

Röntgenabsorptionsspektroskopie an amorphen Festkörpern, Flüssigkeiten, katalytischen und biochemischen Systemen – Möglichkeiten und Grenzen

Helmut Bertagnolli* und Teja S. Ertel*

Obwohl der Effekt, auf dem die Röntgenabsorptionsspektroskopie (EXAFS-Spektroskopie) beruht, seit etwa siebzig Jahren bekannt ist, fand sie bis vor zwanzig Jahren keine Anwendung. Gründe hierfür waren einerseits der Mangel an leistungsfähigen Röntgenquellen, andererseits das Fehlen einer geeigneten theoretischen Beschreibung. Mit dem Aufkommen der Synchrotronstrahlung hat sich die Situation von Grund auf geändert. Heute wird die EXAFS-Spektroskopie auf sehr unterschiedliche Probleme angewendet und immer häufiger bei chemischen Fragestellungen eingesetzt. Die außergewöhnliche Eigenschaft der EXAFS-Spektroskopie, in nahezu jedem beliebigem Gemisch, unabhängig vom Aggregatzustand sowie elementspezifisch mit hoher

Empfindlichkeit lokale Strukturen bestimmen zu können, birgt jedoch die Gefahr, daß das Maß an erhaltbarer Strukturinformation überschätzt wird. Eine realistische Einschätzung der Leistungsfähigkeit der EXAFS-Spektroskopie ist bei kristallinen Stoffen mittlerweile eingetreten, nicht aber bei amorphen Systemen. Hier reichen die Standpunkte von völliger Ablehnung bis zur Überinterpretation der EXAFS-Spektren. In diesem Artikel wird versucht aufzuzeigen, wie die EXAFS-Spektroskopie bei der Untersuchung nichtkristalliner Stoffe eingesetzt werden kann. Zunächst werden die Meßtechniken, Auswerteverfahren und die Simulation von EXAFS-Spektren erläutert. Mit den einfachsten Systemen – den amorphen Metallen und Nichtmetallen – beginnend, wird an re-

präsentativen, nicht unbedingt aktuellen Beispielen erläutert, welche Strukturinformationen die EXAFS-Spektroskopie liefert, wie sich bei binären Systemen die lokale Umgebung um beide Komponenten bestimmen läßt und wie sogar das Kristallisationsverhalten und Strukturänderungen bei chemischen Reaktionen untersucht werden können. Anschließend werden EXAFS-Untersuchungen an Lösungen, molekularen Flüssigkeiten und Schmelzen vorgestellt. Der abschließende Teil beschäftigt sich mit typischen Anwendungsgebieten der EXAFS-Spektroskopie, der Untersuchung von homogenen und heterogenen Katalysatoren sowie der Aufklärung von aktiven Zentren in Enzymen.

1. Theoretische Grundlagen

Ein monochromatischer Röntgenstrahl der Energie E wird beim Durchgang durch Materie der Schichtdicke d gemäß dem Gesetz (a)^[1] geschwächt, wobei $I_0(E)$ die Intensität des ein-

$$\frac{I(E)}{I_0(E)} = e^{-\mu(E)d} \quad (a)$$

fallenden, $I(E)$ die des durchgelassenen Röntgenstrahls ist. $\mu(E)$ ist der lineare Absorptionskoeffizient, dessen Abhängigkeit von der Energie E in Abbildung 1 a dargestellt ist. $\mu(E)$ nimmt mit zunehmender Energie E der einfallenden Röntgenstrahlung bis zu einer Energie ab, die ausreicht, ein Elektron aus einer inneren Schale abzuspalten. Bei dieser Energie steigt der Absorptionskoeffizient $\mu(E)$ abrupt an und fällt danach wieder kontinuierlich ab. Mißt man den Röntgenabsorptionskoeffi-

zienten genauer, so stellt man fest, daß der in Abbildung 1 a gezeigte Kurvenverlauf nur für isolierte Atome typisch ist. Befinden sich andere Atome in der Umgebung des Absorberatoms, so zeigt die Auftragung des Absorptionskoeffizienten, wie in Abbildung 1 b schematisch dargestellt, bis zu Energiebereichen von 1000 eV oberhalb der Kante feine Oszillationen.

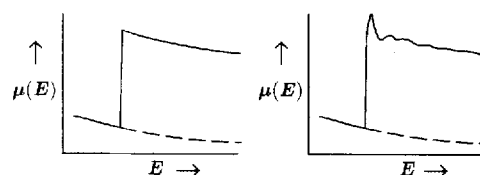


Abb. 1. Verlauf des Röntgenabsorptionskoeffizienten $\mu(E)$ für ein isoliertes Atom (links) und für ein Atom in der Umgebung von rückstreuenden Atomen (rechts).

Diese Feinstruktur war schon lange bekannt – H. Fricke^[2] und G. Hertz^[3] hatten sie im Jahre 1920 entdeckt –, jedoch konnte der Effekt damals theoretisch nicht zufriedenstellend erklärt werden. Zwar hatte R. de L. Kronig^[4, 5] in den dreißiger

[*] Prof. Dr. H. Bertagnolli, Dr. T. S. Ertel
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Pfaffenwaldring 55, D-70550 Stuttgart
Telefax: Int. + 711/685-4443

Jahren bereits die richtigen grundlegenden Ideen, doch blieb die Interpretation solange verwirrend, bis D. E. Sayers, E. A. Stern und F. W. Lytle^[6, 7] in den siebziger Jahren eine bis heute allgemein akzeptierte Theorie formulierten, deren Grundzüge im folgenden kurz skizziert seien.

Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Röntgenphoton von einem Elektron einer inneren Schale absorbiert wird, hängt vom Anfangs- und Endzustand dieses Elektrons ab. Der Anfangszustand entspricht dem des Rumpfelektrons. Der Endzustand ist schwieriger zu beschreiben: Durch die Absorption der Röntgenstrahlung wird ein Photoelektron erzeugt, das als vom Absorberatom ausgehende Kugelwelle aufgefaßt werden kann, die von benachbarten Atomen zurückgestreut wird. Der Endzustand ist dann die Überlagerung der aus- und einlaufenden Welle, durch deren positive bzw. negative Interferenzen die Oszillationen bei der Auftragung des Absorptionskoeffizienten gegen die Energie entstehen.

Wie aus dieser qualitativen Beschreibung zu entnehmen ist, hängen die Oszillationen im Absorptionskoeffizienten μ vom Abstand r_j , der Zahl der benachbarten Atome N_j und der Art des Rückstreuers j ab, dessen Rückstreuvermögen durch die Rückstreuamplitude F_j und dessen Einfluß auf die Phase durch die Phasenverschiebung φ_{ij} charakterisiert sind. Außerdem muß berücksichtigt werden, daß das Photoelektron nur eine endliche Lebensdauer hat – dem entspricht eine zusätzliche Dämpfung mit der mittleren freien Weglänge λ_j – und daß die rückstreuenden Atome aufgrund thermischer Schwingungen und statischer Unordnung um einen mittleren Abstand verteilt sind. Diese Verteilung wird in guter Näherung durch eine Gauß-Funktion mit der mittleren quadratischen Abweichung σ_j^2 angenähert. In Analogie zur Röntgen- und Neutronenbeugung wird die Größe σ_j^2 als Debye-Waller-ähnlicher Faktor bezeichnet. Damit soll

zum Ausdruck gebracht werden, daß σ_j^2 auch Beiträge, die aus der statischen Unordnung resultieren, enthält. Diese feine Unterscheidung wird in dieser Übersicht nicht gemacht und, wie vielfach gebräuchlich, σ_j^2 als Debye-Waller-Faktor bezeichnet.

