da hier die Lage der Fermi-Energie recht weit in der hochenergetischen Flanke der Nickel-d-Zustandsdichte angenommen wird. Ansonsten erfolgt die Zuordnung der einzelnen Resonanzen analog zur Mangan-Berechnung.

Die Berechnungen der beiden Einbauplätze des Nickels in $\alpha - \text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ sind in den Abbildungen 4.14 und 4.15 wiedergegeben und zeigen sowohl im Bereich unterhalb der Fermi-Energie, als auch in der freien Zustandsdichte nur geringfügige Unterschiede.

Auch in diesen Berechnungen fallen Diskrepanzen besonders im niederenergetischen Teil der „white line“ auf, welche wiederum durch die unberücksichtigt gebliebene Nickel-s-Zustandsdichte, den μ_0 -Verlauf und eine fehlerhafte Bestimmung der Fermi-Energie begründet werden können, ganz analog zu den Betrachtungen im Falle des $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Eine Mittelung über die FEFF8-Rechnungen beider Phosphor-Einbauplätze des $\alpha - \text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ beinhaltet Abbildung 4.16. Das ist gerechtfertigt, da sich um Phosphorplätze nur geringe Unterschiede in der Koordination ergeben. Wie auch bei den Berechnungen von Na_3PO_4 und den Manganphosphatreferenzen ergibt sich auf der hochenergetischen Flanke der „white line“ eine Struktur, die mit großen Beiträgen der freien Nickel-p-Zustandsdichte zusammenfällt. Dies legt den Schluss nahe, dass die Phosphor-p-Zustandsdichte auf Grund der erzwungenen Symmetrie der Bindungsorbitale zum verbrückenden Sauerstoff überschätzt wird.

Am Beispiel der Nickel-d-Zustandsdichte lässt sich eindrucksvoll der Einfluss eines berücksichtigten Inner-schalenlochs belegen. Da die Berechnungen der beiden unterschiedlichen Nickeleinbauplätze in den Abbildungen 4.14 und 4.15 jeweils die Anregung des Inner-schalenelektrons schon berücksichtigen und das niedrigste freie Niveau, welches besetzt werden kann, d-Charakter hat, ergibt sich nur ein geringer Anteil an freier d-Zustandsdichte unmittelbar oberhalb der Fermi-Energie. Die Nickel-d-Zustandsdichte aus der Phosphor-Berechnung beschreibt jedoch den nicht angeregten Grundzustand und der Anteil an freier d-Zustandsdichte am Nickel ist höher. Das fällt im Vergleich mit den Berechnungen des Manganpyrophosphats um so mehr ins Gewicht, da das 3d-Niveau von Nickel im Grundzustand mit acht Elektronen eine höhere Besetzung aufweist.

Die Qualität der Rechnungen ist vergleichbar mit den Ergebnissen für das Manganpyrophosphat. Wiederum erscheint auf Grund der Lage der „shape“-Resonanz bei etwa 16 eV der Verbesserungsansatz, die Fermi-Energie niedriger als errechnet anzunehmen und damit die freie p-Zustandsdichte bei ungefähr -3 eV stärker zu betonen, angebracht zu sein. An diesem Beispiel lässt sich auf der Seite der besetzten Zustandsdichte sehr eindrucksvoll das Bindungsverhalten der Sauerstoffatome als verbrückende Elemente zwischen Phosphor auf der einen und Nickel auf der anderen Seite demonstrieren. So ergibt sich in der Sauerstoff-p-Zustandsdichte im Bereich um -15 eV eine Doppelstruktur, deren niederenergetischer Anteil mit der Phosphor-p- und deren höherenergetischer Beitrag mit der Nickel-d-Zustandsdichte überlappt.

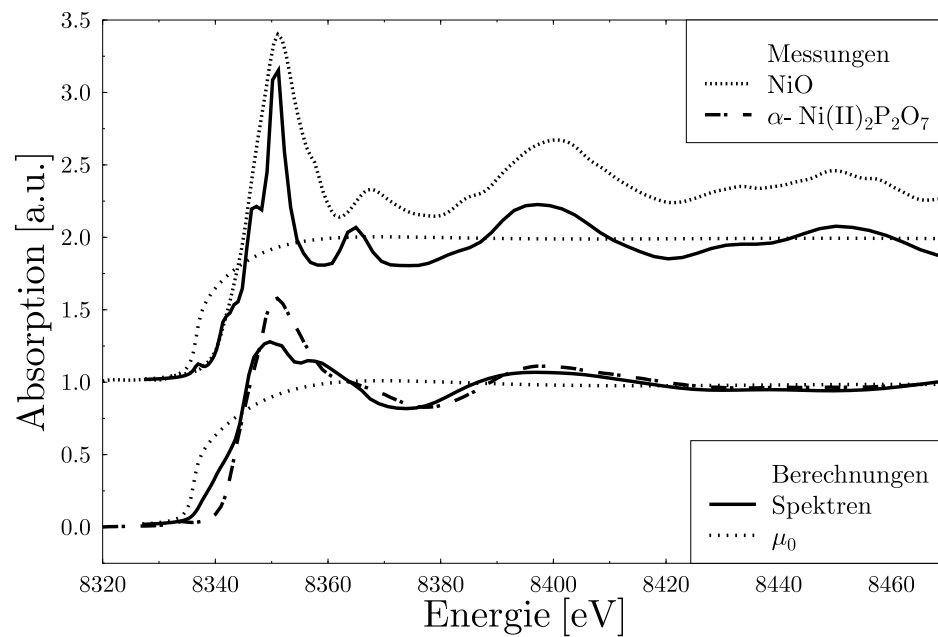


Abbildung 4.11: Vergleich der Nickel-K-XANES-Spektren von α -Ni₂P₂O₇ und NiO mit berechneten Spektren, nicht energieverschoben.

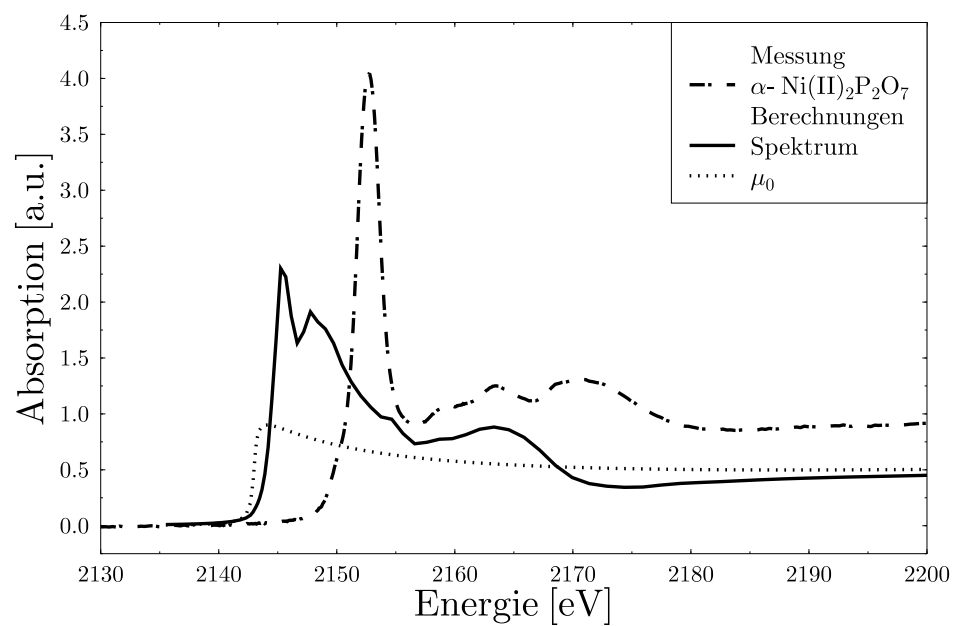


Abbildung 4.12: Vergleich des Phosphor-K-XANES-Spektrums von α -Ni₂P₂O₇ mit berechneten Spektren, nicht energieverschoben.

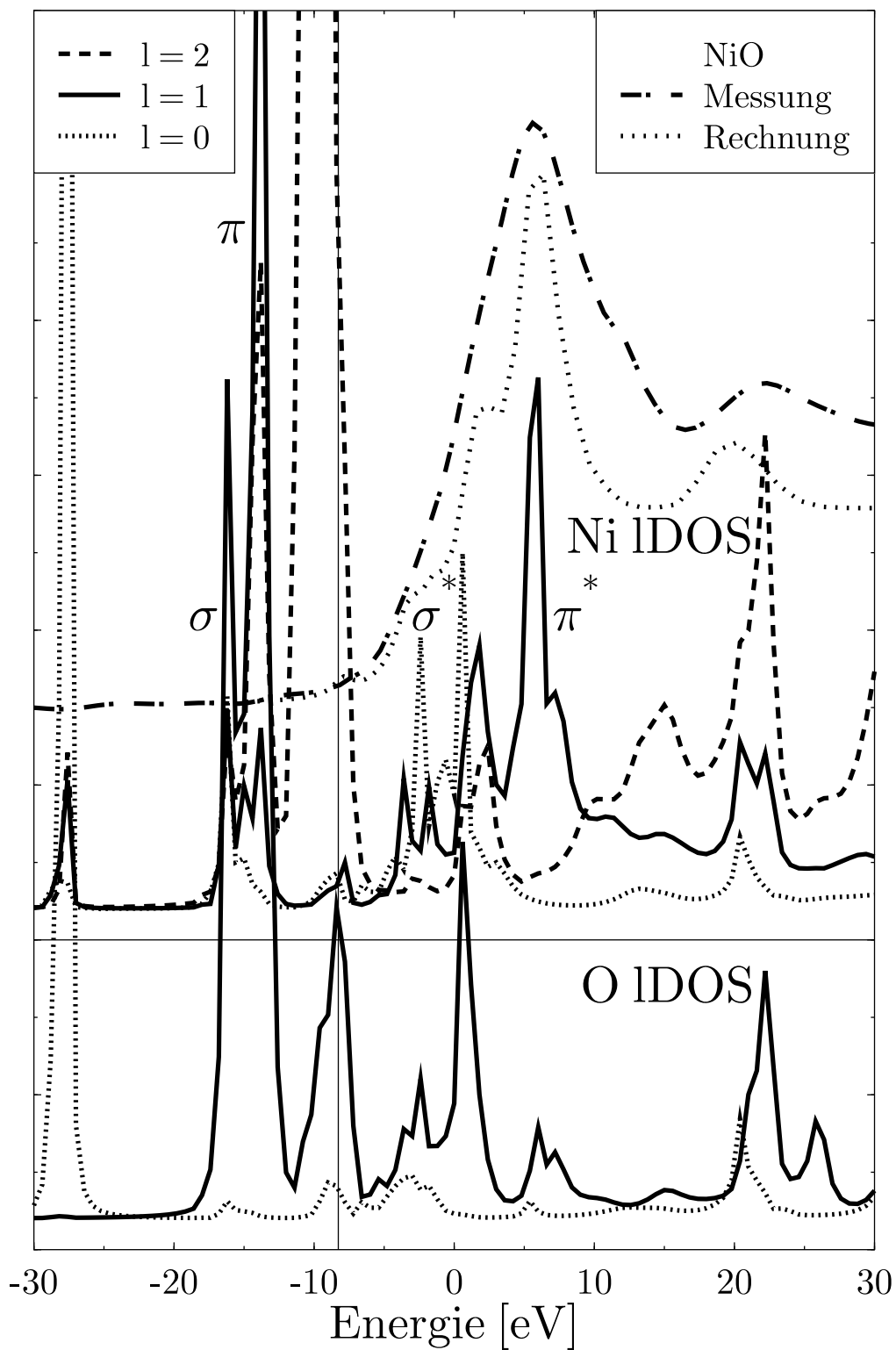


Abbildung 4.13: Berechnetes Nickel-K-XANES-Spektrum und berechnete Zustandsdichten von NiO.

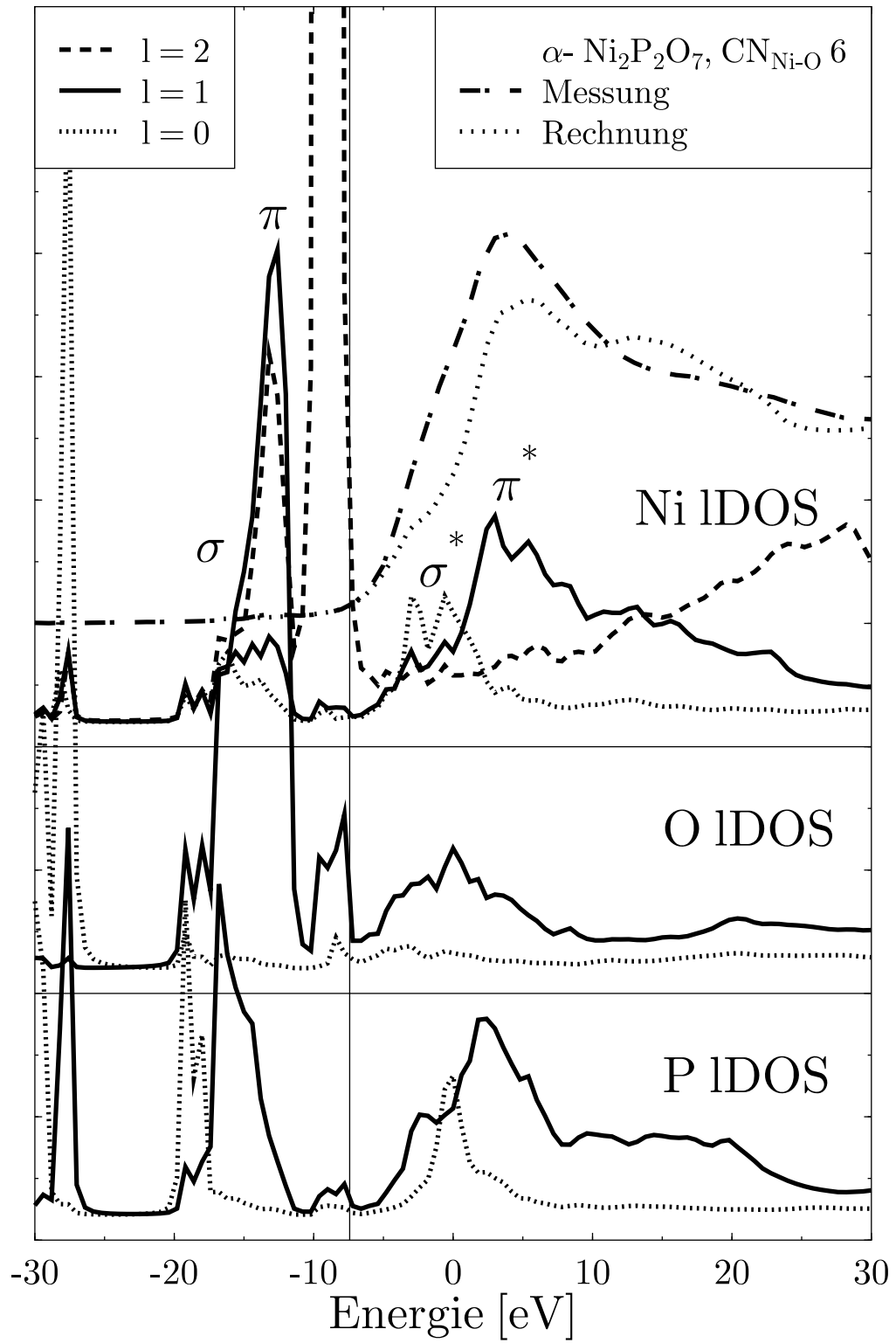


Abbildung 4.14: Berechnetes Nickel-K-XANES-Spektrum und berechnete Zustandsdichten der sechsfach-kooordinierten Nickel-Sauerstoff-Polyeder von α - $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

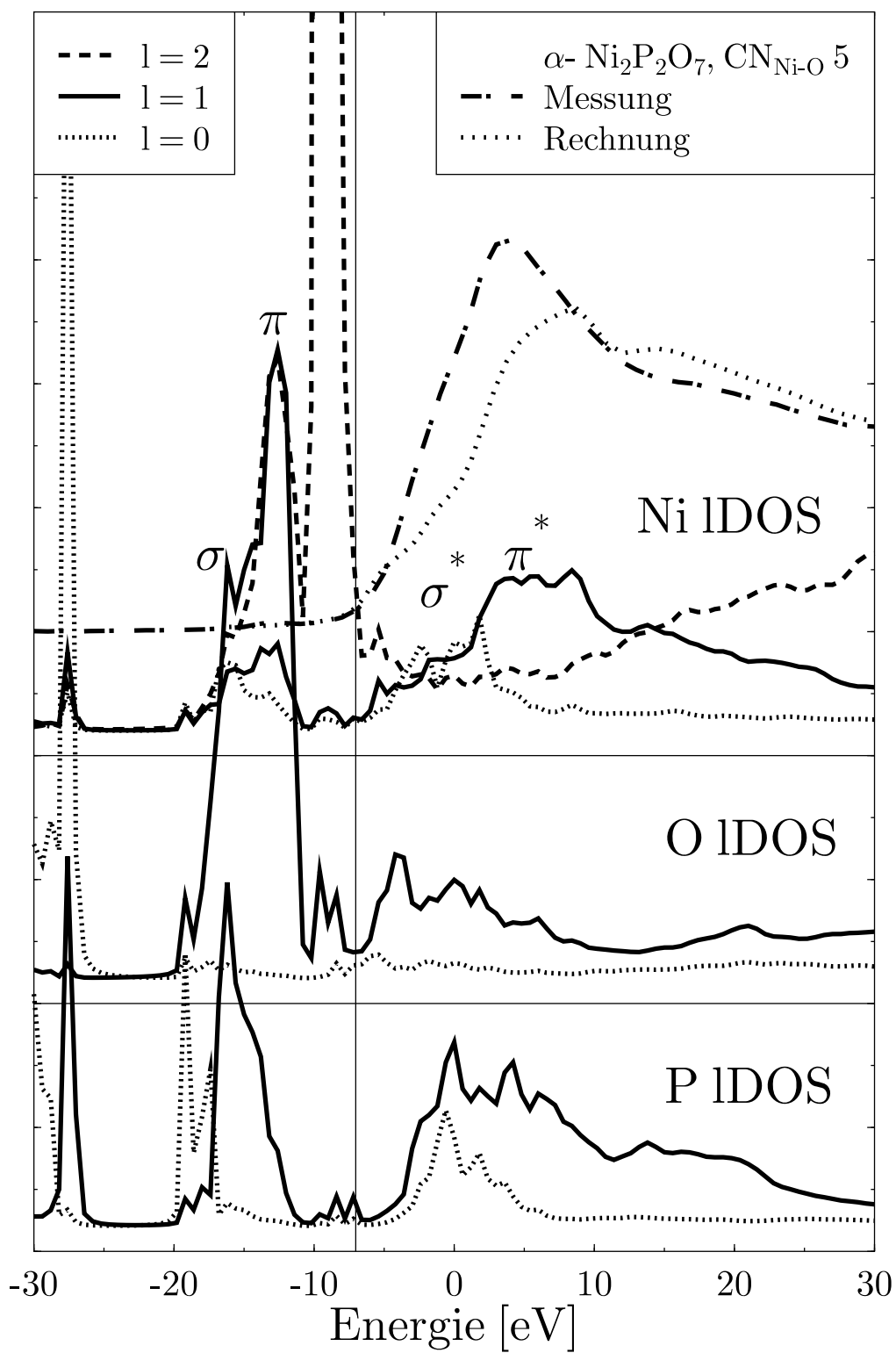
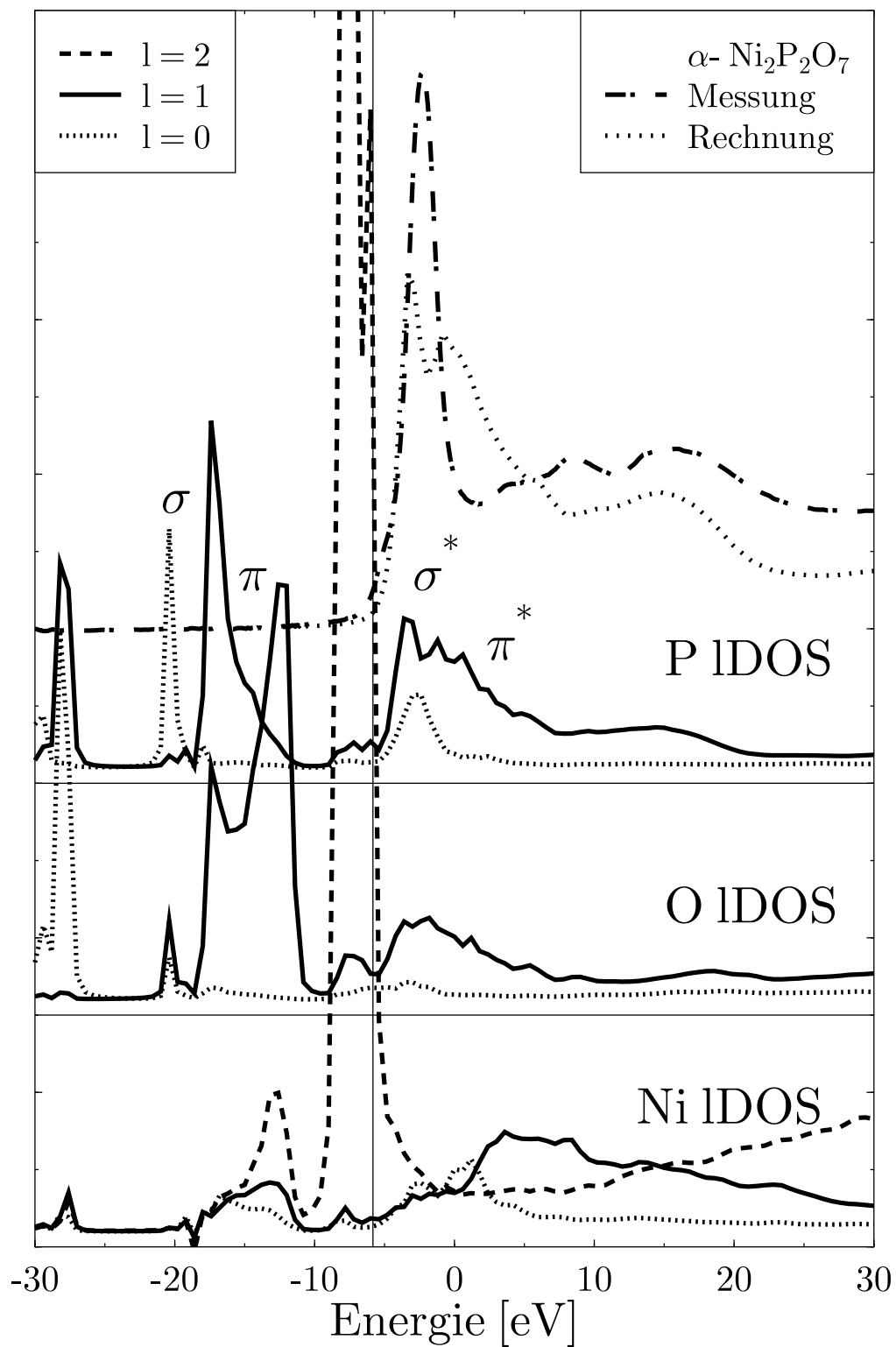


Abbildung 4.15: Berechnetes Nickel-K-XANES-Spektrum und berechnete Zustandsdichten der fünffach-koordinierten Nickel-Sauerstoff-Polyeder von $\alpha - \text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Abbildung 4.16: Berechnetes Phosphor-K-XANES-Spektrum und berechnete Zustandsdichten von $\alpha\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

4.2.4 Eisenphosphate

Analog zu den Manganphosphaten aus Abschnitt 4.2.2 standen auch für Eisen eine zwei- und eine dreiwertige Phosphatreferenz zur Verfügung. Die Eisen-K-XANES-Spektren sind in Abbildung 4.17, die Phosphor-K-XANES-Spektren in Abbildung 4.18 dargestellt.

In den Eisen-K-XANES-Spektren lässt sich wiederum eine Verschiebung des Kantenanstiegs mit steigender Oxidationsstufe feststellen. Die Strukturparameter des Eisenpyrophosphats sind von Stefanidis et al. [STE82] veröffentlicht worden und bilden die Grundlage der Berechnung der Zustandsdichten in Abbildung 4.19. Darin zeigen sich fünf Eisen-Sauerstoff-Abstände im Bereich 1.984 Å bis 2.189 Å und ein längerer Abstand von 2.626 Å.

Die Berechnung der gemessenen Spektren erfolgt mit den gleichen Unzulänglichkeiten wie für die Mangan- und Nickelpyrophosphate, die niederenergetische Flanke der „white line“ wird unterschätzt. Doch mag auch hier die Strategie, die Fermi-Energie zu einem niedrigeren Wert zu verschieben, erfolgreich sein, da somit die Strukturen in der Eisen-p-Zustandsdichte in diesem Bereich stärker berücksichtigt werden. Ganz analog verhält es sich in der Berechnung des $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$, dessen Strukturdaten sich in [ELB99] finden. Es ergeben sich drei Einbauplätze, welche aber nur leicht variieren und eine sechsfache Eisen-Sauerstoff-Koordination mit Abständen zwischen 1.912 Å und 2.035 Å aufweisen. Die gemittelte Rechnung hierzu zeigt Abbildung 4.20.

Auch für die Eisenphosphatreferenzen sind für die Phosphor-K-XANES-Spektren FEFF8-Rechnungen durchgeführt worden. Im Falle der $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -Rechnung in Abbildung 4.21 greifen identische Argumente wie bei der Beschreibung der Phosphor-Berechnung des $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$. Eine Verschiebung der Fermi-Energie zu einem niedrigeren Wert könnte die Übereinstimmung von Messung und Rechnung verbessern. Auch in diesem Fall greift die Beschreibung des Sauerstoff-Bindungsverhaltens, deutlich ersichtlich an Hand der Doppelstruktur in der Sauerstoff-p-Zustandsdichte um -15 eV, analog zur Berechnung des Nickelpyrophosphats, wo ein Überlapp der Phosphor-p- bzw. Nickel-d-Zustandsdichte beobachtet wurde. Letzteres ist ebenfalls gültig in der Berechnung von $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ in Abbildung 4.22.

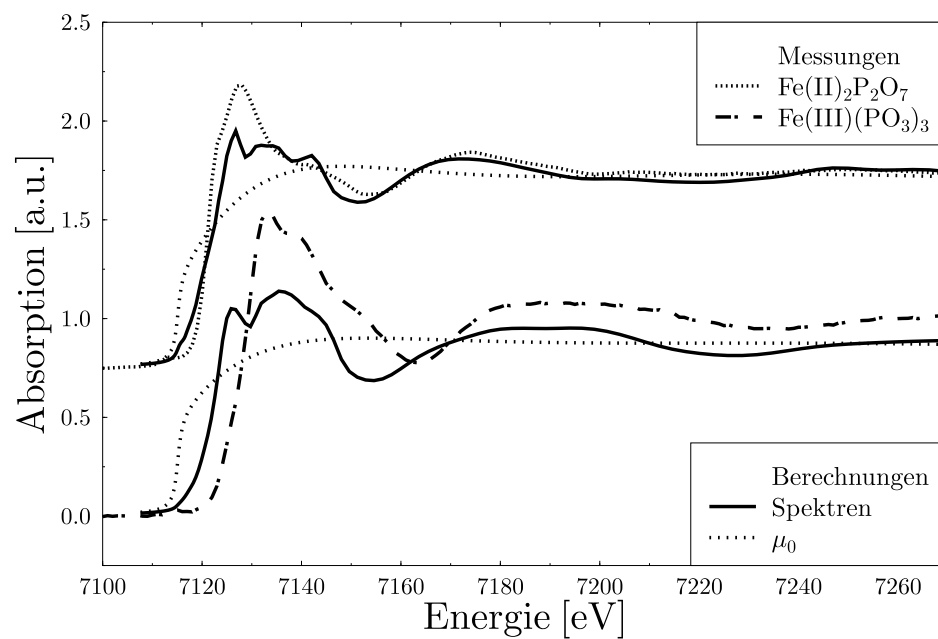


Abbildung 4.17: Vergleich der Eisen-K-XANES-Spektren von Fe₂P₂O₇ und Fe(PO₃)₃ mit berechneten Spektren, nicht energievverschoben.

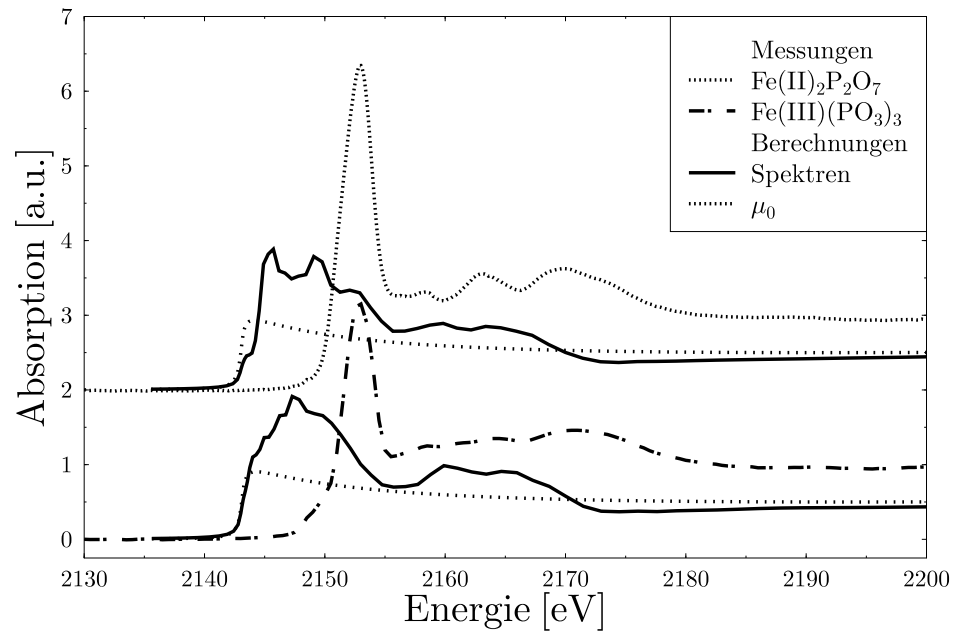
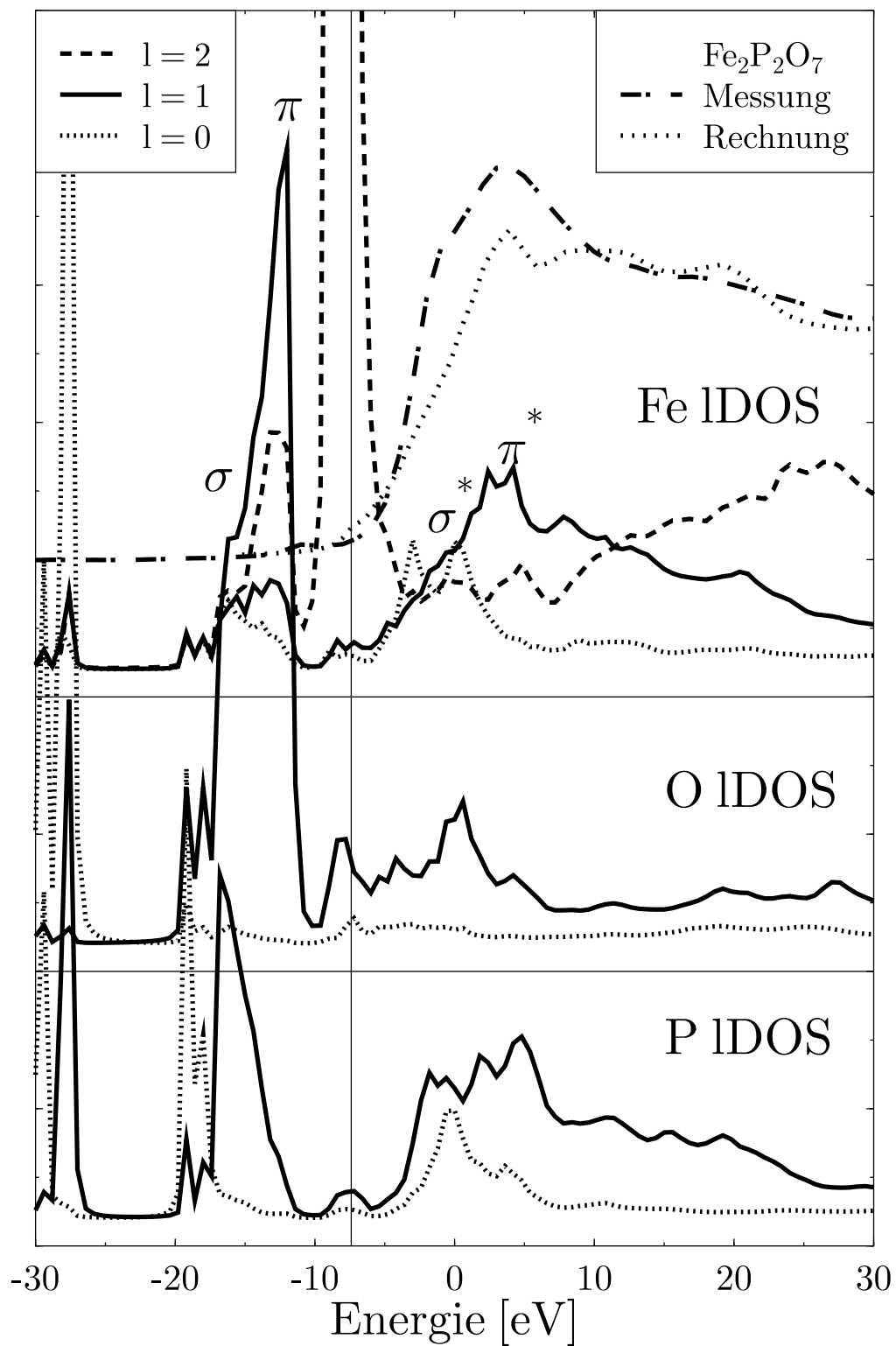
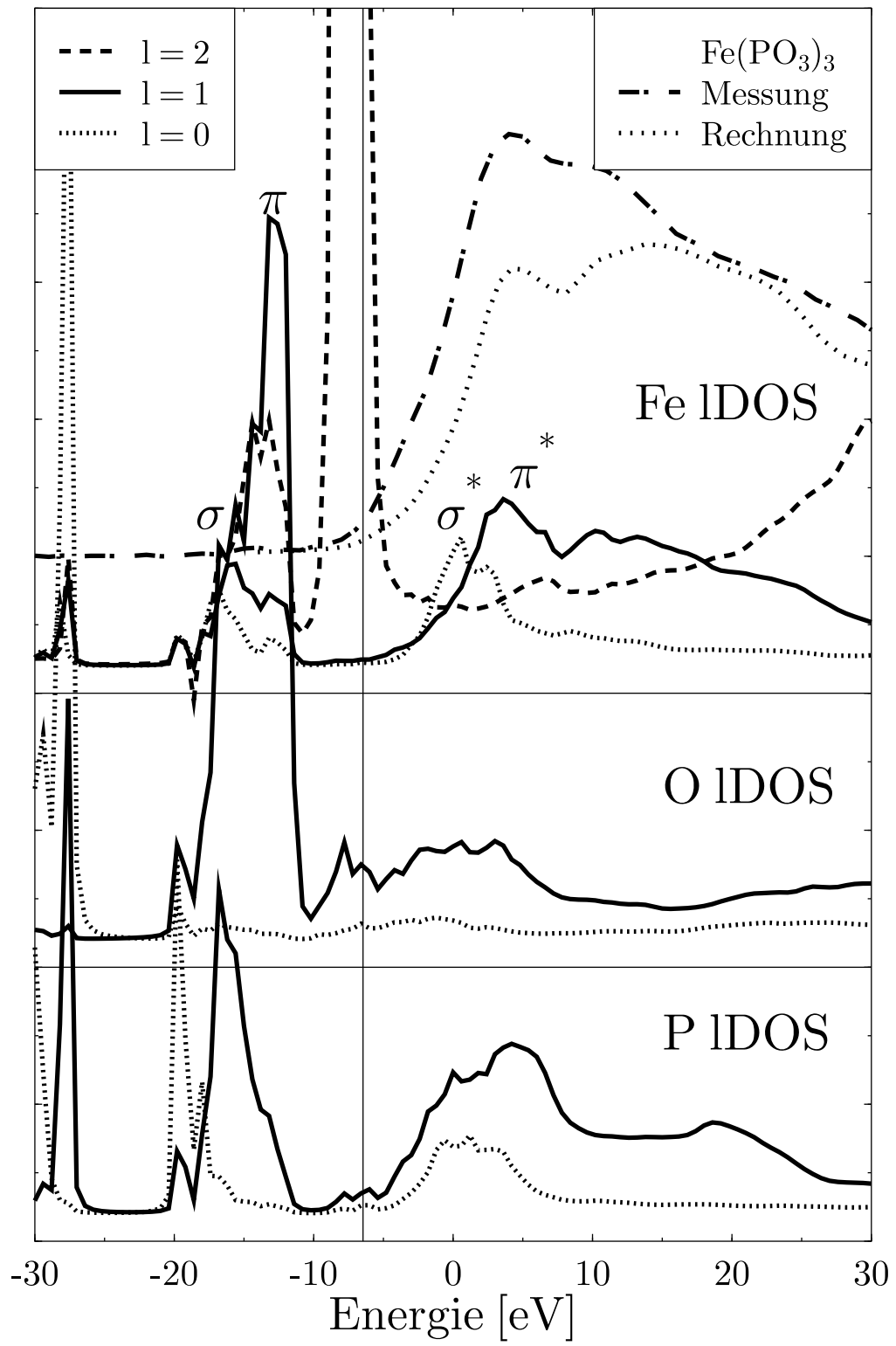


Abbildung 4.18: Vergleich der Phosphor-K-XANES-Spektren von Fe₂P₂O₇ und Fe(PO₃)₃ mit berechneten Spektren, nicht energievverschoben.



Abbildung 4.20: Berechnetes Eisen-K-XANES-Spektrum und berechnete Zustandsdichten von $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$.

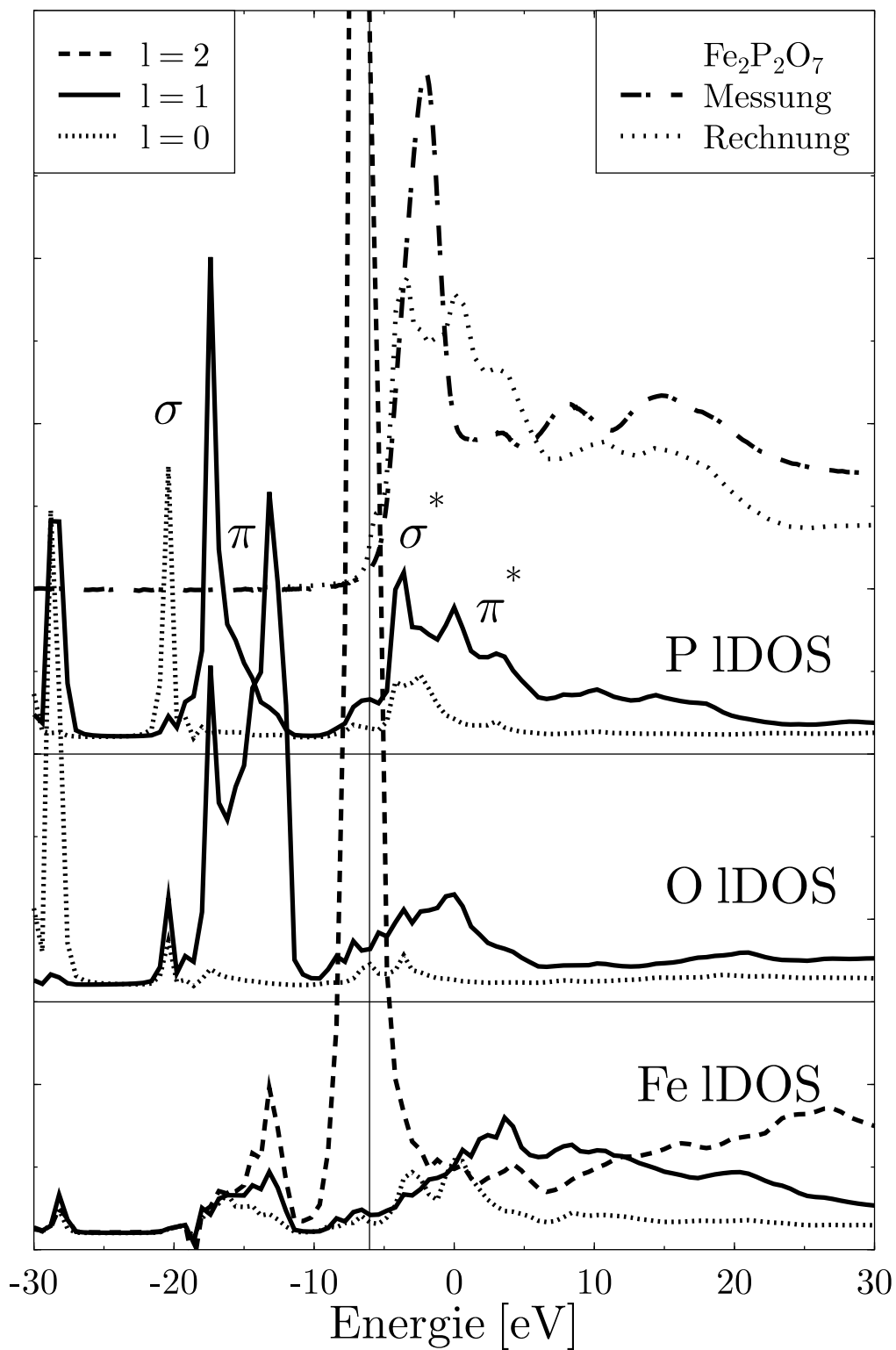
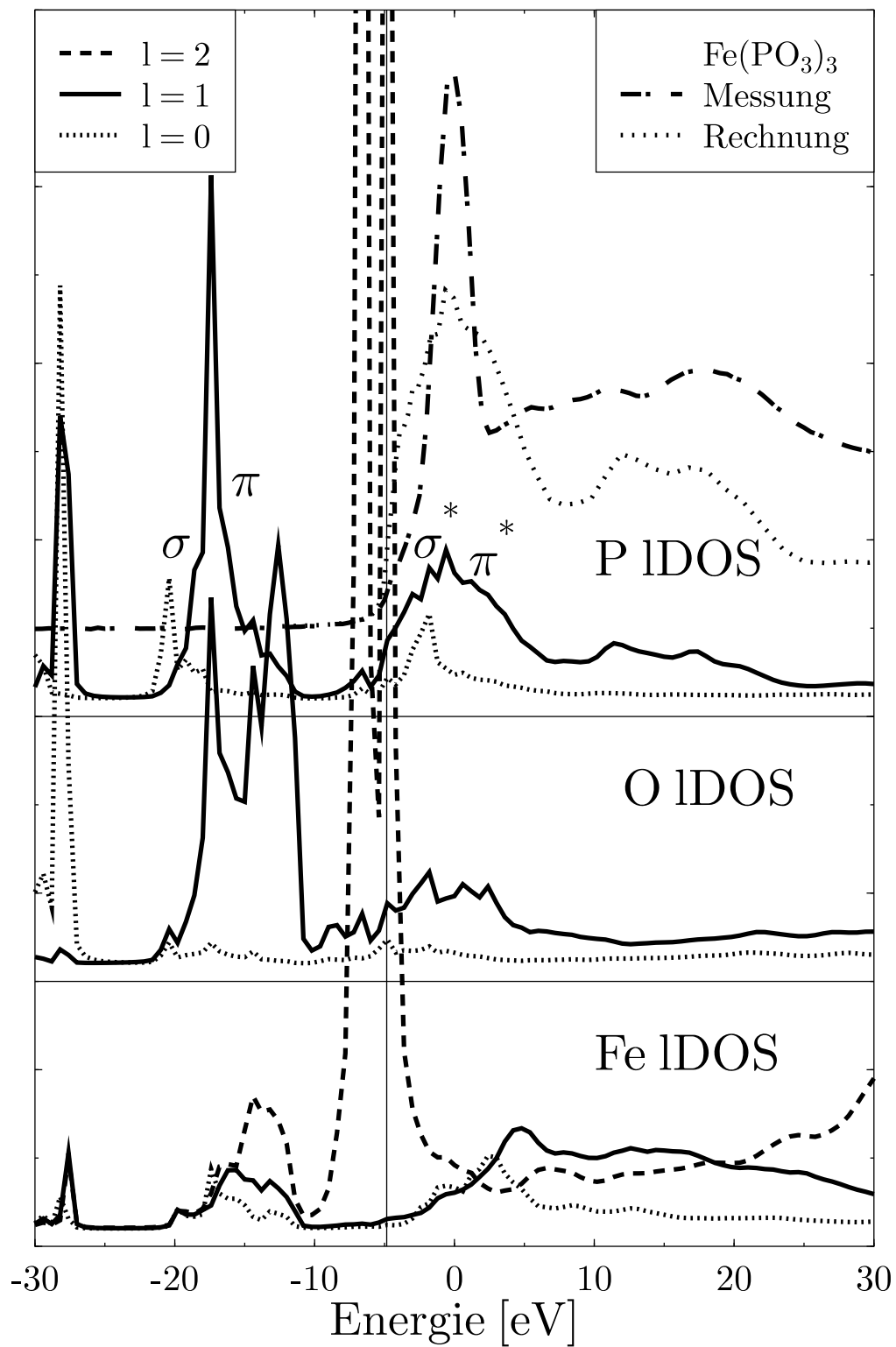


Abbildung 4.21: Berechnetes Phosphor-K-XANES-Spektrum und berechnete Zustandsdichten von $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$.

Abbildung 4.22: Berechnetes Phosphor-K-XANES-Spektrum und berechnete Zustandsdichten von $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$.