Nach diesen Überlegungen bietet die exakte Messung der Energieabhängigkeit des Röntgenabsorptionskoeffizienten die Möglichkeit, lokale Umgebungen um das die Röntgenstrahlen absorbierende Element zu bestimmen. Methoden, die auf diesem Prinzip beruhen, werden unter dem Begriff Röntgenabsorptionsspektroskopie, auch XAFS-Spektroskopie (XAFS = X-ray Absorption Fine Structure), zusammengefaßt. Der Energiebereich nach der Absorptionskante wird in einen kantennahen, mit XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) bezeichneten Bereich und einen kantenfernen von 300 bis 1000 eV unterteilt, für den sich der Name EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) eingebürgert hat. XANES-Untersuchungen liefern Informationen über die räumliche Anordnung von Rückstreuern. Die Theorie hierzu ist aber noch nicht vollständig entwickelt, so daß meist nur qualitative Vergleiche vorgenommen werden können. Dagegen ist die EXAFS-Theorie soweit entwickelt, daß zuverlässige Aussagen über die lokalen Strukturen möglich sind. Da die Lage der K- und L-Kanten vom Element selbst abhängt, kann durch geeignete Wahl der Energie der einfallenden Röntgenstrahlung eine bestimmte „Elementsorte“ angeregt und selektiv deren Umgebung ermittelt werden. Diese Methode ist somit elementspezifisch, unabhängig vom Aggregatzustand und auch bei geringen Konzentration der Absorberatome einsetzbar.

Um einen Zusammenhang zwischen den Größen, die die Nahordnung um das Absorberatom charakterisieren, und dem Röntgenabsorptionskoeffizienten $\mu(E)$ herstellen zu können, muß zunächst die Modulation des Röntgenabsorptionskoeffi-



Helmut Bertagnolli, geb. 1943 in Baden-Baden, studierte an der Universität Freiburg Chemie und promovierte dort 1974 im Fach Physikalische Chemie bei Prof. Zimmermann. Anschließend wechselte er an die Universität Karlsruhe, wo er sich im Jahre 1979 mit einer Arbeit über die Streuung polarisierter Neutronen an ¹H-haltigen molekularen Flüssigkeiten habilitierte. 1981 nahm er eine Professur an der Universität Würzburg an; seit 1993 ist er Inhaber eines neu gegründeten Lehrstuhls für Physikalische Chemie an der Universität Stuttgart. Im Mittelpunkt seines wissenschaftlichen Interesses steht die Untersuchung des amorphen Zustands, den er vor allem mit der Röntgen- und Neutronenbeugung sowie der EXAFS-Spektroskopie charakterisiert und mit statistisch-mechanischen Rechnungen und Reverse-Monte-Carlo-Simulationen interpretiert.



Teja Sebastian Ertel, geboren 1965 in München, studierte von 1984 bis 1985 an der Ludwig-Maximilians-Universität München und von 1985 bis 1989 an der Universität Würzburg. Er promovierte im Jahr 1992 bei Prof. Bertagnolli, wobei er mit einem Stipendium und Studienabschluß-Stipendium (1992) der Stiftung Stipendien-Fonds des Verbands der Chemischen Industrie gefördert wurde. Im selben Jahr erhielt er den Forschungspreis der Braintrust Gesellschaft für Forschungstransfer, München. Seit April 1992 ist er Stipendiat der Dr.-Leni-Schöninger-Stiftung und beschäftigt sich an der Universität Stuttgart mit der Strukturaufklärung amorpher Materialien mit Hilfe verschiedener spektroskopischer Techniken.

zienten auf die Untergrundabsorption $\mu_0(E)$ bezogen und normiert werden^[8] [Gl. (b)]. Danach ist die Funktion $\chi(E)$ in die

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\mu_0(E)} \quad (b)$$

Funktion $\chi(k)$ umzuformen, wobei k der Betrag des Wellenvektors des Photoelektrons ist. Er ergibt sich aus der Energie des einfallenden Röntgenphotons E und aus der Lage der Absorptionskante E_0 gemäß Gleichung (c), wobei m_e die Masse des

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

Elektrons und h das Plancksche Wirkungsquantum ist. Die so erhaltene EXAFS-Funktion $\chi(k)$ ist mit den die Umgebung des Absorberatoms charakterisierenden Größen verknüpft^[6, 7] [Gl. (d)]. Die EXAFS-Funktion im k -Raum enthält zwar die

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j}{kr_j^2} \cdot F_j(k) \cdot e^{-2\sigma_j^2 k^2} e^{-\frac{2r_j}{\lambda_j(k)}} \cdot \sin[2kr_j + \varphi_{ij}(k)] \quad (d)$$

gesamte Information, ist aber nicht anschaulich zu interpretieren. Durch Fourier-Transformation von $\chi(k)$ ergibt sich eine radiale Verteilungsfunktion $F(r)$, die Maxima bei $R_j = r_j - \alpha_j$ und damit die Verteilung der Rückstreuer anzeigt [Gl. (e)]. Dar-

$$F(r) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{k_{\min}}^{k_{\max}} \chi(k) \cdot k^n w(k) \exp(i2kr) dk \quad (e)$$

gestellt wird fast ausschließlich der Betrag von $F(r)$, oft als Modulofunktion der Fourier-Transformierten der EXAFS-Funktion, aber auch als Strukturfunktion $|F(r)|$ bezeichnet. Bei ihrer Interpretation sollte beachtet werden, daß die Maxima zu niedrigeren Abständen – typische Werte liegen bei 0.2–0.3 Å – verschoben sind. Da die Funktionen nur im Intervall k_{\min} bis k_{\max}

transformiert wird, können in der Transformierten nicht reelle Peaks entstehen. Diese lassen sich durch Einführung einer Fensterfunktion $w(k)$, die den zu transformierenden Bereich und die Wichtung der Punkte festlegt, stark dämpfen. Eine typische Funktion für $w(k)$ ist eine Rechteckfunktion. Sie hat die höchste Auflösung, kann aber Abbrucheffekte nicht immer vollständig vermeiden. Bei Verwendung einer Rechteck-Gauß-Funktion fallen die Flanken des Fensters an den Rändern sanft ab; Abbrucheffekte treten kaum auf.

Die Multiplikation der EXAFS-Funktion mit k^n ($n=1-3$) wird eingeführt, um die Abnahme der EXAFS-Funktion $\chi(k)$ mit zunehmendem k -Wert aufgrund des Verlaufs der Rückstreumplitude $F_j(k)$ und des Faktors $\exp(-2\sigma_j^2 k^2)$ zu kompensieren. B. K. Teo und P. A. Lee^[9] haben die Wahl $n=1$ für Rückstreuer mit einer Ordnungszahl $Z > 57$, $n=2$ für Elemente mit $36 < Z < 57$ und $n=3$ für $Z < 36$ vorgeschlagen. Die Wichtung mit k^3 setzt eine sehr gute Qualität der Daten voraus, da gerade bei hohen k -Werten das Signal-Rausch-Verhältnis ungünstig wird, hat aber den Vorteil, daß die EXAFS-Oszillationen gleichmäßig über den ganzen k -Bereich gewichtet werden. Durch unterschiedliche Wichtungen lassen sich darüber hinaus leichte von schweren Elementen unterscheiden.

Um ein Gefühl für EXAFS-Funktionen und ihre Fourier-Transformierten, die Strukturfunktionen, zu vermitteln, seien anhand von theoretischen Kurven ihre Charakteristika erläutert. Abbildung 2a zeigt die mit k^3 gewichtete $\chi(k)$ -Funktion eines Fe-C-Paars mit einem typischen Abstand von 2.0 Å (wie in Ferrocen), Koordinationszahl $N_j=1$ und $\sigma_j=0.05$ Å, berechnet mit theoretischen Rückstreumplituden und Phasen nach A. G. McKale et al.^[10] Die Fourier-Transformierte (Abb. 2b) hat ein deutlich zu kleineren Abständen verschobenes Maximum, dessen Form aufgrund des endlichen Transformationsbereichs asymmetrisch ist. In Abbildung 2c ist mit denselben Parametern die EXAFS-Funktion eines Fe-Br-Paars dargestellt. Wie der Vergleich mit Abbildung 2a zeigt, ist die Amplitude – man beachte den geänderten Maßstab – erheblich größer. Dies kann so verallgemeinert werden, daß leichte Elemente ein geringes

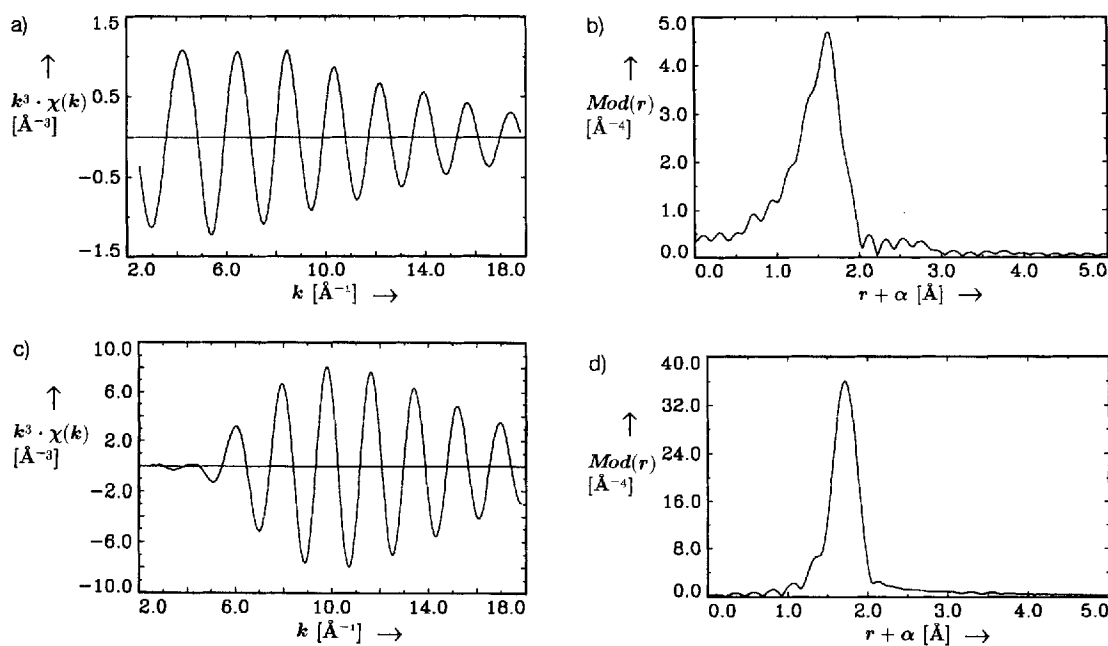


Abb. 2. Theoretische EXAFS-Funktionen (a, c) und deren Fourier-Transformierten (b, d) eines Fe-C- (a, b) und Fe-Br-Absorber-Rückstreuer-Paars (c, d), die unter Verwendung von McKale-Amplituden- und Phasenfunktionen [10] mit folgenden Strukturparametern berechnet wurden: Absorber-Rückstreuer-Abstände $r_{\text{Fe-C}} = 2.0$ und $r_{\text{Fe-Br}} = 2.0$ Å, Koordinationszahlen $N_{\text{C}}=1.0$ und $N_{\text{Br}}=1.0$, Debye-Waller-Faktoren $\sigma_{\text{C}}=0.05$ und $\sigma_{\text{Br}}=0.05$ Å.

Rückstreuvermögen haben, also EXAFS-spektroskopisch schwerer zu detektieren sind als Atome mit hoher Ordnungszahl.

Woran erkennt man die „Art“ des Elements? Gemäß Gleichung (d) sind die elementspezifischen Größen die Rückstreuamplitude und -phase. Die Rückstreuamplitude ist in der EXAFS-Funktion die Einhüllende, die beispielsweise in den Abbildungen 2a und 2c deutlich unterschiedlich sind. Die Fourier-Transformierte liefert jedoch keine Hinweise auf unterschiedliche Elemente.

Die theoretische Berechnung der Rückstreuamplituden und -phasen war lange Zeit ein großes Problem und hat wesentlich dazu beigetragen, daß die EXAFS-Spektroskopie keine umfassende Anwendung fand. Die ersten ausführlichen Berechnungen von Rückstreuamplituden und -phasen stammen von B. K. Teo und P. A. Lee^[9] nach einer Elektron-Atom-Streutheorie von P. A. Lee und G. Beni^[11], wobei jedoch die vom Absorberatom auslaufende sphärische Welle durch eine ebene Welle angenähert wird. Diese Näherung ist gültig, wenn die effektive Größe des Atoms klein gegenüber dem Abstand zwischen den Atomen ist. Mittlerweile stehen leistungsfähige Programmpakete zur Berechnung dieser Größen zur Verfügung, die die sphärische Wellen^[10] berücksichtigen. Häufig wird das vom Science and Engineering Research Council (SERC), Daresbury Laboratory, Warrington, Großbritannien, entwickelte und allgemein erhältliche Programm EXCURV90 und seine Folgeversionen benutzt, das theoretische Rückstreuamplituden und -phasen und die Größe $\lambda_j(k)$, die die endliche Lebensdauer des Photoelektrons charakterisiert, nach einem Formalismus von S. J. Gurman et al.^[12] berechnet. Ihm liegt eine Elektronen-Streutheorie von P. A. Lee und J. B. Pendry^[13] zugrunde. Darüber hinaus können auch Mehrfachstreuungseffekte mit diesem Programm berücksichtigt werden^[14]. J. J. Rehr et al. begannen 1986 mit der Entwicklung des Programms FEFF, mit dem wohl im Augenblick die exakteste theoretische Berechnung von Amplituden- und Phasenfunktionen und der mittleren freien Weglänge $\lambda_j(k)$ für beliebige Absorber-Rückstreuer-Paare möglich ist^[15, 16].

Es muß aber an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß sich die Rückstreuamplituden von benachbarten Elementen des Periodensystems nur geringfügig unterscheiden. Eine eindeutige Zuordnung ist in derartigen Fällen nahezu unmöglich. Da aber im allgemeinen genügend Informationen über die gemessene Probe vorliegen, gelingt es fast immer, das Element zu identifizieren, vorausgesetzt, die theoretisch berechneten Rückstreuamplituden und -phasen geben das Rückstreuverhalten richtig wieder. Abweichungen können bei sehr unterschiedlichen chemischen Umgebungen auftreten. In solchen Fällen muß auf Modellsubstanzen zurückgegriffen werden.