4.2.5 Bewertung der FEFF8-Rechnungen und Verbesserungsansätze

Abschließend sei der derzeitige Stand der Möglichkeiten und Grenzen der FEFF8-Rechnungen von ternären Phosphaten zusammengefasst. Da sich in sämtlichen dargestellten Beispielen im Bereich der „white line“ die größten Abweichungen von den Messungen ergeben haben, erfolgte eine Zuordnung der Übergänge von der hochenergetischen Seite, d. h. von den „shape“-Resonanzen, aus. Dadurch gelangen in den Rechnungen zu den Metall-K-Kanten-Spektren der Phosphatreferenzen eine vergleichbare Qualität zu bereits veröffentlichten Berechnungen meist binären Metall-Sauerstoff-Verbindungen, einschließlich der in [PAN03] und [MOD03a] beschriebenen Probleme. So können Diskrepanzen in der niederenergetischen Flanke der „white line“ teilweise durch unberücksichtigt gebliebene Hybridisierung von Metall-s- und -p-Zustandsdichte erklärt werden. Es bieten sich jedoch noch vier weitere Argumente an:

- Zum einen ergeben sich im fraglichen Energieintervall signifikante Beiträge an Sauerstoff-p-Zustandsdichte, welche durch die Bildung von Metall-Sauerstoff-Bindungen nicht- bzw. antibindende Hybridorbitale mit den Metallorbitalen formen können, in welche dann eine Anregung erfolgen kann. Werden diese Beiträge nicht berücksichtigt, wird die Intensität zusätzlich unterschätzt. Ein vergleichbares Argument ergibt sich auch bei der Berechnung der Phosphor-K-Kanten-Spektren, welche mit einer wesentlich verringerten Qualität berechnet werden. Die freien Zustandsdichten oberhalb der Fermi-Energie zeigen deutlich den aus Symmetriebetrachtungen der T_d -Gruppe geforderten Überlapp von Phosphor-s- und -p- sowie Sauerstoff-p-Zustandsdichte. Jedoch werden in den FEFF8-Rechnungen Hybridisierungseffekte nur bis zu einem gewissen Grade berücksichtigt, welcher sich vornehmlich aus der Wahl der Muffin-Tin-Potentialradien ergibt.
- Des Weiteren scheint der Verlauf des errechneten μ_0 im Falle der Metall-Rechnungen im Bereich der niederenergetischen Flanke der „white line“ nicht steil genug. Würde der Verlauf des μ_0 stärker einer Arkustangens-Funktion folgen, bekämen entsprechende Resonanzen zu niedriger Intensität mehr Gewicht.
- Das dritte Argument bezieht sich auf die Position der Fermi-Energie und ist z. B. in der Berechnung des Chlor-K-Kanten-Spektrums von PdCl_2 vergleichbar diskutiert worden (vgl. [BUC02]). Demnach erscheint es, als würde der Wert der Fermi-Energie in den meisten Fällen zu hoch berechnet, Beiträge der p-Zustandsdichte knapp darunter werden nicht berücksichtigt und die Intensitäten der nachfolgenden Resonanzen falsch wiedergegeben. Dass dies wohl das gravierendste Problem der Rechnungen darstellt, zeigt sich auch, wenn man die von FEFF8 mit ausgegebenen Ladungsüberträge der einzelnen involvierten Atomsorten betrachtet. So ergibt sich in allen Phosphatreferenzen für den Ladungsübertrag am Metallabsorber ein negativer Wert, d. h. es wird angenommen, dass Ladung zum Metallatom transferiert wird, was jedoch auf Grund der Oxidationsstufenbestimmung nicht einsichtig erscheint. Dies ließ sich weder durch ein Verringern des Überlapps der Muffin-Tin-Radien, noch durch den Einsatz der sogenannten ION-Kontrollkarte, welche eine Ionisation des Absorbers aufzwingt, verbessern. Letzteres wird in Abbildung 4.23 mit der ursprünglichen Rechnung verglichen. Es ergibt sich keine signifikante Verbesserung der Berechnung, die einzelnen Resonanzen ändern ihre Form lediglich unmerklich. Ganz im Gegenteil, der Einsatz der ION-Karte drückt sich in einer Verschiebung des errechneten Spektrums zu höheren Energien aus, was auch verständlich ist, wird durch den Eingriff in die Rechnung dem Absorberatom künstlich weitere Ladung entzogen und somit die Oxidationsstufe erhöht. Hier zeigt sich aber auch, dass die energetische Lage des Spektrums von der ursprünglichen Rechnung mit hoher Genauigkeit wiedergegeben wurde.
- Der letzte Punkt bezieht sich ebenfalls auf die Konstruktion der Potentiale. Die Forderung nach radial-symmetrischen Muffin-Tin-Potentialen scheint gerade bei den Phosphor-K-Kanten-Berechnungen dazu zu führen, dass bei verbrückenden Sauerstoffatomen zu Manganionen auf der einen und Phosphorionen auf der anderen Seite den Bindungsorbitalen eine Äquivalenz aufgezwungen wird, welche sich in einer Überhöhung der freien Phosphor-p-Zustandsdichte und daraus resultierend zu stark ausgeprägten Strukturen auf der hochenergetischen Flanke der „white line“ ausdrückt. Diese Beobachtung lässt sich durch einen Vergleich der „charge transfers“ verdeutlichen. Dass ein negativer Ladungsübertrag auf

die Metallatome berechnet wird, ist schon im vorherigen Punkt angeführt worden. Dieser wird, da der Ladungsübertrag auf die beteiligten Sauerstoffatome einer erwarteten Oxidationsstufe von -II entspricht, von den Phosphoratomern kompensiert, welche folglich zu hohe positive Werte aufweisen. Dies ist gleichbedeutend mit einem Überschätzen der freien Phosphor-p-Zustandsdichte, was zur angesprochenen Struktur führt. In den Berechnungen der Phosphor-K-XANES-Spektren zeigt sich zudem, dass die Fermi-Energie systematisch als zu niedrig angenommen wird. Erfolgt eine Zuordnung der Spektren in Bezug auf die Phosphor-p-Zustandsdichte, so lässt sich zumindest eindeutig belegen, dass der Bereich der „white line“ von einem Überlapp an freier Phosphor-s- und p- sowie Sauerstoff-p-Zustandsdichte geprägt wird, was mit der Vorstellung der Anregung in Hybridorbitale in Einklang zu bringen ist.

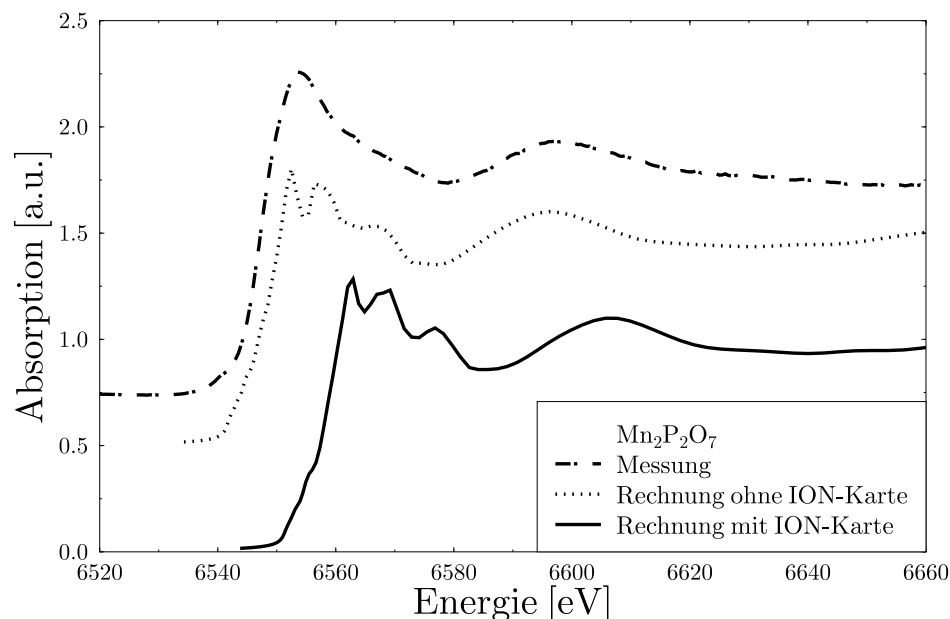


Abbildung 4.23: Vergleich der Berechnungen des Mangan-K-XANES-Spektrums von $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ mit und ohne ION-Karte.

Zusammenfassend stellt sich die Frage, ob der Ansatz der Muffin-Tin-Approximation der Potentiale nicht die Ursache sämtlicher Probleme darstellt und nur durch eine Verbesserung des FEFF8-Codes an dieser Stelle die auftretenden Diskrepanzen vermindert werden könnten.

Auf Grund der geschilderten derzeit noch existierenden Probleme in den Berechnungen ternärer Phosphatreferenzen ist im weiteren Verlauf der Arbeit darauf verzichtet worden, die teilweise sich andeutenden Resultate zur elektronischen Struktur von Metall-Sauerstoff-Phosphor-Bindungen auf das System der Natriumphosphatgläser zu übertragen.

4.3 Undotierte Natriumphosphatgläser

NMR-Untersuchungen und ionenchromatographische Analysen der undotierten Natriumphosphatgläser, welche nach Reaktionsgleichung 4.1 hergestellt wurden, belegen, dass die Glasschmelze nach dem Erhitzen auf 800°C bereits frei von Ammonium ist und aus etwa 50% catena-Metaphosphaten, 45% Oligophosphaten und 5% cyclo-Metaphosphaten besteht (vgl. [GLA03]). Das Nachtempern der Schmelze für 72 Stunden ändert die Zusammensetzung zu ungefähr 90% catena-Metaphosphaten, 10% cyclo-Metaphosphaten und lediglich etwa 1% Oligophosphaten.

Abbildung 4.24 vergleicht die Phosphor-K-XANES-Spektren (oben) dreier unterschiedlich lange getemperten NaPO_3 -Gläser und die Ableitungen der Spektren (unten). Die Glasspektren unterscheiden sich nicht wesentlich. Berechnungen der Halbwertsbreiten der „white lines“ ergeben leicht abnehmende Werte mit gesteigerter Temperatur: von 3.7(1) eV für das Spektrum des nicht getemperten Glases, über 3.4(1) eV im Falle des vier Stunden getemperten Glases, bis hin zu 3.1(1) eV im Glas nach 16 Stunden Temperaturzeit. Das kann dadurch erklärt werden, dass endständige Protonen, welche ein Weiterführen der Phosphatkette verhindern, abgespalten und somit Fehlstellen im Glasnetzwerk verringert werden. Es lassen sich drei Strukturen in sämtlichen Spektren ausmachen, deren Zuordnung analog zu den Natriumphosphaten in Abschnitt 4.2.1 erfolgt. Jedoch sind die „shape“-Resonanzen auf Grund der statistischen Unordnung in den Gläsern lediglich gedämpft sichtbar. Schon Yin et al. [YIN95] haben an einer Serie von Natriumpolyphosphatgläsern der Zusammensetzung $\text{Na}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ gezeigt, dass die Spektren für $n = 5 - 44$ nahezu identisch sind und somit Aussagen zu Phosphatkettenlängenverteilungen, wie sie in den hier untersuchten Natriumphosphatgläsern erwartet werden, auf Grundlage der Phosphor-K-Kanten-Spektren nicht zu treffen sind. Statt dessen wurden Phosphor-L-XANES-Messungen herangezogen, welche zwei Signaturen in der Vorkante aufweisen, die den Übergängen $2p_{3/2,1/2} \rightarrow a_1^*$ zugeordnet werden. Mit unterschiedlicher Anzahl an Phosphateinheiten in der Kette ändern sich die Intensitäten dieser Übergänge. Das wird als semiquantitatives Maß zur Bestimmung der Kettenlängen herangezogen. An dieser Stelle muss angemerkt werden, dass die Untersuchungen von Yin et al. an Gläsern durchgeführt wurden, welche aus Phosphatketten jeweils einer wohldefinierten Länge aufgebaut waren. Liegt jedoch in einem Glas eine Verteilung unterschiedlich langer Phosphatketten vor, wie es in den hier vorgestellten Gläsern der Fall ist, so sind mit dieser Methode nur Aussagen über gemittelte Kettenlängen möglich, eine Quantifizierung ihrer Verteilung ist nicht zu erzielen.

Das Phosphor-K-XANES-Spektrum des 16 Stunden getemperten undotierten Glases wird in Abbildung 4.25 mit Messungen der jeweils höchstdotierten $(\text{NaPO}_3)_{1-x}(\text{MetO}_y)_x$ -Gläser, Met = Mn, Fe und Ni, verglichen. Auch diese Gegenüberstellung zeigt, dass die Unterschiede in den Phosphor-K-XANES-Spektren nicht ausreichend sind, um diese Messungen dazu zu verwenden, mögliche strukturelle Eigenheiten der jeweiligen Übergangsmetall-Dotierungen aufzudecken.

4.4 Geometrische Struktur der Phosphatpolyeder

Als Ausgangspunkt für eine EXAFS-Auswertung einer unbekannten Substanz hat es sich in der Vergangenheit bewährt, zunächst eine kristalline Referenz bekannter Struktur zu analysieren. Es ist nur möglich, in einer Anpassung einer unbekannten Substanz Aussagen über die Anzahl der benachbarten Rückstreuatome zu treffen, falls es vorher gelungen ist, einen sinnvollen Wert für den amplitudenreduzierenden Faktor $S_0^2(k)$ abzuschätzen, der in der EXAFS-Auswertung mit den Koordinationszahlen korreliert und somit nicht gleichzeitig gefittet werden kann.

Als Beispiel für eine EXAFS-Auswertung einer Phosphatreferenz wurde Na_3PO_4 ausgewählt. In Abbildung 4.26 ist die Mittelung über zwei Spektren samt Untergrundanpassung dargestellt. Zum Vergleich sind jeweils aus drei Messungen gemittelte Spektren des zwei Stunden getemperten undotierten NaPO_3 -Glases und des $(\text{NaPO}_3)_{0.952}(\text{MnO}_y)_{0.048}$ -Glases mit aufgeführt. Die aus den Spektren extrahierten und mit k^3 gewichteten $\chi(k)$ -Funktion (vgl. Abschnitt 2.2.1) sind in Abbildung 4.27 wiedergegeben.

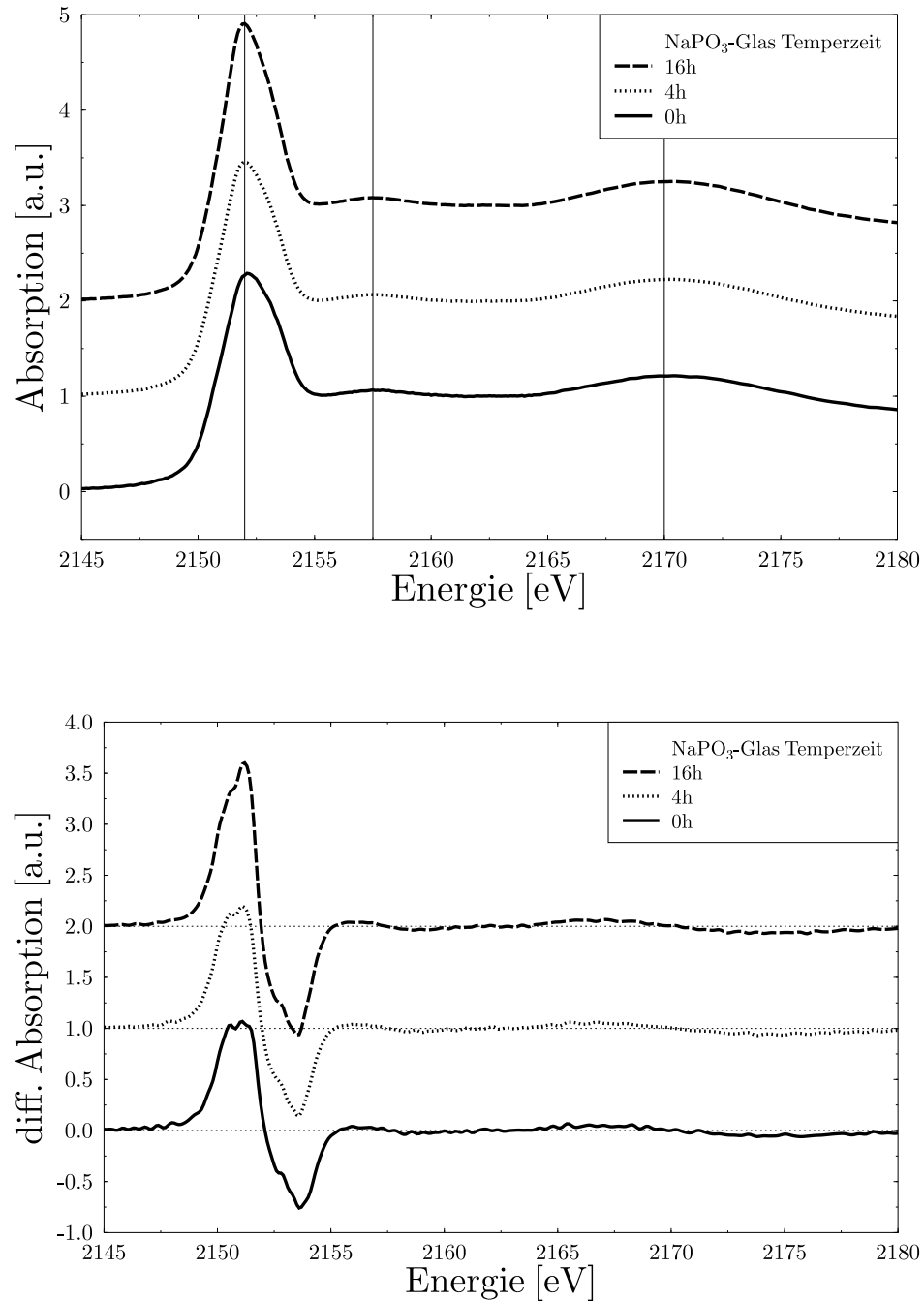


Abbildung 4.24: Vergleich der Nahkantenspektren (oben) unterschiedlich lange getemperter NaPO₃-Gläser und Ableitungen der Spektren (unten).

Die mit k^3 gewichteten $\chi(k)$ -Funktionen entsprechen sich weitestgehend bis auf leichte Abweichungen im Bereich um $8 \text{ \AA}^{-1}$. Daher sind keine großen Unterschiede in den zu ermittelnden Strukturparametern zu erwarten. Aus den von Lissel et al. [LIS90] veröffentlichten Strukturdaten ist bekannt, dass die erste Koordinationsschale um den Phosphorabsorber in Na₃PO₄ aus vier Sauerstoffatomen bei Abständen von etwa $1.53 \text{ \AA}$, $1.54 \text{ \AA}$ und zweimal $1.56 \text{ \AA}$ aufgebaut ist. Für die Gläser wird ebenfalls eine vierfache Phosphor-

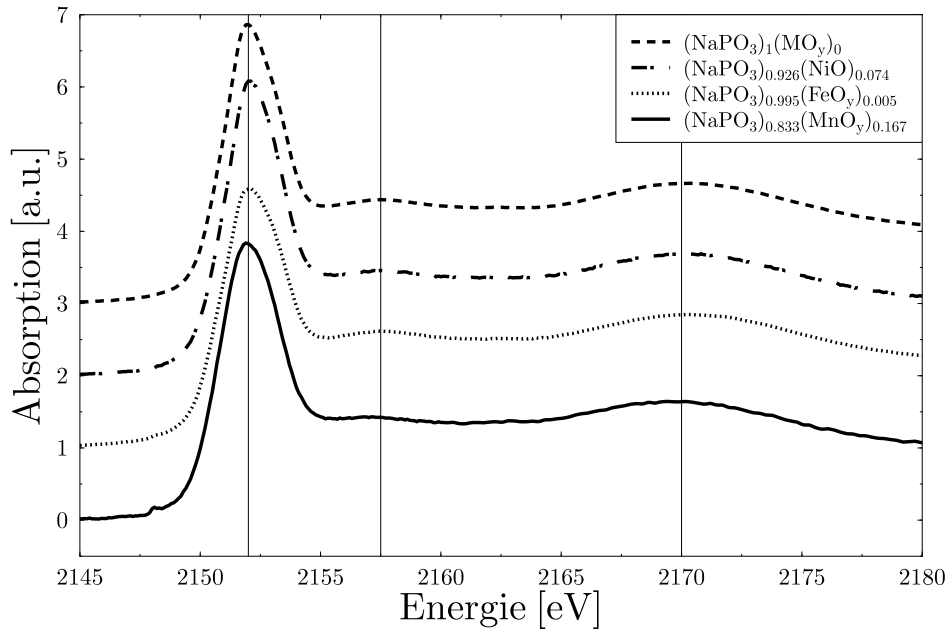


Abbildung 4.25: Vergleich der Nahkantenspektren von NaPO_3 -Gläsern mit Mangan-, Eisen- und Nickeloxid-Dotierung.

Sauerstoff-Koordination erwartet, allerdings kann die erhöhte Unordnung im Glas sich in einer verbreiterten Abstandsverteilung widerspiegeln. Die modifizierten **Fourier-Transformationen**, **FT**, sind für die drei Materialien aus dem k -Intervall von $2.8 - 9 \text{ \AA}^{-1}$ gebildet worden. Die ersten Sauerstoffnachbarn zeichnen in den Fourier-Transformationen für den ersten großen Peak bei einem nicht phasenkorrigierten Abstand von etwa $1.2 \text{ \AA}$ verantwortlich (vgl. Abbildung 4.28).

Bei der Auswertung der kristallinen Referenz Na_3PO_4 wurden die strukturelevanten Parameter festgesetzt und so auf den amplitudenreduzierenden Faktor geschlossen. Nach Anpassung des r -Intervalls von $0.7 - 1.7 \text{ \AA}$, welches auch zur Auswertung der Glasdaten gewählt wurde, ergibt sich $S_0^2(k)$ zu $0.76(7)$. Dieser Wert wurde für die Fits an die Glasdaten fest vorgegeben. Die Ergebnisse der Anpassung der ersten Koordinationsschale in sämtlichen drei Materialien sind in Tabelle 4.2 zusammengestellt.

Material	Koordinationszahl	P-O-Abstand [$\text{\AA}$]	σ^2 [$\text{\AA}^2$]	$S_0^2(k)$
Na_3PO_4	4	1.53, 1.54, 1.56, 1.56	0.003(1)	0.76(7)
NaPO_3 -Glas	3.9(9)	1.52(2)	0.006(3)	0.76
MnO_y -Glas	4.0(3)	1.52(2)	0.006(2)	0.76

Tabelle 4.2: Strukturparameter der ersten Phosphor-Koordinationsschale von Na_3PO_4 , zwei Stunden getempertem NaPO_3 -Glas und $(\text{NaPO}_3)_{0.952}(\text{MnO}_y)_{0.048}$ -Glas. Werte ohne Fehlerangaben sind in der Anpassung festgehalten worden.

Die Werte zeigen, dass die Struktur der Phosphor-Sauerstoff-Tetraeder in den Gläsern mit denen der kristallinen Referenz identisch ist. Die Koordinationszahlen sind gleich, die Phosphor-Sauerstoff-Abstände stimmen in den Fehlergrenzen mit dem Mittelwert aus einer Vielzahl bekannter Phosphate überein, welcher bei $1.53 \text{ \AA}$ liegt. Es lässt sich eine Zunahme der Unordnung, ersichtlich durch den erhöhten Debye-Waller-Faktor, erkennen, welche beim Übergang von geordneten Materialien zu amorphen Festkörpern auch zu erwarten

ist. Diese Ergebnisse stimmen mit Auswertungen aus HXD-Messungen überein, welche an gleichen Materialien durchgeführt wurden und zudem gezeigt haben, dass sich die Phosphor-Sauerstoff-Bindungslängen und -winkel der Phosphat-Tetraeder allenfalls leicht ändern (vgl. [ZOT03] und [SCH03a]). Im Falle der Manganoxid-Dotierung wurde aus Raman-Messungen zwar eine Depolymerisation der Phosphatketten mit steigendem Manganoxid-Gehalt abgeleitet, jedoch wird dies auf Grund der bereits ausgeführten Problematik aus dem Blickwinkel der Nahkantenspektroskopie nicht aufzulösen sein. Auf eine Auswertung höherer Koordinationsschalen wurde verzichtet, da sich diese insbesondere in den Daten von Na_3PO_4 und NaPO_3 -Glas kaum noch vom Untergrund abheben. Der Anteil an Metallatomen im manganoxid-dotierten Glas ist zu gering, um auswertbare Strukturen in höheren Schalen hervorzurufen. Daher wurde auch im Folgenden darauf verzichtet, kombinierte Auswertungen der Phosphor- und Metall-K-EXAFS-Daten anzugehen. Das Hauptaugenmerk richtete sich vielmehr darauf, die Datenqualität der Metall-K-EXAFS-Messungen so weit zu verbessern, dass daraus eine Auswertung über die erste Koordinationsschale hinaus und somit das Aufstellen von Strukturmodellen möglich wurde.

Der Vollständigkeit halber sind in Abbildung 4.29 die Anpassungen der angesprochenen Modelle im rücktransformierten k -Raum aufgezeigt. Die Parameter der Anpassungen stimmen in den Fehlergrenzen mit den Werten aus den Fits im Abstandsraum überein.

Zu sämtlichen in dieser Arbeit vorgestellten Materialien sind EXAFS-Auswertungen der Phosphor-K-Kante durchgeführt worden. Jedoch sind die Unterschiede in der Geometrie so gering, dass auf eine ausführliche Präsentation verzichtet wurde.

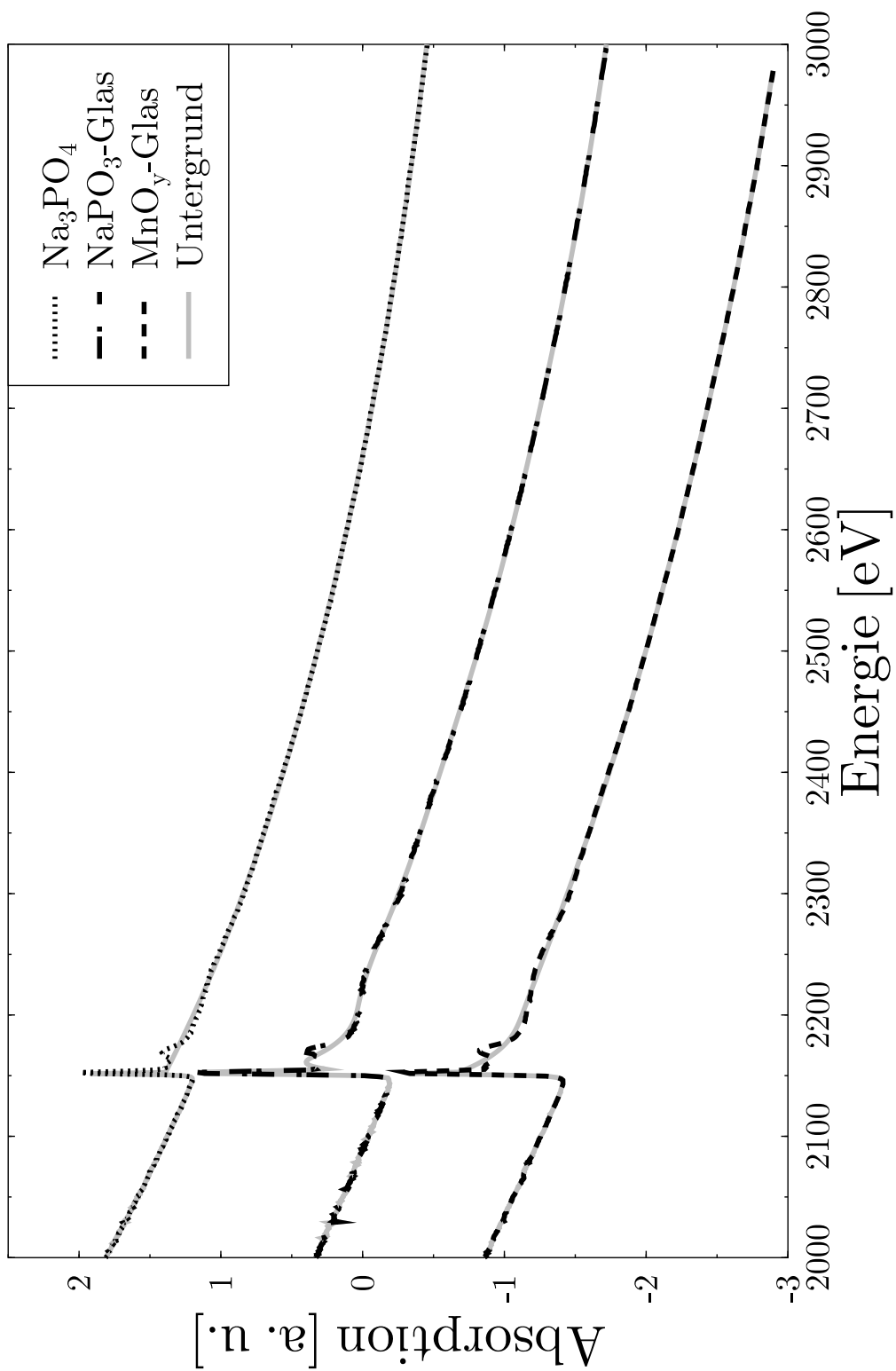


Abbildung 4.26: Gemittelte EXAFS-Spektren und Untergrundanpassung von Na_3PO_4 , zwei Stunden getempertem NaPO_3 -Glas und $(\text{NaPO}_3)_{0.952}(\text{MnO}_y)_{0.048}$ -Glas.

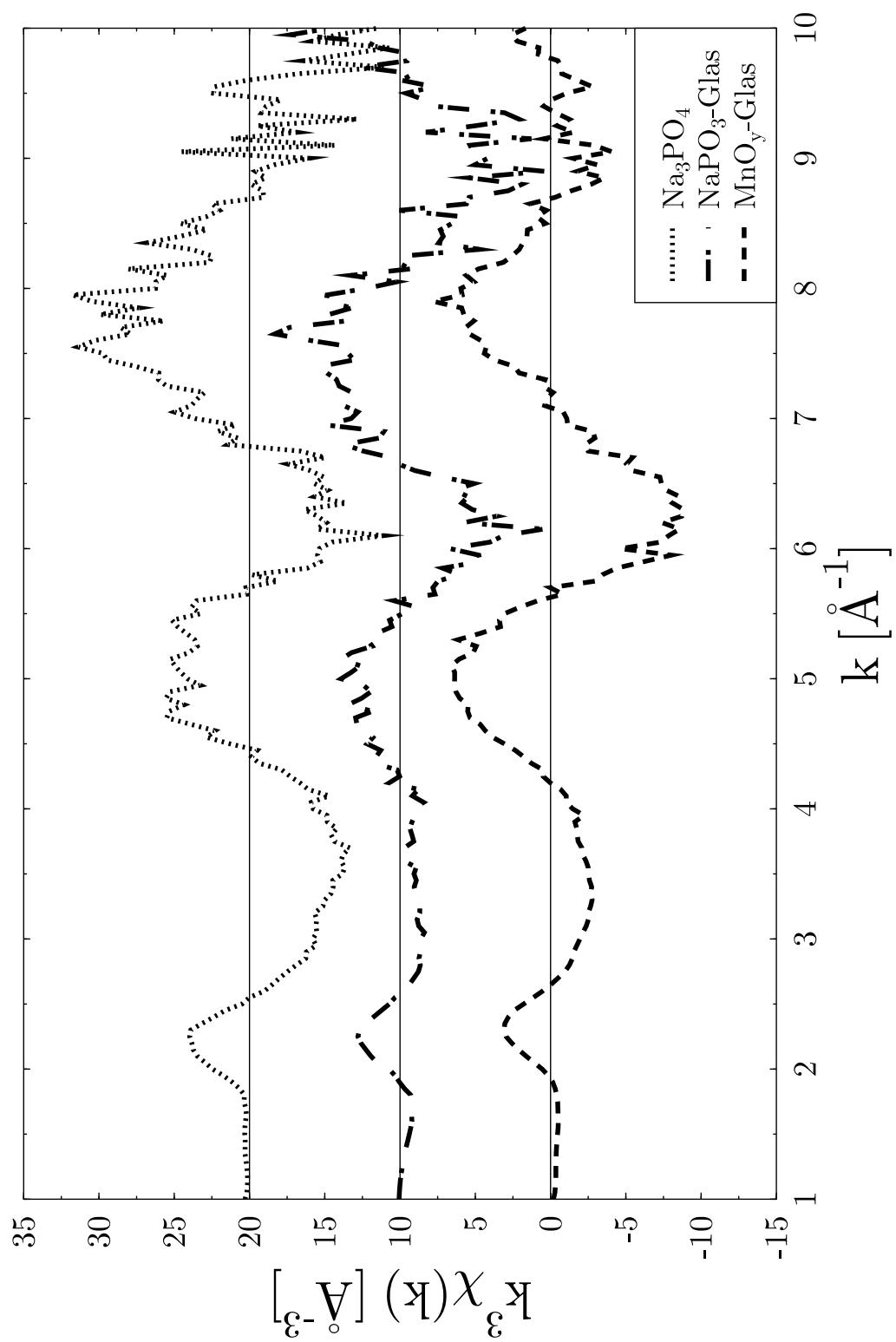


Abbildung 4.27: Mit k^3 gewichtete $\chi(k)$ -Funktionen von Na_3PO_4 , zwei Stunden getempertem NaPO_3 -Glas und $(\text{NaPO}_3)_{0.952}(\text{MnO}_y)_{0.048}$ -Glas.

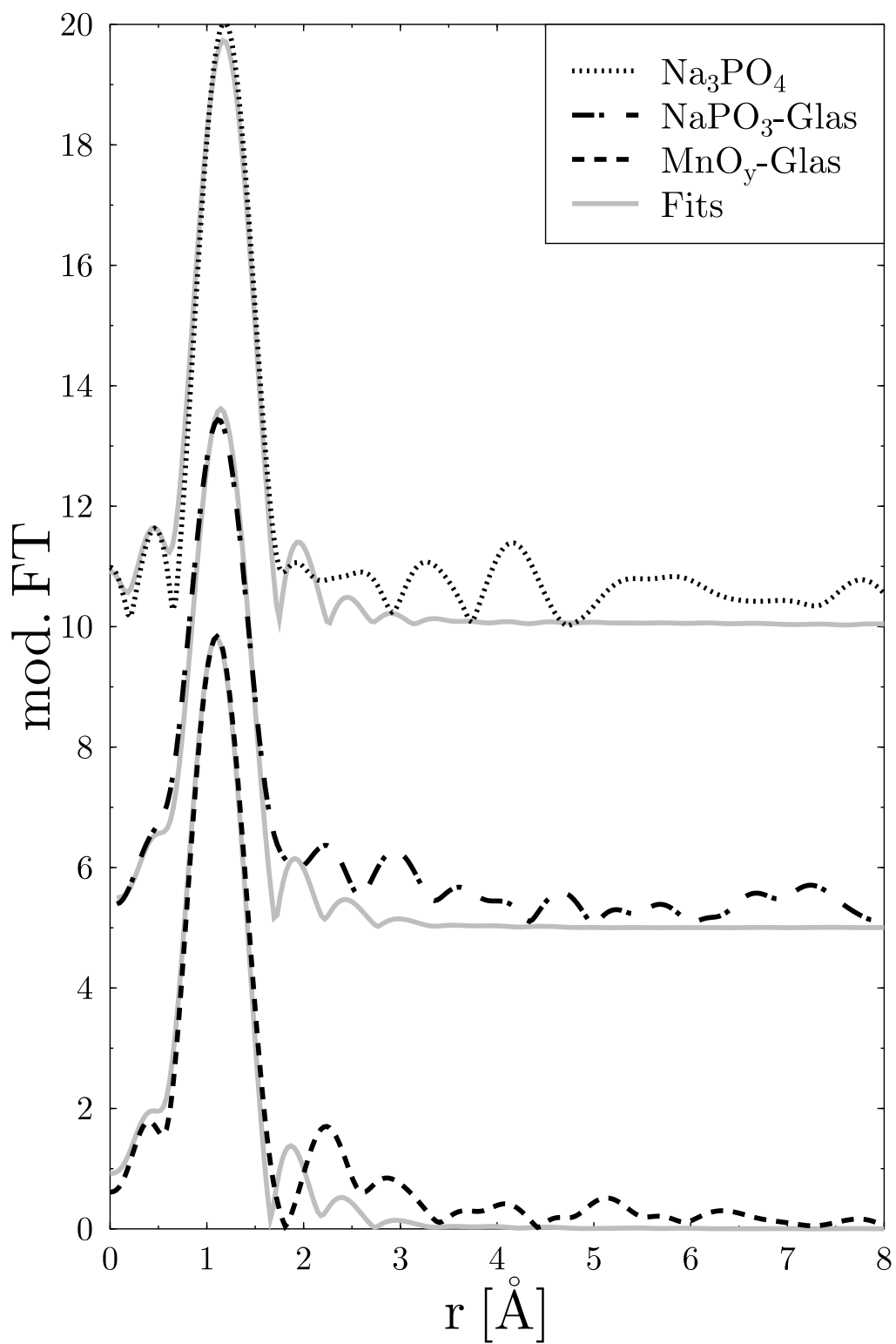


Abbildung 4.28: Modifizierte Fourier-Transformationen der mit k^3 gewichteten $\chi(k)$ -Funktionen von Na_3PO_4 , zwei Stunden getempertem NaPO_3 -Glas und $(\text{NaPO}_3)_{0.952}(\text{MnO}_y)_{0.048}$ -Glas sowie Fits an die Daten.

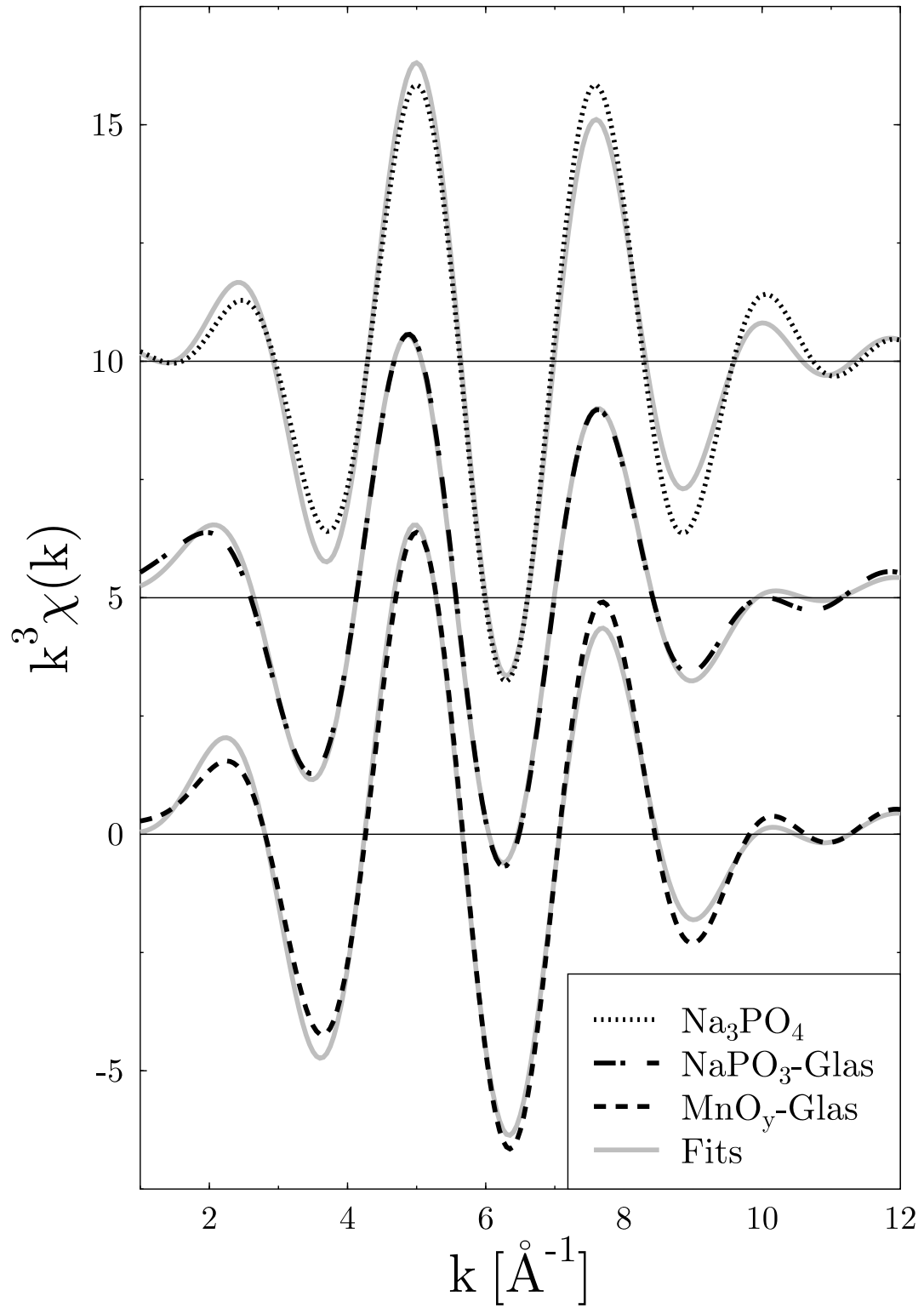


Abbildung 4.29: Rücktransformationen der Fourier-Transformationen von Na_3PO_4 , zwei Stunden getempertem NaPO_3 -Glas und $(\text{NaPO}_3)_{0.952}(\text{MnO}_y)_{0.048}$ -Glas in den q -Raum sowie Fits an die Daten.

4.5 Geometrische Struktur der Metall-Sauerstoff-Polyeder

4.5.1 Manganoxid-dotierte Natriumphosphatgläser

Zur Untersuchung der Manganoxid-Dotierung standen drei Gläser unterschiedlicher Konzentration mit der Zusammensetzung $(\text{NaPO}_3)_{1-x}(\text{MnO}_y)_x$, $x = 0.024, 0.048$ und 0.167 , zur Verfügung. Wie in Abschnitt 4.7.1 näher ausgeführt wird, ist der Wert von y mittels Titrationsmessungen zu 1.03 bestimmt worden.

Als Referenzsubstanz wurde zunächst Mangan(II)oxid, MnO , gewählt. EXAFS-Messungen von MnO und $(\text{NaPO}_3)_{0.833}(\text{MnO}_y)_{0.167}$ -Glas sind im linken Teil von Abbildung 4.30 dargestellt und die Untergrundanpassung mittels AUTOBK mit eingezeichnet. Die hieraus resultierenden mit k^3 gewichteten $\chi(k)$ -Funktionen sind in der rechten Hälfte wiedergegeben. Im Falle des MnO beruht die $\chi(k)$ -Funktion auf einer Einzelmessung, für die $\chi(k)$ -Funktion des Glases sind sechs Messungen addiert worden, um das Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu verbessern.

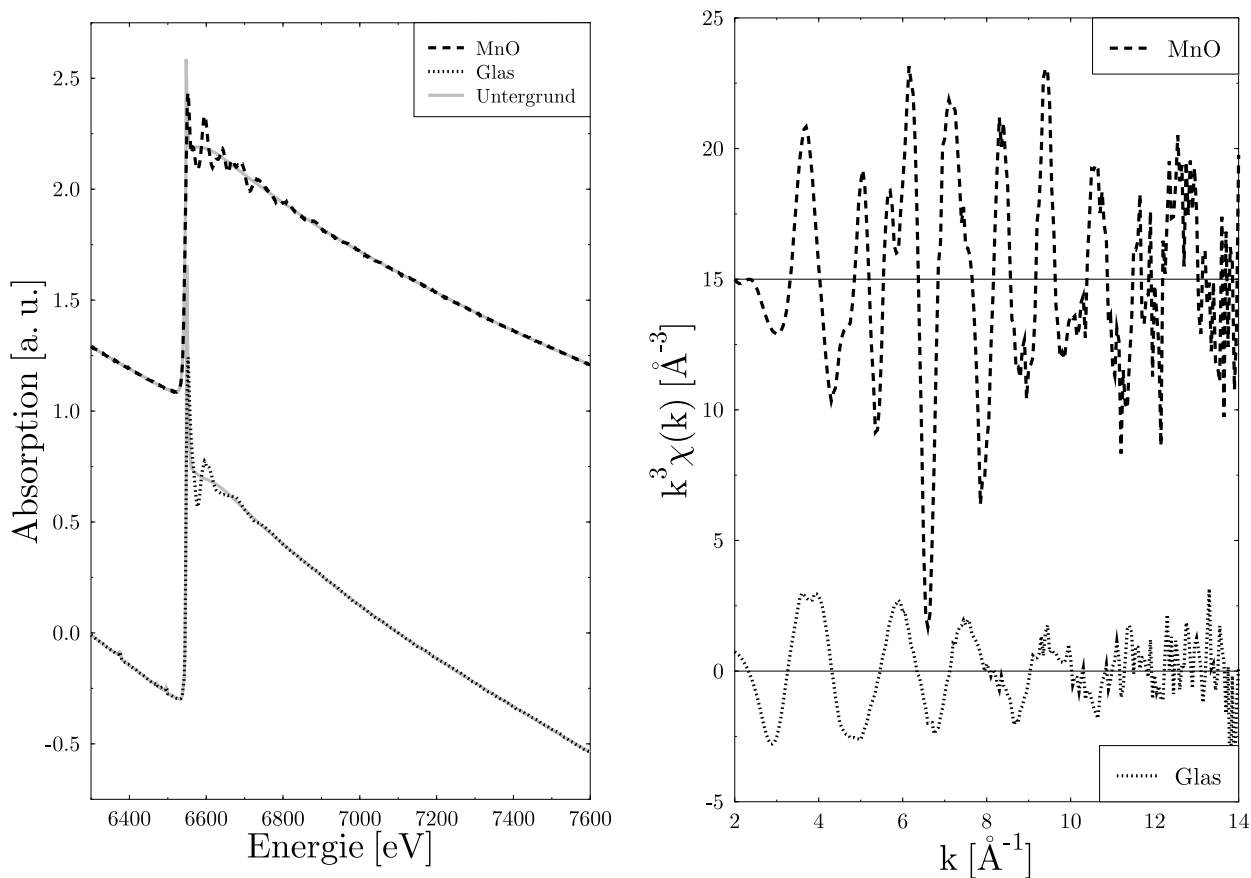


Abbildung 4.30: EXAFS-Spektren und Untergrundanpassung (links) und daraus gewonnene mit k^3 gewichtete $\chi(k)$ -Funktionen (rechts) von MnO und $(\text{NaPO}_3)_{0.833}(\text{MnO}_y)_{0.167}$ -Glas.

Schon der Vergleich der mit k^3 gewichteten $\chi(k)$ -Funktionen zeigt, welche Schwierigkeiten sich bei der Auswertung der EXAFS-Spektren einer amorphen Substanz ergeben können. Im Gegensatz zu den Daten des wohlgeordneten Mangan(II)oxids, die eine ausgeprägte Struktur besitzen, deren Minima und Maxima sich noch bis zu einer Wellenzahl von $k = 13 \text{ \AA}^{-1}$ deutlich vom Untergrundrauschen abheben, treten die wenigen EXAFS-Oszillationen der Glas-Messungen nicht nur gedämpft auf, sondern sind auch trotz der Addition von sechs Spektren ab einer Wellenzahl von $k = 10 \text{ \AA}^{-1}$ nicht mehr vom Untergrundsignal zu unterscheiden.

Dies wird ebenfalls an den modifizierten Fourier-Transformationen in den Abstandsraum deutlich, welche in der linken Hälfte der Abbildung 4.31 dargestellt sind. So lassen sich im Falle der MnO-Daten noch deutliche Strukturen bis zu einem Abstand von $r = 6 \text{ \AA}$ erkennen, wohingegen sich in der Glas-FT schon die zweite Koordinationsschale bei $r = 2.5 \text{ \AA}$ nur noch schwach vom Untergrund abhebt. Das limitiert entscheidend den auswertbaren Bereich. Als k -Intervall der Fourier-Transformation für beide Materialien ist ein Bereich von $2.5 - 10 \text{ \AA}^{-1}$ gewählt worden.

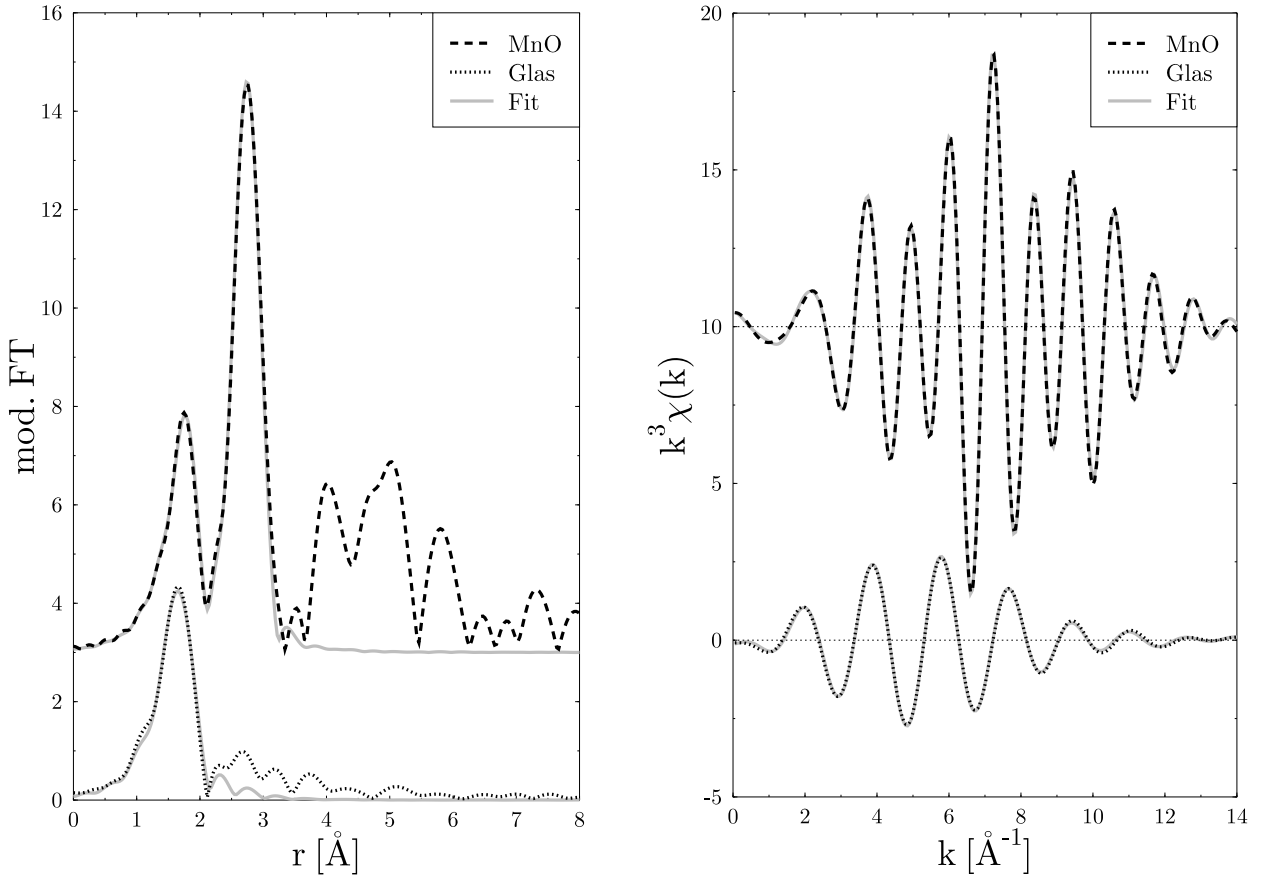


Abbildung 4.31: Modifizierte Fourier-Transformationen der mit k^3 gewichteten $\chi(k)$ -Funktionen von MnO und $(\text{NaPO}_3)_{0.833}(\text{MnO}_y)_{0.167}$ -Glas (links) und Rücktransformationen in den q -Raum (rechts) sowie Fits an die Daten.