Rückstreuamplituden und -phasen, die mit Hilfe von Modellsubstanzen bestimmt worden sind, sind den theoretischen Werten immer vorzuziehen. In diesen Fällen wird das EXAFS-Spektrum einer Verbindung gemessen, deren Struktur genau bekannt ist. Da die Koordinationszahl N_j und der Abstand zum Absorberatom r_j gegeben sind, die freie Weglänge $\lambda_j(k)$ aus theoretischen Rechnungen und der Debye-Waller-Faktor aus Röntgendaten, Schwingungsfrequenzen und Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen abgeschätzt werden kann, läßt sich die Rückstreuamplitude und -phase aus dem experimentellen Spektrum bestimmen. Aber nicht jede Verbindung, deren Struktur bekannt ist und die dem zu untersuchenden System chemisch gleicht, eignet sich als Modellsubstanz. Geeignet sind nur Verbindungen mit einer gut definierten Koordinationschale, d. h. der Beitrag eines Terms zur Röntgenstreuamplitude und -phase muß von denen der anderen Terme eindeutig abtrennbar sein (vgl. [Gl. (d)]). Solche Modellsubstanzen sind sehr schwierig zu finden, und man ist in sehr vielen Fällen auf die Verwendung berechneter Rückstreuamplituden und -phasen angewiesen.

In den meisten Fällen liegen unterschiedliche Atompaare bei verschiedenen Abständen vor; die entsprechenden EXAFS-Funktionen überlagern sich. Die Überlagerung der Funktionen eines Fe-C- und eines Fe-Br-Paars mit Absorber-Rückstreuer-Abständen von 2.0 bzw. 3.5 Å ist in Abbildung 3a gezeigt. Die Fourier-Transformierte (Abb. 3b) weist getrennte Peaks auf. In

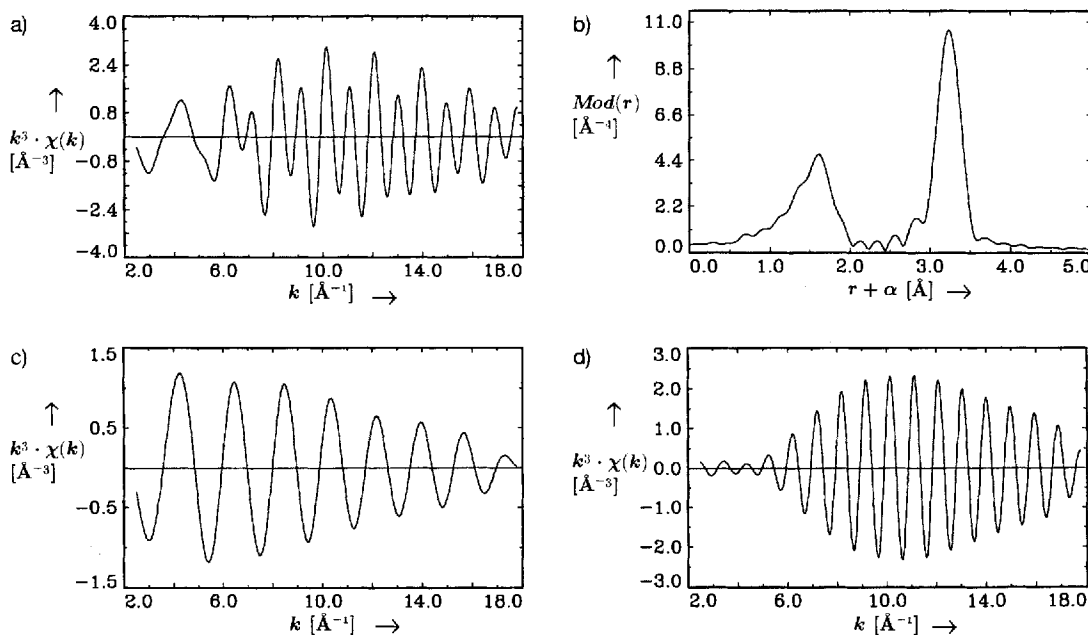


Abb. 3. Theoretische EXAFS-Funktion (a) und deren Fourier-Transformierte (b) eines überlagerten Fe-C- und Fe-Br-Absorber-Rückstreuerpaars, die unter Verwendung von McKale-Amplituden- und Phasenfunktionen [10] mit folgenden Strukturparametern berechnet wurden: Absorber-Rückstreuer-Abstände $r_{\text{Fe-C}} = 2.0$ und $r_{\text{Fe-Br}} = 3.5$ Å, Koordinationszahlen $N_{\text{C}} = 1.0$ und $N_{\text{Br}} = 1.0$, Debye-Waller-Faktoren $\sigma_{\text{C}} = 0.05$ und $\sigma_{\text{Br}} = 0.05$ Å. Im Abstandsbereich von 0.5 bis 2.5 Å (c) und 2.5 bis 4.5 Å (d) Fourier-gefilterte EXAFS-Funktionen.

solch günstigen Fällen wird häufig der einzelne Peak mit Hilfe einer Fensterfunktion ausgeschnitten und vom Ortsraum (Funktion $|F(r)|$) in den Impulsraum (Funktion $\chi(k)$) zurücktransformiert. Das Ergebnis ist in den Abbildungen 3c und 3d gezeigt. Wie der Vergleich mit den Abbildungen 2a bzw. 2c ergibt, wird der Beitrag des Fe-C-Paars reproduziert, der des Fe-Br-Paars zeigt die identische Einhüllende, d.h. gleicher Rückstreuer, aber eine andere Periode, da der Fe-Br-Abstand von 2.0 auf 3.5 Å erhöht wurde. Wie dieses Beispiel verdeutlicht, kann durch die Fourier-Filtertechnik der Beitrag eines Rückstreuers bestimmt werden. Die Einhüllende der gefilterten Funktion gibt die Art des Rückstreuers, die Amplitude die Koordinationszahl und den Debye-Waller-Faktor, die Periode den Abstand zum Absorberatom an.

Abbildung 3a zeigt einen nahezu idealen Fall, denn in der Realität liegen meist mehrere Abstände gleicher Größenordnung vor. In Abbildung 4a ist das Ergebnis der Überlagerung zweier Beiträge, eines Fe-C- und Fe-Br-Paars mit $r_{\text{Fe-C}} = 2.0$ bzw. $r_{\text{Fe-Br}} = 2.25$ Å, dargestellt. Wie aus der Einhüllenden ersichtlich, dominiert der Beitrag des Br-Rückstreuers, der Beitrag des C-Rückstreuers ist nicht sichtbar. In der Fourier-Transformierten (Abb. 4b) ist der Beitrag des C-Atoms nur noch an einer schwachen Schulter zu erkennen, eine Separation in einzelne Koordinationschalen ist ausgeschlossen. In solchen Fällen

Übereinstimmung unbefriedigend, sollte zunächst geprüft werden, ob auch ein anderes Element als das angenommene als Rückstreuer in Frage kommt. Ist dies ausgeschlossen, so kann die Existenz einer weiteren Schale angenommen und so sukzessive die Schalen aufgebaut werden. Es muß aber in jedem Einzelfall geprüft werden, wie groß der Beitrag zur Gesamtfunktion ist. Ist er so klein, daß er innerhalb der Fehlerbreite liegt, so sollte er besser nicht berücksichtigt werden. Zur Beurteilung der Signifikanz neu hinzugefügter Rückstreuerschalen steht beim Programm EXCURV90 ein Test zur Verfügung, der anhand der Verbesserung eines Anpassungsindex zu prüfen ermöglicht, ob die Hinzunahme einer weiteren Schale sinnvoll ist. Gerade im Hinblick auf Anpassungen mehrerer Schalen werden EXAFS-Messungen oft überinterpretiert und haben schon manchmal die Methode in Mißkredit gebracht.

Trotzdem ist die Anpassung einer theoretischen Funktion an die experimentellen Daten in den meisten Fällen der einzige Weg, EXAFS-Spektren zu interpretieren. Bei entsprechender Sorgfalt sind die Ergebnisse sehr zuverlässig. Abstände können mit einer Genauigkeit von bis zu 1 %, Koordinationszahlen mit einem Fehler von bis zu 10–30 % bestimmt werden. Werden Modellschubstanzen eingesetzt, die Messung optimiert und die Daten sehr genau analysiert, kann die Fehlergrenze bei den Koordinationszahlen deutlich unterschritten werden.

2. Meßprinzipien und Meßtechniken

Wie aus Gleichung (a) ersichtlich, ist die bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie zu messende Größe der Röntgenabsorptionskoeffizient $\mu(E)$. Die am häufigsten benutzte Methode beruht auf der direkten Messung von $\mu(E)$. Um monochromatische Röntgenstrahlen zu erzeugen, wird aus einem kontinuierlichen Spektrum gemäß der Bragg-Gleichung (f) (λ = Wellen-

$$n\lambda = 2d \sin \vartheta \quad (f)$$

länge der einfallenden Röntgenstrahlung, d = Netzebenenabstand des Kristalls, 2ϑ = Streuwinkel, n = Ordnung der Beugung ($n = 1, 2, 3, \dots$) mit einem Kristall-Doppelmonochromator, dessen zweiter Kristall schwach gegen den ersten gekippt ist, ein Strahl der Wellenlänge λ ausgeblendet und gleichzeitig Strahlen mit den Wellenlängen $\lambda/2$, $\lambda/3$ usw. unterdrückt. Der Absorptionskoeffizient ergibt sich gemäß Gleichung (a) durch Messung der Intensitäten der Röntgenstrahlen vor und nach der Probe. Die Energie der einfallenden Strahlung wird schrittweise durch Änderung des Anstellwinkels des Monochromators eingestellt. Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 5a schematisch gezeigt. Die zu messende Probe, die Referenzsubstanz, die in vielen Fällen zur Kalibrierung benutzt wird, und die Ionisationskammern zur Messung der Intensität sind in einer Linie angeordnet. Die Probe befindet sich zwischen der ersten und zweiten Ionisationskammer, die Referenzsubstanz zwischen der zweiten und dritten Kammer. Typische Meßzeiten für ein EXAFS-Spektrum liegen im Bereich von 20–60 Minuten, wenn man Synchrotronstrahlung verwendet. Wird der Monochromator schnell rotiert so verringert sich die Meßzeit auf wenige Sekunden^[18]; der experimentelle Aufwand ist hier jedoch groß. Das Akronym für dieses Meßprinzip ist QEXAFS (Q = quick).

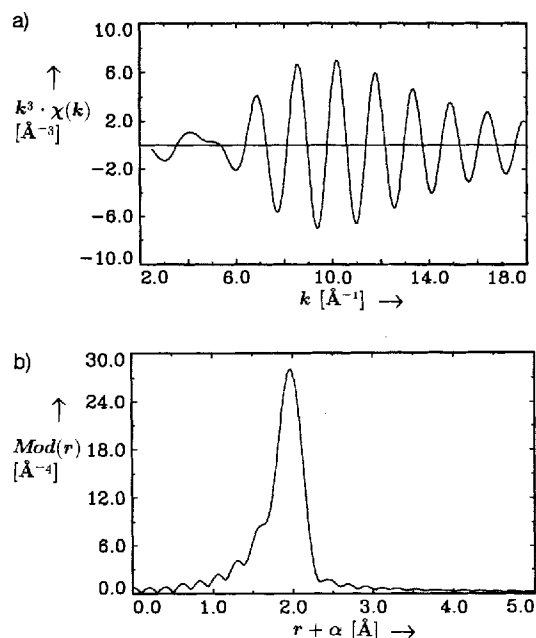


Abb. 4. Theoretische EXAFS-Funktion (a) und deren Fourier-Transformierte (b) eines überlagerten Fe-C- und Fe-Br-Absorber-Rückstreuer-Paars, die unter Verwendung von McKale-Amplituden- und Phasenfunktionen [10] mit folgenden Strukturparametern berechnet wurden: Absorber-Rückstreuer-Abstände $r_{\text{Fe-C}} = 2.0$ und $r_{\text{Fe-Br}} = 2.25$ Å, Koordinationszahlen $N_{\text{C}} = 1.0$ und $N_{\text{Br}} = 1.0$, Debye-Waller-Faktoren $\sigma_{\text{C}} = 0.05$ und $\sigma_{\text{Br}} = 0.05$ Å.

hilft nur die gleichzeitige Anpassung zweier Schalen. Da pro Schale mindestens drei Parameter – Abstand, Koordinationszahl und Debye-Waller-Faktor – benötigt werden, steigt die Parameterzahl bei Anpassung mehrerer Schalen schnell an. Eine in solchen Fällen sinnvolle Strategie ist es, zunächst die experimentelle EXAFS-Funktion mit einer Schale anzupassen. Ist die

Das kontinuierliche Spektrum der Röntgenstrahlung kann auch direkt eingestrahlt werden. Die Strahlung wird durch Bragg-Reflexion an einem Kristall räumlich aufgetrennt und nach Durchgang durch die Probe mit einem ortsempfindlichen Detektor registriert^[19, 20]. Das Meßprinzip ist in Abbildung 5c dargestellt. Die Methode wird als DEXAFS (D = dispersiv) bezeichnet.

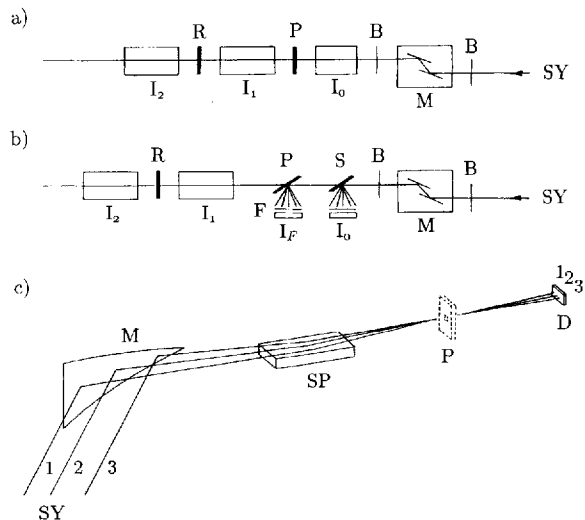


Abb. 5. Experimenteller Aufbau für eine Transmissions- (a), Fluoreszenz- (b) und energiedispersive Messung (c). Der Versuchsaufbau ist in Abb. 5a und b von rechts nach links skizziert, in Abb. 5c von links nach rechts. SY = Synchrotronstrahlung; 1, 2, 3 = Strahlengänge; M = Monochromator; I₀, I₁, I₂ = Ionisationskammern; D = Detektor (Diodenarray); S = Streuprobe; P = Probe; R = Referenzprobe; B = Blende; F = Filter; SP = Spiegel.