Das erste Maximum in der FT von MnO bei einem nicht phasenkorrigierten Abstand von etwa $1.75 \text{ \AA}$ ist auf sechs Sauerstoffrückstreuer im Abstand von $2.223 \text{ \AA}$ zurückzuführen (vgl. Abschnitt 4.2.2 und [OTT26]). Es folgen in der zweiten Koordinationsschale zwölf Manganrückstreuer im Abstand $3.144 \text{ \AA}$, welche für den stark ausgeprägten Peak bei $2.73 \text{ \AA}$ verantwortlich sind. Die Anpassung erfolgt in einem r -Intervall von $1.5 - 3.3 \text{ \AA}$. Die theoretischen Amplituden- und Phasenfunktionen zur Anpassung der MnO-Daten wurden unter Verwendung der angegebenen Strukturdaten mittels FEFF berechnet. Die Anpassung der Strukturparameter unter Festsetzung der Koordinationszahlen der ersten beiden Schalen liefert einen amplitudenreduzierenden Faktor $S_0^2(k)$ von $0.63(4)$, welcher im Folgenden für die Auswertung der Glasdaten festgehalten wurde.

Die FT des Glases stimmt im Bereich der ersten Schale mit den MnO-Daten überein, so dass als Ergebnis der Auswertung ebenfalls eine etwa sechsfache Mangan-Sauerstoff-Koordination erwartet wird. In den höheren Schalen sind die Unterschiede zwischen den beiden Materialien allerdings frappierend. Das ergibt sich schon visuell aus den $\chi(k)$ -Funktionen und den Fourier-Transformationen. Für den Fit der ersten Schale wurde ein

Bereich von 1.2 - 2.1 Å ausgewertet. Als Ausgangspunkt wurden wiederum die Amplituden- und Phasenfunktionen der ersten Schale des Mangan(II)oxids herangezogen. Die gewonnenen Fitresultate sind in Tabelle 4.3 zusammengestellt. Die Auswertung der höheren Schale wird in Abschnitt 4.6 separat diskutiert.

Rückstreuer	Koordinationszahl	Abstand [Å]	σ^2 [Å ²]	E ₀ [eV]
MnO				
Sauerstoff	6	2.223	0.009(1)	1.6(4)
Mangan	12	3.1438	0.009(1)	-1.7(1)
(NaPO ₃) _{0.833} (MnO _y) _{0.167}				
Sauerstoff	5.7(6)	2.15(2)	0.010(1)	-2.1(1.1)

Tabelle 4.3: Strukturparameter von MnO und der ersten Koordinationsschale von (NaPO₃)_{0.833}(MnO_y)_{0.167}-Glas. Werte ohne Fehlerangaben sind in der Anpassung festgehalten worden.

Der Vollständigkeit halber sind für beide Substanzen auch im rücktransformierten k-Raum Anpassungen durchgeführt worden. Die Ergebnisse sind in der rechten Hälfte der Abbildung 4.31 dargestellt. Die Strukturparameter beider Varianten sind im Rahmen der Fehlergrenzen identisch.

Betrachtet man die ermittelten Strukturparameter der ersten Sauerstoffumgebung im Glas, so drängt sich, beruhend auf den bekannten Fehlergrenzen einer Koordinationszahlbestimmung, die Annahme auf, dass die Manganionen von sechs Sauerstoffnachbarn umgeben sind. Diese Folgerung scheint gerechtfertigt, da in der Natur eine Vielzahl von Manganoxidverbindungen als stabile kristalline Substanzen vorkommen, deren Manganionen stark variierende Oxidationsstufen bis zu +7 im Falle von Mn₂O₇ aufweisen. Dennoch besitzt die Mehrzahl der Manganspezies eine sechsfache Sauerstoff-Koordination (vgl. [ICSD]).

Die EXAFS-Auswertung der Gläser niedriger Dotierungen stieß an experimentelle Grenzen. Abbildung 4.32 zeigt die mit k^3 gewichteten $\chi(k)$ -Funktionen der drei manganoxid-dotierten Gläser. Obwohl in allen Fällen mindestens sechs Spektren addiert worden sind, ist das Signal-zu-Rausch-Verhältnis bei den zwei niedrig dotierten Gläsern zu gering, um eine verlässliche Analyse durchführen zu können. Eine verbesserte Datenqualität kann durch längere Integrationszeiten erzielt werden. Das ist auf Grund der Speicherzeiten an ELSA von maximal drei Stunden nur bedingt möglich. Zudem kann durch den Einsatz eines Vielelementedetektors das Signal-zu-Rausch-Verhältnis erhöht werden, da damit eine simultane Aufnahme mehrerer Spektren möglich wird, über welche gemittelt werden kann. Im Falle des 4.8mol% manganoxid-dotierten Glases bricht die Messung sogar bei einem k-Wert von etwa 8 Å⁻¹ ab. Das liegt daran, dass in den Messungen dieser Probe bei einer Energie von etwa 7110 eV, entsprechend der erwarteten Position einer Eisen-K-Kante, ein weiterer Absorptionssprung auftrat. Da dieses Glas von unterschiedlichen Mitgliedern der Synchrotronstrahlungsgruppe gemessen wurde und die Signatur in allen Fällen auftrat, kann ein apparativer Effekt ausgeschlossen werden. Es muss eine Kontamination vorgelegen haben. Da sich das Interesse im System der Natriumphosphatgläser jedoch zwischenzeitlich von Mangan- zu Nickeloxid-Dotierungen verschoben hatte, wurde auf eine erneute Präparation, Messung und Auswertung verzichtet.

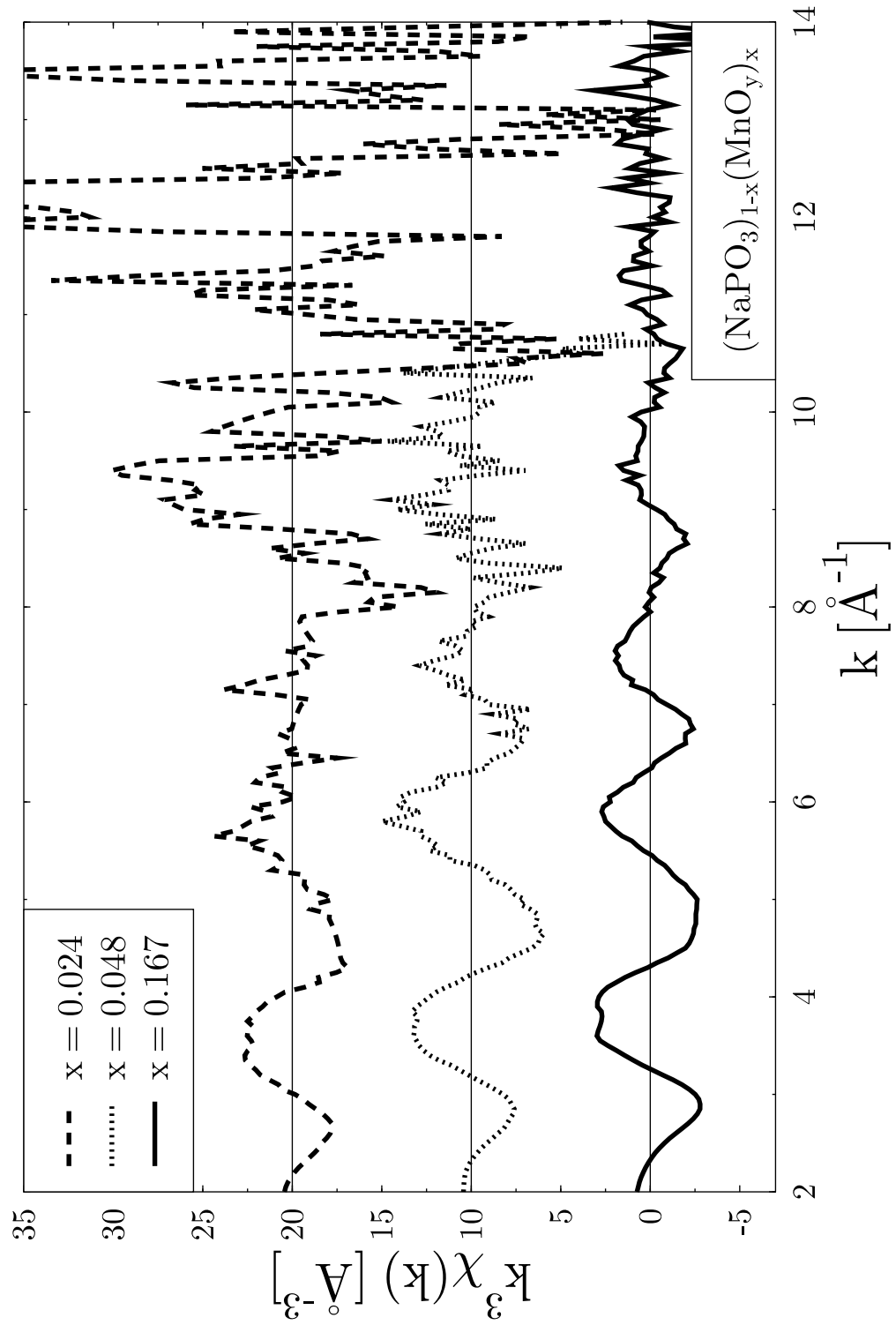


Abbildung 4.32: Mit k^3 gewichtete $\chi(k)$ -Funktionen der drei untersuchten $(\text{NaPO}_3)_{1-x}(\text{MnO}_y)_x$ -Gläser.

4.5.2 Nickeloxid-dotierte Natriumphosphatgläser

Gläser der Zusammensetzung $(\text{NaPO}_3)_{1-x}(\text{NiO})_x$ sind von besonderem Interesse, da sie im Gegensatz zu den manganoxid-dotierten Gläsern eine konzentrationsabhängige Färbung mit steigendem Nickeloxid-Gehalt von zitronengelb zu rot-braun zeigen.

In der überwältigenden Mehrheit der kristallinen Nickeloxidreferenzen liegen die Metallionen in der Oxidationsstufe +II vor und sind oktaedrisch von sechs Sauerstoffionen umgeben (vgl. [ICSD] und [MAN98]). Diese Eigenschaften müssen in Gläsern jedoch nicht erhalten bleiben. So wiesen Galois et al. [GAL93] in Silikatgläsern eine reduzierte Koordination von vier und fünf Sauerstoffnachbarn nach. Zwar bleibt in Boratgläsern die sechsfache Koordination erhalten (vgl. [COR99]), in diesem Falle konnten aber geordnete Nickeldomänen, genauer drei kollinear verknüpfte Nickel-Sauerstoff-Oktaeder, nachgewiesen werden. Es ist denkbar, dass auch für die Farbabstufungen der nickeloxid-dotierten Natriumphosphatgläser eine Kondensation von Nickel-Sauerstoff-Oktaedern verantwortlich ist.

Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wurden sechs Gläser der Zusammensetzungen $(\text{NaPO}_3)_{1-x}(\text{NiO})_x$, $x = 0.008, 0.014, 0.033, 0.074, 0.01$ und 0.15 , untersucht. Die Auswertung der EXAFS-Daten sollte eine Antwort auf die Frage geben, ob die systematische Änderung der Farbe der Gläser auf Änderungen der geometrischen Bindungsverhältnisse zurückgeführt werden kann. Als Reaktion auf die aufgetretenen Probleme bei der Messung der manganoxid-dotierten Gläser sind die EXAFS-Spektren am DCM-Messplatz des CAMD in Transmission aufgezeichnet worden. Vor allem die im Vergleich zu ELSA deutlich längeren Speicherzeiten ermöglichten eine erhöhte Integrationszeit pro Datenpunkt und damit ein entschieden günstigeres Signal-zu-Rausch-Verhältnis in den jeweiligen Spektren. Abbildung 4.33 zeigt die EXAFS-Spektren von NiO und den Gläsern, Abbildung 4.34 die daraus extrahierten und mit k^3 gewichteten $\chi(k)$ -Funktionen. Während das NiO-Spektrum eine Einzelmessung widerspiegelt, stellen die Glasdaten jeweils Mittelungen über drei aufgezeichnete Spektren dar.

Bereits aus der Betrachtung der mit k^3 gewichteten $\chi(k)$ -Funktionen der Gläser kann der Eindruck gewonnen werden, dass die Nickeleinbauplätze sich nicht signifikant mit variierender Konzentration unterscheiden, da keine deutlichen Veränderungen zu erkennen sind. Das spiegelt sich auch in den Fourier-Transformationen wider (vgl. Abbildung 4.35). Die Unterschiede im Abstandsbereich von etwa $1 \text{ \AA}$ sind darauf zurückzuführen, dass zur besseren Vergleichbarkeit für alle sechs Glasdatensätze die FT im fest gewählten k -Bereich $3.2 - 11 \text{ \AA}^{-1}$ durchgeführt wurde. Im Falle der NiO-Daten genügt schon ein k -Bereich von $2.7 - 8.7 \text{ \AA}^{-1}$, um akzeptable Fitresultate zu erzielen.

Das erste Maximum der Fourier-Transformation repräsentiert die Streuung an der ersten Nickel-Sauerstoff-Schale, das zweite Maximum in den NiO-Daten die Nickel-Nickel-Nachbarn der zweiten Schale. Das Spektrum von NiO ist untersucht worden, um, korrespondierend zur Auswertung der MnO-Daten in Abschnitt 4.5.1, den amplitudenreduzierenden Faktor $S_0^2(k)$ zu bestimmen und für die Analyse der Glasdaten fest vorgeben zu können. Die Strukturdaten von NiO wurden erstmals von Cairns et al. [CAI33] veröffentlicht. Zur Bestimmung der Amplituden- und Phasenfunktionen wurden die verfeinerten Parameter von Schmahel et al. [SCH68] verwendet, welche sechs Sauerstoffnachbarn im Abstand $2.089 \text{ \AA}$ und zwölf Nickelnachbarn im Abstand $2.954 \text{ \AA}$ aufweisen. Die Anpassung im Abstandsbereich $1.1 - 3.3 \text{ \AA}$ ist in Abbildung 4.35 im r -Raum und zusätzlich in Abbildung 4.36 im rücktransformierten k -Raum wiedergegeben und liefert einen Wert für $S_0^2(k)$ von $0.85(2)$, welcher zur Auswertung der Glasdaten festgesetzt wurde. Diese wurden einheitlich im r -Intervall $1.2 - 2.0 \text{ \AA}$ gefittet, wobei für die erste Schale die identische Amplituden- und Phasenfunktion wie im Falle des Nickeloxids zur Anwendung kam. Die Fitergebnisse sind ebenfalls in den Abbildungen 4.35 und 4.36 sowie in Tabelle 4.4 wiedergegeben. Die Anpassungen im Abstandsraum und rücktransformierten k -Raum lieferten in den Fehlergrenzen übereinstimmende Werte.

Innerhalb der Fehlergrenzen wird für sämtliche nickeloxid-dotierten Gläser eine erste Schale von sechs Sauerstoffatomen im Abstand $2.06 \text{ \AA}$ um die Nickelabsorber bei einem Debye-Waller-Faktor von $0.007 \text{ \AA}^2$ gefunden. Dieses Ergebnis stimmt sehr schön mit den Resultaten aus den UV/VIS/NIR-spektroskopischen Untersuchungen der AG Glaum (vgl. [FUN04]), den HXD-Untersuchungen von Schlenz et al. (vgl. [SCH03a]) und den Strukturdaten einer ganzen Reihe von Materialien, welche Nickel-Sauerstoff-Oktaeder enthalten (vgl. [ELB01]), überein. Dass drei verschiedene Untersuchungsmethoden zum gleichen Ergebnisse führen,

belegt auf eindrucksvolle Weise die Aussagekraft der erzielten Resultate.

NiO-Konzentration [mol%]	0.8	1.4	3.2	7.4	10.0	15.0
CN_{Ni-O}	5.9(1.0)	5.8(1.0)	6.1(1.0)	6.0(1.0)	6.0(1.0)	6.0(1.0)
R_{Ni-O} [Å]	2.08(2)	2.06(2)	2.05(2)	2.07(2)	2.05(2)	2.04(2)
σ_{Ni-O}^2 [Å ²]	0.006(4)	0.005(2)	0.007(1)	0.008(1)	0.008(1)	0.006(1)

Tabelle 4.4: Strukturparameter aus den EXAFS-Auswertungen der ersten Koordinationsschale der sechs $(NaPO_3)_{1-x}(NiO)_x$ -Gläser.

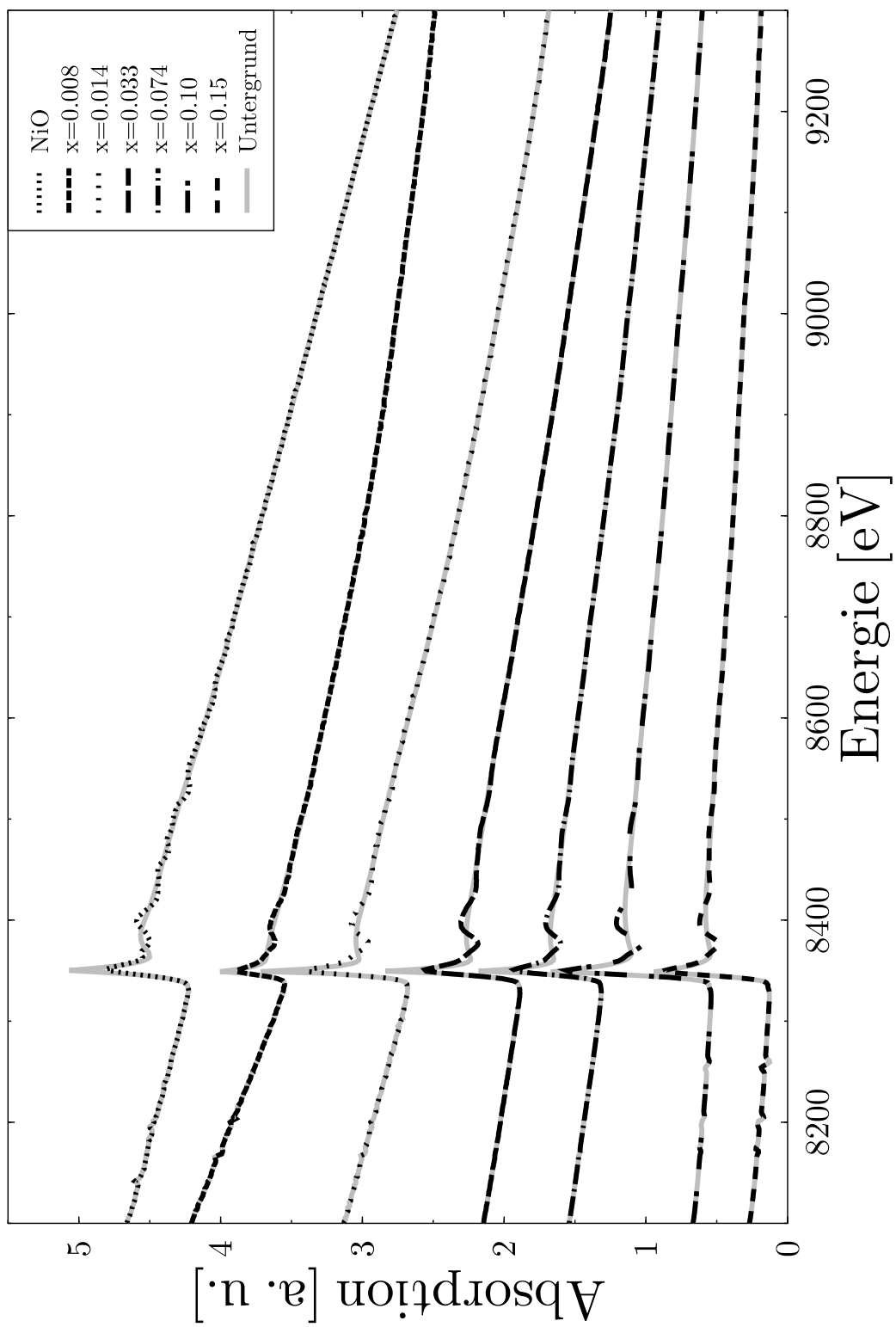


Abbildung 4.33: EXAFS-Spektren und Untergrundanpassung von NiO und den $(\text{NaPO}_3)_{1-x}(\text{NiO})_x$ -Gläsern.

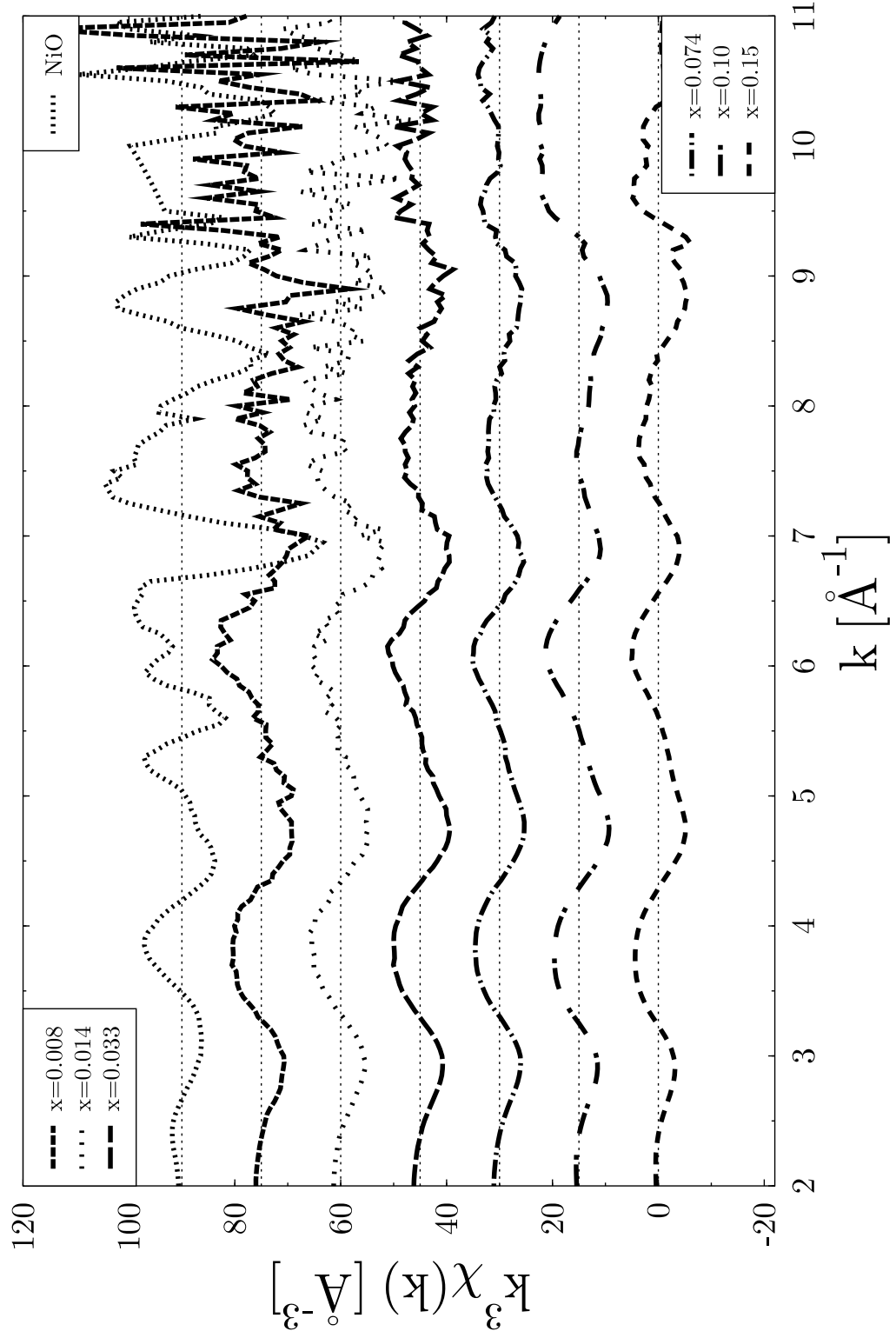


Abbildung 4.34: Mit k^3 gewichtete $\chi(k)$ -Funktionen von NiO und den $(\text{NaPO}_3)_{1-x}(\text{NiO})_x$ -Gläsern.

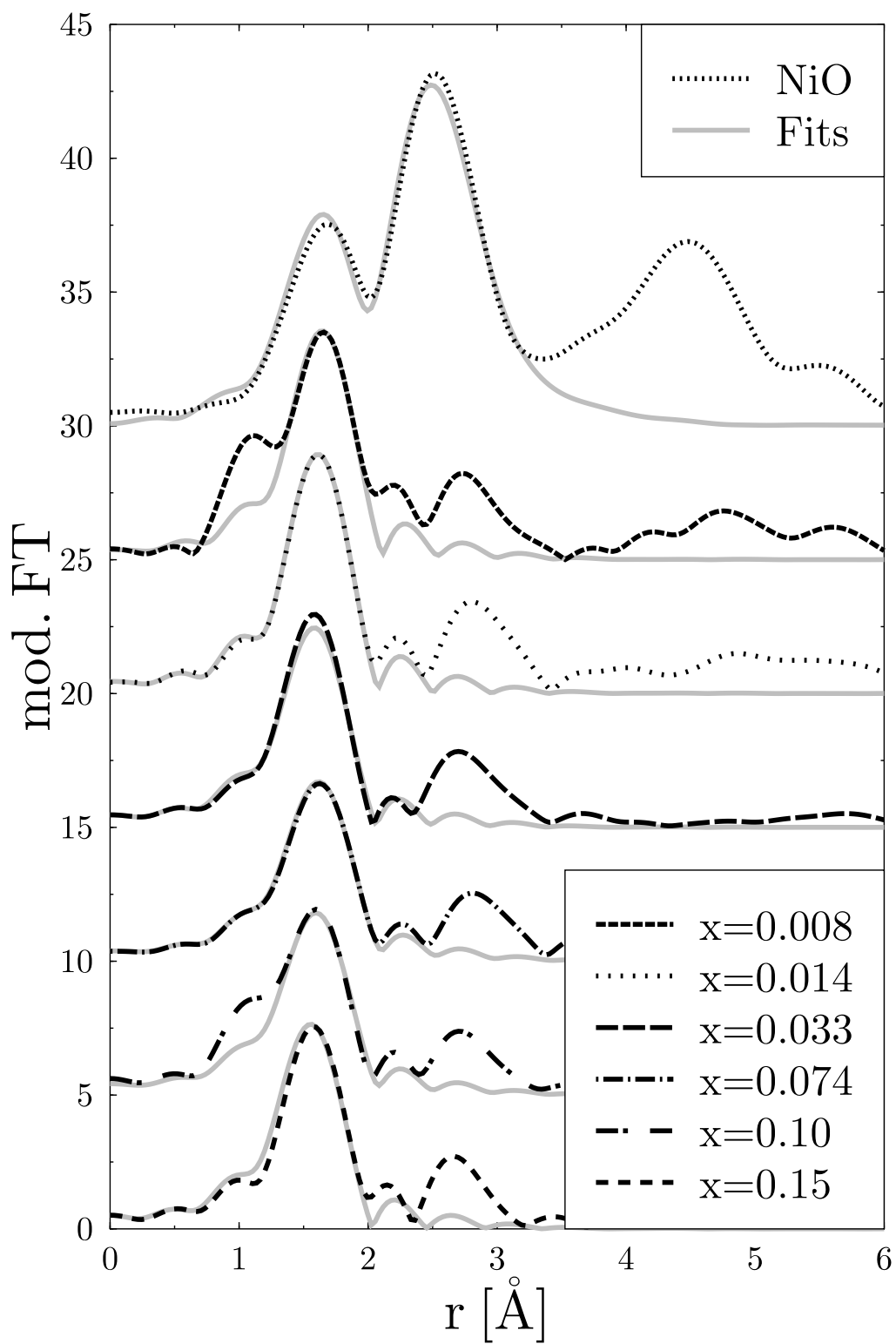


Abbildung 4.35: Modifizierte Fourier-Transformationen der mit k^3 gewichteten $\chi(k)$ -Funktionen von NiO und den $(\text{NaPO}_3)_{1-x}(\text{NiO})_x$ -Gläsern in den Abstandsraum und Fits an die erste Koordinationsschale.

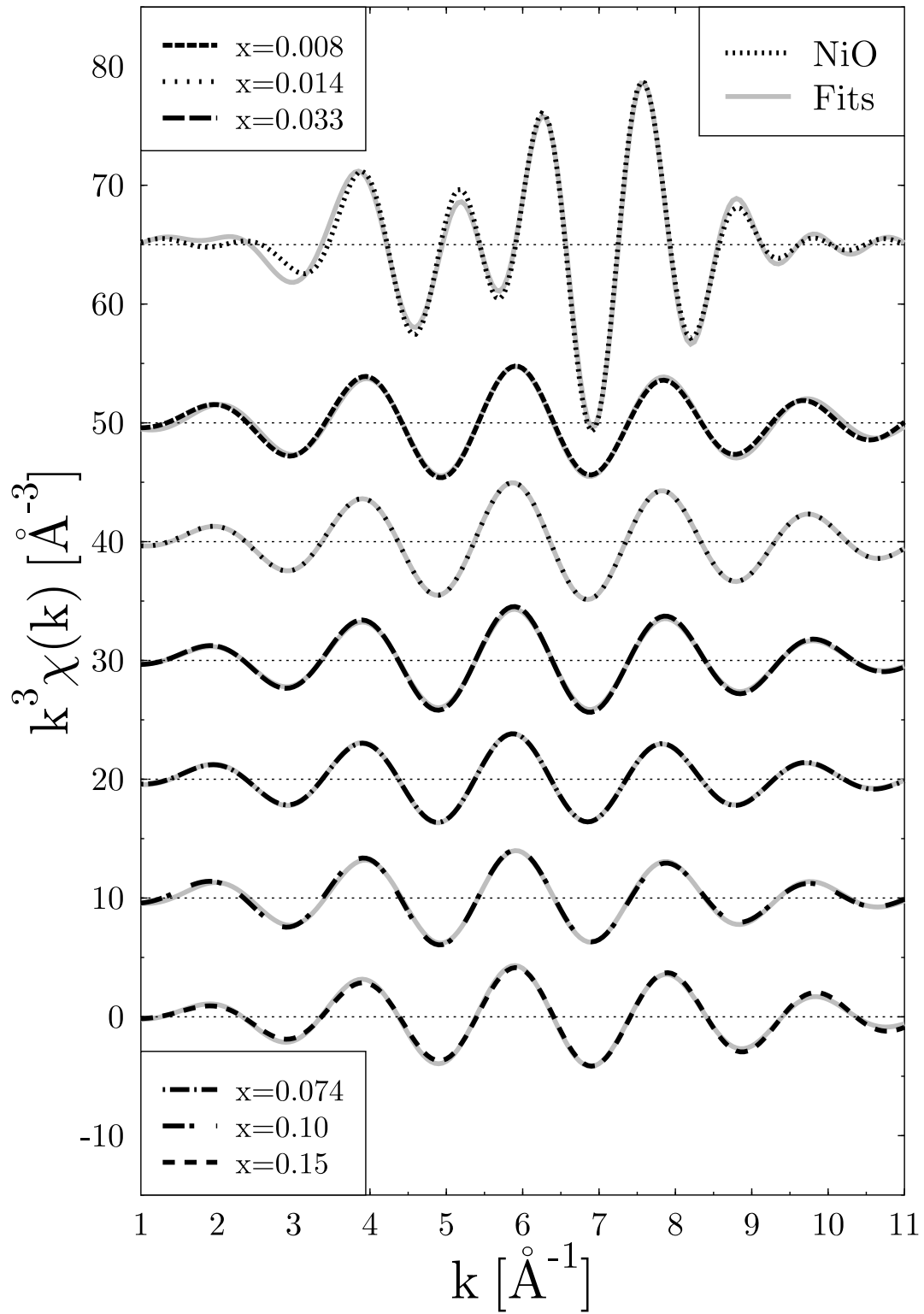


Abbildung 4.36: Rücktransformationen der Fourier-Transformationen von NiO und den $(\text{NaPO}_3)_{1-x}(\text{NiO})_x$ -Gläsern in den q -Raum und Fits an die erste Koordinationsschale.

4.5.3 Eisenoxid-dotierte Natriumphosphatgläser

Im Unterschied zu den mangan- und nickeloxid-dotierten Gläsern können bei der gewählten Synthesetemperatur von 800°C ($\text{NaPO}_3)_{1-x}(\text{FeO}_{1.5})_x$ -Gläser lediglich bis zu einer Konzentration von $x = 0.03$ hergestellt werden, welche farblos erscheinen. Der geringe Eisengehalt lässt, auf den Erfahrungen der Analyse der Mangan-K-EXAFS-Spektren der niedrig dotierten Natriumphosphatgläser basierend, vermuten, dass EXAFS als Sonde alleine nicht ausreichen wird, ein Strukturmodell des Glases zu entwerfen. Erste Ergebnisse aus Festkörper-NMR-Messungen an diesem System liegen bereits vor (vgl. [SCH03b]), so dass durch Kombination der NMR- und der XAS-Resultate fundiertere Aussagen gemacht werden können. So haben ^{31}P -MAS-NMR-Untersuchungen gezeigt, dass die Eisenionen eine oktaedrische Sauerstoffumgebung und damit sechs benachbarte Sauerstoffatome bevorzugen. Es stellt sich jedoch die Frage, ob die Eisenionen als Netzwerkwandler, d. h. lediglich von Sauerstoffatomen umgeben, welche ihrerseits wiederum Teile eines Phosphat-Tetraeders sind, oder als Netzbildner vorliegen und damit ein, zwei oder drei endständige Sauerstoffatome besitzen. Diese vier unterschiedlichen Koordinationsmöglichkeiten lassen sich in der Sprache der Vernetzungsarten als Q^6 -, Q^5 -, Q^4 -, oder Q^3 -Gruppen beschreiben.

Die im Folgenden vorgestellten Ergebnisse wurden an einem Glas der Zusammensetzung $(\text{NaPO}_3)_{0.995}(\text{FeO}_{1.5})_{0.005}$ gewonnen. Auf Grund der niedrigen Eisenoxid-Konzentration ist in diesem Falle davon abgesehen worden, XAS in Transmission zu messen. Es wurden Fluoreszenzmessungen am DCM-Strahlrohr des CAMD, Baton Rouge, Louisiana, durchgeführt, da hier ein 13-Element-Detektor zur Verfügung steht. So können durch Einstellen der Fensterfunktionen aller freien Kanäle des Detektors auf die Eisen-K-Kante simultan zwölf Spektren aufgezeichnet werden, womit sich durch Addition das Signal-zu-Rausch-Verhältnis wesentlich erhöhen lässt. Der 13. Kanal war zum Zeitpunkt der Messung defekt.

Zur Bestimmung des amplitudenreduzierenden Faktors in der EXAFS-Analyse wurden zunächst Transmissionsmessungen an $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ durchgeführt. In Abbildung 4.37 sind die EXAFS-Spektren und in Abbildung 4.38 die daraus extrahierten mit k^3 gewichteten $\chi(k)$ -Funktionen von $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $(\text{NaPO}_3)_{0.995}(\text{FeO}_{1.5})_{0.005}$ -Glas dargestellt. Im Falle des Eisenpyrophosphats wurde eine Einzelmessung ausgewertet, für die Glasauswertung wurden zwölf Fluoreszenzmessungen gemittelt.

Die mit k^3 gewichteten $\chi(k)$ -Funktionen der Phosphatreferenz und des Glases wurden im k -Intervall 2.4 - 10.2 $\text{\AA}^{-1}$ in den Abstandsraum transformiert. Die daraus resultierenden modifizierten Fourier-Transformationen sind in Abbildung 4.39 dargestellt.

Die Anpassung der $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -Daten erfolgte im Abstandsintervall 1.3 - 2.5 $\text{\AA}$. Dazu wurden die mittels FEFF bestimmten Amplituden- und Phasenfunktionen der sechs nächsten Sauerstoffnachbarn unter Festhalten der jeweiligen Abstände verwendet. Daraus ergab sich der amplitudenreduzierende Faktor $S_0^2(k)$ zu 1.2(2), ein Debye-Waller-Faktor von 0.009(2) $\text{\AA}^2$ und eine Energieverschiebung E_0 von 0.3(7) eV. Der Wert für $S_0^2(k)$ liegt oberhalb des maximalen physikalisch sinnvollen Wertes von 1. Bereits in früheren Arbeiten aus der Synchrotronstrahlungsgruppe ist auf dieses Phänomen hingewiesen worden (vgl. [KOE01]). Es wurde auf die k -Abhängigkeit dieser Fitgröße zurückgeführt. Analog dem Vorgehen in der zitierten Arbeit wurde auch in der folgenden Auswertung der Glasdaten für $S_0^2(k)$ ein Wert von 1 festgesetzt. Zunächst stand die Frage nach der Art des Einbaus der Eisen-Sauerstoff-Oktaeder, als Netzbildner oder -wandler, im Vordergrund. Hierzu wurden nun vier Modellvorstellungen aus den Festkörper-NMR-Messungen getestet. Dazu erfolgte eine Anpassung der Fourier-Transformation der Glasdaten im Abstandsintervall 1.1 - 2.3 $\text{\AA}$. Da im Vergleich mit der kristallinen Referenz in den Gläsern eine höhere statistische Unordnung der Nachbaratome zu erwarten ist, wurde hierfür eine theoretische Amplituden- und Phasenfunktion hypothetischer Eisen-Sauerstoff-Rückstreuer im Abstand 2.1 $\text{\AA}$ angenommen. Das entspricht in etwa dem Mittelwert aus den Eisen-Sauerstoff-Abständen der ersten Schale der beiden Einbauplätze der Eisenionen in $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (vgl. Abschnitt 4.2.4 und [STE82]). Zur Anpassung der endständigen Sauerstoffatome der Eisen-Sauerstoff-Oktaeder wurde eine zweite theoretische Amplituden- und Phasenfunktion bei einem größeren Eisen-Sauerstoff-Abstand von 2.50 $\text{\AA}$ angesetzt. Die Fitergebnisse sind in Abbildung 4.39 dargestellt und in Tabelle 4.5 zusammengefasst.

Schon vom rein visuellen Eindruck her liefert die Anpassung des Q^5 -Modells in dem ausgewählten Abstandsintervall die beste Übereinstimmung. Vergleicht man die χ_ν^2 -Werte der einzelnen Modellanpassungen, so

Vernetzungsart	Abstände [Å]	σ^2 [Å ²]	E_0 [eV]	χ^2_ν
Q ⁶	2.01(2)	0.010(1)	-4.1(2.5)	15.9
Q ⁵	2.02(2), 2.43(2)	0.008(1)	-2.8(2.0)	4.7
Q ⁴	2.00(2), 2.46(2)	0.006(1)	-5.7(4.4)	17.8
Q ³	1.94(2), 2.42(2)	0.004(2)	-16.2(9.2)	41.2

Tabelle 4.5: Strukturparameter der Anpassung für verschiedene Qⁿ-Gruppen im (NaPO₃)_{0.995}(FeO_{1.5})_{0.005}-Glas.

ergibt sich für die Variante der Q⁵-Vernetzung der Eisen-Sauerstoff-Oktaeder der geringste Anpassungsfehler, der Fit weist sie damit als die wahrscheinlichste Strukturvariante aus. Damit korrespondieren die Ergebnisse der EXAFS-Analyse weitestgehend mit den Ergebnissen aus der Festkörper-NMR-Spektroskopie, welche als wahrscheinlichste Vernetzungsvariante der Eisen-Sauerstoff-Oktaeder eine Mischung aus Q⁴- und Q⁵-Verknüpfungen nahelegen.

Zur Vervollständigung sind die Anpassungen zusätzlich noch im rücktransformierten k-Raum durchgeführt worden. Abbildung 4.40 zeigt die erhaltenen Fits, deren ermittelten Werte in den Fehlergrenzen mit denen der Abstandsraumanpassung übereinstimmen.

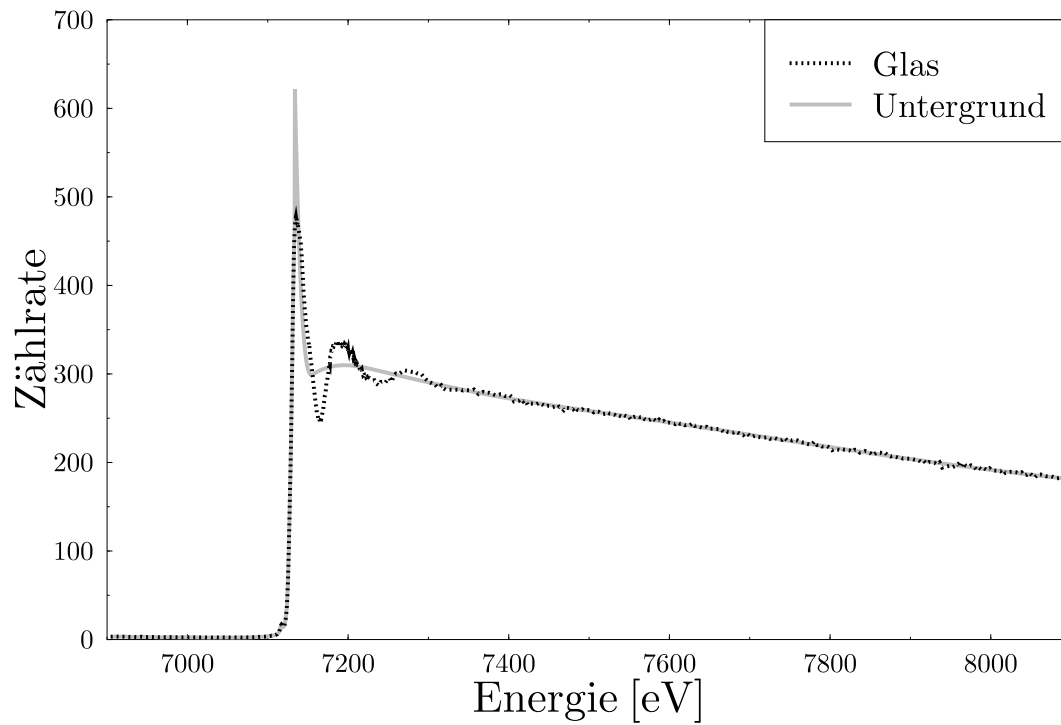
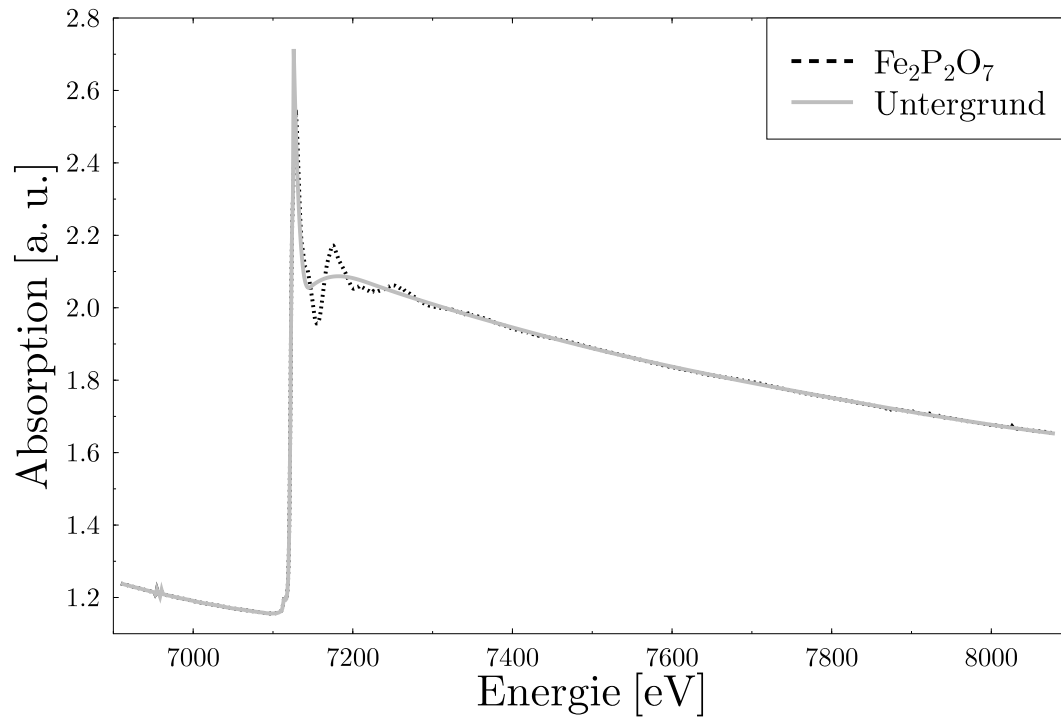


Abbildung 4.37: EXAFS-Spektren und Untergrundanpassung von $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (oben) und $(\text{NaPO}_3)_{0.995}(\text{FeO}_{1.5})_{0.005}$ -Glas (unten).

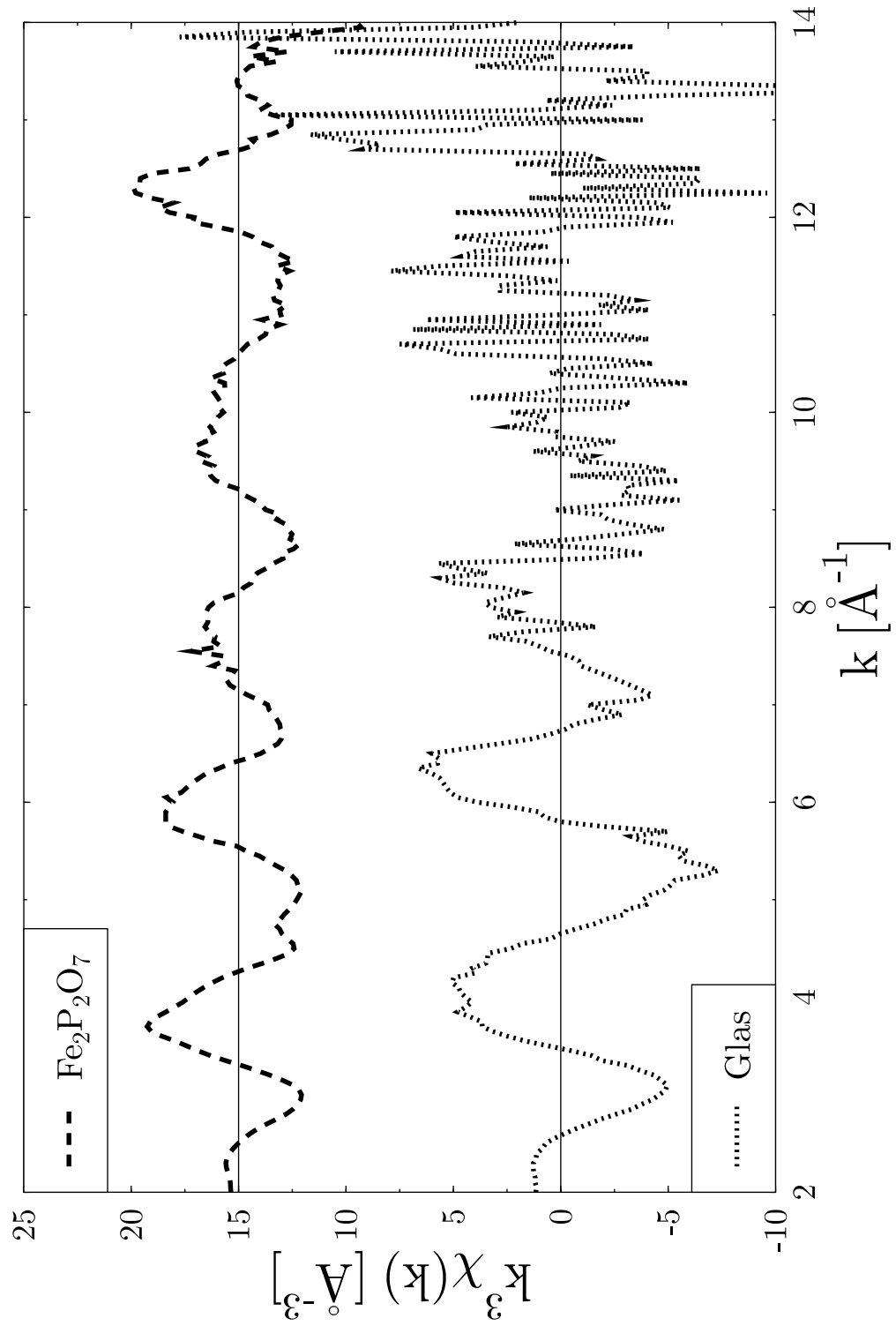


Abbildung 4.38: Mit k^3 gewichtete $\chi(k)$ -Funktionen von $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $(\text{NaPO}_3)_{0.995}(\text{FeO}_{1.5})_{0.005}$ -Glas.