Da bei der Absorption der Röntgenstrahlung ein Loch in der Elektronenhülle der Atome resultiert, können auch alle damit verbundenen Folgeprozesse zur Messung des Absorptionskoeffizienten benutzt werden (Abb. 6). So kann ein Elektron von

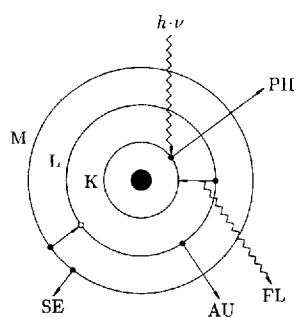


Abb. 6. Folgeprozesse nach der Erzeugung eines Lochs in der Elektronenhülle durch Absorption von Röntgenstrahlung $h\nu$. PH = Photoelektron, AU = Auger-Elektron, SE = Sekundärelektron, FL = Fluoreszenzstrahlung.

einer höheren Schale auf die Leerstelle unter Emission von Fluoreszenzstrahlung (FL) oder von Auger-Elektronen (AU) übergehen, wobei diese beiden Emissionsprozesse miteinander konkurrieren. Die Fluoreszenzausbeute nimmt mit zunehmender Ordnungszahl der Elemente zu und hat den Vorteil, daß durch Verwendung geeigneter Filter die Untergrundstrahlung weitgehend unterdrückt und so die Empfindlichkeit der Methode erhöht werden kann. Ein typischer Aufbau für Messungen der Fluoreszenzstrahlung zeigt Abbildung 5b. Im allgemeinen wird die von der Probe emittierte Fluoreszenzstrahlung

senkrecht zum einfallenden Strahl gemessen; die Probe ist daher um einen Winkel von 45° gedreht angeordnet.

Die Detektion der Auger-Elektronen liefert die gleichen Strukturinformationen wie ein EXAFS-Experiment in Transmission oder eines, bei dem die Fluoreszenzstrahlung gemessen wird. Die Methode ist vorteilhaft dort anzuwenden, wo die Fluoreszenzmessung wegen zu niedrigen Quantenausbeuten scheitert, d. h. bei Messungen an der K-Kante für Elemente mit Ordnungszahlen $Z < 30$ oder bei solchen an der L-Kante für Elemente mit Ordnungszahlen $Z < 80$. Aufgrund der geringen mittleren freien Weglänge der emittierten Elektronen von ca. 100 Å ist die Methode besonders für die Untersuchung von Oberflächen geeignet (SEXAFS, S = Surface). Eine ausführliche Darstellung dieser Methode und ihrer Anwendung ist in Lit.^[21] zu finden. Auch eine direkte Registrierung der durch die Absorption erzeugten Photoelektronen ist im Prinzip möglich, jedoch schwierig, da sich ihre Verteilung im Raum mit der Energie der einfallenden Röntgenstrahlung ändert. Dieser Effekt läßt sich weitgehend ausschließen, wenn alle in Kaskadenprozessen erzeugten Elektronen erfaßt werden, also die Photo- und Auger-Elektronen sowie die durch inelastische Streuung der Photoelektronen und Fluoreszenzstrahlung erzeugten sekundären Elektronen.

Zum Nachweis von Röntgenphotonen gibt es drei Arten von Detektoren: Ionisationskammern, Szintillationszähler und Festkörperdetektoren (Ge, Si, Si mit Li dotiert). Entscheidende Kriterien für die Wahl des Detektors sind dessen Auflösung bezüglich der Energie und dessen Totzeit. Die Energieauflösung ist als die Halbwertsbreite des Signals definiert. Die Totzeit ist durch die Abklingzeit des Prozesses, der zum Nachweis der Röntgenstrahlung benutzt wird, festgelegt und bestimmt die maximal mögliche Zählrate. Die Ionisationskammern haben nahezu keine Totzeiten und können daher hohe Photonenintensitäten bei einer Energieauflösung von ca. 3000 eV erfassen. Szintillationszähler haben eine geringere Auflösung bei Totzeiten zwischen 1.4 (Plastikszintillatoren) und 230 ns (NaI(Tl)-Szintillator). Eine sehr hohe Energieauflösung von 150–400 eV bei sehr kurzer Abklingzeit zeichnet den Festkörperdetektor aus. Die maximale Zählrate ist bei diesen Geräten am geringsten, da ihr Halbleitermaterial bei hohen Photonenflüssen geschädigt wird^[22].

Bei EXAFS-Messungen wird eine Röntgenquelle mit einem kontinuierlichen Spektrum benötigt. Am besten ist dafür die Synchrotronstrahlung geeignet, aber auch die Bremsstrahlung einer konventionellen Röntgenquelle kann eingesetzt werden^[23–25]. Ihre Intensität ist aber mindestens um den Faktor 10^3 geringer^[26]. Dies kann teilweise durch Verwendung fokussierender Röntgenoptiken und durch Einsatz einer Drehanode kompensiert werden. Der experimentelle und finanzielle Aufwand ist jedoch enorm und die Qualität der Spektren im Vergleich zu Messungen mit Synchrotronstrahlung minderwertig. Diese Situation kann sich ändern, wenn es gelingt, Röntgenstrahlung besser zu fokussieren; Ansätze zur Lösung dieses Problems sind vorhanden^[27].

Welche Elemente für eine EXAFS-spektroskopische Untersuchung geeignet sind, bestimmt der Spektralbereich der Röntgenquelle. Legt man einen für Synchrotronstrahlung typischen Spektralbereich von 4–26 keV zugrunde, so können die Elemente von der Ordnungszahl 20 (Ca) bis 47 (Ag) an der K-Kan-

te, von der Ordnungszahl 51 (Sb) bis 92 (U) an der L_{III} -Kante gemessen werden. Die Elemente der Ordnungszahl 51 (Sb) bis 59 (Pr) sind für Messungen an der L_{III} -Kante jedoch wegen der Überlappung mit dem L_{II} -Spektrum nur eingeschränkt zugänglich. Erst ab dem Element Nd hat man einen Energiebereich von 514 eV zwischen L_{III} - und L_{II} -Absorptionskante zur Verfügung, so daß eine EXAFS-Funktion mit einem k -Bereich von ca. 10 \AA^{-1} erhalten werden kann. Somit können die Elemente zwischen Ag und Nd, d. h. so wichtige Elemente wie Sn, Sb und I, nicht untersucht werden. Diese Elemente könnten an der K-Kante zugänglich werden, wenn es gelingt, den Spektralbereich der Synchrotronstrahlung auf 50 keV auszudehnen. Für die Untersuchung der Elemente im Periodensystem, die kleinere Ordnungszahlen als Ca aufweisen, sind sehr weiche Röntgenstrahlung und Hochvakuumtechniken erforderlich. Dies schränkt die Untersuchung flüssiger Proben sehr stark ein.

3. Datenanalyse

Die Messung des Röntgenabsorptionskoeffizienten scheint einfach zu sein, die Auswertung der Daten – schematisch in Abbildung 7 gezeigt – ist es jedoch nicht. Ausführliche Darstellungen der Auswertung sind in Lit.^[8, 28] zu finden. Wir wollen

ten folgt. Die exakte Lage – nicht zu verwechseln mit dem absoluten Wert von E_0 – die für die Umrechnung der Energie E in den Betrag des Wellenvektors k benötigt wird, ist ebenfalls nicht bekannt [vgl. Gl. (c)], da E_0 von der chemischen Umgebung des Absorberatoms abhängt. Diese Schwierigkeiten können weitgehend überwunden werden, wenn Modellsubstanzen bei der Datenanalyse zur Verfügung stehen.