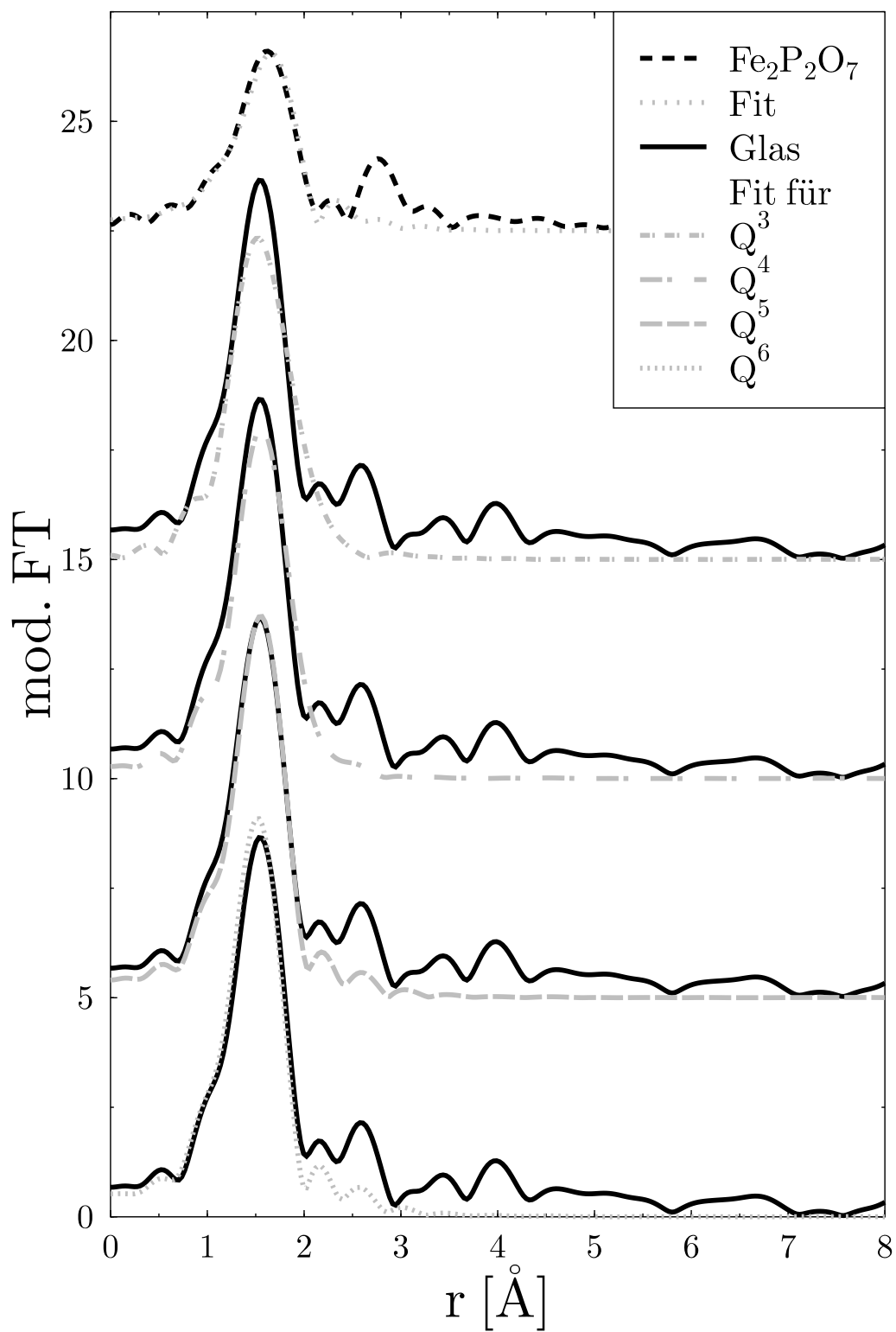


Abbildung 4.39: Modifizierte Fourier-Transformationen der mit k^3 gewichteten $\chi(k)$ -Funktionen von $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und dem $(\text{NaPO}_3)_{0.995}(\text{FeO}_{1.5})_{0.005}$ -Glas sowie Fits an die Daten.

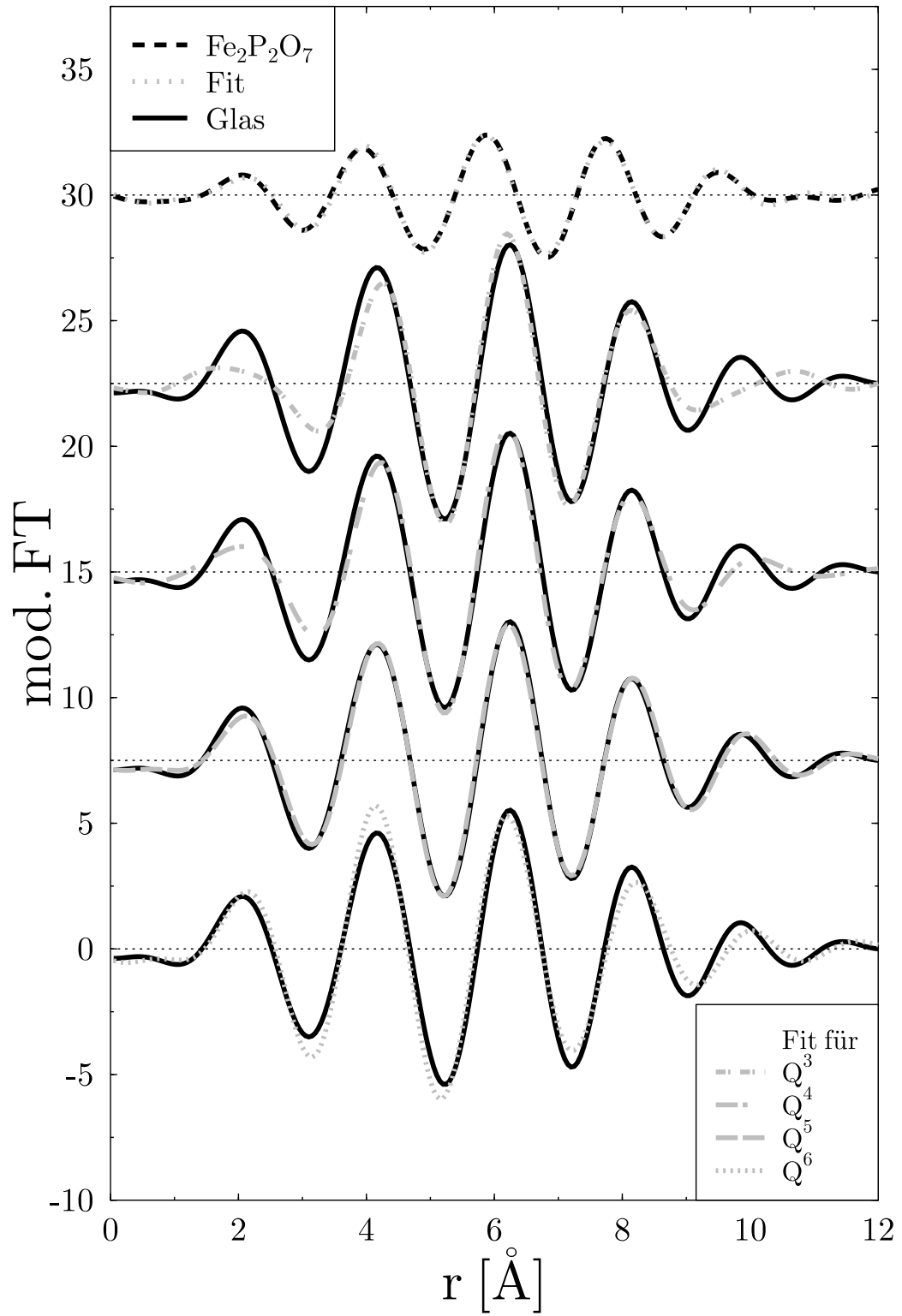


Abbildung 4.40: Rücktransformationen der Fourier-Transformationen von $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und dem $(\text{NaPO}_3)_{0.995}(\text{FeO}_{1.5})_{0.005}$ -Glas in den q -Raum und Fits an die Daten.

4.6 Auswertung höherer Koordinationsschalen

Eines der vorgegebenen Ziele in der laufenden Förderperiode des SFB 408 und damit der vorliegenden Arbeit war es, die Auswertung der EXAFS-Spektren über die erste Koordinationsschale hinaus zu erweitern, was derzeit in der EXAFS-Analyse von Gläsern nicht Standard ist.

Zur Auswertung der zweiten Koordinationsschale des $(\text{NaPO}_3)_{0.833}(\text{MnO}_y)_{0.167}$ -Glases wurde das r -Intervall bis auf 3 Å ausgedehnt. Es kamen theoretische Amplituden- und Phasenfunktionen zur Anwendung, welche basierend auf FEFF-Rechnungen von $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ermittelt wurden. Stabile Resultate ließen sich lediglich durch Anpassung von Phosphorrückstreuern erzielen. Die Fitergebnisse sind in Abbildung 4.41 und Tabelle 4.6 wiedergegeben.

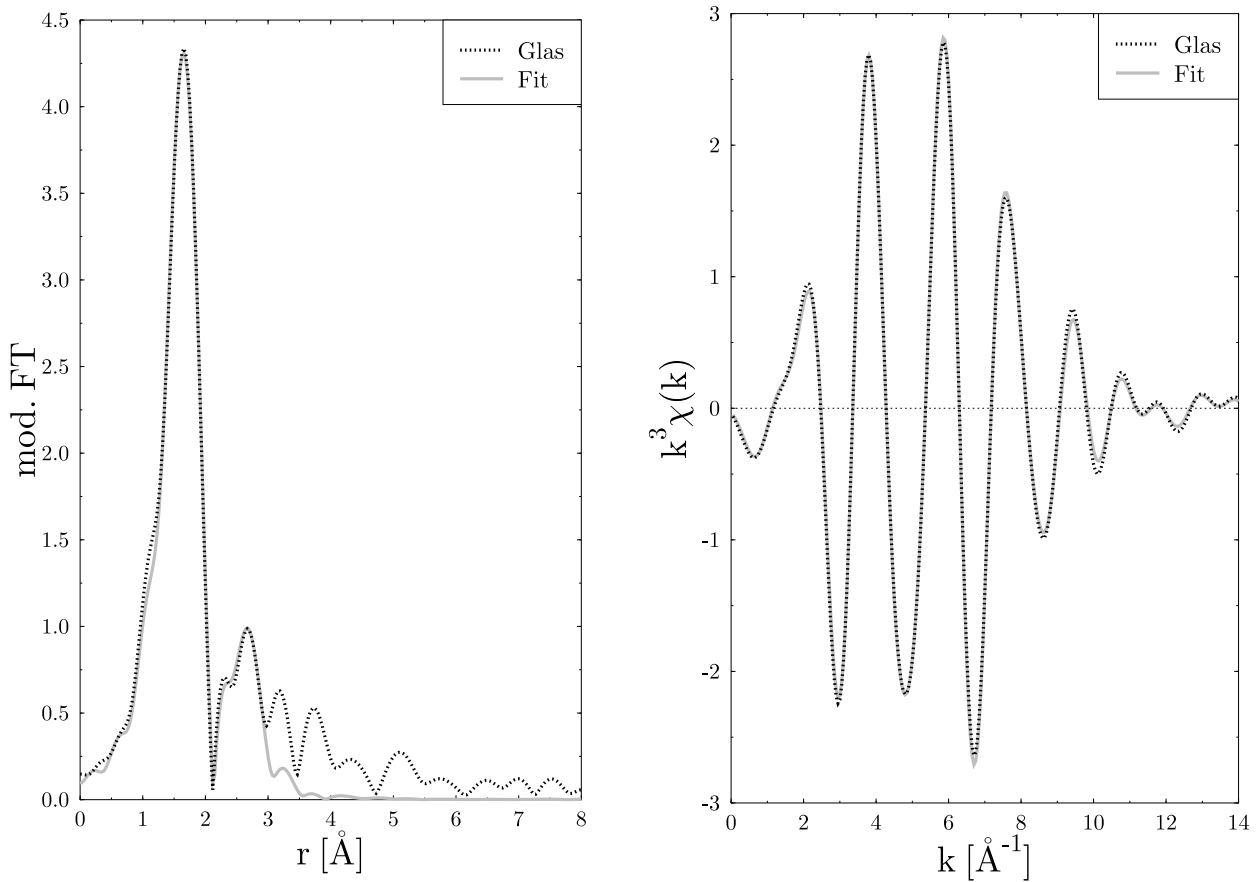


Abbildung 4.41: Modifizierte Fourier-Transformation der mit k^3 gewichteten $\chi(k)$ -Funktion des $(\text{NaPO}_3)_{0.833}(\text{MnO}_y)_{0.167}$ -Glases (links) und Rücktransformation in den q -Raum (rechts) sowie Fits der 2. Koordinationsschale.

Rückstreuer	Koordinationszahl	Abstand [Å]	σ^2 [Å ²]	E_0 [eV]
Phosphor	4.1(1.9)	3.26(2)	0.016(5)	-7.2(3.3)

Tabelle 4.6: Strukturparameter der 2. Koordinationsschale des $(\text{NaPO}_3)_{0.833}(\text{MnO}_y)_{0.167}$ -Glases.

Das Ergebnis für die Koordinationszahl von 4.1(1.9) Phosphornachbarn legt den Schluss nahe, dass die Manganionen von endständigen Sauerstoffatomen der Phosphatketten umgeben sind. Dass es sich um verbrückende Sauerstoffatome handeln könnte, muss aus geometrischen Überlegungen ausgeschlossen werden,

da sich aus den ermittelten Mangan-Sauerstoff-, Mangan-Phosphor- und den für Phosphatketten bekannten Sauerstoff-Phosphor-Abständen (vgl. Abschnitt 4.2.1) ein Winkel $\angle(\text{Mn} - \text{O} - \text{P})$ von etwa 125° ergibt. Dies hieße aber, dass das zweite benachbarte Phosphoratom auf Grund des bekannten Phosphor-Sauerstoff-Phosphor-Winkels von etwa 130° (vgl. [ZOT03]) in einem Abstand von $2.9 \text{ \AA}$ vom Manganabsorberatom liegen müsste. Darauf liefert die EXAFS-Analyse keinen Hinweis; Abstandsdifferenzen von $0.36 \text{ \AA}$ sollten aufgelöst werden.

Wie im Falle des manganoxid-dotierten Glases ist auch bei den nickeloxid-dotierten Gläsern davon auszugehen, dass lediglich endständige Sauerstoffatome die erste Koordinationsschale um die Nickelabsorber bilden (vgl. [FUN04]). Das bedingt jedoch, dass in der nächsten Schale zumindest sechs Phosphornachbarn nachzuweisen sein sollten. Die EXAFS-Analyse, welche im r -Intervall $1.2 - 3.2 \text{ \AA}$ unter Verwendung der theoretischen Daten eines Nickel-Phosphor-Streupfads aus der Simulation von $\alpha - \text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ (vgl. Abschnitt 4.2.3 und [LUK67]) durchgeführt wurde, liefert zunächst bei frei anzupassender Anzahl an Rückstreuern in der zweiten Schale eine mittlere Koordination von lediglich drei Phosphoratom und liegt demnach bei zu niedrigen Werten. An diesem Beispiel lässt sich nun die eingeschränkte Aussagekraft der EXAFS-Anpassung höherer Schalen demonstrieren. Abbildung 4.42 vergleicht die Anpassungen bei frei angepasster Koordinationszahl mit einer auf Grund der Vorkenntnisse festgesetzten sechsfachen Phosphor-Koordination.

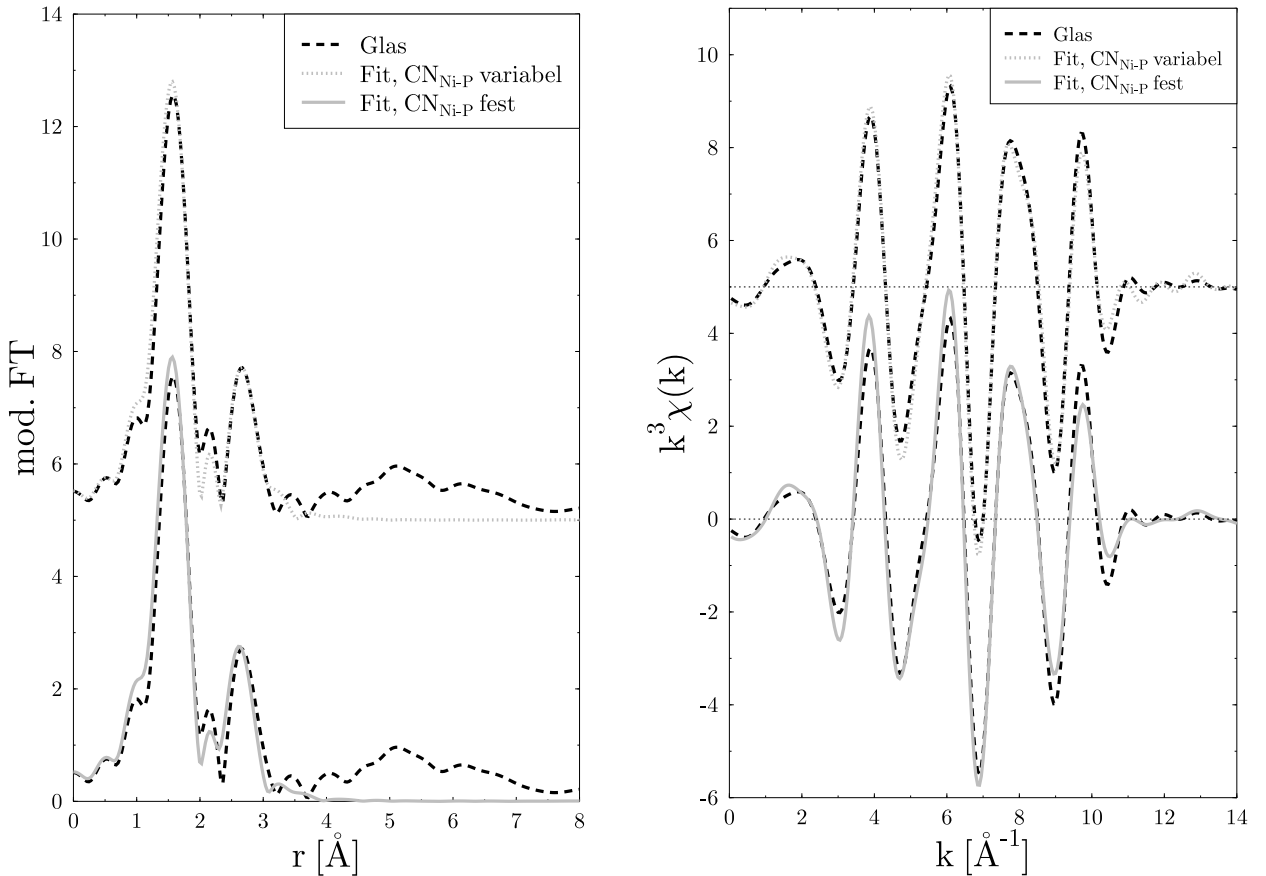


Abbildung 4.42: Modifizierte Fourier-Transformationen der mit k^3 gewichteten $\chi(k)$ -Funktion des $(\text{NaPO}_3)_{0.85}(\text{NiO})_{0.15}$ -Glases (links) und Rücktransformationen in den q -Raum (rechts) sowie Fits an die Daten.

Vergleicht man die errechneten Anpassungsfehler aus der FEFFIT-Routine, so ergibt sich eine Abnahme des χ^2_ν -Wertes von 109 zu 96 und damit eine signifikant verbesserte Anpassung. Der erzwungene höhere Wert für die Koordinationszahl wird hauptsächlich durch den Debye-Waller-Faktor kompensiert, welcher sich von

0.006(1) Å² auf 0.013(3) Å² vergrößert. Es wird also eine breitere räumliche Verteilung der Phosphoratome angenommen, welche durchaus sinnvoll auf die sehr flexible Möglichkeit der Ausrichtung der Phosphatketten zurückgeführt werden kann. Dieses Beispiel zeigt aber auch, dass die Ergebnisse einer EXAFS-Auswertung stets in Hinblick auf ihre physikalische und/oder chemische Zulässigkeit kritisch überprüft werden müssen.

Abbildung 4.43 zeigt die Anpassungen der zweiten Koordinationsschale sämtlicher nickeloxid-dotierten Gläser im Abstandsraum und Abbildung 4.44 zeigt die Anpassungen im rücktransformierten k-Raum bei festgesetzter Anzahl an Phosphorrückstreuern; Tabelle 4.7 fasst die resultierenden Strukturparameter zusammen.

NiO-Konzentration [mol%]	0.8	1.4	3.2	7.4	10.0	15.0
CN _{Ni-P}	6	6	6	6	6	6
R _{Ni-P} [Å]	3.22(2)	3.27(2)	3.24(2)	3.26(2)	3.21(2)	3.17(2)
$\sigma_{\text{Ni-P}}^2$ [Å ²]	0.011(3)	0.010(2)	0.012(1)	0.013(2)	0.014(2)	0.013(3)

Tabelle 4.7: Strukturparameter aus den EXAFS-Auswertungen der zweiten Koordinationsschale der sechs (NaPO₃)_{1-x}(NiO)_x-Gläser. Die Koordinationszahlen sind fest vorgegeben.

Die UV/VIS/NIR-spektroskopischen Untersuchungen liefern darüberhinaus noch Anzeichen einer zunehmenden Vernetzung und einhergehend stärkeren Verzerrung von Nickel-Sauerstoff-Oktaedern (vgl. [FUN04]). Dies kann auf Grundlage der vorliegenden Daten nicht bestätigt, aber auch nicht ausgeschlossen werden, da die Datenqualität nicht ausreicht, in der zweiten Koordinationsschale zusätzlich zu den Phosphorrückstreuern noch Nickelnachbarn anzupassen, welche bei kantenverknüpften Oktaedern einen Nickel-Nickel-Abstand von etwa 3 Å aufweisen sollten. Eine Erhöhung der Zahl der Fitparameter muss durch Ausweitung der Anpassung auf ein größeres k-Intervall gemäß Gleichung 2.8 erfolgen, um zu gewährleisten, dass die Anzahl der unabhängigen Datenpunkte größer als die Zahl der Freiheitsgrade bleibt. Daher konnten auf Basis der vorliegenden Messungen keine Rückschlüsse darauf gezogen werden, ob die Änderungen der Farbe der nickeloxid-dotierten Gläser sich auf die Kondensation von Nickel-Sauerstoff-Oktaedern zurückführen lässt. An Hand der vorliegenden Daten kann jedoch ausgeschlossen werden, dass ein signifikanter Anteil an nickeloxid-reichen Domänen vorliegt, da ein Ersetzen von Phosphor durch Nickel zur Anpassung der zweiten Koordinationsschale im Glas mit dem höchsten Nickeloxid-Gehalt nicht zu stabilen Fitresultaten führte.

Zusammenfassend sei noch einmal darauf hingewiesen, dass Auswertungen von amorphen Materialien über die erste Koordinationsschale hinaus anspruchsvoll sind, wie vorangegangene Arbeiten der Synchrotronstrahlungsgruppe gezeigt haben (vgl. [FRE01] und [FIS01]). Der Vergleich mit anderen Arbeitsgruppen, welche XAS-Messungen zur Charakterisierung von Gläsern heranziehen, zeigt, dass dies derzeit nicht Standard zu sein scheint. So sind auf der XAFSXII-Konferenz, vom 22.-27.06.2003 in Malmö, Schweden, eine Reihe von Beiträgen zur Glasuntersuchung vorgestellt worden (vgl. [DAL03], [KAJ03], [YAL03], [YAN03] und [YOS03]), jedoch ist in keiner dieser Studien die zweite Schale analysiert worden.

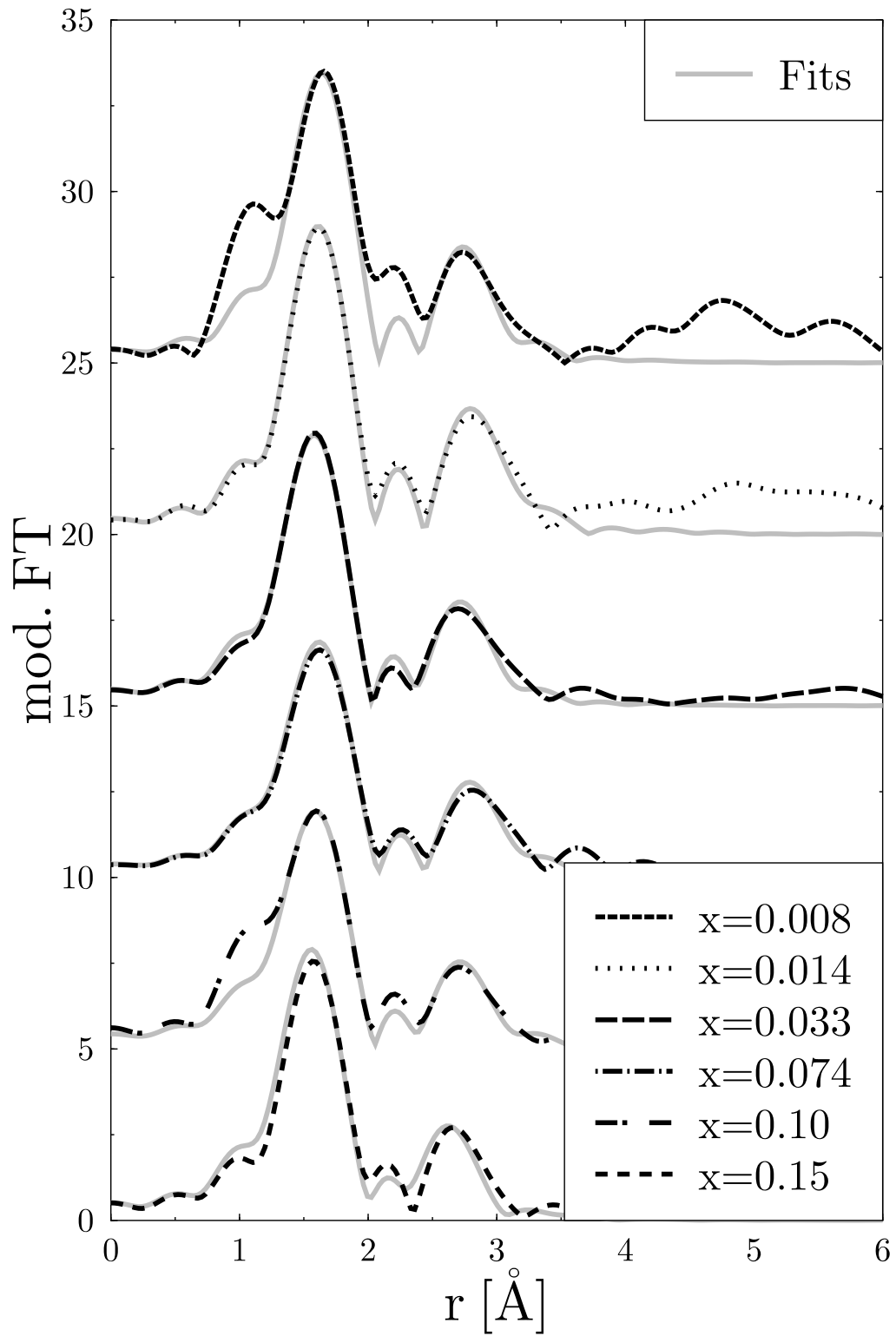


Abbildung 4.43: Modifizierte Fourier-Transformationen der mit k^3 gewichteten $\chi(k)$ -Funktionen der $(\text{NaPO}_3)_{1-x}(\text{NiO})_x$ -Gläser und Fits an die zweite Koordinationsschale.

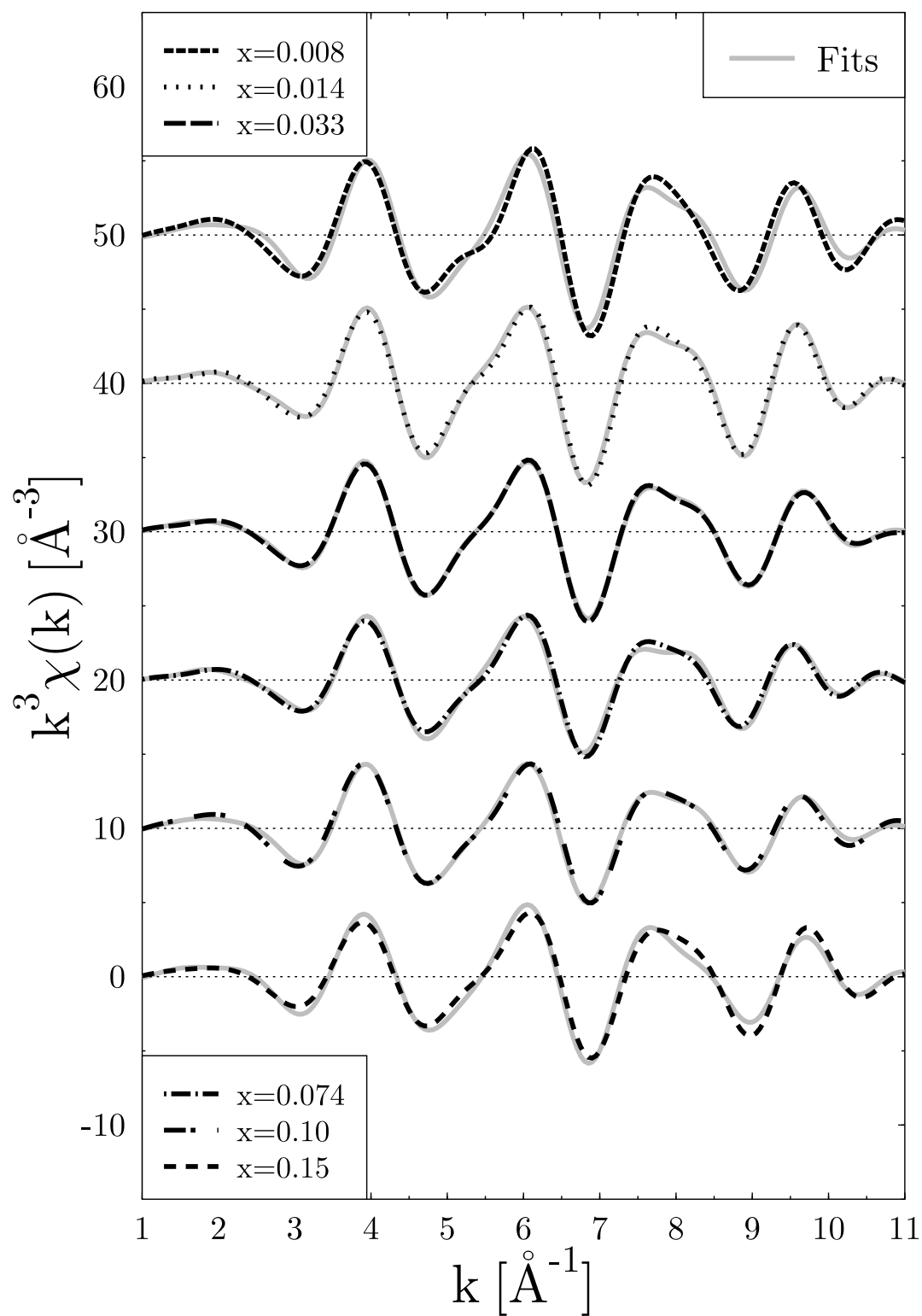


Abbildung 4.44: Rücktransformationen der Fourier-Transformationen der $(\text{NaPO}_3)_{1-x}(\text{NiO})_x$ -Gläser in den q -Raum und Fits an die zweite Koordinationsschale.

4.7 Elektronische Struktur der dotierten Natriumphosphatgläser

Zusätzlich zu den Ergebnissen der EXAFS-Auswertungen der jeweiligen unterschiedlich dotierten Natriumphosphatgläser sollte eine Analyse der Nahkantenspektren ergänzende Erklärungen für die chromophoren Eigenschaften der Gläser liefern.

4.7.1 Manganoxid-dotierte Natriumphosphatgläser

Die Farbe der drei manganoxid-dotierten Gläser ist ein tiefes Violett, unabhängig von der Menge an gelöstem Manganoxid. Diese Farbgebung ist charakteristisch für Phosphate mit dreiwertigen Manganionen (vgl. [ACK63]), wie z. B. das im Abschnitt 4.2.2 vorgestellte $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$. Ein Vergleich der Mangan-K-XANES-Spektren der Manganoxide aus Abbildung 2.6 mit dem höchstdotierten Glas $(\text{NaPO}_3)_{0.833}(\text{MnO}_y)_{0.167}$ in Abbildung 4.45 zeigt jedoch, dass die Kantenlage des Glasspektrums sehr nahe der des Mangan(II)oxids liegt.

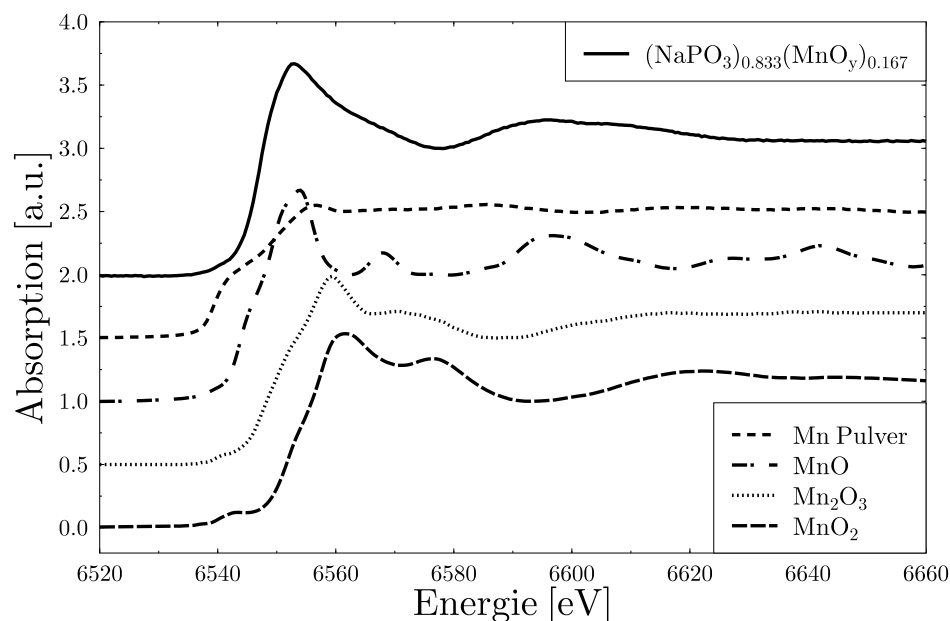


Abbildung 4.45: Vergleich der Kantenlage der Manganoxide und des $(\text{NaPO}_3)_{0.833}(\text{MnO}_y)_{0.167}$ -Glases.

Die qualitative Bestimmung der Oxidationsstufe von Übergangsmetallen über die Lage der Absorptionskante hat sich in der Vergangenheit für eine Vielzahl diverser Materialien als effizient herausgestellt und ist in einer großen Anzahl von Veröffentlichungen demonstriert worden. Beispielfhaft sei auf [AGA70], [NIG73], [SAL78], [MAN98], [BUC98] und [NIE01] verwiesen.

Capehart et al. [CAP95] haben eine Methode vorgestellt, die qualitative Bestimmung der Oxidationsstufe von Metallionen in einer unbekannten Substanz durch Vergleich mit bekannten Referenzsubstanzen auch quantitativ zu erfassen. Dazu wird die Fläche unter den XANES-Spektren bis zu derjenigen Energie berechnet, an der das Integral einen vorher festgelegten Wert annimmt. Um den Einfluss nachfolgender Resonanzen zu reduzieren, hat sich ein Wert von 0.8 etabliert. Als Referenz diente in dieser Arbeit das Spektrum des Manganpulvers, die oberen Integrationsgrenzen der übrigen Spektren werden relativ hierzu als Differenz berechnet. Die so gewonnenen Energieverschiebungen der Manganoxide haben einen nahezu linearen Verlauf, wie sich in Abbildung 4.46 erkennen lässt. Die Energieverschiebung des Glasspektrums ist gepunktet

eingezeichnet und unterstreicht die schon vorher konstatierte qualitative Aussage, dass die Mehrheit der Manganionen im Glas eine Wertigkeit von +II besitzt.

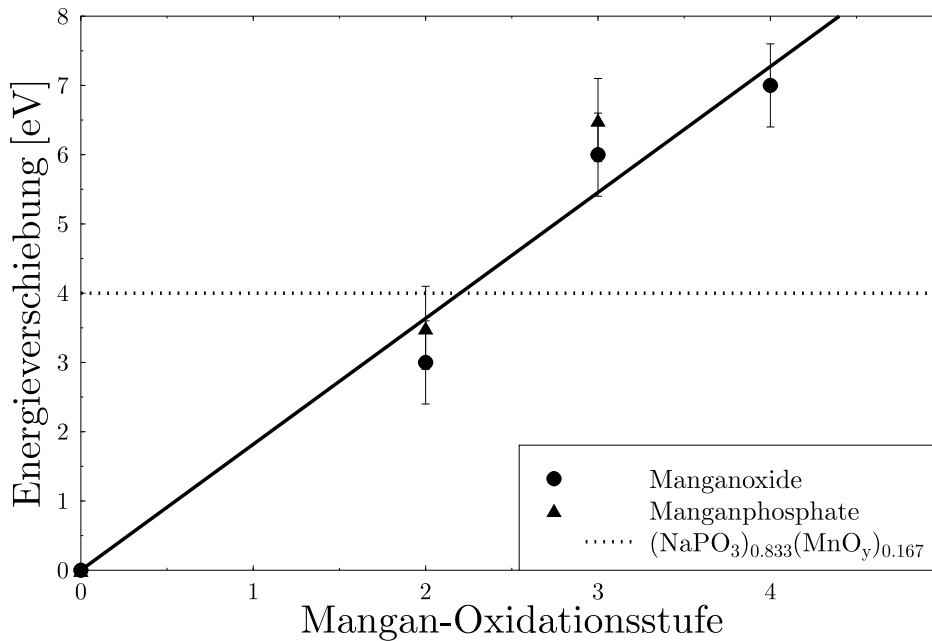
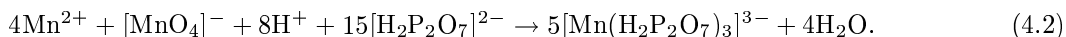


Abbildung 4.46: Vergleich der Energieverschiebung der Manganoxid- und -phosphatspektren und des $(\text{NaPO}_3)_{0.833}(\text{MnO}_y)_{0.167}$ -Glasspektrums nach Capehart et al. [CAP95] bezogen auf Manganpulver. Die Fehlerbalken symbolisieren einen Motorschritt des Monochromators.

Ein Vergleich der Kantenlage des $(\text{NaPO}_3)_{0.833}(\text{MnO}_y)_{0.167}$ -Glasspektrums mit Manganphosphaten soll belegen, dass eine Gegenüberstellung der XANES-Spektren nicht nur mit chemisch ähnlich zusammengesetzten Substanzen sinnvoll ist. In Abbildung 4.47 werden die Spektren der in Abschnitt 4.2.2 vorgestellten zweiwertigen Referenz $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und des dreiwertigen $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ mit dem Glasspektrum verglichen. Als Fehler wurde ein Motorschritt des Monochromators geschätzt. Wie in Abbildung 4.45 zeigt sich auch hier eindeutig eine Übereinstimmung der Kantenlage des Glasspektrums mit der der zweiwertigen Referenz, deutlich unterschiedlich von der Kantenlage der dreiwertigen Referenz.

Dieser Befund scheint zunächst nicht mit den optischen Eigenschaften des Glases in Einklang gebracht werden zu können, da eine violette Farbe stets als Indiz für Mn^{3+} -Ionen herangezogen wird. Zweiseitige Manganphosphate hingegen sind farblos. Vergegenwärtigt man sich jedoch die Übergangswahrscheinlichkeiten der verschiedenen möglichen Manganionen im sichtbaren Bereich, so ergibt sich eine bevorzugte Anregung der Mn^{3+} - gegenüber den Mn^{2+} -Ionen, welche um den Faktor 1000 höher liegt (vgl. [LEV84]). Demnach genügt schon ein geringer Anteil an dreiwertigen Manganionen im Glas, um die charakteristische violette Farbe hervorzurufen.

Zusätzlich sind in der Arbeitsgruppe Glaum Titrationsmessungen zur Bestimmung des Mn^{2+} -Anteils durchgeführt worden. Dazu bediente man sich der permanganometrischen Redox Titration und potentiometrischer Indikation des Gleichgewichtspunkts unter Verwendung einer Standard-Permanganatlösung. Hierzu wird das manganoxid-dotierte Glas gemahlen, 500 mg davon in 100 ml kaltem Wasser gelöst und mit $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ abgesättigt. Der pH-Wert der Lösung wird mit H_2SO_4 auf einen Wert von 6.5 gebracht. Die Standardisierung erfolgt mittels einer $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Lösung bekannter Konzentration. Dabei werden die Mn^{2+} -Ionen zu Mn^{3+} oxidiert und mit dem Pyrophosphat nach folgender Reaktionsgleichung stabilisiert:



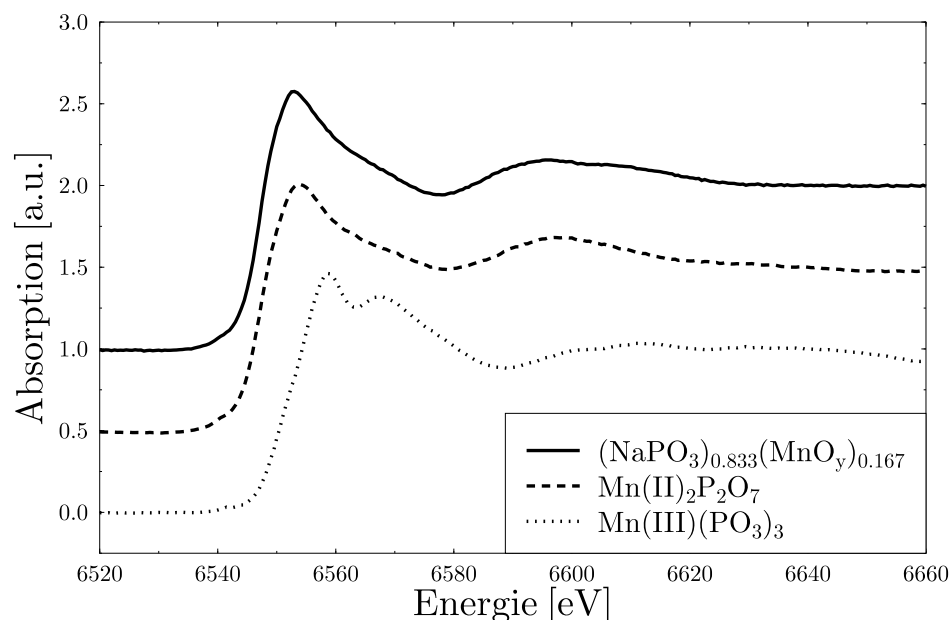


Abbildung 4.47: Vergleich der Kantenlage der Mangan-K-XANES-Spektren von $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ und des $(\text{NaPO}_3)_{0.833}(\text{MnO}_y)_{0.167}$ -Glasses.

Diese Methode wird in Standardliteratur der quantitativen chemischen Analyse vorgestellt (vgl. [VOG89]). Die Differenz aus dem so ermittelten Mn^{2+} -Anteil und dem aus ICP-OES-Messungen bestimmten gesamten Mangan-Gehalt ergibt die Konzentration an Mn^{3+} -Ionen im Glas. Die Titration wurde für zwei Gläser der höchsten Dotierung jeweils fünfmal durchgeführt. Es ergab sich ein Wert von 3.0(2)mol% für die Mn^{3+} -Konzentration, welcher sehr gut mit den Ergebnissen aus der Analyse der XANES-Messungen und den Überlegungen zu den optischen Übergängen manganhaltiger Phosphate in Einklang zu bringen ist.

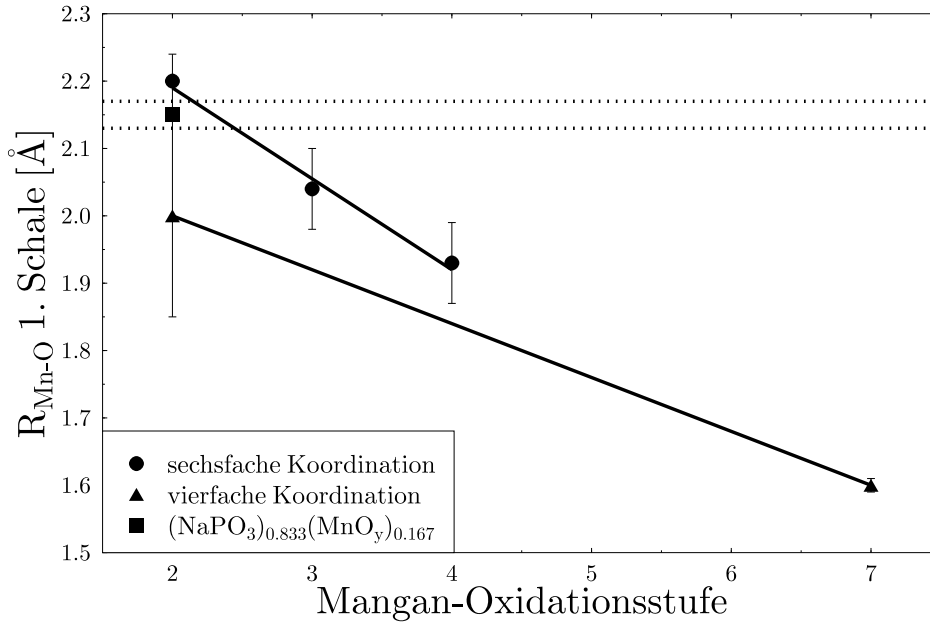
Überraschend ist in diesem Zusammenhang jedoch das Ergebnis für den Mangan-Sauerstoff-Abstand aus der EXAFS-Analyse von 2.15(2) Å, welcher im Rahmen einer Röntgendiffraktionsanalyse bestätigt werden konnte (vgl. Abschnitt 4.5.1 und [ZOT03]). Trägt man nämlich den Abstand der ersten Koordinationsschale in Abhängigkeit von der Oxidationsstufe der Metallionen und der Koordinationsschale einer Reihe bekannter Referenzsubstanzen auf, wie es z. B. Gilbert et al. [GIL03] vorgeführt haben, so zeigt sich, dass dieser zu kurz für Sauerstoffabstände um zweiwertige Manganionen zu sein scheint. Abbildung 4.48 entspricht im Wesentlichen den Ergebnissen von Gilbert et al., nur sind zur Berechnung gemittelter Mangan-Sauerstoff-Abstände eine größere Anzahl an Verbindungen, einschließlich der in diesem Zusammenhang interessanten Phosphatreferenzen, herangezogen worden. Eine Auflistung der verwendeten Materialien erfolgt in Tabelle 4.8.