4. Anwendungen der EXAFS-Spektroskopie

Mit dem Aufkommen leistungsfähiger Röntgenstrahlungsquellen, d. h. von Synchrotronstrahlungsquellen, und mit der nahezu zeitgleichen Entwicklung der theoretischen Interpretation der EXAFS-Spektren – über diese zeitliche Koinzidenz kann man nur spekulieren – wurde die EXAFS-Spektroskopie bei sehr unterschiedlichen Fragestellungen eingesetzt. So ergab eine Chemical-Abstracts-Literaturrecherche mit dem Suchbegriff EXAFS bis zum Jahre 1992 (einschließlich) 3423 Literaturzitate; die meisten davon beziehen sich auf die Untersuchungen von kristallinen Stoffen, für deren strukturelle Charakterisierung so leistungsfähige Methoden wie die Röntgen- oder Neutronenbeugung zur Verfügung stehen, so daß die EXAFS-Spektroskopie nur zur Verifikation, in den günstigsten Fällen zur

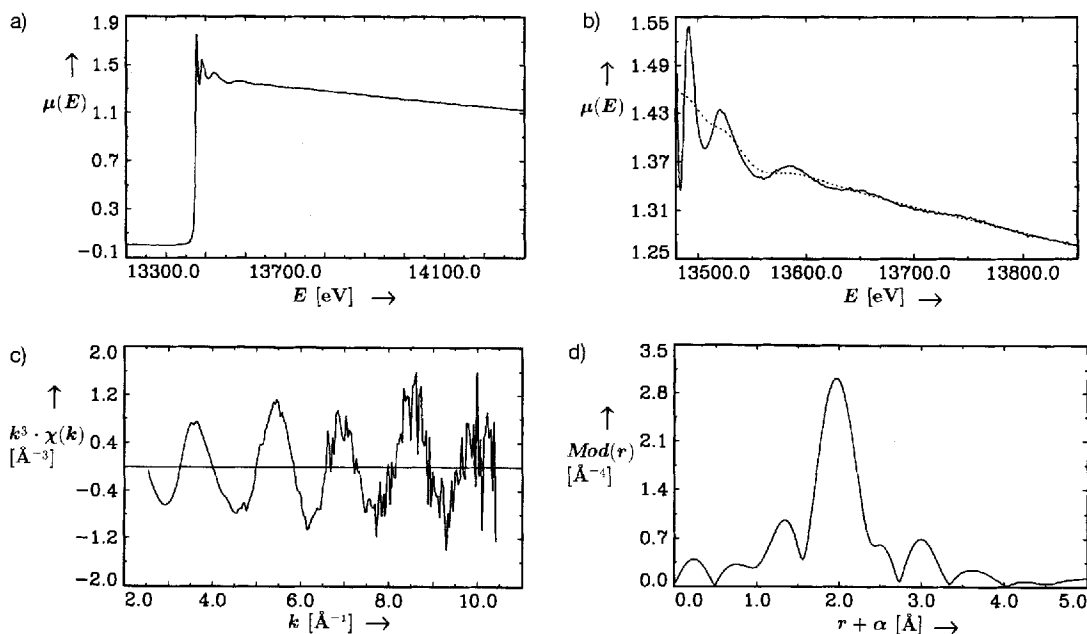


Abb. 7. a) Absorptionsspektrum $\mu(E)$ nach Kantenlagekorrektur und Abzug der Grundabsorption; b) Absorptionsspektrum $\mu(E)$ (durchgezogene Linie) mit Untergrund $\mu_0(E)$ (gepunktete Linie); c) mit k^3 gewichtete EXAFS-Funktion und d) Modulfunktion $Mod(r)$ der Fourier-transformierten $k^3\chi(k)$ -Funktion von Methylmagnesiumbromid in Diethylether.

hier anhand weniger Beispiele die prinzipiellen Probleme erläutern. Wie aus Gleichung (b) ersichtlich, wird die Modulation des Röntgenabsorptionskoeffizienten auf die Untergrundabsorption $\mu_0(E)$ normiert. Für $\mu_0(E)$ gibt es keinen exakten theoretischen Ausdruck; $\mu_0(E)$ muß somit empirisch bestimmt werden. Unterschiedliche Verfahren werden in der Literatur diskutiert, beispielsweise die Approximation durch ein Polynom oder durch Spline-Funktionen^[8]. Obwohl es Kriterien für die Wahl des Untergrunds gibt, ist die Bestimmung von $\mu_0(E)$ ein kritischer Punkt, da die EXAFS-Oszillationen zu stark gedämpft werden können, wenn $\mu_0(E)$ zu genau den experimentellen Da-

Ergänzung konventioneller Methoden, eingesetzt wurde. Auf derartige Arbeiten soll in dieser Übersicht nicht eingegangen werden; wir beschränken uns hier auf die Diskussion von Arbeiten, die die speziellen Vorteile der EXAFS-Spektroskopie nutzen, d. h. die selektive Bestimmung lokaler Strukturen in nicht kristallinen Systemen. Trotz dieser Einschränkung ist es unmöglich, eine vollständige Übersicht zu geben. In diesem Artikel soll an repräsentativen, nicht unbedingt an aktuellen Beispielen aufgezeigt werden, für welche Fragestellungen die EXAFS-Spektroskopie einsetzbar ist, und wo ihre Grenzen liegen.

4.1. Amorphe Festkörper

4.1.1. Amorphe Metalle und Nichtmetalle

Atomare Systeme wie amorphes Selen oder Germanium sind in bezug auf ihre chemische Zusammensetzung die einfachsten Systeme. Die Ermittlung der lokalen Ordnung in diesen Verbindungen ist für das Verständnis ihrer physikalischen Eigenschaften sehr wichtig, und für diese Fragestellung bietet sich der Einsatz der EXAFS-Spektroskopie an. Diese Messungen liefern Koordinationszahlen, Abstände zu den nächsten Nachbaratomen und den Debye-Waller-Term $e^{-2\sigma^2 k^2}$, also Größen, die mit den entsprechenden der kristallinen Phase verglichen werden können. Der Term $e^{-2\sigma^2 k^2}$ enthält einen statischen Anteil aufgrund der statischen Unordnung und einen dynamischen Anteil aufgrund der thermischen Schwingungen. Mit zunehmender Temperatur können die thermischen Schwingungen der Atome um ihre Gleichgewichtslage anharmonisch werden, d. h. die Verteilung der Atome wird asymmetrisch. Sorgfältige EXAFS-Messungen bei unterschiedlichen Temperaturen können darüber Aufschluß geben. In amorphem Ge^[29] unterscheidet sich die unmittelbare Nahordnung nicht von der der kristallinen Phase; die Verteilung der Atome ist symmetrisch. Die kovalente Bindung zwischen den Ge-Atomen scheint weitgehend die Nahordnung zu erhalten. EXAFS-Messungen an amorphem Se unter- und oberhalb der Glastemperatur^[30] ergeben die Koordinationszahl zwei, d. h. die Anordnung der Se-Atome in Ketten oder in Se₈-Ringe bleibt beim Glasübergang erhalten.