In Mn_3O_4 und Mn_5O_8 liegt Mangan in gemischter Oxidationsstufe vor. Die Mangan-Sauerstoff-Abstände der jeweiligen Einbauplätze sind für die gemittelten Werte der entsprechenden Oxidationsstufen verwendet worden.

Es lässt sich eindeutig eine Abnahme der Koordinationsabstände mit steigender Oxidationsstufe erkennen. Die gepunkteten Linien symbolisieren den aus der EXAFS-Auswertung des höchstdotierten Glases gewonnenen Wert samt Fehlergrenzen und könnten die Vermutung nahe legen, dass die ermittelte verkürzte Mangan-Sauerstoff-Bindungslänge auf Grund einer Mischung von zwei- und dreiwertigen Manganionen zu erklären ist. Schätzt man jedoch den erforderlichen Anteil an Mn^{3+} -Ionen an Hand der gemittelten Abstände von 2.20(4) Å für zweiwertige bzw. 2.04(6) Å im Falle dreiwertiger Manganreferenzen ab, so ergibt sich ein Anteil von etwa 30% Mn^{3+} -Ionen. Das ist gerade durch die XANES-Messungen und die Titrationsergebnisse ausgeschlossen worden.

Oxidationsstufe	+II	+III	+IV	+VII
sechsfache Koordination	MnO Mn ₅ O ₈ Mn ₂ P ₂ O ₇ Mn ₂ P ₄ O ₁₂	Mn ₂ O ₃ Mn ₃ O ₄ Mn(PO ₃) ₃	MnO ₂ Mn ₅ O ₈	
vierfache Koordination	Mn ₃ O ₄ Mn ₂ (PO ₄)F Mn ₂ (PO ₄)Cl			Mn ₂ O ₇

Tabelle 4.8: Verwendete Manganreferenzen zur Bestimmung des gemittelten Mangan-Sauerstoff-Abstands.

Abbildung 4.48: Vergleich des Mangan-Sauerstoff-Abstands der ersten Schale in Manganreferenzen und (NaPO₃)_{0.833}(MnO_y)_{0.167}-Glas als Funktion der Oxidationsstufe.

Ein zweiter möglicher Erklärungsansatz bietet sich an, wenn man nicht nur sechsfach-, sondern auch vierfach-koordinierte Manganionen in Betracht zieht (vgl. Abbildung 4.48). Wie bereits angesprochen, liegen hierfür nur wenige Referenzen vor. Es zeigt sich wiederum eine Abnahme der Bindungslänge mit steigender Oxidationsstufe, darüber hinaus jedoch auch kürzere Abstände im Falle Mn²⁺-enthaltender Verbindungen im Vergleich zu den sechsfach-koordinierten Referenzen. Das legt den Schluss nahe, dass der gemittelte Mangan-Sauerstoff-Abstand der EXAFS-Auswertung, welcher darin den Parameter mit der höchsten Genauigkeit darstellt, durch ein gemischtes Auftreten von sechsfach- und vierfach-koordinierten Manganionen im Glas zu Stande kommt. Schätzt man auch in diesem Szenario die Zusammensetzung des Glases mittels der Mangan-Sauerstoff-Abstände in den Referenzsubstanzen von 2.20(4) Å für sechsfach- und 2.00(15) Å für vierfach koordinierte Manganionen ab, so ergibt sich ein Anteil von etwa 25% vierfach-koordinierter Mn²⁺-Ionen. Schließt man unter Verwendung dieses Resultats auf die erwartete Mangan-Sauerstoff-Koordinationszahl, so ergibt sich ein Wert von 5.5 Sauerstoffnachbarn in der ersten Schale, welcher im Rahmen der Fehlergrenzen mit dem ermittelten Wert aus der EXAFS-Auswertung verträglich ist.

Zur Überprüfung, wie sich eine reduzierte Koordination aus der Sicht der Nahkantenspektroskopie darstellen

könnte, wurden atom- und l-projizierte Zustandsdichten für zwei Manganphosphatreferenzen berechnet, $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ als Vertreter der Klasse der sechsfach-koodinierten Referenzen und $\text{Mn}_2\text{PO}_4\text{Cl}$, eine entsprechend vierfach-koodinierte Verbindung. In Abbildung 4.49 sind die Ergebnisse für die Mangan-p-Zustandsdichten gezeigt. Die Rechnungen basieren auf Strukturdaten aus [STE84] und [REA72].

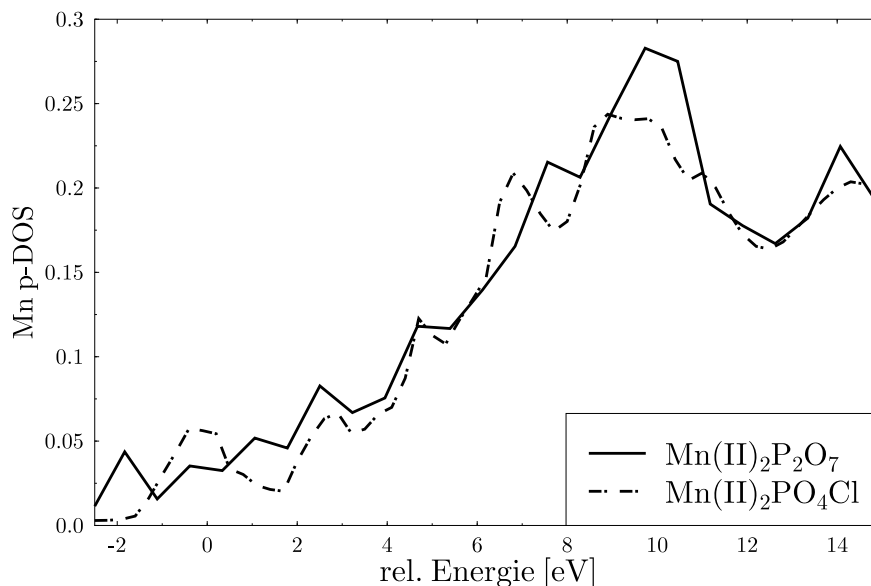


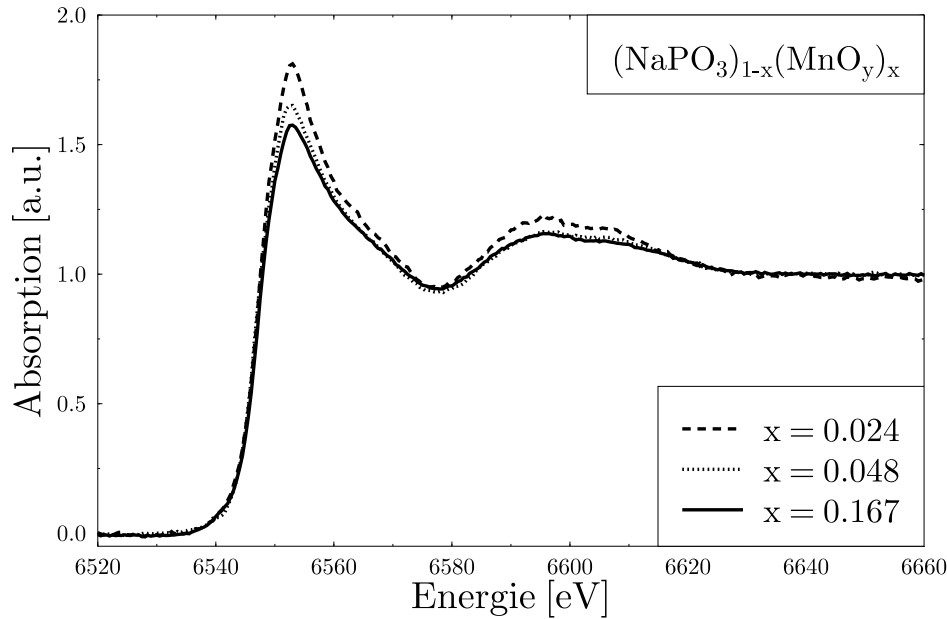
Abbildung 4.49: Vergleich der Mangan-p-Zustandsdichte-Berechnungen für $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Mn}_2\text{PO}_4\text{Cl}$.

Zum Vergleich der Daten ist die in beiden Rechnungen ermittelte Fermi-Energie auf den Wert Null verschoben worden. Man erkennt eine leichte Abnahme der maximalen Zustandsdichte für $\text{Mn}_2\text{PO}_4\text{Cl}$, bezogen auf die $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -Rechnung, welche sich durch Integration des dargestellten Energiebereichs zu 10% ergibt.

Ein Vergleich der XANES-Spektren der drei untersuchten manganoxid-dotierten Gläser in Abbildung 4.50 zeigt einen Effekt, der unter Verweis auf dieses Resultat erklärt werden kann.

Die Kantenanstiege liegen bei korrespondierenden Energiewerten, demnach ist eine Änderung der Oxidationsstufe der Manganionen nicht zu erwarten. Dennoch ergibt sich eine systematische Abnahme der „white line“-Intensität mit steigender Manganoxid-Konzentration, was auf eine Zunahme von vierfach-koodinierten Manganionen hindeuten würde. Um dies zweifelsfrei zu belegen, müsste die Koordination der niedriger dotierten Gläser analysiert werden. Das konnte wie bereits zuvor erwähnt nicht realisiert werden.

Die Abnahme der „white line“-Intensität kann jedoch auch noch auf andere Weise erklärt werden: So sind im Falle von 3d-Metall-Chlor-Verbindungen Unterschiede der „white line“-Intensitäten der Chlor-K-XANES-Spektren auf Änderungen des Anteils an kovalenten Bindungen zurückgeführt worden (vgl. [GLA00]). Die Chlor-K-XANES-Spektren zeigen eine Zunahme der „white line“-Intensität mit steigender Kovalenz, da mehr 2p-Zustandsdichte des Chlors mit der 3d-Zustandsdichte der Metalle hybridisiert. Durch die frei werdende 2p-Zustandsdichte am Chlor steigt die „white line“-Intensität der Chlor-K-Kanten-Messungen signifikant an. Es existiert aber noch ein zweites geometrisches Argument und ist im Zusammenhang mit der Größenvariation von Nanoteilchen angeführt worden (vgl. [BAZ97]): Als Erklärung wird konstatiert, dass sich in Platinnanoteilchen noch nicht die für Metalle typische Bandstruktur ausbilden kann, es demnach noch kein ausreichend gefülltes Leitungsband gibt, was eine Anregung der Innerschalenelektronen erschweren würde. Daher ist die beobachtete „white line“-Intensität von Spektren der Platinnanoteilchen im Vergleich zu metallischem Platin wesentlich stärker ausgeprägt. Manganoxi-Cluster konnten jedoch in der Auswertung der zweiten Koordinationsschale des höchstdotierten Glases nicht nachgewiesen werden, so dass ein Clustergrößeneffekt mit hoher Wahrscheinlichkeit auszuschließen ist.

Abbildung 4.50: XANES-Spektren der drei untersuchten $(\text{NaPO}_3)_{1-x}(\text{MnO}_y)_x$ -Gläser.

4.7.2 Nickeloxid-dotierte Natriumphosphatgläser

Aufbauend auf den Erfahrungen der Analyse der manganoxid-dotierten Gläser in Abschnitt 4.7.1 wurde auch hier eine Bestimmung der Oxidationsstufe der Nickelionen vorgenommen. Abbildung 4.51 zeigt die Nickel-K-XANES-Spektren des $(\text{NaPO}_3)_{0.926}(\text{NiO})_{0.074}$ -Glases, Nickelfolie und NiO. Sowohl der Vergleich der Nahkantenspektren als auch der differenzierten Spektren zeigt deutlich, dass die Metallionen im Glas als Ni^{2+} vorliegen. Die Energieverschiebung des Maximums der ersten Ableitung liegt im Falle der Glasmessung bezogen auf das Nickelfolien-Spektrum bei 15(1) eV, für die NiO-Messung bei 13(1) eV. Sie stimmen damit in den Fehlergrenzen, welche mittels der Energievariation eines Motorschritts abgeschätzt wurden, überein.

Die Nickel-K-XANES-Spektren und die differenzierten Spektren der sechs untersuchten Gläser sind in Abbildung 4.52 dargestellt. An Hand der Spektren wird deutlich, dass keine signifikanten Änderungen der Oxidationsstufe der Nickelionen mit steigender Konzentration auftreten. Dennoch ist ein konzentrationsabhängiger Effekt zu erkennen: Die „white line“-Intensität sinkt systematisch mit steigendem Nickeloxid-Gehalt. Mittels Integration lässt sich dieser Intensitätsverlust von der niedrigsten zur höchsten Konzentration auf etwa 10% beziffern. Die aus den differenzierten Spektren ermittelten Energieverschiebungen und die Werte aus der Integration der Spektren von 8320 eV, einem Energiewert vor der Kante, bis zu 8365.5 eV, der Position des ersten ausgeprägten Minimums nach der „white line“, sind in Tabelle 4.9 zusammengefasst und belegen die vorangegangenen qualitativen Beschreibungen quantitativ.

NiO-Konzentration [mol%]	100.0	0.8	1.4	3.3	7.4	10.0	15.0
Energieverschiebung [eV]	13.0	15.0	14.0	14.0	14.5	13.5	13.5
Integration [a. u.]	-	37.6	37.5	36.3	35.4	35.1	34.7

Tabelle 4.9: Energieverschiebung und Integration der Nickel-K-XANES-Spektren von NiO und den sechs $(\text{NaPO}_3)_{1-x}(\text{NiO})_x$ -Gläsern. Fehler werden zu 0.7 eV bzw. in der Integration 0.5 a. u. abgeschätzt. Das entspricht einem Motorschritt.

Diese systematischen Intensitätsunterschiede sind aber nicht auf Änderungen in der geometrischen Struktur zurückzuführen, wie es im Falle der manganoxid-dotierten Gläser beobachtet wurde, da die Strukturparameter der ersten Koordinationsschale sämtlicher Gläser innerhalb der Fehlergrenzen der EXAFS-Analyse identisch sind. Selbst eine systematische Abnahme des Nickel-Sauerstoff-Abstands kann nicht konstatiert werden. Eine Abstandsverringern mit steigender Nickelkonzentration ist z. B. im System $\text{Ni}_c\text{Mg}_{1-c}\text{O}$ berichtet worden (vgl. [KUZ95]). Einflüsse signifikanter Unterschiede in den höheren Koordinationsschalen müssen ebenfalls ausgeschlossen werden, da die Fitresultate für die zweite Schale, angepasst mit Phosphorrückstreuung, im Rahmen der Fehler übereinstimmen.

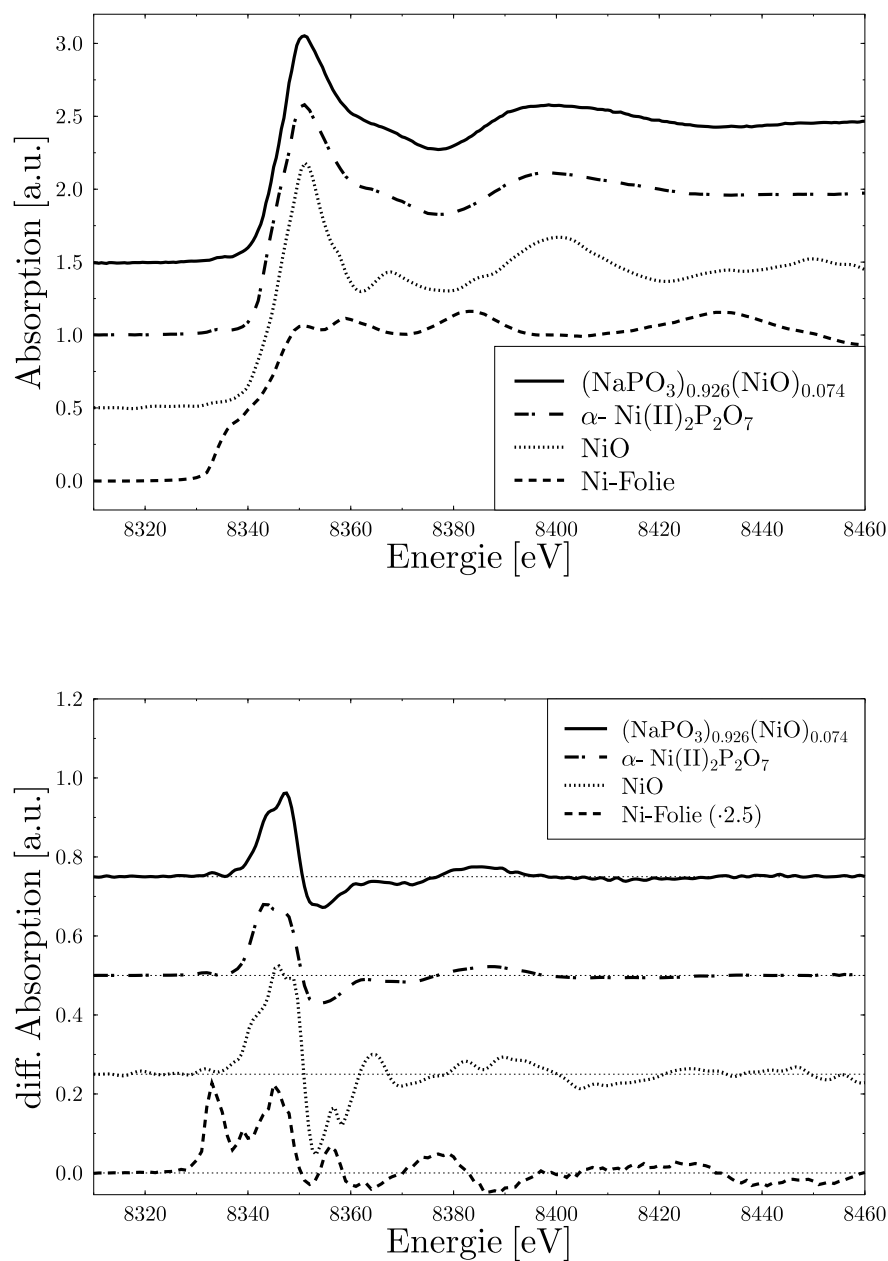


Abbildung 4.51: Vergleich der Kantenlage von Nickelfolie, NiO, $\alpha\text{-Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und des $(\text{NaPO}_3)_{0.926}(\text{NiO})_{0.074}$ -Glases, Nickel-K-XANES-Spektren (oben) und differenzierte Spektren (unten).

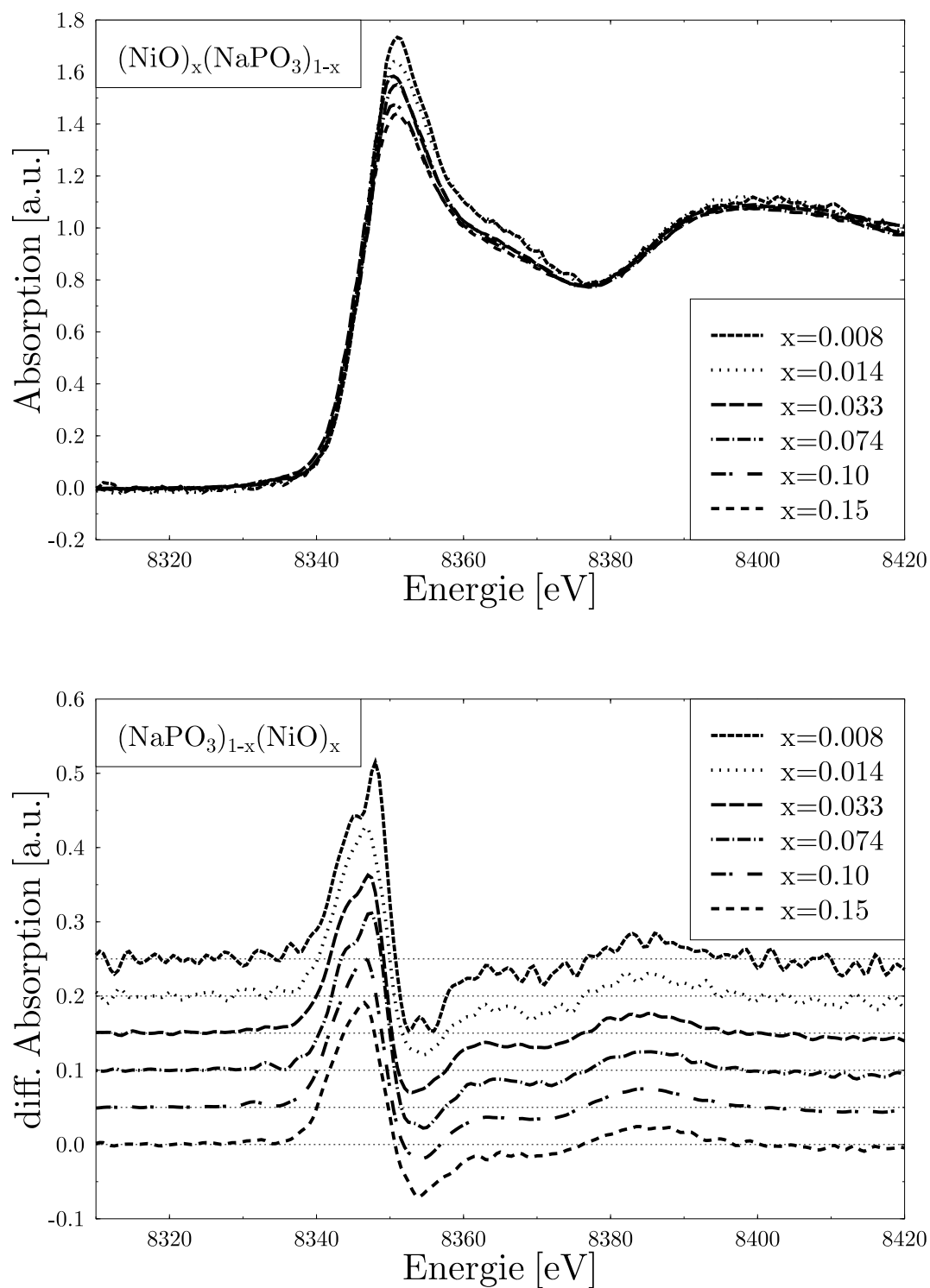


Abbildung 4.52: Vergleich der Kantenlage der sechs $(\text{NaPO}_3)_{1-x}(\text{NiO})_x$ -Gläser, Nickel-K-XANES-Spektren (oben) und differenzierte Spektren (unten).

UV/VIS/NIR-spektroskopische Untersuchungen, die in der Arbeitsgruppe von Prof. Glaum durchgeführt wurden (vgl. [GLA03]), liefern einen Erklärungsansatz für die systematischen Variationen in den Nahkantenspektren. So gibt es Anzeichen einer zunehmenden Kovalenz der Wechselwirkung von Nickel-d- und Sauerstoff-p-Orbitalen mit steigender Nickeloxid-Dotierung. Von einer Vielzahl von 3d-Metallverbindungen ist bekannt, dass ein Entleeren der d-Bänder am Metall zu einem Absinken der freien p-Zustandsdichte, dem sogenannten „backbonding“, führt (vgl. [HAT98] und [HAT99]). In der K-Schalen-Röntgenabsorptionsspektroskopie stellt auf Grund der Dipolauswahlregel die Intensität der „white line“ ein Maß für die freie p-Zustandsdichte am Absorberatom dar. Diese sollte bei einer zunehmenden Kovalenz mit steigender Nickeloxid-Konzentration in den Gläsern abnehmen. Dieser Effekt wird auch tatsächlich beobachtet und korrespondiert mit den Aussagen der optischen Spektroskopie. Jedoch ist der Anteil an kovalenten Bindungen noch so gering, dass keine Verschiebung der Kantenlage beobachtet wird, wie sie z. B. im Vergleich von rein ionischem NaCl und zum Teil kovalentem PdCl₂ beschrieben wurde (vgl. [BUC02]).

4.7.3 Eisenoxid-dotierte Natriumphosphatgläser

Im Gegensatz zu Nickel, welches in der Natur zweiwertig vorliegt, kann Eisen im Wesentlichen zwei- und dreiwertige Verbindungen unterschiedlicher geometrischer Struktur bilden (vgl. [ICSD]). Es erscheint daher angebracht, gerade auf Grund der Erfahrung der Manganuntersuchungen, auch für das eisenoxid-dotierte Natriumphosphatglas an Hand der Kantenlage des XANES-Spektrums eine Oxidationsstufenbestimmung durchzuführen. Abbildung 4.53 zeigt Transmissionsmessungen der Eisenphosphatreferenzen Fe₂P₂O₇ und Fe(PO₃)₃, sowie die Mittelung über jeweils zwölf Fluoreszenzspektren des untersuchten Glases (oben) und die zugehörigen differenzierten Spektren (unten).

Das Fluoreszenzspektrum des Glases ist dabei nach Normierung auf ein Transmissionsspektrum umgerechnet worden. Die Übereinstimmung der Kantenlagen sowie der Maxima der ersten Ableitungen belegen zweifelsfrei, dass die Eisenionen im Glas die Oxidationsstufe +III tragen. Dieses Resultat wurde unabhängig in der Arbeitsgruppe von Prof. Eckert an der Universität Münster mittels ⁵⁷Fe-Mößbauerspektroskopie gewonnen (vgl. [SCH03b]). Der visuelle Vergleich der Spektren des Glases und der Fe(PO₃)₃-Referenzen suggeriert zudem, dass die elektronische und geometrische Struktur der Eisenplätze in beiden Materialien sehr ähnlich ist. Damit bestätigt sich das Ergebnis der oktaedrischen Eisen-Sauerstoff-Koordination aus den ³¹P-MAS-NMR- und EXAFS-Untersuchungen.

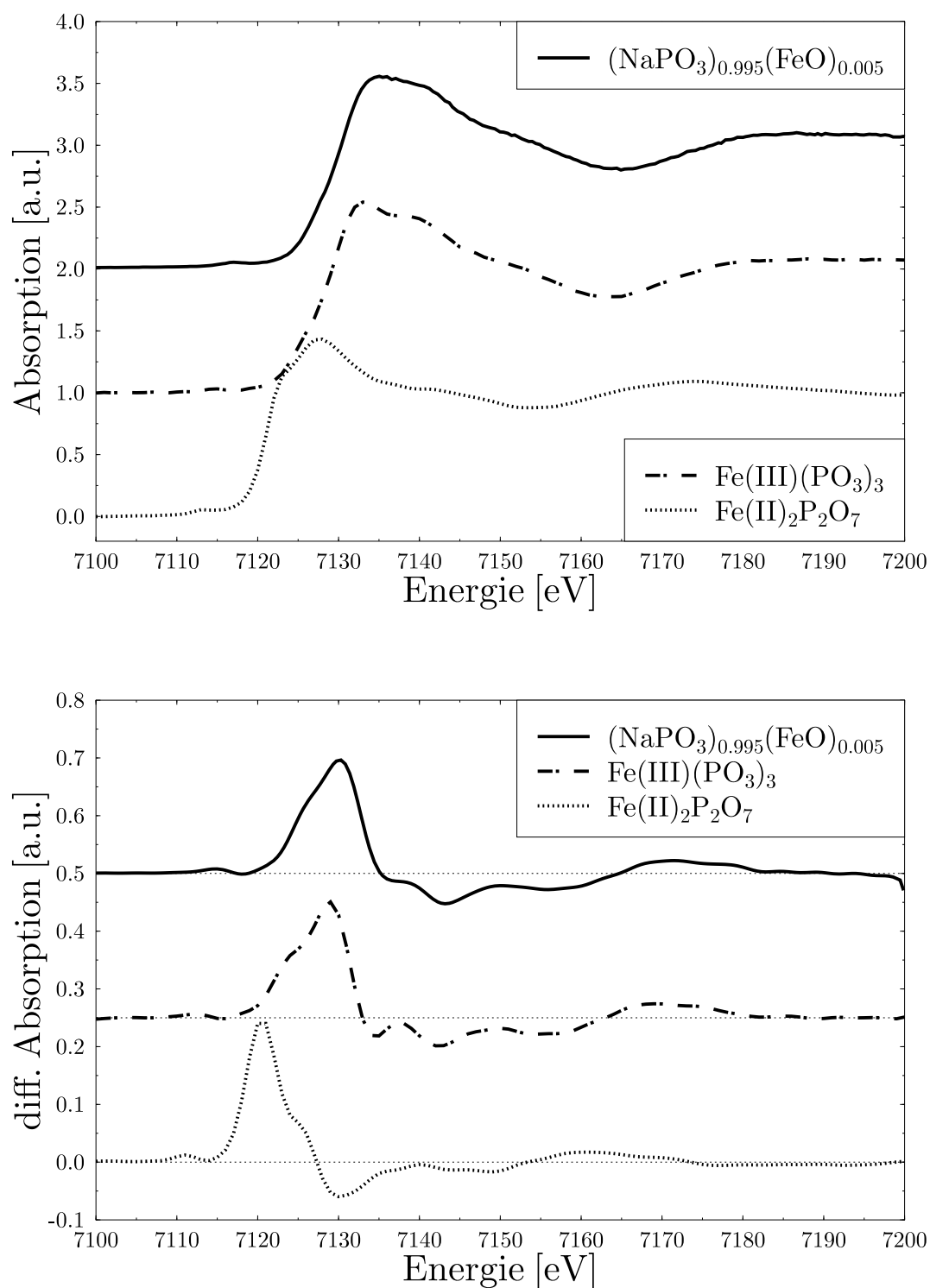


Abbildung 4.53: Vergleich der Kantenlage des $(\text{NaPO}_3)_{0.995}(\text{FeO}_y)_{0.005}$ -Glases mit $\text{Fe(PO}_3)_3$ und $\text{Fe(PO}_3)_3$, Eisen-K-XANES-Spektren (oben) und differenzierte Spektren (unten).

4.8 Strukturmodelle der dotierten Natriumphosphatgläser

Zusammenfassend werden an Hand der EXAFS- und XANES-Auswertungen Strukturmodelle für die untersuchten Natriumphosphatgläser mit Übergangsmetall-Dotierungen vorgeschlagen, welche mit dem Zeichenprogramm XFIG erstellt worden sind (vgl. [XFIG]). Sämtliche dargestellten Phosphat-Polyeder sind identisch aufgebaut, es sein denn endständige Wasserstoffatome, welche mit einem Anteil von weniger als 1 mol% vorliegen, schließen eine Phosphatkette ab. Der Wert für den Phosphor-Sauerstoff-Phosphor-Winkel liegt bei etwa 130° (vgl. [ZOT03]). Die Phosphat-Tetraeder besitzen jedoch eine große Freiheit bezüglich ihrer räumlichen Ausrichtung.

Ein Strukturmodell für die $(\text{NaPO}_3)_{1-x}(\text{MnO}_{1.03})_x$ -Gläser ist in Abbildung 4.54 dargestellt.

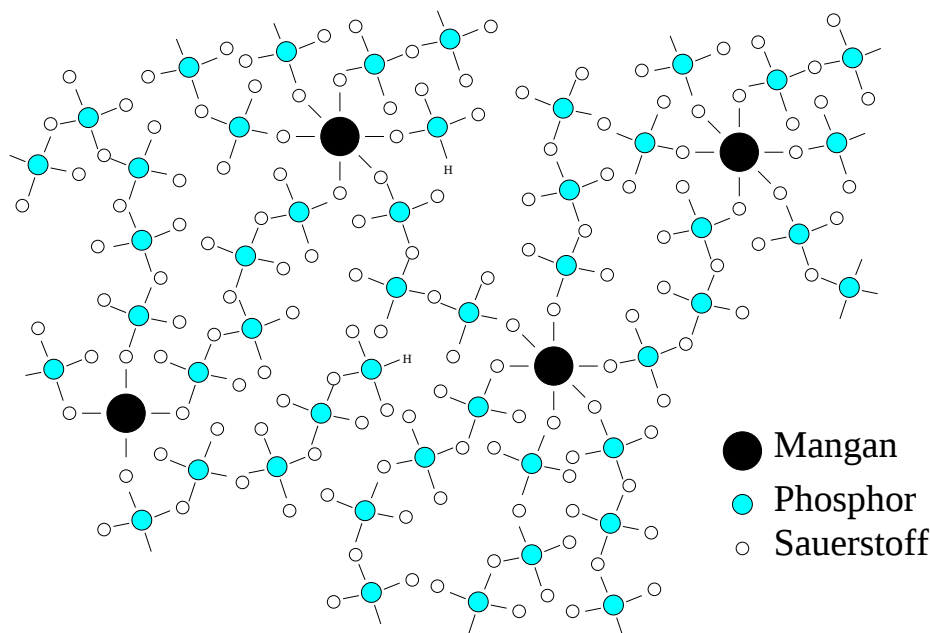


Abbildung 4.54: Ein Strukturmodell der $(\text{NaPO}_3)_{1-x}(\text{MnO}_{1.03})_x$ -Gläser.

Aus der EXAFS-Auswertung ergibt sich in der ersten Schale eine Mangan-Sauerstoff-Koordination von 5.7(6) im Abstand 2.15(2) Å. Daran schließen sich 4.1(1.9) Phosphornachbarn im Abstand 3.26(2) Å an, woraus aus geometrischen Überlegungen folgt, dass sämtliche an Mangan koordinierte Sauerstoffnachbarn endständig sind. Die XANES-Auswertung deutet darüber hinaus auf ein gemischtes Auftreten sowohl sechsfacher als auch vierfacher Mangan-Sauerstoff-Koordination hin. Die vorgestellten Strukturdaten konnten durch Röntgendiffraktionsmessungen bestätigt werden (vgl. [ZOT03]).

Ein Strukturmodell für die $(\text{NaPO}_3)_{1-x}(\text{NiO})_x$ -Gläser ist in Abbildung 4.55 dargestellt. In Übereinstimmung mit UV/VIS/NIR-spektroskopischen Untersuchungen und HXD-Messungen (vgl. [GLA03] und [SCH03a]) wurden in der EXAFS-Auswertung für sämtliche nickeloxid-dotierten Gläser in der erste Koordinationsschale sechs Sauerstoffnachbarn im Abstand 2.06(2) Å gefunden. In der zweiten Koordinationsschale ergeben sich sechs Phosphornachbarn bei einem gemittelten Abstand von 3.23(1) Å, was wiederum auf endständige Sauerstoffatome in der ersten Schale hindeutet. Die Ergebnisse der UV/VIS/NIR-Spektroskopie deuten darüber hinaus auf eine zunehmende Kondensation von Nickel-Sauerstoff-Oktaedern mit steigender Nickeloxid-Konzentration hin.

Ein Strukturmodell für die $(\text{NaPO}_3)_{1-x}(\text{FeO}_{1.5})_x$ -Gläser ist in Abbildung 4.56 dargestellt. ^{31}P -MAS-NMR-Untersuchungen an den eisenoxid-dotierten Gläsern haben gezeigt, dass die Eisenatome stets sechsfach von

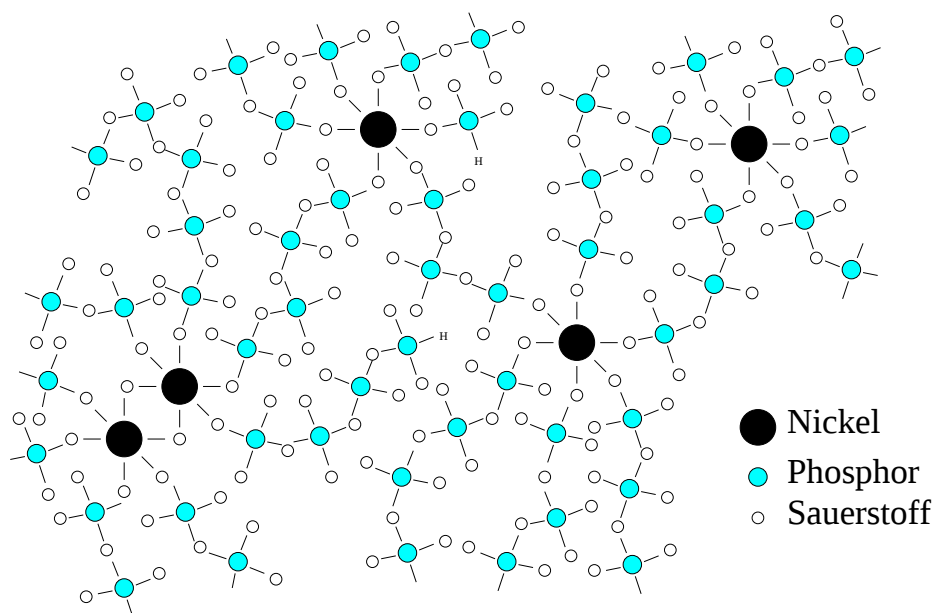


Abbildung 4.55: Ein Strukturmodell der $(\text{NaPO}_3)_{1-x}(\text{NiO})_x$ -Gläser.

Sauerstoff koordiniert vorliegen. Das kann durch die EXAFS-Auswertung bestätigt werden. Zudem wird übereinstimmend als wahrscheinlichste Bindung eine Q^5 -Verknüpfung der Eisen-Sauerstoff-Oktäeder angenommen, die Festkörper-NMR-Spektroskopie liefert darüber hinaus Hinweise auf eine Beimischung von Q^4 -Verknüpfungen.

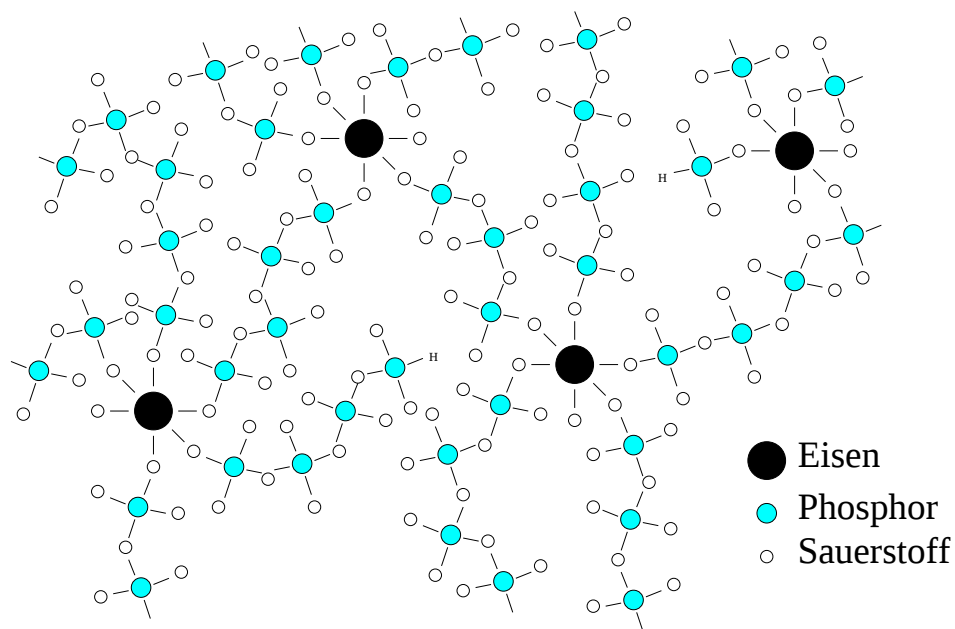


Abbildung 4.56: Ein Strukturmodell der $(\text{NaPO}_3)_{1-x}(\text{FeO}_{1.5})_x$ -Gläser.

Kapitel 5

Zusammenfassung und Ausblick

Der Beitrag der Bonner Synchrotronstrahlungsgruppe zum seit Januar 1995 geförderten Sonderforschungsbereich 408 „Anorganische Festkörper ohne Translationssymmetrie - Synthese, Struktur und Modellierung“ dokumentiert sich in einer Reihe von Diplom- und Doktorarbeiten zu ganz unterschiedlichen Probensystemen. So sind Si-O-N- und Si-N-C-Systeme [GIR97], BaO-SiO₂-Gläser [FRE96], Si-B-N(C)-Keramiken und Si-Al-O-N-Gläser [BEN99], aluminosilikatische Mullitkeramiken und ReAlSi-Verbindungen [ARZ99], Tellurhalogenid- und Bariumgermanatgläser [FIS01] sowie SiO₂-Modifikationen [FRE01] untersucht worden.

Die vorliegende Arbeit erweitert die bearbeiteten Probensysteme auf die Klasse der Natriumphosphatgläser, welche nach Dotierung mit Übergangsmetalloxiden charakteristische Farben zeigen, z. B. variiert im Falle der Nickeloxid-Dotierung die Farbe der Gläser konzentrationsabhängig von zitronengelb bis rot-braun. Der Effekt der charakteristischen Farbgebung ist schon lange bekannt, jedoch fehlen Detailinformationen zu den Farbzentren nahezu vollständig. Untersuchungen der geometrischen Struktur und der elektronischen Bindung der Metallionen aus röntgenabsorptionsspektroskopischen Messungen sollten dazu beitragen, diese Kenntnislücke zu schließen.

- Eine Zielsetzung des Antrags zur laufenden Förderperiode des SFB war es, die EXAFS-Auswertung auch über die erste Koordinationsschale hinaus zu etablieren, um auf der Grundlage kombinierter Auswertungen sämtlicher in einem Material der Spektroskopie zugänglicher Elemente Strukturmodelle aufstellen zu können. Dies ist im Falle der SiO₂-Modifikationen [FRE01] ansatzweise gelungen.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit ist die Datenqualität der Metall-K-Kanten-Messungen so weit verbessert worden, dass es für die mangan- und nickeloxid-dotierten Gläser gelungen ist, Strukturdaten der zweiten Schale zu extrahieren. Im Rahmen der Fehlergrenzen lassen sich die erzielten Ergebnisse mit den kristallchemischen Erwartungen, dass bei einer sechsfachen Metall-Sauerstoff-Koordination in der ersten Schale zwangsläufig sechs Phosphornachbarn in der weiteren Umgebung auftreten müssen, zweifelsfrei in Einklang bringen. Im Falle der nickeloxid-dotierten Gläser ergeben sich auf Basis der vorliegenden Daten keine Hinweise auf Bildung von Nickeloxid-Clustern. Die Variationen in der Farbgebung der Gläser lassen sich demnach nicht auf geometrische Effekte zurückführen.

Die Phosphor-K-Kanten-Messungen konnten jedoch nicht in dem Maße verbessert werden, als dass eine Kombination der Ergebnisse der Metall- und der Phosphor-EXAFS-Auswertungen zum Abschluss gebracht werden konnte. Vergleicht man jedoch den Stand der Glasforschung unter Verwendung röntgenabsorptionsspektroskopischer Methoden, wie z. B. auf der XAFSXII-Konferenz in Malmö, Schweden, vom 22.-27.06.2003 vorgestellt, so zeigt sich, dass von den in diesem Bereich tätigen Forschungsgruppen weder kombinierte Auswertungen der EXAFS-Daten sämtlicher zugänglicher Absorptionskanten noch eine Analyse der Spektren schwerer Elemente über die erste Koordinationsschale hinaus durchgeführt werden. Dies verdeutlicht auch die Qualität der in dieser Arbeit vorgestellten Ergebnisse zur Analyse höherer Koordinationsschalen in den mangan- und nickeloxid-dotierten Gläsern.

- Die Ergebnisse der EXAFS-Auswertungen der ersten Koordinationsschale sämtlicher untersuchter Gläser seien an dieser Stelle kurz zusammengestellt.
 - Im Glas der Zusammensetzung $(\text{NaPO}_3)_{0.833}(\text{MnO}_{1.03})_{0.167}$ sind die Manganionen von 5.7(6) Sauerstoffatomen bei einem Abstand von 2.15(2) Å umgeben. Der Debye-Waller-Faktor ergibt sich zu 0.010(1) Å². Leider ließ die schlechte Datenqualität der niedriger dotierten Gläser keine Auswertung zu, so dass im Falle der Manganoxid-Dotierung keine konzentrationsabhängigen Effekte aus den EXAFS-Spektren zu ermitteln waren.
 - Nickeloxid-dotierte Gläser standen in den Zusammensetzungen $(\text{NaPO}_3)_{1-x}(\text{NiO})_x$, $x = 0.008, 0.014, 0.033, 0.074, 0.10$ und 0.15 , zur Verfügung. Die EXAFS-Analyse ergab keinen Hinweis auf eine konzentrationsabhängige Änderung der Struktur der ersten Schale des Nickels, welche im Mittel aus sechs Sauerstoffatomen bei einem Abstand von 2.06(2) Å und einem Debye-Waller-Faktor von 0.007(2) Å² besteht. Diese Ergebnisse stimmen sehr gut mit den Resultaten aus UV/VIS/NIR-spektroskopischen und HXD-Untersuchungen überein.
 - Eisenoxid kann in der Natriumphosphatglasschmelze lediglich bis zu einer Konzentration von 3 mol% gelöst werden. Aus ³¹P-MAS-NMR-Untersuchungen war bekannt, dass die Eisenionen eine Sauerstoffkoordination von sechs bevorzugen. Daraus resultieren vier mögliche Verknüpfungsarten der Eisen-Sauerstoff-Oktaeder, wobei sich als wahrscheinlichste die Variante mit lediglich einem endständigen Sauerstoffatom aus der EXAFS-Auswertung ergab, was sich sehr gut mit den Ergebnissen der Festkörper-NMR-Spektroskopie deckt.
- Vermehrt sollten ebenfalls Untersuchungen der Nahkantenspektren herangezogen werden, um daraus Hinweise auf die geometrische Struktur und Erklärungsansätze für die Farbgebung der jeweiligen Gläser zu liefern.
 - Zunächst wurden dazu kristalline Natriumphosphatreferenzen untersucht, um eine Aussage treffen zu können, ob Phosphor-K-XANES-Spektren systematische Unterschiede zeigen, welche zur Strukturaufklärung von amorphen Verbindungen genutzt werden können. Leider ist jedoch der Einfluss des Aufbaus höherer Schalen über den zentralen Phosphor-Sauerstoff-Tetraeder hinaus auf die Nahkantenspektren nicht signifikant, als dass man die Spektren zu einem „fingerprinting“, geschweige denn zu einer quantitativen Analyse verwenden könnte.
 - In der Betrachtung von undotierten Natriumphosphatgläsern, welche unterschiedlich lange getempert wurden, ergaben sich, bis auf eine leichte Abnahme der Halbwertsbreite der „white line“ mit steigender Temperzeit, was auf eine Verringerung von Fehlstellen im Glasnetzwerk zurückgeführt wird, keine signifikanten Unterschiede in den Phosphor-K-XANES-Spektren. Dies ist auch nicht anders zu erwarten, da sich bereits nach kurzer Zeit das Glasnetzwerk aus Phosphatketten mit 50 oder mehr Tetraedern gebildet hat. Aus der Sicht der Phosphor-K-Kante zeigte aber schon der Vergleich der Phosphatreferenzen mit lediglich einem bis drei Phosphoratomen keine entscheidenden Variationen. Auch die Auswertungen der Phosphor-K-EXAFS-Spektren von Na_3PO_4 , eines undotierten und eines mit manganoxid-dotierten Glases belegen den erwarteten nahezu identischen Aufbau der Phosphor-Sauerstoff-Tetraeder in allen drei Materialien. Das zeigt, dass die Dotierung mit Metalloxid auf die Struktur der Phosphateinheiten im Glas keinen entscheidenden Einfluss hat. Die Datenqualität der Phosphor-K-EXAFS-Messungen nimmt zudem im Bereich höherer Koordinationsschalen stark ab, was zum Teil darauf zurückzuführen ist, dass der Anteil an schweren, hier Metall-, Rückstreuern zu gering ist, um eindeutig nachweisbare Strukturen in den Spektren hervorzurufen. Daher ist auf eine Präsentation der Phosphor-K-EXAFS-Auswertungen sämtlicher Materialien und eine Dokumentation der Versuche, kombinierte Auswertungen der Metall- und Phosphor-EXAFS-Daten durchzuführen, verzichtet worden.
 - In der Auswertung der Manganspektren stellte sich heraus, dass, obwohl die violette Farbe der Gläser gemeinhin als ein Hinweis auf dreiwertige Manganionen angesehen wird, die Manganionen fast ausschließlich in der Oxidationsstufe +II vorliegen. Das konnte anschließend durch Titrationsmessungen bestätigt und der Anteil an Mn^{3+} -Ionen auf lediglich 3 mol% bestimmt werden. Führt man sich jedoch die Übergangswahrscheinlichkeit im sichtbaren Bereich vor Augen, so ergibt

sich eine um den Faktor 1000 bevorzugte Anregung der dreiwertigen Manganionen. Daher genügen kleine Mengen dieser Spezies, um den charakteristischen violetten Farbton zu erzeugen. Dies zeigt, wie wertvoll eine XANES-Auswertung zur Wertigkeitsbestimmung sein kann, um mögliche Fehlinterpretationen zu vermeiden.

Der aus der EXAFS-Analyse gewonnene Mangan-Sauerstoff-Abstand ist mit bekannten Bindungslängen aus kristallinen zwei- und dreiwertigen Referenzen bei einem Anteil von lediglich 3 mol% Mn^{3+} -Ionen nicht in Einklang zu bringen. Wahrscheinlich erscheint daher, dass eine gemischte vierfache und sechsfache Mangan-Sauerstoff-Koordination im Glas vorliegt. Systematische Unterschiede mit steigender Manganoxid-Dotierung im Bereich der „white line“ lassen sich qualitativ auf einen Anstieg des Anteils an vierfach-koordinierten Metallionen erklären.

- Die Nahkantenspektren der nickeloxid-dotierten Gläser belegen zweifelsfrei, dass lediglich zweiwertige Nickelionen vorliegen. Auch hier zeigen die XANES-Spektren eine Abnahme der „white line“-Intensität mit steigender Konzentration. Aus der EXAFS-Analyse kann jedoch eine geometrische Erklärung der Intensitätsabnahme, wie es im Falle der manganoxid-dotierten Gläser erfolgte, ausgeschlossen werden. UV/VIS/NIR-spektroskopische Untersuchungen legen den Schluss nahe, dass sich mit steigender Nickeloxid-Konzentration vermehrt kovalente Bindungen zwischen Nickel-d- und Sauerstoff-p-Orbitalen ausbilden. Ein Entleeren der Nickel-d-Bänder führt zu einem gleichzeitigen Ladungsübertrag vom Sauerstoff auf die p-Zustände des Metalls; zwangsläufig wird die „white line“ der Nahkantenspektren weniger stark ausgeprägt. Der Anteil an kovalenten Bindungen ist jedoch nicht hoch genug, um eine signifikante Verschiebung der Spektren zu bewirken.
- Eisenoxid-dotierte Gläser sind farblos. Übereinstimmend mit Ergebnissen aus der ^{57}Fe -Mößbauer-spektroskopie konnte die Oxidationsstufe der vorliegenden Eisenionen zu +III bestimmt werden.
- Neben dem rein visuellen Vergleich der Nahkantenspektren der bekannten kristallinen Referenzen und der unbekannten Materialien, sollten unter Verwendung des FEF8-Programms theoretische Spektren und atom- und bahndrehimpuls-projizierte Zustandsdichten berechnet und falls möglich auf die Glasspektren übertragen werden.

Zunächst ist es gelungen, durch FEF8-Rechnungen am Beispiel des Na_3PO_4 zu belegen, dass die „white line“-Intensität tatsächlich auf die Anregung des Phosphor-1s-Elektrons in überlappende freie Phosphor-sp³-Hybridorbitale und Sauerstoff-2p-Orbitale zurückzuführen ist, was in der Sprache der Molekülorbital-Theorie im Falle der Tetraedersymmetrie, T_d , einer Anregung in das Niveau t_2^* entspricht.

Als kristalline Referenzen für die dotierten Natriumphosphatgläser standen Mangan-, Nickel- und Eisenpyrophosphat als zweiwertige, sowie Mangan- und Eisentriphosphat als dreiwertige Übergangsmetallphosphate zur Verfügung. Für sämtliche Verbindungen sind XANES-Spektren sowohl an der Metall-K- als auch der Phosphor-K-Kante gemessen worden. FEF8-Rechnungen sind für sämtliche XANES-Spektren durchgeführt worden. Für mangan- und eisenoxid-dotierte Gläser standen damit Referenzmessungen zur Verfügung, welche für eine Oxidationsstufenbestimmung der Metallionen in den entsprechenden Gläsern genutzt werden konnten. Die Berechnungen der Metall-Nahkantenspektren erreichen nicht die Genauigkeit von Rechnungen an reinen Metalloxiden, wie z. B. MnO , Mn_2O_3 und NiO . Dies ist auch nicht zu erwarten, da die Kristallgitter der ternären Phosphatverbindungen einen geringeren Ordnungsgrad als die Metalloxide aufweisen. Sie erlauben aber dennoch eine Zuordnung der Resonanzen zu Strukturen der freien elektronischen Zustandsdichten und damit eine Überprüfung der im Rahmen der MO-Theorie postulierten Übergänge im Bild einer oktaedrischen Koordination. Bekannte Unzulänglichkeiten in FEF8-Rechnungen zu unterschiedlichen 3d-Metalloxiden (vgl. [PAN03] und [MOD03a]), hauptsächlich fehlende Intensität im Bereich der niederenergetischen Flanke der „white line“, müssen auch an dieser Stelle angemerkt werden. Die Begründungen in den angegebenen Veröffentlichungen lassen sich auch auf die Rechnungen der Phosphatreferenzen übertragen. So könnte eine bisher nicht erfolgte Berücksichtigung von Hybridisierungseffekten der Metall-s- und -p-Zustandsdichte die Diskrepanzen in den „white line“-Intensitäten verringern. Unzulänglichkeiten der Berechnungen spiegeln sich noch in folgenden Aspekten wider:

- Zunächst stellt sich die Frage nach dem Einfluss nicht- oder antibindender Metall-Sauerstoff-Orbitale, da die berechnete Sauerstoff-p-Zustandsdichte im Energiebereich knapp oberhalb der Fermi-Energie signifikante Beiträge aufweist, welche zur Berechnung des theoretischen Spektrums jedoch nicht verwendet werden. Würden diese berücksichtigt, könnte die fehlende Intensität auf der niederenergetischen Flanke der „white line“ ebenfalls ausgeglichen werden.
- Darüber hinaus erscheint der Verlauf des errechneten μ_0 besonderes im Falle der Metall-Rechnungen im Bereich der niederenergetischen Flanke der „white line“ fragwürdig. Entspräche der Verlauf einer Arkustangens-Funktion, würden die Diskrepanzen vermindert.
- Des Weiteren wird die Lage der Fermi-Energie anscheinend nicht korrekt bestimmt. Dies zeigt sich zunächst darin, dass bei der Bestimmung der Ladungsüberträge der einzelnen Atome die Metallionen eine negative Ladung zugewiesen bekommen, obwohl sie de facto Elektronen abgeben. Da der Ladungsübertrag auf die Sauerstoffatome der erwarteten Oxidationsstufe -II entspricht, wird der Überschuss auf Seiten der Metallatome von den Phosphoratomen kompensiert. Das führt zu einer fehlerhaften Bestimmung der Lage der Fermi-Energie. Verschiebt man die Fermi-Energie zu niedrigerer Energie, dann erhalten niederenergetische Beiträge der freien Zustandsdichte mehr Gewicht und die Diskrepanzen im Bereich der „white line“ können verringert werden. Außerdem wird die freie Phosphor-p-Zustandsdichte überschätzt. Dies zeigt sich gerade in den Berechnungen der Phosphor-K-Kanten-Spektren am Auftreten einer Struktur auf der hochenergetischen Flanke der „white line“, welche keine Entsprechung in den gemessenen Spektren findet. Das ist offensichtlich ein Problem der Konstruktion der Potentiale im FEFF8-Code. Die Radialsymmetrie der Muffin-Tin-Potentiale kann im Falle eines verbrückenden Sauerstoffs zwischen einem Übergangsmetall und einem Phosphorion dazu führen, dass auf Grund der erzwungenen Äquivalenz der Bindungsorbitale die freie Phosphor-p-Zustandsdichte überschätzt wird, was sich im systematischen Auftreten der zusätzlichen Struktur widerspiegelt.

Die Zusammenstellung der erzielten Resultate und die Betonung der sich entsprechenden oder auch ergänzenden Ergebnisse der UV/VIS/NIR-Spektroskopie sämtlicher untersuchten Gläser, der Neutronenbeugung und Raman-Spektroskopie der manganoxid-dotierten Gläser, der hochenergetischen Röntgenbeugung im Falle der nickeloxid-dotierten Gläser und der Festkörper-NMR-Spektroskopie der eisenoxid-dotierten Gläser zeigen, wie wichtig es in der Glasforschung ist, verschiedene Techniken zu kombinieren, um aussagekräftige Strukturmodelle entwickeln und eindeutige Aussagen über elektronische Bindungen treffen zu können. Dies war die besondere Stärke des im April 2004 auslaufenden SFB 408, der eine Vielzahl von präparativ arbeitenden Gruppen, strukturaufklärenden Sonden und auch Arbeitsgruppen aus dem Bereich der Theorie innerhalb der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Bonn vereinte.

Anhang A

Chemischer Aufbau der Referenzen

Sämtlicher Illustrationen der kristallinen Referenzen sind mit dem Programm DIAMOND erstellt worden (vgl. [DIAMOND]).

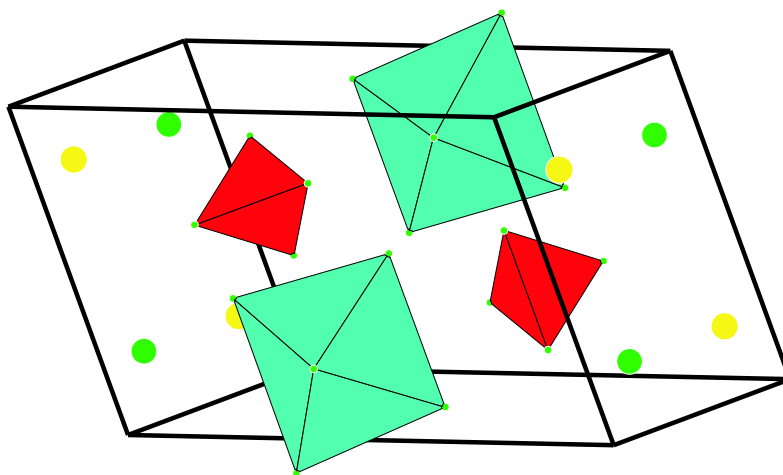


Abbildung A.1: Chemischer Aufbau des $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ -Kristalls, nach [FER74]. An den Phosphat-Tetraeder (dunkel) ist jeweils ein Wasserstoffatom gebunden, deren Positionen in der Struktur nicht bestimmt wurden. Des Weiteren sind die Ammonium-Tetraeder (hell), Natriumatome und Wassermoleküle als Punkte dargestellt.

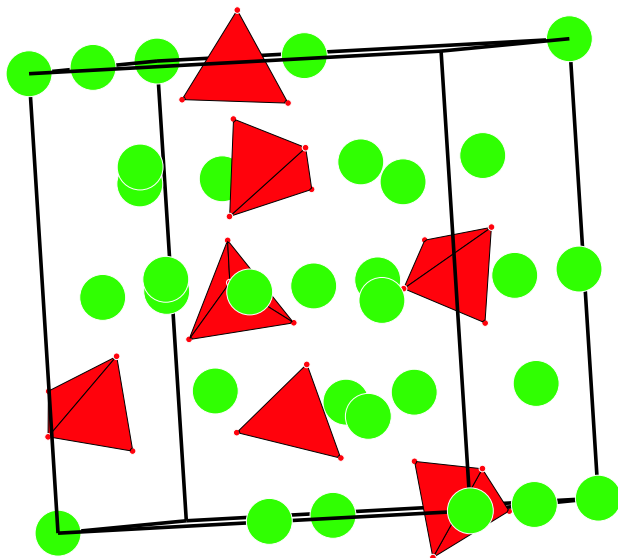


Abbildung A.2: Chemischer Aufbau des Na_3PO_4 -Kristalls, nach [LIS90]. Dargestellt sind Phosphat-Tetraeder und Natriumatome.

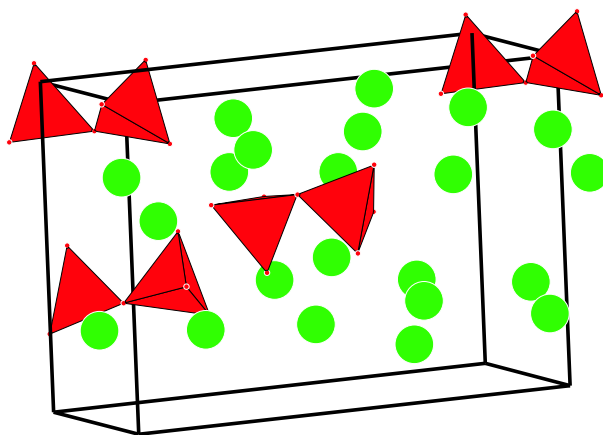


Abbildung A.3: Chemischer Aufbau des $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ -Kristalls, nach [LEU72]. Dargestellt sind Phosphat-Tetraeder und Natriumatome.

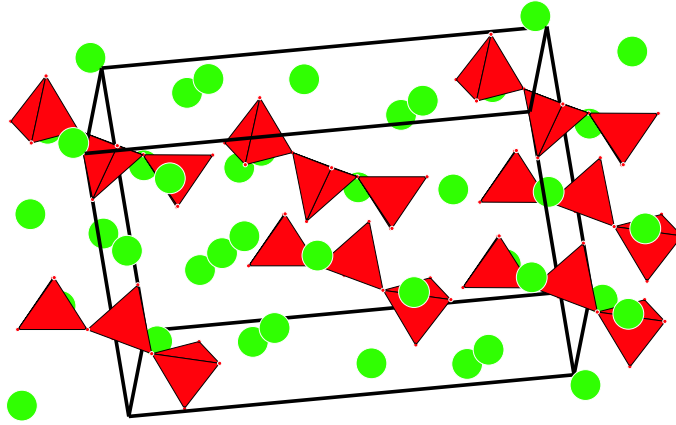


Abbildung A.4: Chemischer Aufbau des $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$ -Kristalls, nach [CRU64]. Dargestellt sind Phosphat-Tetraeder und Natriumatome.

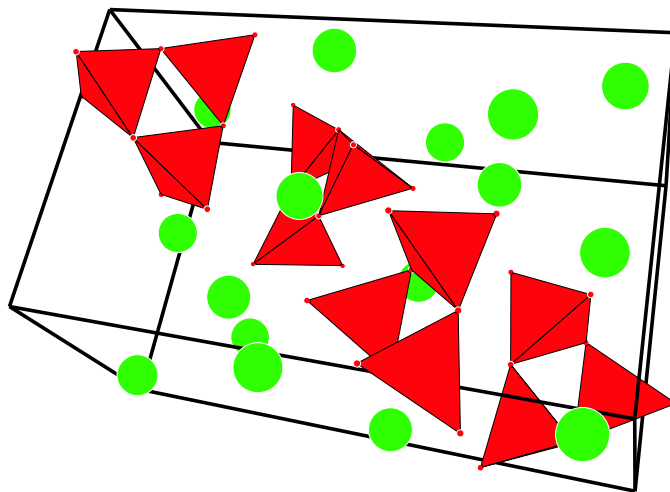


Abbildung A.5: Chemischer Aufbau des $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ -Kristalls, [OND65]. Dargestellt sind Phosphat-Tetraeder und Natriumatome.

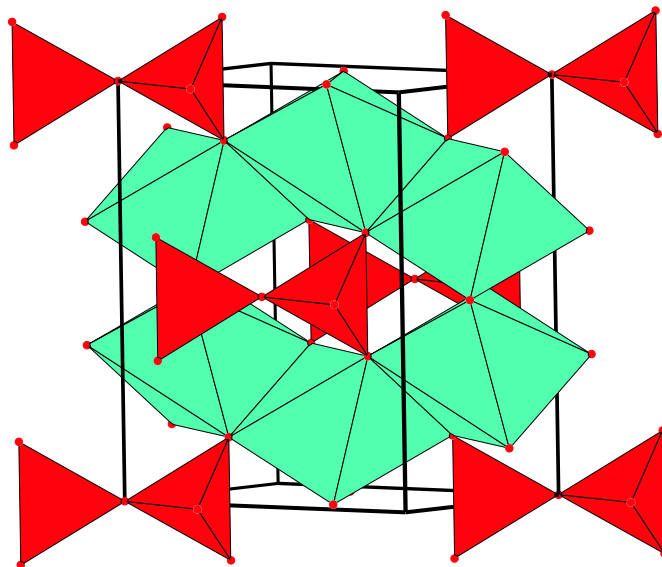


Abbildung A.6: Chemischer Aufbau des $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -Kristalls, nach [STE84]. Dargestellt sind Mangan-Sauerstoff-Oktaeder (hell) und Phosphat-Tetraeder (dunkel).

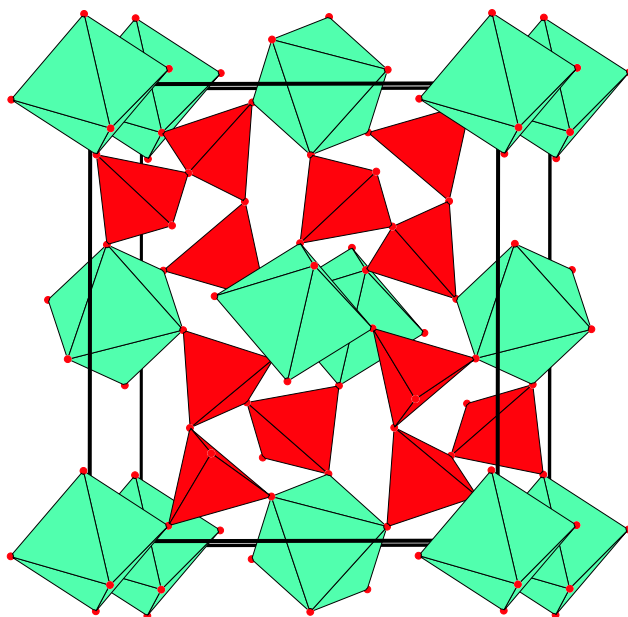


Abbildung A.7: Chemischer Aufbau des $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$ -Kristalls, nach [BAG78]. Dargestellt sind Mangan-Sauerstoff-Oktaeder (hell) und Phosphat-Tetraeder (dunkel).

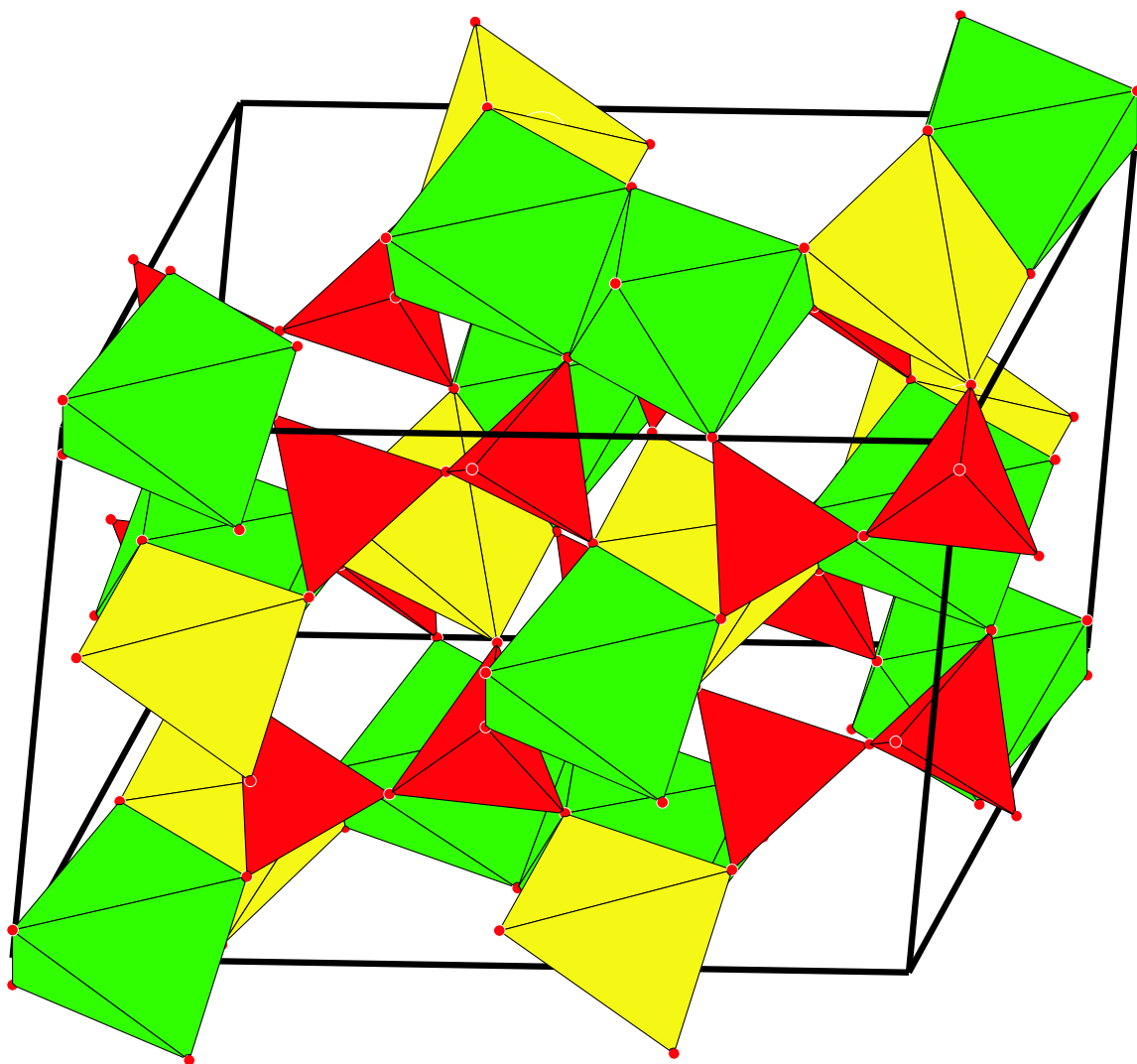


Abbildung A.8: Chemischer Aufbau des α - $\text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -Kristalls, nach [LUK67]. Dargestellt sind Nickel-Sauerstoff-Polyeder mit f nfacher (hell) und sechsfacher (mittel) Nickel-Sauerstoff-Koordination sowie Phosphat-Tetraeder (dunkel).

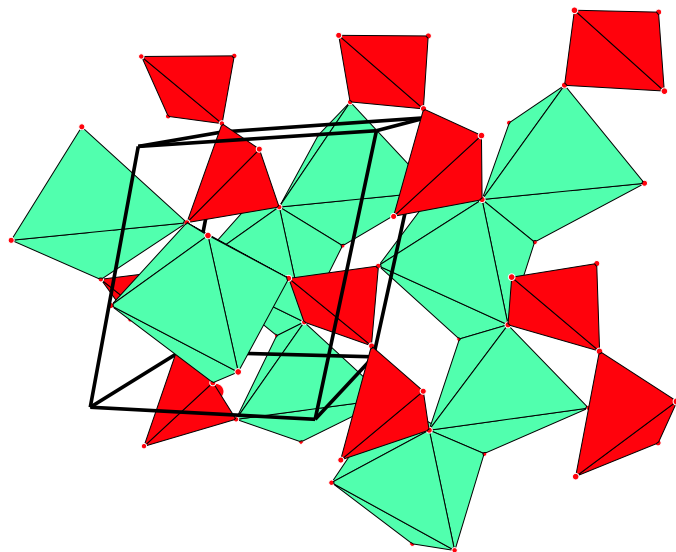


Abbildung A.9: Chemischer Aufbau des $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ -Kristalls, nach [STE82]. Dargestellt sind Eisen-Sauerstoff-Oktaeder (hell) und Phosphat-Tetraeder (dunkel).

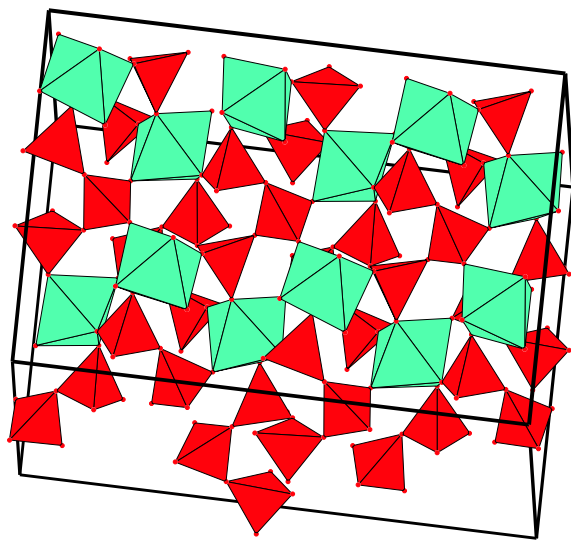


Abbildung A.10: Chemischer Aufbau des $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$ -Kristalls, nach [ELB99]. Dargestellt sind Eisen-Sauerstoff-Oktaeder (hell) und Phosphat-Tetraeder (dunkel).

Anhang B

Schwefelvulkanisation von Kautschuken: Füllstoff- und Beschleunigereffekte

Eine andere Klasse von Materialien ohne langreichweitige Ordnung stellen die schwefelverbrückten Netzwerke von Vulkanisaten dar. Da das Grundgerüst von Kautschuken, im Gegensatz zu den anorganischen Phosphatketten der Natriumphosphatgläser, jedoch von organischen Kohlenstoff-Wasserstoff-Ketten gebildet wird, wurden die Untersuchungen an den Vulkanisaten im Rahmen der vorliegenden Arbeit in den Anhang verlegt.

Der erste historisch belegte Nachweis der Schwefelvulkanisation von Kautschuken geht auf die Patentierung dieses Prozesses durch Charles Goodyear im Jahre 1844 zurück. Die Vulkanisationsreaktion, allgemein bezeichnet dies die Bildung eines Netzwerks durch die chemische Verknüpfung zunächst unabhängiger Kettenmoleküle [COR78], lief unter Verwendung von Naturkautschuk („**n**atural rubber“, **NR**) und Zugabe von acht Anteilen („**p**arts per **h**undred parts rubber“, **phr**) Schwefel bei 140°C über eine Dauer von fünf Stunden ab. Eine illustrierte Geschichte der Vulkanisation findet sich in [ROD97]. Seit der Entdeckung des Herstellungsverfahrens haben Kautschuke in weiten Bereichen des täglichen Lebens Einzug gehalten. Ihr Einsatz in so unterschiedlichen Produkten wie Autoreifen, Schuhsohlen, Schläuchen, Kabelummantelungen, um nur eine Auswahl zu nennen, verdeutlicht schon, dass sehr verschiedene Anforderungen an Beschaffenheit und Materialeigenschaften gestellt werden. Um diesen Anforderungen Rechnung zu tragen und eine gezielte Vulkanisation auf ein gewünschtes Endprodukt hin zu erreichen, sollten die einzelnen Reaktionsschritte, und damit auch Anknüpfungspunkte für eine gezielte Modifikation derselben, im Detail verstanden sein. Somit stellt sich direkt die Frage nach möglichen Nachweismethoden zur Überwachung und Charakterisierung der im Laufe des Vulkanisationsprozesses auftretenden Reaktionen.

B.1 Vulkanisationsprozess und Nachweismethoden

Obwohl der Prozess der Schwefelvulkanisation schon seit mehr als 150 Jahren bekannt ist, sind die einzelnen Reaktionsschritte, insbesondere auf der atomaren Ebene, noch nicht vollständig verstanden und somit weiterhin Bereiche aktueller Forschung. Schon für den ersten Schritt, der beschleunigerfreien Vulkanisation, wie C. Goodyear sie durchführte, gibt es zwei Erklärungsmodelle: einen ionischen und einen radikalischen Ansatz (vgl. [COR78]). Die Vulkanisationschemie heute handelsüblicher Kautschuke wird sogar noch durch die Zugabe einer Vielzahl unterschiedlich wirkender Substanzen weiter verkompliziert. Zunächst werden Prozesszeiten für Vulkanisate durch das Beimischen von Zinkoxid auf drei Stunden, für Kautschuke, deren Polymere eine funktionelle Gruppe der Form $-\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ besitzen, durch die Zugabe von Beschleunigern bis auf zehn

Minuten verringert. Beispielhaft zeigt Abbildung B.1 den chemischen Aufbau von zwei Beschleunigern auf Benzothiazol-Basis.



Abbildung B.1: Chemischer Aufbau der Beschleuniger CBS (links) und TBBS (rechts).

Erklärungsansätze zum Verlauf der beschleunigten Schwefelvulkanisation finden sich in [NIE97] und [NIE98].

Das Beimischen von Füllstoffen erfolgt nicht nur zur Verringerung der Menge des einzubringenden Polymermaterials, sondern bewirkt darüber hinaus eine Änderung der viskoelastischen Eigenschaften eines Vulkanisats, ohne das Netzwerk zu schädigen. Als ein wichtiger Punkt in Bezug auf die Nutzung der Kautschuke wird die Verschleißfestigkeit durch den Eintrag von Füllstoffen gesteigert. Eigenschaftsänderungen auf Grund von Füllstoffen werden allgemein als Verstärkung („reinforcement“) bezeichnet (vgl. [STU57] und [KRA77]). Als derzeit am häufigsten genutzter Füllstoff greift Ruß auch aktiv in die Reaktion ein, wie in Abschnitt B.2 gezeigt wird. Der Vollständigkeit halber sei noch erwähnt, dass an Stelle von Ruß auch Silikate als Füllstoffe eingesetzt werden (vgl. [BAC59]), ohne dass im Rahmen dieser Arbeit auf deren Eigenschaften eingegangen werden soll.

Als weiterer Bestandteil wird Stearinsäure beigemischt, welche Unterschiede im Aufbau der Polymerstränge ausgleicht und so für eine gleichmäßige Vulkanisation sorgen soll.

Im Anschluss an die Vulkanisation setzt ein Abbauprozess der Schwefelbrücken ein, welcher auch als Reversion bezeichnet wird. Danach beginnen Alterungsprozesse, wie thermo-oxidative Alterung, thermische Zersetzung, Strahlenschäden oder Ozon-Alterung, welche parallel und konkurrierend ablaufen (vgl. [STU78]) und den Kautschuk zersetzen. Oxidative Alterungsreaktionen können dabei sowohl an den Schwefelbrücken als auch am Polymer einsetzen. Das Beimischen von Antioxidationsmitteln soll die oxidative Alterung verzögern.

Sucht man nach geeigneten Größen, ein Vulkanisat qualitativ zu beschreiben, so bietet sich in erster Linie die Vernetzungsdichte („crosslink density“) und die Verteilung der Vernetzungsarten an. Wie Abbildung B.2 entnommen werden kann, beeinflusst die Vernetzungsdichte eine Vielzahl unterschiedlichster Materialeigenschaften.

Eine indirekte Methode, um auf die Vernetzungsdichte zu schließen, stellt die Aufnahme von Rheometerkurven und damit die Bestimmung der Viskosität eines Vulkanisats dar. Dazu wird im Kautschuk während der Vulkanisation ein Rotor in Drehung versetzt und das Drehmoment aufgezeichnet, welches zur Aufrechterhaltung der Drehgeschwindigkeit notwendig ist. Eine der ersten Konstruktionen dieser Art stellt das Mooney Viskosimeter dar (vgl. [WHI78]). Aus diesen Aufnahmen geht unter anderem hervor, dass die Reaktion erst nach einer gewissen Zeitverzögerung, welche auch mit „scorch time“ bezeichnet wird, einsetzt. Allerdings ist es nicht möglich, verschiedene Arten der Vernetzung zu unterscheiden. Eine Bestimmung der Brückenlängenverteilung kann somit nicht erzielt werden.

Diese kann wiederum aus nasschemischen Verfahren gewonnen werden. Allerdings ist die Quantifizierung der Vernetzungsdichte nur eingeschränkt möglich und der Nachweis nicht zerstörungsfrei.

Im Laufe der Zeit haben spektroskopische Methoden zur Untersuchung des Vulkanisationsprozesses immer mehr an Bedeutung gewonnen. Vor allem die ^{13}C -Kernspinresonanz-Spektroskopie ist zu einer weitverbreiteten Methode aufgestiegen. Reichweite und Möglichkeiten der ^{13}C -NMR-Spektroskopie zur Untersuchung der Vulkanisationsabläufe sind z. B. in [KOE00] and [BLU97] zusammengestellt.

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie stellt ihrerseits eine weitere zerstörungsfreie Methode dar, komplementär zu den Aussagen der ^{13}C -NMR-Spektroskopie Informationen über die Bindungsverhältnisse der

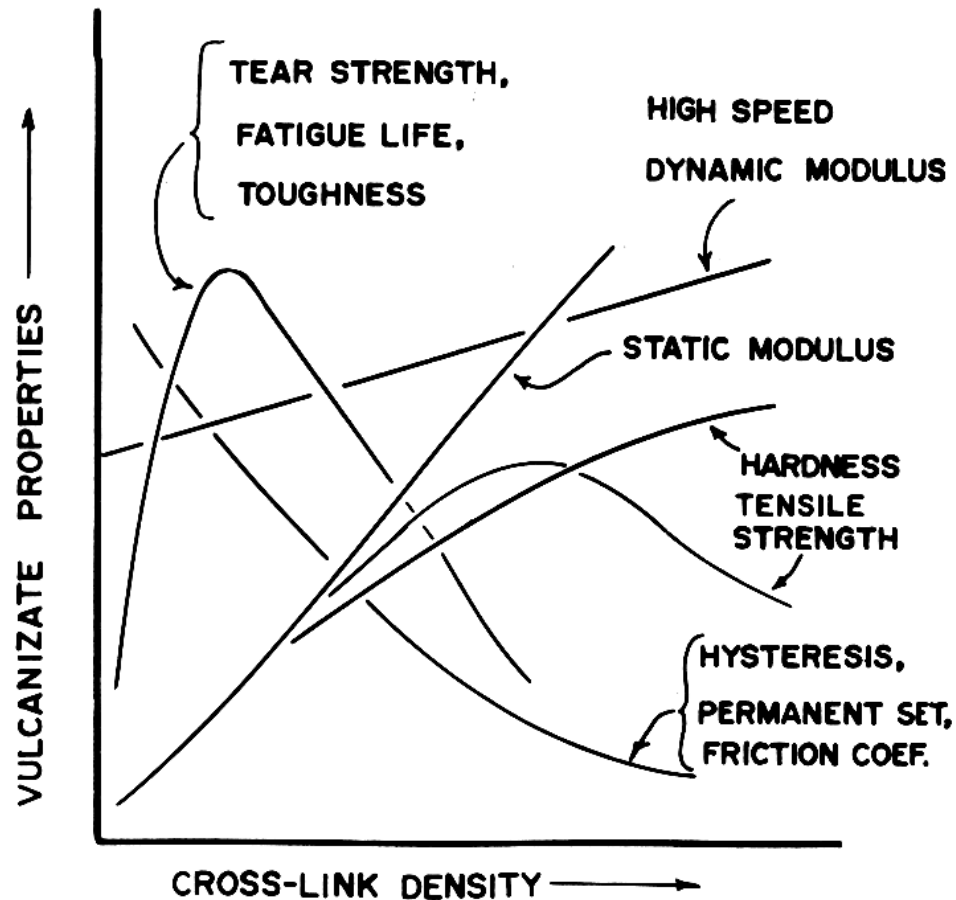


Abbildung B.2: Zusammenhang von Vernetzungsdichte und Materialeigenschaften von Kautschuken, aus [COR78].

Schwefelatome zu liefern. Aus früheren Arbeiten der Bonner Synchrotronstrahlungsgruppe sind umfangreiche Studien zur Schwefelvulkanisation von Kautschuken und zur oxidativen Alterung hervorgegangen (vgl. [CHA90], [CHA92a], [CHA92b], [CHA94], [CHA97], [WIN95] und [MOD99]).

Weitere Parameter, die die Eigenschaften des Vulkanisats bestimmen, sind unter anderem die Art des verwendeten Polymers, eingesetzte Füllstoffe sowie Art und Längenverteilung der gebildeten Brücken. Abschließend sei noch die Vulkanisationstemperatur als Variable, um eine Netzstellendichte und Brückenlängenverteilung gezielt herzustellen, angeführt, wie in [MOD99] gezeigt wurde.

B.2 Polymer-Füllstoff-Wechselwirkung

Die Wechselwirkung von Polymer und Füllstoff in der Schwefelvulkanisation ist in einer Vielzahl von Veröffentlichungen abgehandelt worden. Die meisten behandeln den Einfluss von Ruß auf die thermo-oxidative Alterung der Schwefelbrücken oder die Oberflächenaktivität von Füllstoffpartikeln. Beschreibungen der Effekte von Füllstoffen auf den Prozess der Vulkanisation sind rar und werden meist aus ^{13}C -NMR-Messungen gewonnen (vgl. [SCH72a], [SCH72b], [GRO92], [KRE92], [KRE93], [MOR97], [MOR98] und [KOE00]). Die experimentellen Bedingungen der hochauflösenden NMR-Spektroskopie beeinträchtigen jedoch die Untersuchung gefüllter Vulkanisate, da Linienverbreiterung und ein verringertes Signal-zu-Rausch-Verhältnis auftreten (vgl. [KOE00]).

XAS-Messungen an der Schwefel-K-Kante bieten somit die Möglichkeit, komplementäre Aussagen zu den Ergebnissen der weit verbreiteten NMR-Spektroskopie zu liefern, indem anstatt der Rußbindungen die lokale Umgebung der Schwefelatome in Kautschuken untersucht wird.

Als Verbesserung der Fingerabdruckmethode werden die hier aufgenommenen Kautschuk-Spektren durch das Anpassen gewichtet aufsummierter Referenzspektren quantitativ analysiert (vgl. Abschnitt 2.3.1). Als geeigneter Satz von Referenzsubstanzen zur Beschreibung der unterschiedlichen Schwefelbrücken haben sich Dioctenyl-n-Sulfane ($n = 1 - 4$) erwiesen (vgl. [MOD99]). Eine Zusammenstellung der XANES-Spektren findet sich in Abbildung B.3.

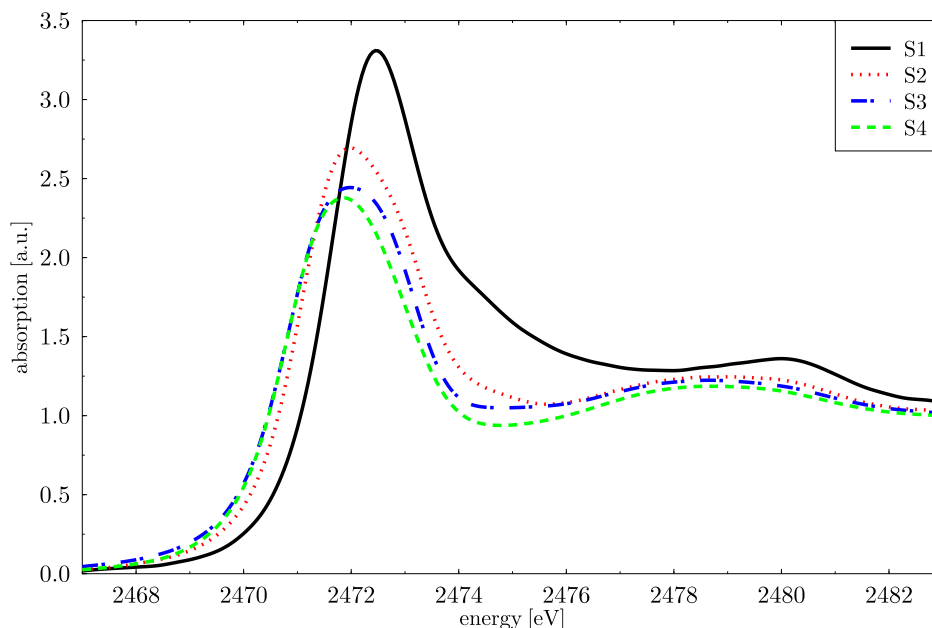


Abbildung B.3: XANES-Spektren der Dioctenyl-n-Sulfane ($n = 1 - 4$), aus [MOD99].

Obwohl sich diese Substanzen lediglich durch die Anzahl der in die Brücke eingebauten Schwefelatome unterscheiden, können die Spektren klar voneinander unterschieden werden. Auf Grund dessen ist eine quantitative Bestimmung der Brückenlängenverteilung in Kautschuken möglich, mit Abstrichen für die S4- und S3-Spektren. Bestimmungen der Brückenlängenverteilungen haben gezeigt, dass diese beiden Referenzen korrelierende Effekte zeigen. Daher werden in dieser Analyse beide Anteile zu einer Größe S4+S3 kombiniert. Da die Unterschiede zwischen den Referenzspektren in einem Energieintervall von 5 eV liegen, ist es vom experimentellen Standpunkt aus absolut notwendig, eine sehr präzise Energiekalibrierung zu erzielen. Dies wird durch die simultane Aufnahme des Spektrums von ZnSO_4 gewährleistet, dessen „white line“-Maximum mittels des $1s \rightarrow 4p$ Rydberg-Übergangs von Argon bei 3203.54 eV (vgl. [WIL86]) zu 2481.44 eV bestimmt wurde.

Um die Liste der möglichen Schwefelmodifikationen während des Vulkanisationsprozesses zu vervollständigen, werden zusätzlich zu den Dioctenyl-n-Sulfanen noch elementarer Ringschwefel, S8, polymerer Schwefel, d. h. Schwefelketten, die wesentlich länger als vier Atome sind, und ein weiterer monosulfidischer Beitrag, welcher nicht durch das Dioctenyl-Monosulfan beschrieben werden kann, als Fitparameter freigegeben. Letzterer beschreibt die in der Vulkanisation auftretenden zyklisch gebundenen Schwefelatome und wird von nun an mit „high-energy S1“, HE-S1, bezeichnet, da das um 0.7 eV zu höheren Energien verschobene S1-Spektrum zu seiner Beschreibung verwendet wurde (vgl. [MOD99]). Die XANES-Spektren dieser Verbindungen sind in Abbildung B.4 dargestellt. Darin ist zusätzlich noch das Spektrum des Beschleunigers N-cyclohexylbenzothiazole-2-sulfenamide, CBS, aufgetragen und in die Anpassungen aufgenommen worden.

Obwohl seine „white line“ ebenfalls in dem kritischen Energiebereich liegt, wird er in den Fits nicht signifikant eingebunden. Dies unterstreicht die Qualität und Aussagekraft der quantitativen Analyse. Fehlergrenzen der Fitresultate lassen sich hauptsächlich auf Unsicherheiten in der Energiekalibrierung zurückführen und werden mit etwa 5% abgeschätzt (vgl. [MOD99]).

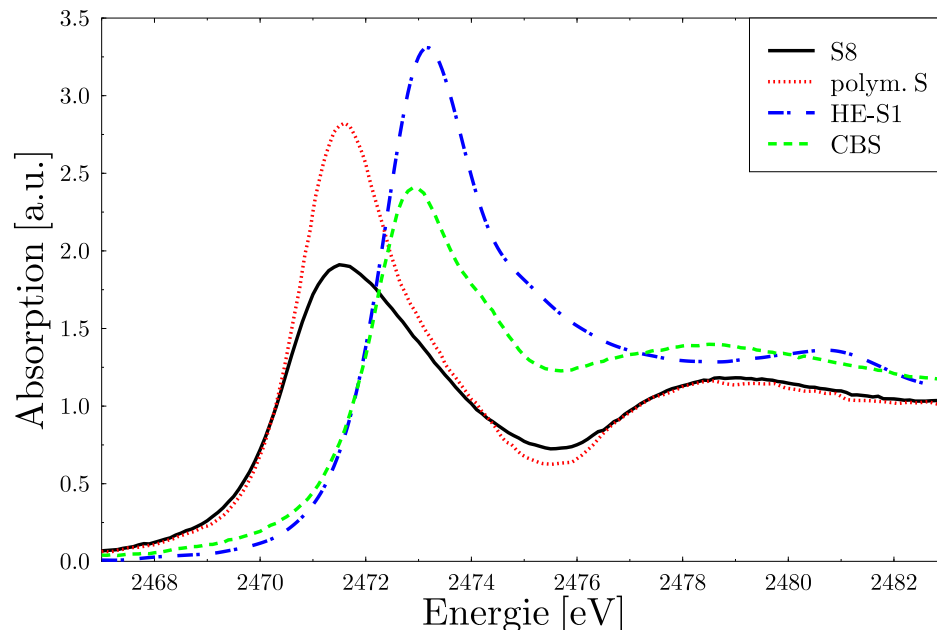


Abbildung B.4: XANES-Spektren von elementarem Ringschwefel, polymerem Schwefel, HE-S1 und CBS, aus [MOD99].

B.2.1 Probenzusammensetzung und -präparation

Zur Untersuchung des Einflusses der Füllstoffe auf die Schwefelbrücken in Kautschuken wurden zunächst bifunktionelle Silane Si69 und Si266 (eingetragene Warenzeichen der Firma Degussa-Hüls) pur und mit Ruß gemischt als Modellschubstanzen betrachtet. Si69 und Si266 liegen im reinen Zustand als Flüssigkeiten vor und können als $R-S_n-R$ -Strukturen beschrieben werden. Darin bezeichnet R alkyliche Gruppen mit Methylplatzhaltern und S_n polysulfidische bzw. disulfidische Brücken, wobei polysulfidisch als messbare Verteilung unterschiedlich langer Schwefelbrücken verstanden werden muss.

Die Substanzen Si69 und Si266 wurden auf Filterpapier getropft und mittels der Flüssigkeitszelle, die in Abbildung 3.11 dargestellt ist, aufgefroren, um ein Verdampfen zu verhindern.

Des Weiteren wurden die bifunktionellen Silane mit Ruß vom Typ N347/HAF, welcher als Pulver erhältlich ist, gemischt, gemörsert und auf selbstklebendes Kaptonband fixiert.

Zur Übertragung der Resultate aus den Modellmessungen auf industrielle Kautschuke wurden zwei Mischungen einer Systematikserie untersucht, welche vom Goodyear Technical Center in Luxemburg hergestellt wurden. Sie unterschieden sich lediglich durch die Menge des beigemischten Rußes, keinen bzw. einen Anteil von zehn pro 100 Anteile Gummi. Die komplette Zusammensetzung dieser Kautschuke findet sich in Tabelle B.1. Der in der Vulkanisation eingesetzte Schwefel war elementarer Ringschwefel, S8. Beide Mischungen wurden 25 Minuten vulkanisiert, unabhängig von der bis zu diesem Zeitpunkt erreichten Rheometerspannung.

Mittels eines Mikrotoms der Firma Reichert-Jung, Typ Polycut E, wurden von den Kautschukblöcken 20 bis 30 μm dünne Filme geschnitten. Dies erlaubte eine Optimierung der Probendicken auf etwa 60 μm für beide Mischungen.

Mischungsnummer	556	558
NR	100.0	100.0
S8	3.2	3.2
Antioxidationsmittel 6PPD	1.5	1.5
Zinkoxid	4.0	4.0
Stearinsäure	1.0	1.0
Ruß N347/HAF	0.0	10.0

Tabelle B.1: Zusammensetzung der untersuchten Mischungen 556 und 558, alle Angaben in phr.

B.2.2 XANES-Spektren von Si69 und cbSi69

Wird der Einfluss von Ruß auf den Vulkanisationsprozess diskutiert, fällt das Augenmerk zunächst auf die reduzierten „scorch times“ gegenüber entsprechenden ungefüllten Mischungen (vgl. [KOE00]). Im Prinzip sind zwei Erklärungsansätze für diesen Effekt vorstellbar: einerseits ein kinetischer, welcher auf der Tatsache gründet, dass, wenn Ruß in einen Kautschuk gemischt wird, auf Grund lokaler Temperaturanstiege die Bildung aktiver Polymerstellen zur Brückenbildung erhöht wird. Andererseits ein chemischer, in dem angenommen wird, dass die Anwesenheit des Füllstoffs die Reaktionschemie beeinflusst.

Falls es eine chemische Füllstoff-Polymer-Wechselwirkung, vergleichbar der Bildung aktiver „sulfurating agents“ in der beschleunigten Schwefelvulkanisation, gibt, sollte ein Aufbrechen der Schwefelbindungen und die Formation langer Schwefelketten auch in Mischungen von Ruß mit Substanzen auftreten, welche polysulfidische Ketten enthalten. Die XANES-Spektren der reinen Substanzen und der Mischungen sollten unterschiedlich sein.

Um diese Annahmen zu untersuchen, wurde flüssiges Si69, ein bifunktionelles Silan mit polysulfidischen Brücken, gemessen. Zusätzlich wurde noch das Schwefel-K-XANES-Spektrum des mit Ruß gemischten, aber nicht geheizten, Si69, von nun an mit cbSi69, „carbon black“ Si69, aufgenommen. Beide Messungen sind in Abbildung B.5 aufgetragen.

Die rußhaltige Mischung zeigt eine erhöhte „white line“. Dies kann nicht auf ein Messartefakt, den „pinhole“-Effekt (vgl. Abschnitt 3.5), zurückgeführt werden, da die homogene Präparation eines Pulvers höhere Anforderungen an den Experimentator stellt als das Auffrieren einer Flüssigkeit und man demnach diesen Effekt eher bei der rußhaltigen Mischung erwarten würde. Im cbSi69-Spektrum sollte die „white line“ unterdrückt sein. Dies zeigt sich hier jedoch gerade umgekehrt, was darauf schließen lässt, dass der Anteil an S_n -Bindungen, sprich lange Schwefelketten, in der Mischung mit Ruß erhöht ist.

Um die Signifikanz der kleinen, aber reproduzierbaren Unterschiede, in den beiden Spektren zu verdeutlichen, zeigt Abbildung B.6 die Subtraktion von zwei unabhängigen cbSi69-Messungen und die Differenz der cbSi69- und Si69-Spektren.

Die Messungen des cbSi69 sind bis auf Abweichungen von maximal ± 0.02 absolut reproduzierbar, wohingegen die Unterschiede in den cbSi69- und Si69-Spektren bis zu einem Faktor 5 höher liegen. Der verbleibende Anstieg in der Differenz der cbSi69-Messungen resultiert aus einer leicht variierenden Untergrundkorrektur.

Die Anteile der Schwefelketten unterschiedlicher Länge im cbSi69-Spektrum wurden mit Hilfe des Fitverfahrens aus Abschnitt 2.3.1 bestimmt. Als Referenzspektren wurde der in Abschnitt B.2 vorgestellte Standardsatz herangezogen. Zusätzlich wurden noch die Spektren des Si69 und Si266 als freie Parameter mit einbezogen. Si266 kann in der Mischung auftreten, wenn polysulfidische Ketten des Si69 zu disulfidischen Bestandteilen verkürzt werden.

Das Fitresultat ist in Abbildung B.7 dargestellt, die Anteile der einzelnen Spektren sind in Tabelle B.2 aufgelistet. Gäbe es keine Füllstoff-Polymer-Wechselwirkung, würde nur das Si69-Spektrum zum Fit beitragen. Das Auftreten weiterer Anteile zeigt jedoch, dass es zu einer Reaktion gekommen ist. Das Auftreten von Si266 zeigt, dass Schwefel aus dem bifunktionellen Silan entfernt und in eine neue Form transferiert wurde. Diese

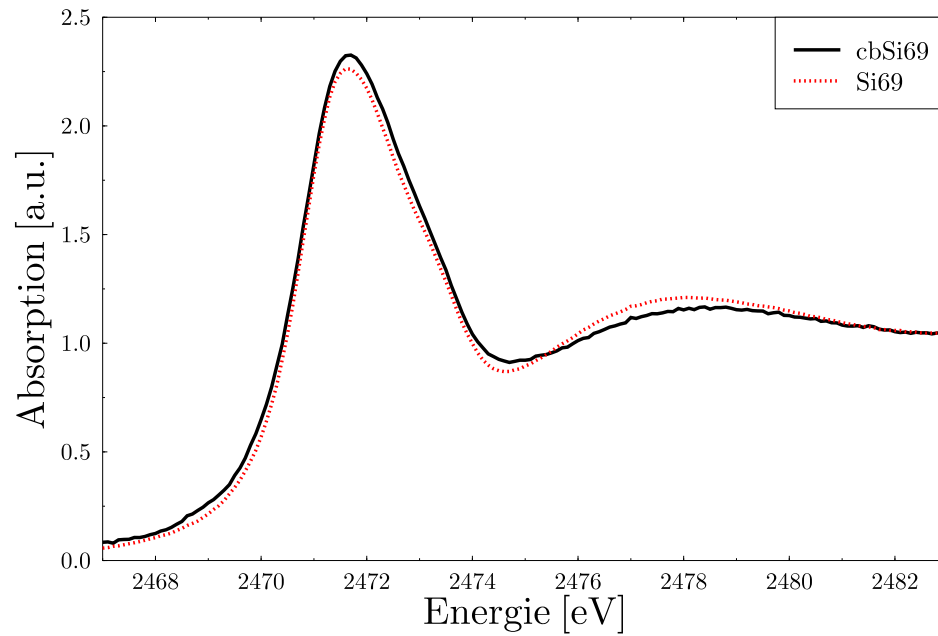


Abbildung B.5: Schwefel-K-XANES-Spektren von Si69 und cbSi69.

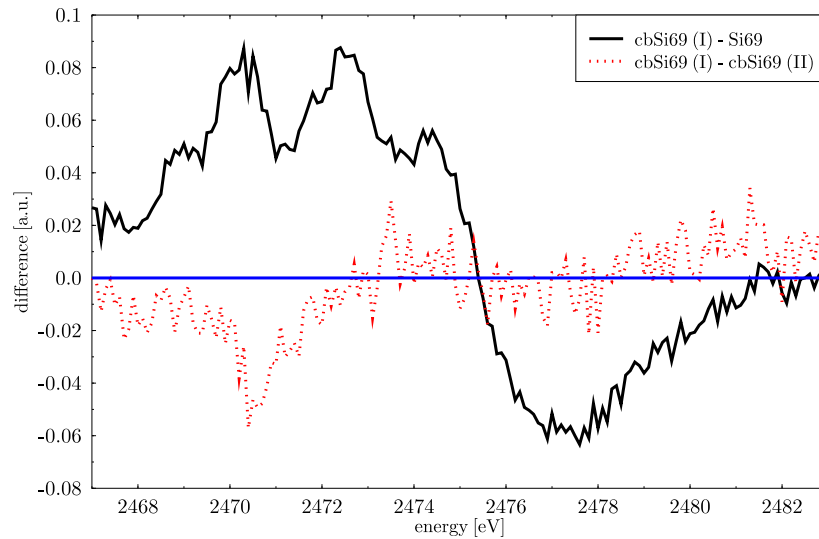


Abbildung B.6: Differenz zweier cbSi69-Messungen, bzw. der cbSi69- und Si69-Spektren.

Form wird durch S4+S3 und polymeren Schwefel beschrieben, welche durch Ruß stabilisierte Schwefelketten repräsentieren. Das Vorhandensein von polymerem Schwefel und S4+S3 kann nicht durch eine Variation der Kettenlänge im Si69 erklärt werden, da aus früheren Untersuchungen bekannt ist, dass sich XANES-Spektren von Schwefelketten mit unterschiedlichen Endgruppen unterscheiden lassen (vgl. [CHA97]). Anteile von 20%

polymerem Schwefel bzw. 30% S4+S3 untermauern die These, dass Ruß die Bildung langer Schwefelketten unterstützt, indem Schwefelbindungen in den bifunktionellen Silanen aufgebrochen werden. Diese Schwefelketten formen im weiteren Verlauf der Reaktion Brücken zwischen den Kohlenstoffatomen des Füllmaterials. An dieser Stelle sollte angemerkt werden, dass Schwefel in reinem Ruß zu einer HE-S1-Signatur führt (vgl. [MOD00]), so dass der beobachtete Effekt nicht aus einer Überlagerung der reinen Ruß- und Si69-Spektren herrührt.

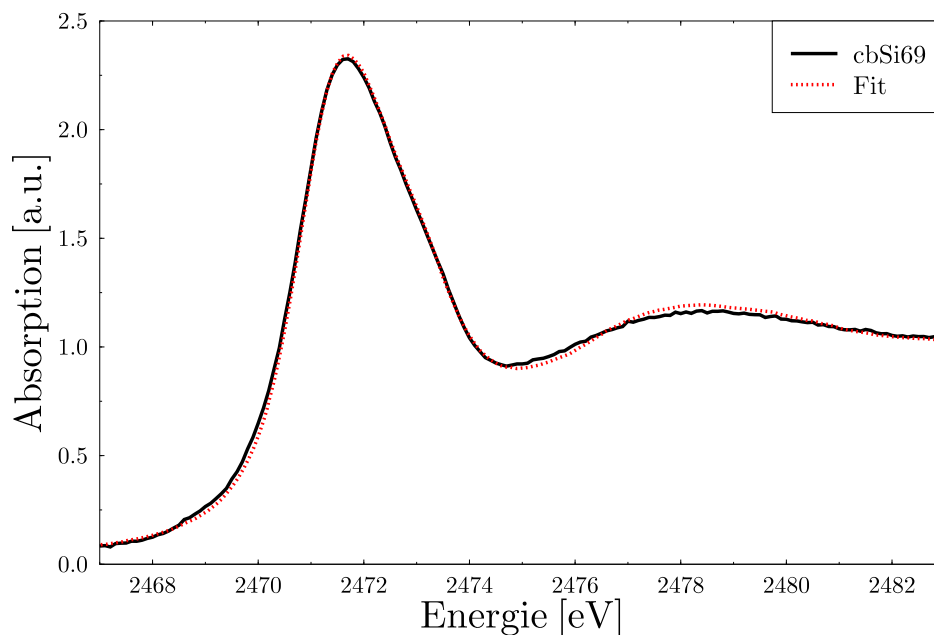


Abbildung B.7: Fit an das Spektrum von cbSi69 mittels des Standardfrenzsatzes, Si69 und Si266.

Si69	Si266	polym. S	S4+S3	S2	S1	HE-S1	CBS
39	9	22	30	0	0	0	0

Tabelle B.2: Anteile der unterschiedlichen Schwefelmodifikationen in cbSi69, alle Angaben in %.

Die Oberflächenaktivität von Rußpartikeln ist ein allgemein bekannter Effekt. Es ist jedoch schwierig, den Mechanismus des Aktivierungsprozesses zu verstehen. Es zeichnet sich aber ein genereller Trend ab, gesteigerte Oberflächenaktivität mit dem Auftreten aktiver Orte mit hoher Oberflächenenergie in Verbindung zu bringen. Eine sehr detaillierte Analyse der Oberflächenenergieverteilung, welche vier unterscheidbare energetische Orte des Rußes auflöst und diese für verschiedene Ruße mit der primären Partikelstelle korreliert, wurde von Schröder et al. veröffentlicht (vgl. [SCH01]). Goeringer et al. berichten von einem Einfluss morphologischer Merkmale der Ruße und Defektstellendichte auf die Redoxaktivität von Rußen (vgl. [GOE01]). Darmstadt et al. finden einen Einfluss spezifischer Oberflächengebiete und Reinheitskonzentrationen auf die Oberflächenenergie, wohingegen Konzentration und Art von Sauerstoff- und Schwefelgruppen auf der Oberfläche nicht mit der Energie korreliert sind (vgl. [DAR00]). Es ist jedoch interessant, dass angemerkt wird, dass der polyaromatische Charakter der Rußoberfläche für die Energie von Relevanz ist.

Abschließend muss konstatiert werden, dass auf Basis der Erkenntnisse zur Oberflächenaktivität von Rußen und der in dieser Arbeit vorgestellten Messungen kein detaillierter Vorschlag zum Reaktionsmechanismus unterbreitet werden kann, auch wenn es plausibel erscheint, dass die Heterogenität der Oberflächenenergie des

Rußes, um genauer zu sein, das Auftreten aktiver Orte, welche durch hohe Oberflächenenergie ausgezeichnet sind, ein Aufbrechen der Schwefelketten bewirkt.

B.2.3 XANES-Spektren von Si266 und cbSi266

Im nächsten Schritt ist zu untersuchen, ob Ruß auch in der Lage ist, die Schwefelbindungen des Si266, welche aus disulfidischen Brücken bestehen, aufzubrechen, da disulfidische Ketten sich als weit stabiler als polysulfidische herausgestellt haben (vgl. [JUR98]).

Die XANES-Spektren des reinen Si266 und des mit Ruß gemischten, entsprechend der vorherigen Nomenklatur mit cbSi266 bezeichnet, sind in Abbildung B.8 dargestellt.

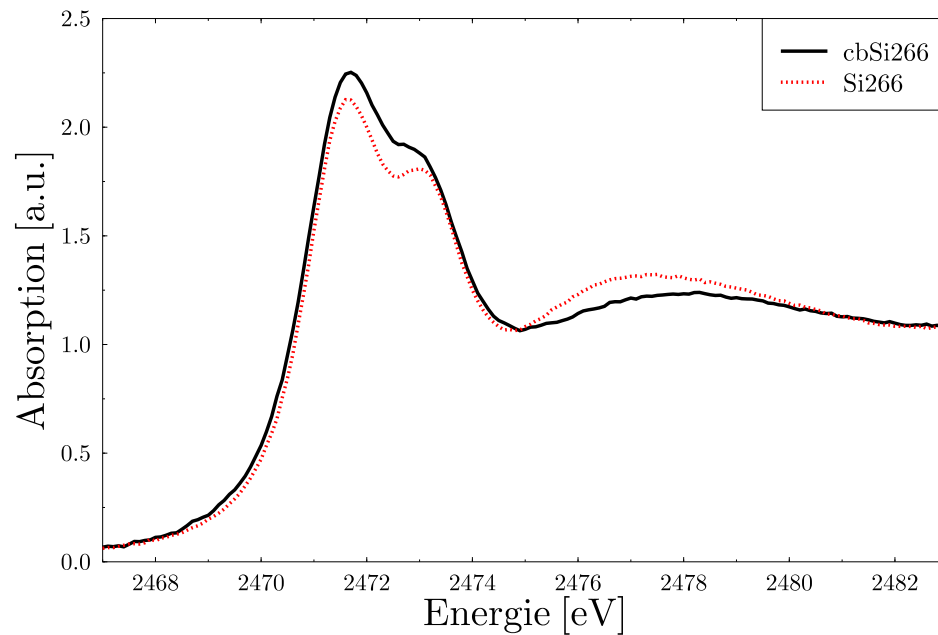


Abbildung B.8: XANES-Spektren von Si266 und cbSi266.

Die Messungen zeigen ähnliche Effekte wie im Falle von Si69 und cbSi69. Die Mischung mit Ruß zeigt eine erhöhte „white line“. Dies kann mit der Bildung längerer Schwefelketten erklärt werden.

Ein Fit an das cbSi266-Spektrum auf Basis des in B.2 vorgestellten Referenzsatzes sowie Si266 und Si69, letzteres kann auftreten, wenn Schwefelatome in die disulfidische Kette des Si266 eingebunden werden, als freie Parameter, führt zu dem in Abbildung B.9 gezeigten Resultat. Die ermittelten Anteile sind in Tabelle B.3 aufgelistet.

Si266	Si69	polym. S	S4+S3	S2	S1	HE-S1	CBS
47	4	18	20	4	0	7	0

Tabelle B.3: Anteile der unterschiedlichen Schwefelmodifikationen in cbSi266, alle Angaben in %.

Der Anteil der polysulfidischen Ketten von ungefähr 20% führt zu dem Schluss, dass Ruß sogar die Schwefelbindungen in den stabileren disulfidischen Brücken aufbricht. Die freien Schwefelatome schließen sich dann zu langen Ketten zusammen, welche im Folgenden an die Kohlenstoffatome des Füllmaterials gebunden werden.

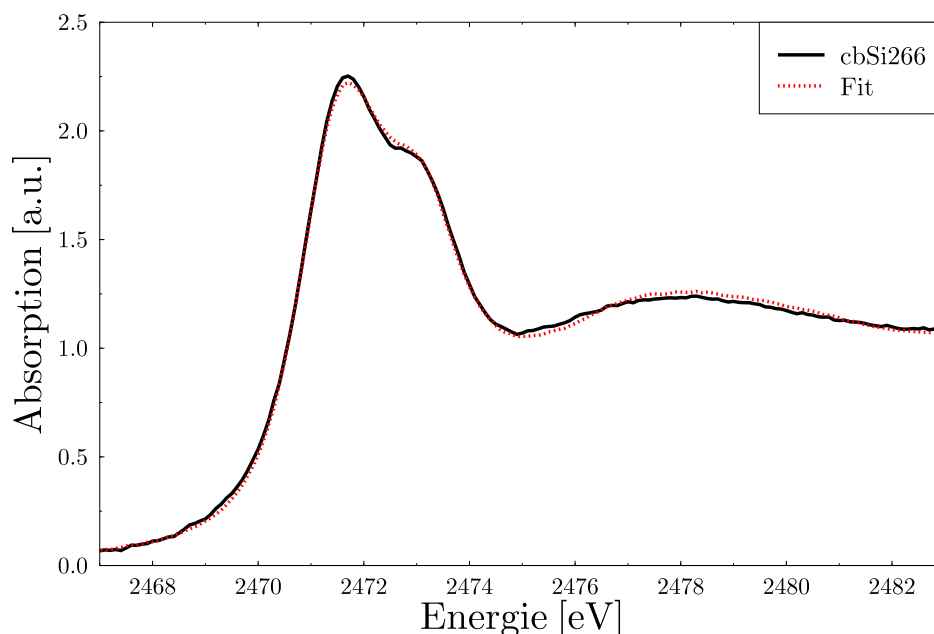


Abbildung B.9: Fit an das Spektrum von cbSi266 mittels des Standardreferenzsatzes, Si266 und Si69.

Dies erklärt das Auftreten eines Anteils von S4+S3 von etwa 20%. Der Anteil des S2 und die niedrigeren Werte für den polymeren Schwefel im Vergleich zum cbSi69-Fit können auf den geringeren Gesamtanteil des Schwefels im Si266 zurückgeführt werden. „Pending groups“ mit einem verbleibendem Schwefelatom können auch zyklische Verbindungen eingehen, was durch den Beitrag des HE-S1 angedeutet wird.

Auch in diesem Fall ist es nicht möglich, die festgestellten Änderungen durch eine Änderung in der Kettenlängenverteilung innerhalb der bifunktionellen Silane zu erklären, da sonst ein signifikant hoher Anteil von Si69 festgestellt werden müsste. Unabhängig davon weist die hohe thermische Stabilität des Si266 darauf hin, dass eine Schwefeleinbaureaktion in die Silane energetisch extrem unwahrscheinlich ist.

B.2.4 XANES-Spektren der Kautschuke 556 und 558

Des Weiteren wurde untersucht, ob die in den vorangegangenen Abschnitten diskutierte Füllstoff-Schwefelbrücken-Wechselwirkung auch im Vulkanisationsprozess beobachtet wird. Dafür wurden aus einer Systematikserie zwei Kautschukmischungen gemessen, welche keinen bzw. einen Anteil von 10 phr Ruß und keinen Beschleuniger enthalten. Die genauen Zusammensetzungen finden sich in Tabelle B.1. Das Beimischen von Beschleunigern in den Prozess der Kautschukvulkanisation führt zu ähnlichen Effekten, wie in den beiden vorherigen Abschnitten beschrieben. Auf dieser Untersuchungsstufe wurden daher beschleunigerfreie Mischungen verwendet, um eine Trennung dieser möglicherweise konkurrierenden Reaktionen zu erzielen. Auf Grund des fehlenden Beschleunigers sind die Mischungen 556 und 558 fernab jedweder praktischen industriellen Anwendung. Nichtsdestotrotz sind sie von Nutzen, grundlegende Füllstoff-Polymer-Wechselwirkungen zu analysieren.

Die Spektren der Kautschuke 556 und 558 sind in Abbildung B.10 dargestellt. Obwohl beide Mischungen sich nur im Eintrag von Ruß unterscheiden, zeigen die Spektren deutliche Unterschiede.

Der Hauptunterschied liegt auch hier in der Absorption der „white line“, welche beim gefüllten Kautschuk 558 weit stärker entwickelt ist als bei der Mischung 556 ohne Ruß. Sie ist sogar noch auffälliger als bei den bifunktionellen Silanen. Der Grund hierfür ist, dass im Falle von Si69 und Si266 der Schwefel schon

in Kettenform vorliegt. Andererseits wurde in die Kautschuke elementarer Ringschwefel eingebracht. Die Unterschiede in der Höhe der „white lines“ von S8 im Vergleich zu Schwefelketten ist wesentlich ausgeprägter als zwischen Schwefelketten variierender Länge, wie aus den Abbildungen B.3 und B.4 zu entnehmen ist.

Beide Kautschuke wurden 25 Minuten lang vulkanisiert, was bedeutet, dass sie sich, verglichen mit üblichen Prozesszeiten von mehreren Stunden im Falle nicht beschleunigter Vulkanisation in einem frühen Stadium befinden. Die Rheometerkurven der Mischungen sind in Abbildung B.11 aufgetragen. Die Drehmomente wurden alle 30 Sekunden während des gesamten Prozesses gemessen. Auf Grund des frühen Stadiums der Vulkanisation erwartet man in beiden Mischungen einen großen Anteil an noch intakten Schwefelringen.

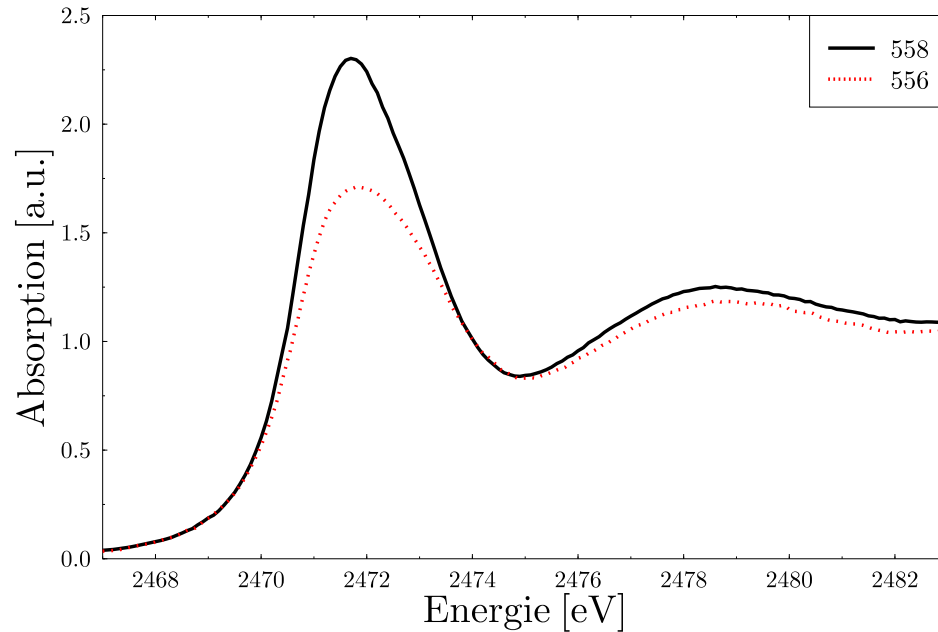


Abbildung B.10: XANES-Spektren der Kautschukmischungen 556 und 558.

Dies kann aber nur für Kautschuk 556 konstatiert werden. Wenn man das XANES-Spektrum mit dem S8-Referenzspektrum und dem Spektrum des polymeren Schwefels aus Abbildung B.4 vergleicht, impliziert die Höhe der „white line“, dass immer noch ein gewisser Anteil an Ringschwefel in dieser Mischung vorliegt. Offensichtlich ist die Vulkanisation im Falle des Kautschuks 558 schon vorangeschritten. Die erhöhte „white line“ legt nahe, dass Schwefelringe aufgebrochen wurden und dadurch vermehrt polymere Schwefelanteile auftreten.

Die Fits an die Spektren unter Verwendung des Standardreferenzsatzes sind in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Spektren, wie man aus Abbildung B.12 entnehmen kann. Die Anteile der Schwefelbrückenmodifikationen sind in Tabelle B.4 zusammengestellt.

Kautschuk	S8	polym. S	S4+S3	S2	S1	HE-S1	CBS
556	72	0	12	10	0	6	0
558	6	32	48	12	0	0	0

Tabelle B.4: Anteile der unterschiedlichen Schwefelmodifikationen in den Kautschuken 556 und 558, alle Angaben in %.

Der größte Anteil des elementaren Ringschwefels ist im Falle des ungefüllten Kautschuks 556 noch intakt,

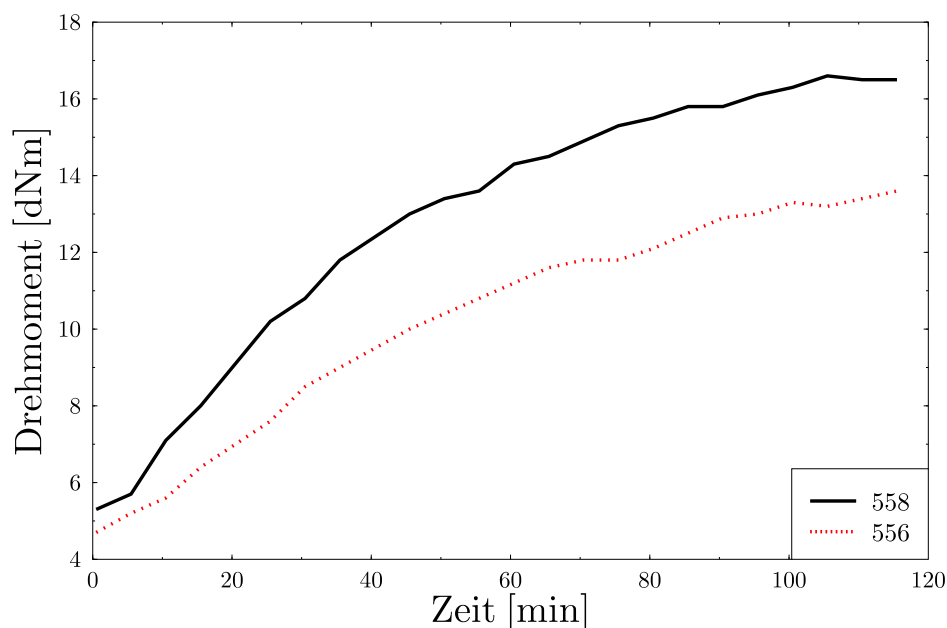


Abbildung B.11: Rheometerkurven der Kautschuke 556 und 558.

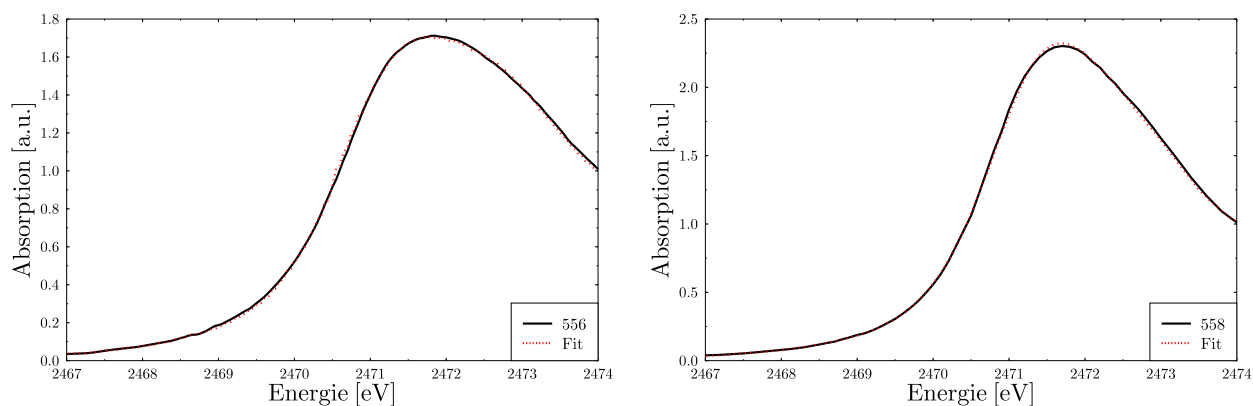


Abbildung B.12: Fit an die XANES-Spektren von Mischung 556 (links) und 558 (rechts).

jedoch sind im Falle der mit Ruß gefüllten Mischungen nahezu die gesamten Schwefelringe bereits aufgebrochen und zur Brückenbildung aufgebraucht worden. Als Folge davon ist nur im Falle der Mischung 558 ein polymerer Anteil, der hauptsächlich aus Schwefelketten, welche aus dem Aufbrechen der Schwefelringe stammen, zu erkennen. Des Weiteren nehmen verkürzte Schwefelbrücken bereits an Bedeutung zu. Dies ist typisch für chemische Gleichgewichtsreaktionen. Die gesteigerte Menge des Edukts polymerer Schwefel führt zu einer erhöhten Umwandlung in Ketten mit vier, bzw. drei Schwefelatomen, was in der Schwefelvulkanisation ein bekanntes Phänomen darstellt.

Diese Ergebnisse korrespondieren mit der Tatsache, dass gefüllte Vulkanisate verkürzte „scorch times“ zeigen, was aus den Rheometerkurven und ^{13}C -NMR-Messungen, vorgestellt in [KOE00], bereits bekannt ist. Allerdings offerieren diese Methoden kein Entscheidungskriterium, ob im Falle gefüllter Kautschuke thermische oder chemische Argumente das beschleunigte Einsetzen der Vulkanisation erklären können. An Hand der

Röntgenabsorptionsmessungen ist jedoch eindeutig belegt, dass Ruß aktiv in die Reaktionschemie eingreift, da auch im Falle der nicht geheizten Mischungen von Ruß mit Si69 und Si266 Schwefel aus den bifunktionalen Silanen entfernt und in neue Formen transferiert wird. Eine thermische Reaktion ist damit zwar nicht ausgeschlossen, wird aber nachweislich durch eine chemische Reaktion ergänzt.

B.3 Vulkanisationsverlauf unter Einsatz von Beschleunigern

Wie in der Einleitung zum Vulkanisationsprozess bereits beschrieben, dient der Eintrag von Beschleunigern der Verkürzung der Vulkanisationszeit auf wenige Minuten.

Im Folgenden soll nun untersucht werden, inwieweit sich der erwartete Reaktionsverlauf der beschleunigten Schwefelvulkanisation an Hand von XANES-Messungen qualitativ und quantitativ verfolgen lässt. Dazu wurden drei Kautschukmischungen mit unterschiedlichen Schwefel-zu-Beschleuniger-Verhältnissen, deren Zusammensetzung in Tabelle B.5 wiedergegeben wird, zu drei Zeitpunkten der Vulkanisation extrahiert: bei minimalem und maximalem Rheometerdrehmoment und nach 10 % Reversion. Die Mischungen unterscheiden sich lediglich in der Menge des eingesetzten Beschleunigers TBBS von 0.5, 2.0, bzw. 3.2 phr.

Mischungsnummer	560	566	568
NR	100.0	100.0	100.0
S8	3.2	3.2	3.2
Beschleuniger TBBS	0.5	2.0	3.2
Antioxidationsmittel 6PPD	1.5	1.5	1.5
Zinkoxid	4.0	4.0	4.0
Stearinsäure	1.0	1.0	1.0
Ruß N347/HAF	10.0	10.0	10.0

Tabelle B.5: Zusammensetzung der untersuchten Mischungen 560, 566 und 568, alle Angaben in phr.

Die Zeitpunkte der Extraktion sind in Tabelle B.6 aufgeführt.

Mischungsnummer	560	566	568
minimales Drehmoment	7	7	7
maximales Drehmoment	20	11	16
10 % Reversion	32	20	32

Tabelle B.6: Extraktionszeiten der untersuchten Mischungen 560, 566 und 568, alle Angaben in Minuten.

Als Beispiel seien in Abbildung B.13 die XANES-Spektren der Mischung 560 gezeigt. Mit zunehmender Extraktionszeit lässt sich eine Verschiebung des Maximums der „white line“ erkennen, welche verglichen mit den Referenzspektren in den Abbildungen B.3 und B.4 mit einer Verkürzung der Schwefelbrücken im Laufe der Vulkanisation erklärt werden kann.

Ein analoges Verhalten ergibt sich, wenn man die Spektren der drei unterschiedlichen Mischungen zu entsprechenden Extraktionszeiten vergleicht (vgl. Abbildung B.14). Zu jedem Zeitpunkt zeigt die Messung des Kautschuks 560 mit dem niedrigsten Beschleunigeranteil das „white line“-Maximum beim niedrigsten Energiewert und umgekehrt die Mischung 568 mit dem höchsten Beschleunigereintrag das „white line“-Maximum beim höchsten Energiewert. Dies entspricht dem erwarteten Vulkanisationsverhalten, bei dem eine Erhöhung des Beschleunigergehalts eine zügigere Vulkanisation nach sich zieht.

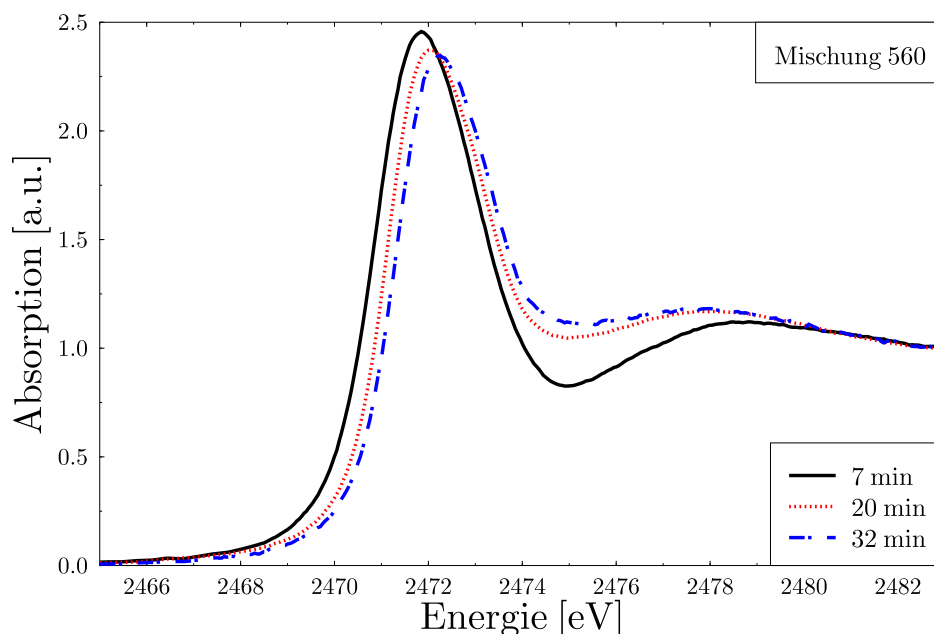


Abbildung B.13: XANES-Spektren der Mischung 560, extrahiert bei minimalem, maximalem Drehmoment und 10 % Reversion.

Für sämtliche dargestellte Spektren sind die Anteile der möglichen Schwefelmodifikationen bestimmt worden. Exemplarisch sind die Resultate für die frühen Messungen bei minimalem Rheometerdrehmoment aller drei Mischungen in Abbildung B.15 dargestellt.

Die Anteile im Falle des Vulkanisats 560 sind in Tabelle B.7 zusammengestellt.

Extraktionszeit [min]	S8	polym. S	S4+S3	S2	S1	HE-S1
7	0	10	78	10	2	0
20	0	0	0	84	16	0
32	0	0	0	46	54	0

Tabelle B.7: Anteile der unterschiedlichen Schwefelmodifikationen in Mischung 560, alle Angaben in %.

Im ersten Reaktionsschritt werden die Schwefelringe aufgebrochen und es entstehen lange Ketten. Das wird durch das Auftreten des Anteils an polymerem Schwefel deutlich. Diese Ketten werden nun zur Verknüpfung der Polymerstränge verwendet. Einhergehend mit diesem Schritt folgt bereits eine Reduktion der Kettenlängen, welche im Auftreten der S2- und S1-Komponenten ersichtlich ist. Hierin zeigt sich sehr deutlich der Unterschied zur beschleunigerfreien Vulkanisation der Kautschuke 556 und 558, in denen nach 25 Minuten Reaktionszeit immer noch hohe Anteile an Schwefelringen und polymerem Schwefel nachweisbar sind (vgl. Tabelle B.4), wohingegen die Anpassungen an das XANES-Spektrum des Vulkanisats 560 nach 20 Minuten lediglich verbrückten Schwefel beinhaltet. Im zeitlichen Verlauf der Vulkanisation wird die Verkürzung der Schwefelbrücken zu monosulfidischen Beiträgen deutlich sichtbar.

Die Zusammensetzungen der Mischung 566 sind in Tabelle B.8 aufgeführt.

Eine Erhöhung des Beschleunigeranteils bewirkt bereits zu Beginn der Vulkanisation ein vollständiges Aufbrechen der Schwefelringe und eine Ausbildung der Schwefelbrücken, was sich an den fehlenden Signaturen von S8 und polymerem Schwefel erkennen lässt. Darüber hinaus muss jedoch auch eine beträchtliche Verkürzung

UNIVERSITÄT BONN

Physikalisches Institut

Röntgenabsorptionsspektroskopie an Phosphorsalzperlen: Bestimmung der geometrischen und elektronischen Struktur von metalloxid-dotierten Natriumphosphatgläsern

von
Boris Brendebach

Sodium metaphosphate glasses doped with transition metal oxides show characteristic colors. X-ray Absorption Spectroscopy (XAS) investigations provide information whether the coloration stems from different electronic transitions or changes in the geometrical structure of the glasses. Even though the violet color of MnO_y -doped glasses is considered as an evidence for Mn^{3+} -ions, Mn K-XAS reveals that the majority of the manganese ions are in the oxidation state +II and have a mixed coordination of four and six oxygen atoms, respectively. The oxygen coordination around the nickel ions in NiO-doped glasses with different metal oxide concentrations is always six. The change of color from citreous to auburn with increasing nickel oxide content is attributed to a systematic change in the bonding characteristic from mainly ionic-like to a small but significant contribution of covalent-like bonding. Analysis of higher coordination shells provides no indication of the formation of metal oxide clusters.

Post address:
Nussallee 12
53115 Bonn
Germany



BONN-IR-2004-03
Bonn University
February 2004
ISSN-0172-8741

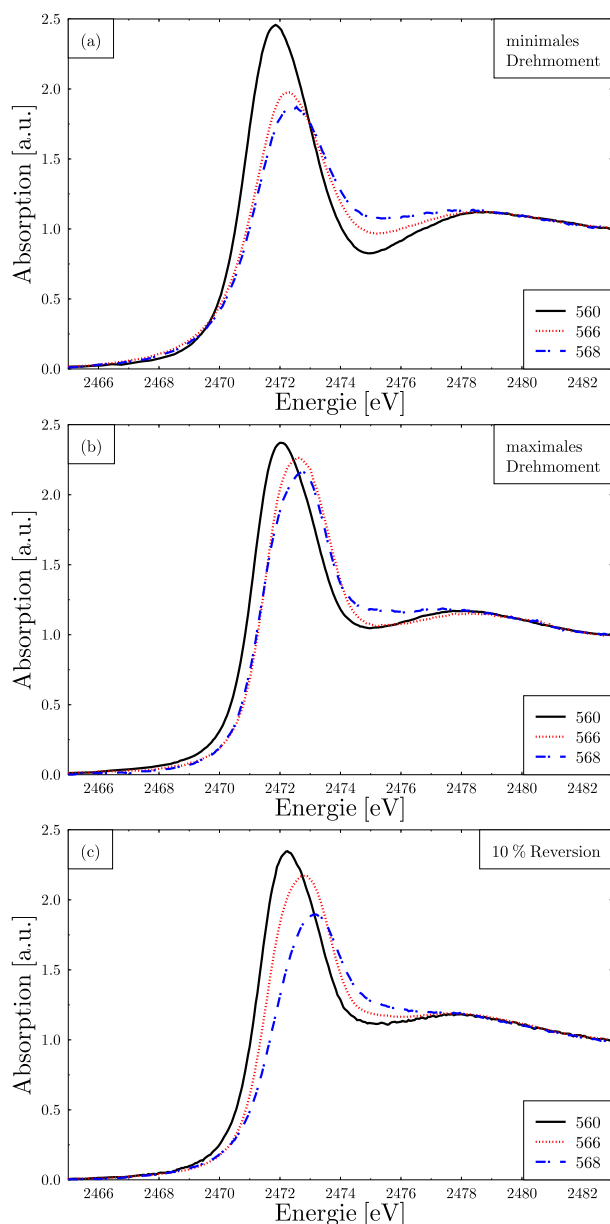


Abbildung B.14: Vergleich der XANES-Spektren der Mischungen 560, 566 und 568, extrahiert bei (a) minimalem, (b) maximalem Drehmoment und (c) 10 % Reversion.

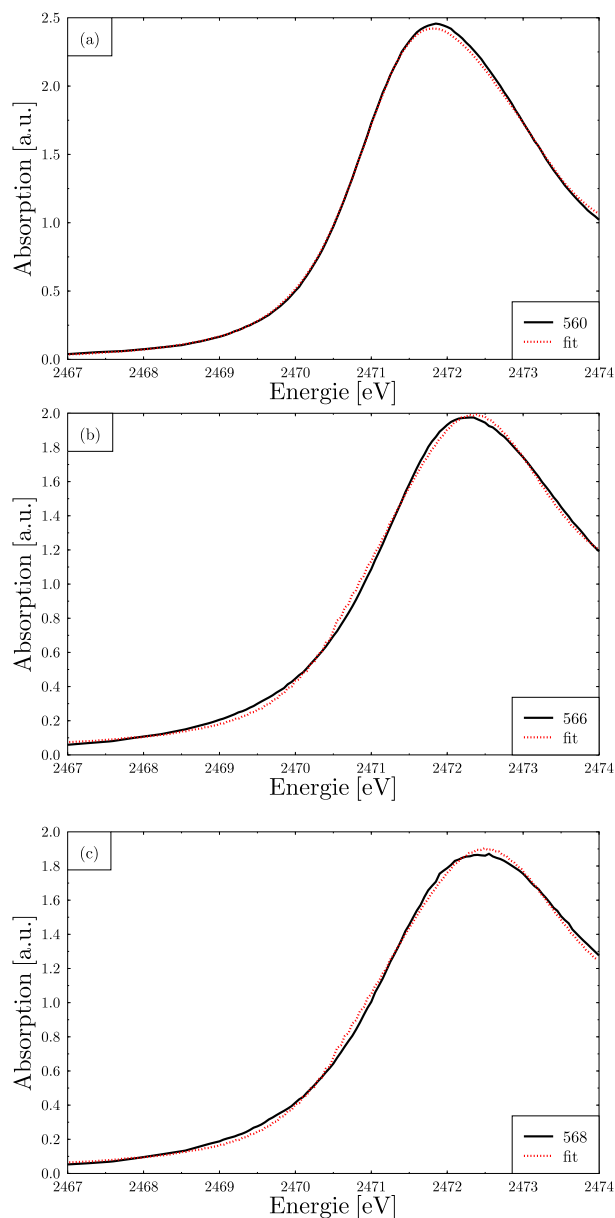


Abbildung B.15: Fits an die XANES-Spektren der Mischungen (a) 560, (b) 566 und (c) 568, extrahiert bei minimalem Drehmoment.

der Ketten und sogar das Auftreten von zyklischen Anteilen konstatiert werden. Besonders die im weiteren Verlauf beträchtlich ansteigenden Anteile an HE-S1 sind für die Materialeigenschaft kritisch zu bewerten, da diese Schwefelmodifikation keinen netzwerkbildenden Charakter mehr besitzt.

Die Tendenz zur verstärkten Reversion zeigt sich noch deutlicher im Falle der Mischung 568. Die Quantifizierung der Schwefelmodifikationen zeigt in der Reversionsphase bereits ein Gleichgewicht von monosulfidischen Brücken und zyklischen Komponenten (vgl. Tabelle B.9).

Extraktionszeit [min]	S8	polym. S	S4+S3	S2	S1	HE-S1
7	0	0	69	0	17	14
11	0	0	0	12	73	15
20	0	0	0	10	60	30

Tabelle B.8: Anteile der unterschiedlichen Schwefelmodifikationen in Mischung 566, alle Angaben in %.

Extraktionszeit [min]	S8	polym. S	S4+S3	S2	S1	HE-S1
7	0	0	63	0	11	26
16	0	0	0	28	50	22
32	0	0	0	0	50	50

Tabelle B.9: Anteile der unterschiedlichen Schwefelmodifikationen in Mischung 568, alle Angaben in %.

Zusammenfassend sei gesagt, dass sich der Verlauf der beschleunigten Schwefelvulkanisation aus der XANES-Perspektive auch quantitativ erfassen lässt. Ein beschleunigtes Aufbrechen und Vernetzen der Schwefelringe mit steigendem TBBS-Eintrag wird beobachtet, allerdings zeigen Mischungen mit geringerem Beschleunigeranteil ein im Sinne der Netzwerkbildung günstigeres Reversionsverhalten, d. h. es wird ein weniger ausgeprägtes Verkürzen der Schwefelketten und geringeres Auftreten an HE-S1 beobachtet. In Verbindungen mit den Ergebnissen früherer Untersuchungen, insbesondere der Studie des Alterungsverhaltens von Kautschuken im Rahmen der Dissertation [MOD99], ist damit gezeigt, dass sich XANES-Untersuchungen zur lückenlosen Überwachung des Vulkanisationsprozesses einsetzen lassen. Ansatzpunkte einer weitergehenden Verfeinerung der Analysemethode könnte eine detailliertere Studie des HE-S1-Anteils liefern. In [MOD99] wurde erstmals das Auftreten zyklischer Schwefelbindungen im Kautschuknetzwerk in die Auswertung einbezogen. Mangels einer passenden Referenzsubstanz wurde auch in der vorliegenden Arbeit diese Schwefelmodifikation durch das zu höheren Energien verschobene Dioctenyl-Monosulfan-Spektrum beschrieben. Zwar liefern die Ergebnisse auf Grundlage des verwendeten Referenzdatensatzes im Vergleich zu etablierten Untersuchungsmethoden, wie z. B. Schwellungsmessungen (vgl. [COR78]), ein konsistentes Bild, jedoch könnte es eine detaillierte Untersuchung der Art der im Prinzip unerwünschten zyklischen Bindungen ermöglichen, Ansatzpunkte zur Verbesserung des Vulkanisationsprozesses zu liefern.

Abbildungsverzeichnis

2.1	Doppellogarithmischer Wirkungsquerschnitt für Mn	5
2.2	Unterscheidung von XANES- und EXAFS-Bereich	6
2.3	Entstehung der EXAFS-Oszillationen	7
2.4	Untergrundanpassung und $\chi(k)$ -Funktion der Ni-Folie	9
2.5	Mod. Fourier-Transformation und rücktransformiertes $\chi(k)$ von Ni-Folie	11
2.6	Nahkantenspektren der Manganoxide	12
2.7	XANES-Spektren der Chromoxide	13
2.8	Vulkanisat 901 und Referenzen	14
2.9	XANES-Berechnung von Cr_2O_3	16
3.1	Elektron-Stretcher-Anlage ELSA	18
3.2	Spektrale Verteilung des Photonflusses an ELSA und CAMD	18
3.3	Messplatz BN3	19
3.4	Darwin-Prins-Kurven	20
3.5	„Tuning“-Effekt	21
3.6	Ni-Nahkantenspektren	22
3.7	Center for Advanced Microstructures and Devices CAMD	23
3.8	Strahlrohr DCM	24
3.9	Experimentaufbau für Fluoreszenzmessungen	25
3.10	Verwendete Probenhalter	26
3.11	„Pinhole“-Effekt	26
4.1	XANES-Spektren und Ableitungen der Phosphatreferenzen	31
4.2	P-K-XANES-Berechnung von Na_3PO_4	33
4.3	Mn-K-XANES-Berechnung von MnO	37
4.4	Mn-K-XANES-Berechnung von Mn_2O_3	38
4.5	Mn-K-XANES-Spektren von $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$	39
4.6	P-K-XANES-Spektren von $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$	39
4.7	Mn-K-XANES-Berechnung von $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$	40
4.8	Mn-K-XANES-Berechnung von $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	41

4.9	P-K-XANES-Berechnung von $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$	42
4.10	P-K-XANES-Berechnung von $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	43
4.11	Ni-K-XANES-Spektren von $\alpha - \text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und NiO	45
4.12	P-K-XANES-Spektrum von $\alpha - \text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$	45
4.13	Ni-K-XANES-Berechnung von NiO	46
4.14	Ni-K-XANES-Berechnung von $\alpha - \text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, Einbauplatz 1	47
4.15	Ni-K-XANES-Berechnung von $\alpha - \text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$, Einbauplatz 2	48
4.16	P-K-XANES-Berechnung von $\alpha - \text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$	49
4.17	Fe-K-XANES-Spektren von $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$	51
4.18	P-K-XANES-Spektren von $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$	51
4.19	Fe-K-XANES-Berechnung von $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$	52
4.20	Fe-K-XANES-Berechnung von $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$	53
4.21	P-K-XANES-Berechnung von $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$	54
4.22	P-K-XANES-Berechnung von $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$	55
4.23	Vergleich zweier Berechnungen von $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	57
4.24	XANES-Spektren und Ableitungen unterschiedlich getemperter NaPO_3 -Gläser	59
4.25	XANES-Spektren unterschiedlich dotierter NaPO_3 -Gläser	60
4.26	Spektrum mit Untergrundanpassung von Na_3PO_4 , NaPO_3 -Glas und MnO_y -Glas	62
4.27	$\chi(k)$ -Funktionen von Na_3PO_4 , NaPO_3 -Glas und MnO_y -Glas	63
4.28	Mod. Fourier-Transformationen von Na_3PO_4 , NaPO_3 -Glas und MnO_y -Glas	64
4.29	Rücktransformierte FT von Na_3PO_4 , NaPO_3 -Glas und MnO_y -Glas	65
4.30	Spektren mit Untergrundanpassung und $\chi(k)$ -Funktionen von MnO und Glas	66
4.31	Mod. Fourier-Transformationen und $\chi(q)$ -Funktionen von MnO und Glas	67
4.32	$\chi(k)$ -Funktionen der MnO_y -dotierten Gläser	69
4.33	Spektren mit Untergrundanpassung von NiO und Gläsern	72
4.34	$\chi(k)$ -Funktionen von NiO und Gläsern	73
4.35	Mod. Fourier-Transformationen von NiO und Gläsern	74
4.36	Rücktransformierte FT von NiO und Gläsern	75
4.37	Spektren mit Untergrundanpassung von $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und Glas	78
4.38	$\chi(k)$ -Funktionen von $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und Glas	79
4.39	Mod. Fourier-Transformationen von $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und Glas	80
4.40	Rücktransformierte FT von $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und Glas	81
4.41	Anpassung der 2. Schale von MnO_y -Glas	82
4.42	Mod. Fourier-Transformationen und $\chi(q)$ -Funktionen des höchstdotierten Glases	83
4.43	Anpassung der 2. Koordinationsschale der NiO -dotierten Gläser im Abstandsraum	85
4.44	Anpassung der 2. Koordinationsschale der NiO -dotierten Gläser im q-Raum	86
4.45	XANES-Vergleich von MnO_y -Glas mit Mn-Oxiden	87
4.46	Energieverschiebung der Manganspektren	88

4.47	XANES-Vergleich von MnO_y -Glas mit Manganphosphaten	89
4.48	Mn-O-Abstand in Referenzen und Glas	90
4.49	Mn-p-DOS-Berechnung von $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ und $\text{Mn}_2\text{PO}_4\text{Cl}$	91
4.50	XANES-Spektren der MnO_y -dotierten Gläser	92
4.51	XANES-Vergleich des höchstdotiertes Glases, Ni-Folie, NiO und $\alpha - \text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$	93
4.52	XANES-Vergleich der NiO-Gläser	94
4.53	XANES-Vergleich des FeO_y -dotierten Glases und Phosphatreferenzen	96
4.54	Strukturmodell der $\text{MnO}_{1.03}$ -dotierten Gläser	97
4.55	Strukturmodell der NiO-dotierten Gläser	98
4.56	Strukturmodell der $\text{FeO}_{1.5}$ -dotierten Gläser	98
A.1	Aufbau des $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	103
A.2	Aufbau des Na_3PO_4	104
A.3	Aufbau des $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$	104
A.4	Aufbau des $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$	105
A.5	Aufbau des $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$	105
A.6	Aufbau des $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$	106
A.7	Aufbau des $\text{Mn}(\text{PO}_3)_3$	106
A.8	Aufbau des $\alpha - \text{Ni}_2\text{P}_2\text{O}_7$	107
A.9	Aufbau des $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$	108
A.10	Aufbau des $\text{Fe}(\text{PO}_3)_3$	108
B.1	Aufbau verwendeter Beschleuniger	110
B.2	Vernetzungsdichte und Materialeigenschaften	111
B.3	XANES-Spektren der Dioctenyl-n-Sulfane	112
B.4	XANES-Spektren von S8, polym. S, HE-S1 und CBS	113
B.5	S-K-XANES-Spektren von Si69 und cbSi69	115
B.6	Differenz cbSi69(I) und cbSi69(II), bzw. cbSi69 und Si69	115
B.7	Fit an das cbSi69-Spektrum	116
B.8	XANES-Spektren von Si266 und cbSi266	117
B.9	Fit an das cbSi266-Spektrum	118
B.10	XANES-Spektren der Kautschuke 556 und 558	119
B.11	Rheometerkurven der Kautschuke 556 und 558	120
B.12	Fit an die Spektren von 556 und 558	120
B.13	XANES-Spektren von Mischung 560	122
B.14	XANES-Spektren von Mischungen 560, 566 und 568	123
B.15	Fits an die Spektren von 560, 566 und 568	123

Tabellenverzeichnis

2.1	FEFFIT-Strukturparameter der Ni-Folie	11
3.1	Verwendete Kristalle	21
3.2	Maschinenparameter	24
4.1	Phosphor-Sauerstoff-Abstände in Phosphaten	29
4.2	Strukturparameter der 1. P-Schale von Na_3PO_4 , NaPO_3 -Glas und MnO_y -Glas	60
4.3	Strukturparameter MnO und 1. Schale im Glas	68
4.4	Strukturparameter der 1. Schale der NiO-dotierten Gläser	71
4.5	Strukturparameter der $\text{FeO}_{1.5}$ -Glas-Anpassung	77
4.6	Strukturparameter der 2. Schale von MnO_y -Glas	82
4.7	Strukturparameter der 2. Schale der NiO-dotierten Gläser	84
4.8	Manganreferenzen zur Mn-O-Abstandsbestimmung	90
4.9	Energieverschiebung und Integration der Ni-K-XANES-Spektren	92
B.1	Zusammensetzung der Mischungen 556 und 558	114
B.2	Anteile der S-Brücken in cbSi69	116
B.3	Anteile der S-Brücken in cbSi266	117
B.4	Anteile der S-Brücken in den Kautschuken 556 und 558	119
B.5	Zusammensetzung der Mischungen 560, 566 und 568	121
B.6	Extraktionszeiten der Mischungen 560, 566 und 568	121
B.7	Anteile der S-Brücken in Mischung 560	122
B.8	Anteile der S-Brücken in Mischung 566	124
B.9	Anteile der S-Brücken in Mischung 568	124

Literaturverzeichnis

- [ACA00] F. d'Acapito, S. Mobilio, G. Battaglin, E. Cattaruzza, F. Gonella, F. Caccavale, P. Mazzoldi, J. R. Regnard. *Valence state and local atomic structure of copper in Cu-implanted silica glass*. Journal of Applied Physics 87, S. 1819, 2000.
- [ACK63] G. Ackermann, D. Hesse. *Beitrag zur Struktur der gefärbten Borax- und Phosphorsalzperlen*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 323, S. 149, 1963.
- [AGA70] B. K. Agarwal, L. P. Verma. *A rule for chemical shifts of X-ray absorption edges*. Journal of Physics C: Solid State Physics 3, S. 535, 1970.
- [AGA91] B. K. Agarwal. *X-Ray Spectroscopy: An Introduction*. Springer Series in Optical Sciences, Vol. 15, Springer Verlag, Berlin, 1991. ISBN 3-540-50719-1.
- [ALT90] K. H. Althoff, W. von Drachenfels, A. Dreist, D. Husmann, M. Neckening, H. D. Nuhn, W. Schaurerte, M. Schillo, F. J. Schittko und C. Wermelskirchen. *ELSA - One year of experience with the Bonn Electron Stretcher Accelerator*. Particle Accelerators 27, S. 101, 1990.
- [AND98] R. Anderson, T. Brennan, G. Mountjoy, R. J. Newport, G. A. Saunders. *An EXAFS study of rare-earth phosphate glasses in the vicinity of the metaphosphate composition*. Journal of Non-Crystalline Solids 232- 234, S. 286, 1998.
- [ANK98] A. L. Ankudinov, B. Ravel, J. J. Rehr, S. D. Conradson. *Real-space multiple-scattering calculation and interpretation of x-ray-absorption near-edge structure*. Physical Review B 58, S. 7565, 1998.
- [ANT87] G. Anton. *ELSA - Ein neuer Beschleuniger der Mittlereenergiephysik*. Bericht, Physikalisches Institut der Universität Bonn, 1987. BONN-IR-87-30.
- [ARZ99] I. Arzberger. *Ungeordnete Festkörper: Röntgenabsorptionsspektroskopie an Percursoren für Mullitkeramiken*. Dissertation, Physikalisches Institut der Universität Bonn, 1999. BONN-IR-99-16.
- [ATK83] P. W. Atkins. *Molecular Quantum Dynamics*. Oxford University Press, New York, 1983. ISBN 0-19-855170-3.
- [ATOMS] ATOMS Homepage. <http://feff.phys.washington.edu/~ravel/software/exafs/aboutatoms.html>. Stand: Januar 2004.
- [AUTOBK] AUTOBK Homepage. <http://cars9.uchicago.edu/~newville/autobk/>. Stand: Januar 2004.
- [BAC59] J. H. Bachmann, J. W. Sellers, M. P. Wagner, R. F. Wolf. *Fine Particle Reinforcing Silicas and Silicates in Elastomers*. Rubber Chemistry and Technology 32, S. 1286, 1959.
- [BAG78] M. Bagieu-Beucher. *Structure cristalline du polyphosphate de manganèse trivalent $Mn(PO_3)_3$* . Acta Crystallographica Section B: Structural Science 34, S. 1443, 1978.
- [BAL98] A. Balerna, M. Bionducci, A. Falqui, G. Licheri, C. Meneghini, G. Navarra, M. Bettinelli. *A structural study of Sr metaphosphate glass by anomalous X-ray scattering and EXAFS spectroscopy*. Journal of Non-Crystalline Solids 232- 234, S. 607, 1998.

- [BAZ97] D. Bazin, D. Sayers, J. J. Rehr, C. Mottet. *Numerical Simulation of the Platinum L_{III} Edge White line Relative to Nanometer Scale Clusters*. Journal of Physical Chemistry B, Condensed Matter, Materials, Surfaces, Interfaces & Biophysical 101, S. 5332, 1997.
- [BEH92a] P. Behrens. *X-ray absorption spectroscopy in chemistry : I. Extended X-ray absorption fine structure*. Trends in Analytical Chemistry 11, S. 218, 1992.
- [BEH92b] P. Behrens. *X-ray absorption spectroscopy in chemistry : II. X-ray absorption near edge structure*. Trends in Analytical Chemistry 11, S. 237, 1992.
- [BEN95] S. Bender. *Röntgenabsorptionsuntersuchungen zur Charakterisierung von stickstoffhaltigen Verbindungen*. Diplomarbeit, Physikalisches Institut der Universität Bonn, 1995. BONN-IB-95-25.
- [BEN99] S. Bender. *Strukturaufklärung amorpher Festkörper mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie im Nahkantenbereich*. Dissertation, Physikalisches Institut der Universität Bonn, 1999. BONN-IR-99-12.
- [BEV02] P. W. Bevington, D. K. Robinson. *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*. McGraw-Hill, New York, 2002. ISBN 0-07-247227-8.
- [BIA88] A. Bianconi. *XANES Spectroscopy*. X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS; SEXAFS and XANES, Herausgeber D. C. Koningsberger und R. Prins, Wiley, New York, 1988. ISBN 0-471-87547-3.
- [BLU97] P. Blümmler und B. Blümich. *NMR Imaging of Elastomers: A Review*. Rubber Chemistry and Technology 70, S. 468, 1997.
- [BOW96] D. T. Bowron, G. A. Saunders, R. J. Newport, B. D. Rainford, H. B. Senin. *EXAFS studies of rare-earth metaphosphate glasses*. Physical Review B 53, S. 5268, 1996.
- [BRA13] W. L. Bragg. *The diffraction of short electromagnetic waves by a crystal*. Proceedings of the Cambridge Philosophical Society 17, S. 43, 1913.
- [BUC98] S. Bucher. *Experimentelle Untersuchung der kantennahen Feinstruktur in den Röntgenabsorptionsspektren der 3d-Metalle und ihrer Oxide*. Staatsexamensarbeit, Physikalisches Institut der Universität Bonn, 1998. BONN-IB-98-16.
- [BUC02] S. Bucher. *Charakterisierung der Kern-Hülle-Wechselwirkung von unterschiedlich stabilisierten Übergangsmetall-Nanopartikeln mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie*. Dissertation, Physikalisches Institut der Universität Bonn, 2002. BONN-IR-07-2002.
- [CAMD] CAMD Homepage. <http://www.camd.lsu.edu>. Stand: Januar 2004.
- [CAP95] T. W. Capehart, J. F. Herbst, R. K. Mishra, F. E. Pinkerton. *X-ray-absorption edge shifts in rare-earth-transition-metal compounds*. Physical Review B 52, S. 7907, 1995.
- [CAI33] R. W. Cairns, E. Ott. *X-Ray Studies of the System Nickel-Oxygen-Water. I. Nickelous Oxide and Hydroxide*. Journal of the American Chemical Society 55, S. 527, 1933.
- [CHA87] R. Chauvistré. *Absorptionsspektroskopie an Atomen und kleinen Molekülen im weichen Röntgenbereich*. Diplomarbeit, Physikalisches Institut der Universität Bonn, 1987. BONN-IR-87-37.
- [CHA90] R. Chauvistré, U. Kuetsgens, J. Hormes und G. Weymans. *Disintegration of sulfur crosslinks in vulcanized rubber monitored by XANES*. Conference Proceedings of the Italian Physical Society, S. 879, 1990.
- [CHA92a] R. Chauvistré. *Röntgenabsorptionsspektroskopie an der Schwefel K-Kante als Methode zur Strukturaufklärung von vulkanisiertem Kautschuk*. Dissertation, Physikalisches Institut der Universität Bonn, 1992. BONN-IR-92-19.

- [CHA92b] R. Chauvistré, J. Hormes, D. Brück, K. Sommer und H. W. Engels. *Structural analysis of sulfur in rubber by X-ray near edge absorption spectroscopy*. Kautschuk Gummi Kunststoffe 45, S. 808, 1992.
- [CHA94] R. Chauvistré, J. Hormes und K. Sommer. *Time resolved investigation of the rubber vulcanisation process by X-ray absorption spectroscopy at the sulfur K edge*. Kautschuk Gummi Kunststoffe 47, S. 481, 1994.
- [CHA97] R. Chauvistré, J. Hormes, E. Hartmann, N. Etzenbach, R. Hosch und J. Hahn. *Sulfur K-shell photoabsorption spectroscopy of the sulfanes $R-S_n-R$, $n=2-4$* . Chemical Physics 223, S. 293, 1997.
- [CIM97] F. Cimini, R. Prins. *EXAFS Characterization of Rh-Pt Metal Clusters Supported on NaY Zeolite*. Journal of Physical Chemistry B, Condensed Matter, Materials, Surfaces, Interfaces & Biophysical 101, S. 5285, 1997.
- [COL01] J. M. Cole, R. J. Newport, D. T. Bowron, R. F. Pettifer, G. Mountjoy, T. Brennan, G. A. Saunders. *A rare-earth K-edge EXAFS study of rare-earth phosphate glasses, $(R_2O_3)_x(P_2O_5)_{1-x}$, $x = 0.187-0.239$, $R = La, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy, Er$* . Journal of Physics: Condensed Matter 13, S. 6659, 2001.
- [COR78] A. Y. Coran. *Vulcanization*. Science and Technology of Rubber, Herausgeber F. R. Eirich, Academic Press, New York, 1978. ISBN 0-12-234360-3.
- [COR99] L. Cormier, L. Galois, G. Calas. *Evidence of Ni-containing ordered domains in low-alkali borate glasses*. Europhysics Letters 45, S. 572. 1999.
- [CRU64] D. W. J. Cruickshank. *Refinements of structures containing bonds between Si, P, S or Cl and O or N. III. $Na_5P_3O_{10}$, phase II*. Acta Crystallographica 17, S. 674, 1964.
- [DAL03] G. Dalba, P. Fornasini, A. Kuzmin, F. Rocca, A. Sanson, O. Sipr. *XANES and EXAFS modeling of configurational disorder in silver borate glasses: X-ray absorption analyses*. XAFSXII, Book of Abstracts A11280.
- [DAN92] R. Dany. *Untersuchungen zur Optimierung des Spektrums der Synchrotronstrahlung für die Röntgentiefenlithographie*. Diplomarbeit, Physikalisches Institut der Universität Bonn, 1992. BONN-IR-92-32.
- [DAR00] H. Darmstadt, N. Z. Cao, D. M. Pantea, C. Roy, L. Summchen, U. Roland, J. B. Donnet, T. K. Wang, C. H. Peng und P. J. Donnelly. *Surface Activity and Chemistry of Thermal Carbon Blacks*. Rubber Chemistry and Technology 73, S. 293, 2000.
- [DEH72] J. L. Dehmer. *Evidence of effective potential barriers in the X-ray absorption spectra of molecules*. Journal of Chemical Physics 9, S. 4496, 1972.
- [DES58] F. Dessauer. *Die Entdeckung einer Nacht. Leben und Wirken von Wilhelm Conrad Röntgen*. Verlag Josef Knecht, Frankfurt am Main, 1958.
- [DIAMOND] DIAMOND Homepage. <http://www.crystalimpact.com/diamond/>. Stand: Januar 2004.
- [DUR88] P. J. Durham. *Theory of XANES*. X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS; SEXAFS and XANES, Herausgeber D. C. Koningsberger und R. Prins, Wiley, New York, 1988. ISBN 0-471-87547-3.
- [DUS51] S. Dushman. *Fundamentals of Atomic Physics*. McGraw-Hill, New York, 1951.
- [ELB01] B. El-Bali, A. Boukhari, J. Aride, K. Maaß, R. Glaum. *Syntheses, crystal structure and colour of $SrNiP_2O_7$ and $SrNi_3(P_2O_7)_2$* . Solid State Science 3, S. 669, 2001.
- [ELB99] L. K. Elbouaanani, B. Malaman, R. Gérardin. *Structure Refinement and Magnetic Properties of $C-Fe(PO_3)_3$ Studied by Neutron Diffraction and Mössbauer Techniques*. Journal of Solid State Chemistry 148, S. 455, 1999.

- [EPICSHOW] EPICSHOW Homepage. <http://www.llnl.gov/cullen1/epicshow.htm>. Stand: Januar 2004.
- [FEFF] FEFF Homepage. <http://feff.phys.washington.edu/feff/>. Stand: Januar 2004.
- [FEFFIT] FEFFIT Homepage. <http://cars9.uchicago.edu/ifeffit/feffit.html>. Stand: Januar 2004.
- [FER74] G. Ferraris, M. Franchini-Angela. *Hydrogen bonding in the crystalline state. Crystal structure and twinning of $\text{NaH}(\text{NH}_4)\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (stercorite)*. Acta Crystallographica Section B: Structural Science 30, S. 504, 1974.
- [FIS01] H. Fischer. *Röntgenabsorptionsspektroskopie an Tellurhalogenid- und Bariumgermanatgläsern*. Diplomarbeit, Physikalisches Institut der Universität Bonn, 2001. BONN-IB-2001-06.
- [FRA95] R. Franke, J. Hormes. *The P K-near edge absorption spectra of phosphates*. Physica B: Condensed Matter 216, S. 85, 1995.
- [FRE96] B. Frenzel. *Temperaturabhängige Untersuchungen an kristallinen und amorphen Systemen mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie*. Diplomarbeit, Physikalisches Institut der Universität Bonn, 1996. BONN-IB-97-11.
- [FRE01] B. Frenzel. *Anorganische Festkörper mit und ohne Translationssymmetrie: Röntgenabsorptionsspektroskopie an SiO_2 -Modifikationen*. Dissertation, Physikalisches Institut der Universität Bonn, 2001.
- [FUN04] M. Funke. Teil der geplanten Dissertation, Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn.
- [GAL93] L. Galois, G. Calas. *Structural environment of nickel in silicate glass/melt systems: Part 1. Spectroscopic determination of coordination states*. Geochimica et Cosmochimica Acta 57, S. 3613, 1993.
- [GAR95] F. Garrido, F. Caccavale, F. Gonella, A. Quaranta. *Silver colloid waveguides for non-linear optics: a new methodology*. Pure and Applied Optics: Journal of the European Optical Society Part A 4, S. 771, 1995.
- [GIL03] B. Gilbert, B. H. Frazer, A. Belz, P. G. Conrad, K. H. Nealson, D. Haskel, J. C. Lang, G. Srajer, G. De Stasio. *Multiple Scattering Calculations of Bonding and X-ray Absorption Spectroscopy of Manganese Oxides*. Journal of Physical Chemistry A, Molecules, Spectroscopy, Kinetics, Environment & General Theory 107, S. 2839, 2003.
- [GIR97] C. Girgenrath. *Röntgenphotoelektronenspektroskopische Untersuchungen an den Systemen Si-O-N und Si-N-C*. Diplomarbeit, Physikalisches Institut der Universität Bonn, 1997. BONN-IB-97-10.
- [GLA00] T. Glaser, B. Hedman, K. O. Hodgson, E. I. Solomon. *Ligand K-Edge X-ray Absorption Spectroscopy: A Direct Probe of Ligand - Metal Covalency*. Accounts of Chemical Research 33, S. 859, 2000.
- [GLA02] R. Glaum, H. Thauern, A. Schmidt, M. Gerk. *Beiträge zum Koordinationsverhalten von Oxidationen in anorganischen Feststoffen. III [1] $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Mn}_2\text{P}_4\text{O}_{12}$ und $\text{Mn}_2\text{Si}(\text{P}_2\text{O}_7)_2$ - Kristallzüchtung, Strukturverfeinerungen und Elektronenspektren von Mangan(II)-Phosphaten*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 628, S. 2800, 2002.
- [GLA03] R. Glaum. *Gläser von Übergangsmetallphosphaten - Synthese, Farbe und struktureller Aufbau*. Sonderforschungsbereich 408, Anorganische Festkörper ohne Translationssymmetrie, Synthese, Struktur und Modellierung, Arbeits- und Ergebnisbericht 2001 - 2003.
- [GOE01] S. Goeringer, N. R. de Tacconi, C. R. Chenthamarakshan, K. Rajeshwar und W. A. Wampler. *Redox characterization of furnace carbon black surfaces*. Carbon 39, S. 515, 2001.
- [GON98] F. Gonella, F. Caccavale, L. D. Bogomolova, F. d'Acapito, A. Quaranta. *Experimental study of copper-alkali ion exchange in glass*. Journal of Applied Physics 83, S. 1200, 1998.

- [GRO92] W. Gronski, U. Hoffmann, G. Simon, A. Wutzler und E. Straube. *Structure and Density of Crosslinks in Natural-Rubber Vulcanizates. A combined Analysis by NMR Spectroscopy, Mechanical Measurements, and Rubber-Elastic Theory*. Rubber Chemistry and Technology 65, S. 63, 1992.
- [GRU83] L. A. Grunes. *Study of the K edges of 3d transition metals in pure and oxide form by x-ray-absorption spectroscopy*. Physical Review B 27, S. 2111, 1983.
- [GUR86] J. Gurman, N. Binstedt, I. Ross. *A rapid, exact, curved-wave theory for EXAFS calculations. II. The multiple-scattering contributions*. Journal of Physics C: Solid State Physics 19, S. 1845, 1986.
- [HAS63] W. Hase. *Neutronographische Bestimmung der Kristallstrukturparameter von Dy_2O_3 , Tm_2O_3 und $\alpha - Mn_2O_3$* . Physica Status Solidi 3, S. 446, 1963.
- [HAT98] T. Hatsui, Y. Takata, N. Kosugi. *Strong metal-to-ligand charge transfer bands in Ni 2p photoabsorption of $K_2Ni(CN)_4 \cdot H_2O$* . Chemical Physics Letters 284, S. 320, 1998.
- [HAT99] T. Hatsui, Y. Takata, N. Kosugi. *Metal-to-ligand charge transfer bands observed in polarized Ni 2p photoabsorption spectra of $[Ni(mnt)_2]^{2-}$* . Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena 103, S. 827, 1999.
- [HOL78] B. W. Holland, R. F. Pettifer, J. B. Pendry, J. Bordas. *Atomic origin of structure in EXAFS experiments*. Journal of Physics C: Solid State Physics 11, S. 633, 1978.
- [ICSD] ICSD Homepage. <http://www.fiz-informationsdienste.de/en/DB/icsd/index.html>. Stand: Januar 2004.
- [JAM94] F. James, *Minuit. Function Minimization and Error Analysis. Reference Manual*. CERN Program Library Long Writeup D506.
- [JAN03] J. Janssen. *Untersuchung von Oxidationsprozessen an Oberflächen von FeCr-Legierungen und Austenitstahl mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie unter streifendem Einfall*. Dissertation, Physikalisches Institut der Universität Bonn, 2003.
- [JUR98] B. Jurkowska, B. Jurkowski. *Computersimulation von Kautschuk-Netzwerkstrukturen während der Vulkanisation*. Kautschuk Gummi Kunststoffe 51, S. 534, 1998.
- [KAJ03] A. Kajinami, M. Mizuhata, S. Deki, K. Handa. *Structural analysis of manganese borate glasses by XAFS measurements: X-ray absorption analyses*. XAFSXII, Book of Abstracts A6910.
- [KAR02] M. Karabulut, G. K. Marasinghe, E. Metwalli, A. K. Wittenauer, R. K. Brow, C. H. Booth, D. K. Shuh. *Neodymium and erbium coordination environments in phosphate glasses*. Physical Review B 65, S. 104206, 2002.
- [KEI00] J. Keil. *Messung, Korrektur und Analyse der Gleichgewichtsbahn an der Elektron-Stretcher-Anlage ELSA*. Dissertation, Physikalisches Institut der Universität Bonn, 2000. BONN-IR-2000-09.
- [KNO03] J. C. Knowles. *Phosphate based glasses for biomedical applications*. Journal of Materials Chemistry 13, S. 2395, 2003.
- [KOE00] J. L. Koenig. *Spectroscopic Characterization of the Molecular Structure of Elastomeric Networks*. Rubber Chemistry and Technology 73, S. 385, 2000.
- [KOE01] G. Köhl. *Röntgenabsorptionsspektroskopie zur Charakterisierung von Katalysatoren für die PEM-Brennstoffzelle*. Dissertation, Physikalisches Institut der Universität Bonn, 2001. BONN-IR-2001-14.
- [KOL98] U. Kolberg. *Coloured Glasses*. The Properties of Optical Glasses, Herausgeber H. Bach und N. Neuroth, 2. Auflage, Schott Series on Glass and Glass Ceramics, Springer Verlag, Berlin, 1998. ISBN 3-540-58357-2.

- [KRA77] G. Kraus. *Reinforcement of elastomers by carbon black*. Angewandte Makromolekulare Chemie 60, S. 215, 1977.
- [KRE92] M. R. Krejsa und J. L. Koenig. *Solid-State C-13 NMR Studies of vulcanized Elastomers. X. N-t-Butyl-2-Benzothiazole Sulfenamide accelerated Sulfur Vulcanization of cis-Polyisoprene at 75.5 MHz*. Rubber Chemistry and Technology 65, S. 427, 1992.
- [KRE93] M. R. Krejsa und J. L. Koenig. *Solid-State C-13 NMR Studies of vulcanized Elastomers. XI. N-t-Butyl-2-Benzothiazole Sulfenamide accelerated Sulfur Vulcanization of cis-Polyisoprene at 75.5 MHz*. Rubber Chemistry and Technology 66, S. 73, 1993.
- [KUZ95] A. Kuzmin, N. Mironova, J. Purans, A. Rodionov. *X-ray absorption spectroscopy study of $Ni_cMg_{1-c}O$ solid solutions on the Ni K edge*. Journal of Physics: Condensed Matter 7, S. 9357, 1995.
- [LEE71] P. A. Lee, J. B. Pendry. *Theory of the extended x-ray absorption fine structure*. Physical Review B 11, S. 2795, 1971.
- [LEM78] M. Lemonnier, O. Collet, C. Depautex, J. M. Esteve und D. Raoux. *High vacuum two crystal soft X-ray monochromator*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 152, S. 109, 1978.
- [LEU72] K. Y. Leung, C. Calvo. *The structure of $Na_4P_2O_7$ at 295K*. Canadian Journal of Chemistry 50, S. 2519, 1972.
- [LEV84] A. B. P. Lever. *Inorganic Electronic Spectroscopy*. 2. Auflage, Elsevier, New York, 1984. ISBN 0-444-42389-3.
- [LIS90] E. Lissel, M. Jansen, E. Jansen, G. Will. *Bestimmung der Kristallstruktur von $T - Na_3PO_4$ mit Röntgen- und Neutronenpulvertechniken*. Zeitschrift für Kristallographie 192, S. 233, 1990.
- [LUK67] K. Lukaszewicz. *Crystal Structure of $\alpha - Ni_2P_2O_7$* . Bulletin de l'Academie Polonaise des Sciences, Serie des Sciences Chimiques 15, S. 47, 1967.
- [LUS02] G. Lusvardi, G. Malavasi, L. Menabue, M. C. Menziani. *Synthesis, Characterization, and Molecular Dynamics Simulation Of $Na_2O-CaO-SiO_2-ZnO$ Glasses*. Journal of Physical Chemistry B, Condensed Matter, Materials, Surfaces, Interfaces & Biophysical 106, S. 9753, 2002.
- [MAN98] A. N. Mansour, C. A. Melendres. *Analysis of X-ray Absorption Spectra of Some Nickel Oxy-compounds Using Theoretical Standards*. Journal of Physical Chemistry A, Molecules, Spectroscopy, Kinetics, Environment & General Theory 102, S. 65, 1998.
- [MAT80] G. Materlik, V. O. Kostroun. *Monolithic crystal monochromators for synchrotron radiation with order sorting and polarizing properties*. Review of Scientific Instruments 51, S. 86. 1980.
- [MOD97] H. Modrow. *Verbesserung von Strahlführung, Datenauslesung und Ansteuerung von Experimenten zur Röntgenabsorptionsspektroskopie an ELSA und am CAMD-Speicherring*. Diplomarbeit, Physikalisches Institut der Universität Bonn, 1997. BONN-IB-97-04.
- [MOD99] H. Modrow. *Möglichkeiten und Grenzen der quantitativen Analyse von Röntgenabsorptionsspektren und ihre Anwendung auf Vulkanisation und thermo-oxidative Alterung von Kautschuken*. Dissertation, Physikalisches Institut der Universität Bonn, 1999. BONN-IR-99-11.
- [MOD00] H. Modrow, R. Zimmer, F. Visel und J. Hormes. *Thermische Oxidation von S-Brücken in SBR-Vulkanisation: Zweckmäßigkeitstudie mit XANES*. Kautschuk Gummi Kunststoffe 53, S. 328, 2000.
- [MOD03a] H. Modrow, S. Bucher, J.J. Rehr, A.L. Ankudinov. *Calculation and interpretation of the K-shell x-ray absorption near-edge structure of transition metal oxides*. Physical Review B 67, S. 035123, 2003.

- [MOD03b] H. Modrow, S. Bucher, J. Hormes, R. Brinkmann, H. Bönemann. *Model for Chainlength-Dependent Core-Surfactant Interaction in $N(\text{Alkyl})_4\text{Cl}$ -Stabilized Colloidal Metal Particles Obtained from X-ray Absorption Spectroscopy*. Journal of Physical Chemistry B, Condensed Matter, Materials, Surfaces, Interfaces & Biophysical 107, S. 3684, 2003.
- [MOR97] M. Mori, J. L. Koenig. *Solid-state C-13 NMR Studies of Vulcanized Elastomers XVI. Effect of Carbon Black Grade on the Network Structure in Natural Rubber Vulcanizates*. Rubber Chemistry and Technology 70, S. 671, 1997.
- [MOR98] M. Mori, J. L. Koenig. *Solid-state ^{13}C -NMR and equilibrium-swelling studies of filled, TBBS-accelerated sulfur vulcanization of natural rubber*. Journal of Applied Polymer Science 70, S. 1391, 1998.
- [MOR02] E. Morikawa, J. D. Scott, J. Goettert, G. Aigeldinger, C. S. S. R. Kumar, B. C. Craft, P. T. Sprunger, R. C. Tittsworth, F. J. Hormes. *Status of the Center for Advanced Microstructures and Devices (CAMD)-2001*. Review of Scientific Instruments 73, S. 1680, 2002.
- [MUE84] J. E. Müller, J. W. Wilkins. *Band-structure approach to the x-ray spectra of metals*. Physical Review B 29, S. 4331, 1984.
- [NAK98] S. Nakamura, W. von Drachenfels, D. Durek, F. Frommberger, M. Hoffmann, D. Husmann, B. Kiel, F. Klein, F.-J. Klein, D. Menze, T. Michel, T. Nakanishi, J. Naumann, S. Okumi, T. Reichelt, H. Sato, B. Schoch, C. Steier, K. Togawa, T. Toyama, S. Voigt, M. Westermann. *Acceleration of polarized electrons in ELSA*. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment 411, S. 93, 1998.
- [NAT03] C. R. Natoli, M. Benfatto, S. Della Longa, K. Hatada. *X-ray absorption spectroscopy: state-of-the-art analysis*. Journal of Synchrotron Radiation 10, S. 26, 2003.
- [NAV02] G. Navarra, A. Falqui, G. Piccaluga, G. Pinna. *The structure of a zinc metaphosphate glass. A reverse Monte Carlo study*. Physical Chemistry Chemical Physics 4, S. 4817, 2002.
- [NIE97] P. J. Nieuwenhuizen, J. Reedijk, M. van Duin, W. J. McGill. *Thiuram- and Dithiocarbamate-Accelerated Sulfur Vulcanization From the Chemist's Perspective; Methods, Materials and Mechanisms Reviewed*. Rubber Chemistry and Technology 70, S. 368, 1997.
- [NIE98] P. J. Nieuwenhuizen, S. Timal, J. M. van Veen, J. G. Haasnoot, J. Reedijk. *Homogeneous Zinc(II) Catalysis in Accelerated Vulcanization I. Reaction-Stage Modeling and Cross-Link Formation*. Rubber Chemistry and Technology 71, S. 750, 1998.
- [NIE01] R. Nietubý, E. Sobczak, K. E. Attenkofer. *X-ray absorption fine structure study of manganese compounds*. Journal of Alloys and Compounds 328, S. 126, 2001.
- [NIG73] A. K. Nigam, M. K. Gupta. *X ray absorption edge of cobalt and some of its compounds*. Journal of Physics F: Metal Physics 3, S. 1251, 1973.
- [OND65] H. M. Ondik. *The structure of anhydrous sodium trimetaphosphate $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$, and the monohydrate, $\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9 \cdot \text{H}_2\text{O}$* . Acta Crystallographica 18, S. 226, 1965.
- [OTT26] H. Ott. *Die Strukturen von MnO , MnS , AgF , NiS , SnI_4 , SrCl_2 , BaF_2 , Präzisionsmessungen einiger Alkalihalogenide*. Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie 63, S. 222, 1926.
- [PAD03] S. Padovani, C. Sada, P. Mazzoldi, B. Brunetti, I. Borgia, A. Sgamellotti, A. Giulivi, F. d'Acapito, G. Battaglin. *Copper in glazes of Renaissance luster pottery: Nanoparticles, ions, and local environment*. Journal of Applied Physics 93, S. 10058, 2003.

- [PAN03] A. Pantelouris, H. Modrow, M. Pantelouris, J. Hormes, D. Reinen. *The influence of coordination geometry and valency on the K-edge absorption near edge (XANES) spectra of selected chromium compounds*. Chemical Physics, zur Veröffentlichung angenommen.
- [PEI95] B. Peitz. *Strukturuntersuchungen an amorphen Aluminium- und Siliziumverbindungen mittels Röntgenabsorptionsspektrometrie*. Diplomarbeit, Physikalisches Institut der Universität Bonn, 1995. BONN-IB-95-38.
- [POLY] Universität Kassel, Polytechnik Homepage. <http://www.polytechnik.uni-kassel.de/museen/ks-l/glas/ex02/Gegenst.htm>. Stand: Januar 2004.
- [REA72] J. R. Rea, E. Kostiner. *The crystal structure of manganese chlorophosphate, $Mn_2(PO_4)Cl$* . Acta Crystallographica B 28, S. 2505, 1972.
- [REH00] J. J. Rehr, R. C. Albers. *Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure*. Reviews of Modern Physics 72, S. 621, 2000.
- [REI94] D. Reich. *Weiterentwicklung und Charakterisierung eines rechnergesteuerten Röntgen-Doppelkristall-Monochromators*. Diplomarbeit, Physikalisches Institut der Universität Bonn, 1994. BONN-IB-94-10.
- [REI89] J. S. Reid. *Synchrotron radiation flux at experimental stations*. Computer Physics Communications 54, S. 307, 1989.
- [REI02] F. Reinauer. Persönliche Mitteilung, Juni 2002.
- [REI94] J. Reinhold. *Quantentheorie der Moleküle*. Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart, 1994. ISBN 3-519-03525-1.
- [ROD97] J. L. Rodengen. *The legend of Goodyear: The first 100 years*. Write Stuff Syndicate, Inc., Fort Lauderdale, 1997. ISBN 0-945903-35-9.
- [RYB01] J. Rybicki, A. Rybicka, A. Witkowska, G. Bergmanski, A. Di Cicco, M. Minicucci, G. Mancini. *The structure of lead-silicate glasses: molecular dynamics and EXAFS studies*. Journal of Physics: Condensed Matter 13, S. 9781, 2001.
- [SAL78] S. I. Salem, C. N. Chang, P. L. Lee, V. Severson. *Energy shift of the K-absorption edge of Mn and Fe compounds*. Journal of Physics C: Solid State Physics 11, S. 4085, 1978.
- [SAR79] P. R. Sarode, S. Ramasesha, W. H. Madhusudan, C. N. R. Rao. *Relation between effective atomic charge and chemical shifts in X-ray absorption spectra of transition-metal compounds*. Journal of Physics C: Solid State Physics 12, S. 2439, 1979.
- [SAY71] D. E. Sayers, E. A. Stern, F. W. Lytle. *New Technique for Investigating Noncrystalline Structures: Fourier Analysis of the Extended X-Ray-Absorption Fine Structure*. Physical Review Letters 27, S. 1204, 1971.
- [SCH72a] J. Schaefer. *Comparisons of the Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Some Solid cis- and trans-Polyisoprenes*. Macromolecules 5, S. 427, 1972.
- [SCH72b] J. Schaefer, S. H. Chin, S. I. Weissman. *Magic-Angle Carbon-13 Nuclear Magnetic Resonance Spectra of Filled Rubber*. Macromolecules 5, S. 798, 1972.
- [SCH03a] H. Schlenz, F. Reinauer, R. Glaum, J. Neufeind, B. Brendebach, J. Hormes. *High-energy X-ray diffraction of NiO-doped sodium metaphosphate glasses*. Journal of Non-Crystalline Solids, zur Publikation eingereicht, 2003.
- [SCH99] O. C. Schlieben. *Charakterisierung selbstorganisierender schwefelhaltiger Moleküle auf Gold-, Silber-, und Kupferoberflächen durch Röntgenabsorptionsspektroskopie unter streifendem Einfall*. Dissertation, Physikalisches Institut der Universität Bonn, 1999. BONN-IR-99-15.

- [SCH68] N. G. Schmahl, G. F. Eikerling. *Über Kryptomodifikationen des Cu(II)-Oxids*. Zeitschrift für Physikalische Chemie 62, S. 268, 1968.
- [SCH03b] J. Schmedt auf der Günne, W. Hoffbauer. *Festkörper-Kernresonanzspektroskopie zur Aufklärung amorpher Netzwerke*. Sonderforschungsbereich 408, Anorganische Festkörper ohne Translationssymmetrie, Synthese, Struktur und Modellierung, Arbeits- und Ergebnisbericht 2001 - 2003.
- [SCHOTT] Schott Glas Homepage. http://www.schott.com/german/company/experience_glass/history.html. Stand: Januar 2004.
- [SCH01] A. Schröder, M. Klüppel, R. H. Schuster und J. Heidberg. *Energetische Oberflächenhomogenität von Rußen*. Kautschuk Gummi Kunststoffe 54, S. 260, 2001.
- [SIL02] M. A. P. Silva, Y. Messaddeq, V. Briois, M. Poulain, S. J. L. Ribeiro. *Synthesis and Structural Studies of Er^{3+} Containing Lead Cadmium Fluoroborate Glasses and Glass-Ceramics*. Journal of the Brazilian Chemical Society 13, S. 200, 2002.
- [STE82] T. Stefanidis, A. G. Nord. *The crystal structure of iron(II) diphosphate, $Fe_2P_2O_7$* . Zeitschrift für Kristallographie 159, S. 255, 1982.
- [STE84] T. Stefanidis, A. G. Nord. *Structure studies of thortveitite-like dimanganese diphosphate, $Mn_2P_2O_7$* . Acta Crystallographica C 40, S. 1995, 1984.
- [STE74] E. A. Stern. *Theory of the extended x-ray-absorption fine structure*. Physical Review B 10, S. 3027, 1974.
- [STE81] E. A. Stern, K. Kim. *Thickness effect on the extended-x-ray-absorption-fine-structure amplitude*. Physical Review B 23, S. 3781, 1981.
- [STE88] E. A. Stern. *Theory of EXAFS*. X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS; SEXAFS and XANES, Herausgeber D. C. Koningsberger und R. Prins, Wiley, New York, 1988. ISBN 0-471-87547-3.
- [STE95] E. A. Stern, M. Newville, B. Ravel, D. Haskel, Y. Yakobi. *The UWXAFS analysis package: philosophy and details*. Physica B: Condensed Matter 208 - 209, S. 117, 1995.
- [STO92] J. Stöhr. *NEXAFS Spectroscopy*. Springer Series in Surface Sciences, Vol. 25, Springer Verlag, Berlin, 1992. ISBN 3-540-54422-4.
- [STU57] M. L. Studebaker. *The Chemistry of Rubber and Reinforcement*. Rubber Chemistry and Technology 30, S. 1400, 1957.
- [STU78] M. L. Studebaker und J. R. Beatty. *The Rubber Compound and its Composition*. Science and Technology of Rubber, editor F. R. Eirich, Academic Press, New York, 1978. ISBN 0-12-234360-3.
- [SWA53] H. E. Swanson, E. Tatge. *Standard X-ray diffraction powder patterns*. National Bureau of Standards (U.S.) Circular 359, S. 1, 1953.
- [TEO86] B. K. Teo. *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*. Inorganic Chemistry Concepts, Vol. 9, Springer Verlag, Berlin, 1986. ISBN 3-540-15833-2.
- [UWXAFS] UWXAFS Homepage. <http://depts.washington.edu/uwxafs/>. Stand: Januar 2004.
- [VOG89] A. I. Vogel. *Vogel's textbook of Quantitative Chemical Analysis*. 5. Auflage, Longman Group, London, 1989. ISBN 0-582-44693-7.
- [VOG92] W. Vogel. *Glaschemie*. 3. Auflage, Springer Verlag, Berlin, 1992. ISBN 3-540-55171-9.
- [WEI78] M. Weissbluth. *Atoms and Molecules*. Academic Press, New York, 1978. ISBN 0-12-744450-5.

- [WER74] G. K. Wertheim, M. A. Butler, K. W. West, D. N. E. Buchanan. *Determination of the Gaussian and Lorentzian content of experimental line shapes*. Review of Scientific Instruments 45, S. 1369, 1974.
- [WHI78] J. L. White. *Rheological Behavior of Unvulcanized Rubber*. Science and Technology of Rubber, Herausgeber F. R. Eirich, Academic Press, New York, 1978. ISBN 0-12-234360-3.
- [WIL92] K. Wille. *Physik der Teilchenbeschleuniger und Synchrotronstrahlungsquellen*. Teubner Studienbücher, Stuttgart, 1992. ISBN 3-519-13087-4.
- [WIL86] G. P. Williams. *Electronic Binding Energies*. X-ray Data Booklet, Herausgeber A. C. Thompson und D. Vaughan, 2. Auflage, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, 2001.
- [WIN95] I. Winter. *Das thermische Verhalten von leitfähigen Polymeren und Kautschuken: Untersuchungen mittels Röntgenabsorptionsspektroskopie*. Dissertation, Physikalisches Institut der Universität Bonn, 1995. BONN-IR-95-29.
- [XFIG] XFIG-Homepage. <http://www.xfig.org/>. Stand: Januar 2004.
- [YAN03] X. C. Yang, M. Dubiel, A. Schütz, D. Ehrt. *An investigation of valence state and structural environment of polyvalent metal ions in borosilicate glasses by x-ray absorption spectroscopy: X-ray absorption analyses*. XAFSXII, Book of Abstracts A3060.
- [YAL03] G. Yalovega, X. C. Yang, M. Dubiel, A. V. Soldatov. *Structural environment of polyvalent iron in silicate glasses: X-ray absorption analyses*. XAFSXII, Book of Abstracts A10260.
- [YIN95] Z. Yin, M. Kasrai, G. M. Bancroft, K. H. Tan, X. Feng. *X-ray absorption spectroscopic studies of sodium polyphosphate glasses*. Physical Review B 51, S. 742. 1995
- [YOS03] T. Yoshida, S. Muto, T. Tanabe, H. Yoshida. *XAFS study on silica glasses irradiated by energy particles: X-ray absorption analyses*. XAFSXII, Book of Abstracts A2510.
- [ZHA89] X.-G. Zhang, A. Gonis. *New, Real-Space, Multiple-Scattering-Theory method for the Determination of Electronic Structure*. Physical Review Letters 62, S. 1161, 1989.
- [ZOT03] N. Zotov, H. Schlenz, B. Brendebach, H. Modrow, J. Hormes, F. Reinauer, R. Glaum, A. Kirfel, C. Paulmann. *Effects of MnO-Doping on the Structure of Sodium Metaphosphate Glasses*. Zeitschrift für Naturforschung 58a, S. 419, 2003.

Danksagung

Abschließend möchte ich mich bedanken bei:

- Herrn Prof. Dr. J. Hormes für die Möglichkeit in der Synchrotronstrahlungsgruppe zu promovieren und am CAMD in Baton Rouge, Louisiana, zu forschen,
- Herrn Prof. Dr. R. Glaum für die Übernahme des Korreferats,
- Frau Dipl. Medienwirtin J. Brendebach, Herrn Dr. K.-H. Glander und Herrn L. Dietershagen für das Korrekturlesen dieser Arbeit,
- Herrn Dr. H. Modrow, der mir den Übergang von der Elementarteilchen- zur Molekülphysik sehr leicht gemacht hat und darüber hinaus als Gastgeber mit Frau Dr. S. Modrow für einige angenehme Spieleabende fungierte,
- Herrn Prof. Dr. R. Glaum, Herrn PD Dr. N. Zotov, Herrn Dr. F. Reinauer und Herrn M. Funke für die fruchtbare Zusammenarbeit im Rahmen des SFB 408,
- Herrn Dr. F. Visel und Herrn Dr. R. Zimmer als Ansprechpartner bei Goodyear, Luxemburg,
- Herrn PD Dr. W. Hillert, Herrn Dr. W. von Drachenfels und allen Mitgliedern der ELSA-Gruppe für den bereitgestellten Photonenfluss,
- Herrn H. Blank nicht nur für die Kautschukdünnsschnitte, sondern auch für die Gespräche abseits der Physik,
- allen Mitgliedern der Syli-Gruppe, aktuellen sowie ehemaligen, die dafür gesorgt haben, dass der Arbeitsalltag sich weder nach Arbeit noch alltäglich anfühlte, hier insbesondere Frau. Dipl. Phys. N. Palina,
- meinen Mathematik-, Physik- und Chemielehrern, Herrn Dr. K.-P. Schmitt, Herrn K.-H. Selbach, Herrn H.-J. Seifner und Herrn P. Stinner, die in mir das Interesse an diesen Fächern geweckt haben,
- meinen Eltern für den immerwährenden Rückhalt und
- Frau K. Osinski, ohne deren moralische und seelische Unterstützung vieles unendlich schwieriger verlaufen wäre.