Die Variation einer anderen thermodynamischen Größe, nämlich des Drucks, ist meßtechnisch weitaus schwieriger zu bewerkstelligen. Es gibt eine Arbeit^[31], in der amorphes Germanium unter Druck untersucht worden ist. Anlaß zu dieser Untersuchung war die Beobachtung, daß amorphes Germanium bei Normaldruck ein Halbleiter ist, bei einem Druck von 6 GPa jedoch metallische Eigenschaften aufweist. Die Fourier-Transformierten der EXAFS-Funktionen von amorphem Germanium bei Drücken von 0.0 und 8.9 GPa und zum Vergleich von kristallinem Germanium sind in Abbildung 8 aufgetragen. Sie

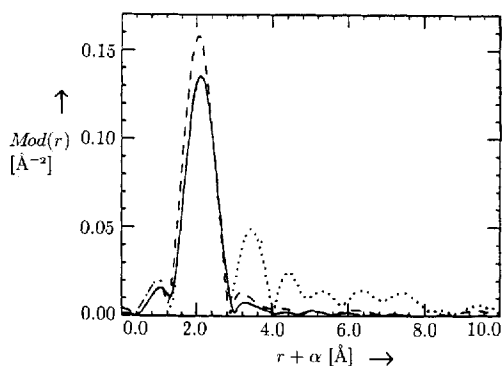


Abb. 8. Modulofunktionen der Fourier-transformierten $k\chi(k)$ -Funktion (Ge-K-Absorptionskante, $k = 4.0\text{--}10.0 \text{ \AA}^{-1}$, multipliziert mit einer Gauß-Fensterfunktion) von amorphem Germanium bei 0.0 GPa (durchgezogene Linie) und 8.9 GPa (gestrichelte Linie) sowie von kristallinem Germanium bei 0.0 GPa (gepunktete Linie) [31].

zeigen im Gegensatz zur EXAFS-Funktion der kristallinen Phase keine höhere Koordinationschalen. Ein Phasenübergang von amorph zu kristallin konnte an dieser Probe nicht beobachtet

werden. In diesem Zusammenhang ist es interessant, wie der Druck in der Probe gemessen wurde. Eine sorgfältige Analyse der EXAFS-Spektren einer Kupferfolie, die bei unterschiedlichen Drücken aufgenommen wurden, ergab, daß aus der Änderung des Abstands der Cu-Atome zum nächsten Nachbarn und aus der des Debye-Waller-Faktors auf den anliegenden Druck mit einer Genauigkeit von 0.2 GPa geschlossen werden konnte^[32]. Bei der erwähnten Messung wurde eine Cu-Folie zusammen mit der Probe gemessen und aus den Daten der Druck bestimmt.

4.1.2. Amorphe Legierungen und binäre Systeme

Für die bisher behandelten Systeme ist eine Atompaarverteilungsfunktion $g(r)$, die ein Maß für die Wahrscheinlichkeit darstellt, im Abstand r ein weiteres Atom zu finden, ausreichend. Für mehratomige Verbindungen, die aus m unterschiedlichen Atomen bestehen, benötigt man einen Satz von $m(m+1)/2$ Funktionen $g_{\alpha\beta}(r)$, die die Wahrscheinlichkeit angeben, im Abstand r vom Atom der Sorte α ein Atom der Sorte β anzutreffen. Setzt man zur Strukturaufklärung die Standardmethoden Röntgen- und Neutronenbeugung ein, so sind $m(m+1)/2$ voneinander unabhängige Experimente erforderlich. Trotz Isotopensubstitutionstechniken bei der Neutronenbeugung und Nutzung der anomalen Dispersion bei der Röntgenbeugung ist die komplette Bestimmung des Satzes von Atompaarverteilungsfunktionen nur in Ausnahmefällen – auch bedingt durch die geringe Anzahl brauchbarer Isotope – und nur bei einfachen Verbindungen durchführbar. Gerade in solchen Fällen bietet sich die EXAFS-Spektroskopie an, da nur die Umgebung um das Absorberatom zur Strukturfunktion beiträgt und dadurch die Zahl der Atomparkorrelationsfunktionen auf m reduziert wird. Jedoch soll neben diesem Vorteil nicht übersehen werden, daß aufgrund der endlichen Lebensdauer des Photoelektrons in der EXAFS-Spektroskopie die detektierbaren Korrelationen zwischen den Atomen deutlich kürzer sind als bei den Beugungsmethoden.

Als ein Beispiel für den Vergleich von Ergebnissen von EXAFS-Messungen mit denen von Neutronenbeugungsexperimenten sei die Untersuchung an amorphem Ni₆₄Zr₃₆ erwähnt^[33]. Bei dieser Verbindung können EXAFS-Messungen an der Ni- und Zr-K-Kante durchgeführt werden. Die Strukturfunktionen zeigen jeweils nur einen Peak und sind in Einklang mit den Daten der Neutronenbeugungsstudie, wenn asymmetrische Verteilungen angenommen werden. Daß mit konventionellen Beugungsmethoden weitreichende Korrelationen besser ermittelt werden können als mit EXAFS-Spektroskopie, belegt eine Untersuchung an amorphem Ga₄₈As₅₂^[34]. Die mit der anomalen Röntgenbeugung bestimmten Atompaarverteilungen zeigen Korrelationen bis zu Abständen von 6 \AA , während die EXAFS-Spektren nur ein Maximum, also keinen Hinweis auf die hohe Ordnung, liefern^[35].

Die EXAFS-Spektroskopie bietet jedoch große Vorteile, wenn geringfügige Änderungen in der ersten Koordinationschale detektiert werden sollen, so z. B. bei der Fragestellung, ob in einem binären System Eigen- oder Fremddissoziation vorliegt. So konnte durch Messung an der Fe-K-Kante in amorphem Fe_{0.30}Y_{0.70} die Tendenz der Eisenatome zur Bildung von Fe-Clustern, eingelagert in einer amorphen Matrix aus Yttriumato-

men, nachgewiesen werden^[36]. Auch in amorphen $\text{Cu}_{24}\text{Zr}_{76}$ sollen Cu-Cluster vorliegen, da weniger Cu-Zr- und mehr Cu-Cu-Paare als im statistischen Mittel bestimmt wurden^[37]. Ähnliches gilt für amorphes As_2Se_3 , wie aus EXAFS-Messungen an der As- und Se-Kante folgt^[38]. Die Autoren unterscheiden zwar zwischen As-Se- und As-As-Paaren, jedoch sollte man sich bewußt sein, daß es in der EXAFS-Spektroskopie problematisch ist, zwischen zwei im Periodensystem benachbarten Elementen zu unterscheiden. In einer anderen Arbeit^[39], in der $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ ($0.20 \leq x \leq 0.57$) untersucht worden ist, geben die Autoren zu, daß die EXAFS-Spektroskopie definitiv nicht ausreichend genau ist, um das exakte Verhältnis von hetero- zu homöopolarer Bindung in $\text{As}_x\text{Se}_{1-x}$ bestimmen zu können. Bei den amorphen III-V-Verbindungen sind Bindungen zwischen gleichen Elementen der überwiegende Defekttyp, der einen großen Einfluß auf die elektronischen Eigenschaften hat. Messungen an amorphen InP ^[40] ergaben, daß etwa ein Drittel aller Bindungen zwischen chemisch gleichen Elementen gebildet wird, die Verbindung also partiell chemisch ungeordnet ist.

Mehr als Rarität vermerkt sei die EXAFS-spektroskopische Untersuchung der Legierungsbildung durch mechanisches Mahlen^[41]. In Übereinstimmung mit röntgenographischen Untersuchungen zeigen die EXAFS-Spektren eines Gemischs von 75 Atomprozent Eisen und 25 Atomprozent Kohlenstoff, gemessen an der K-Kante von Eisen, den Abbau der kristallinen Struktur und die Bildung einer amorphen Phase, deren Nahordnung dem Cementit Fe_3C gleicht.

Auch durch Licht induzierte Änderungen in der Nahordnung lassen sich mit der EXAFS-Spektroskopie untersuchen^[42–44]. Die Effekte sind jedoch sehr klein und liegen im Rahmen des Meßfehlers. Für GeSe_2 ^[42] wird eine Änderung der Koordinationszahl durch Belichten postuliert, bei $\text{As}_{50}\text{Se}_{50}$ -Filmen konnten keine Strukturänderungen innerhalb der ersten Koordinationschale ermittelt werden^[44].

4.1.3. Strukturänderungen bei der Kristallisation

Die bereits erwähnte Empfindlichkeit der EXAFS-Spektroskopie auf Veränderungen in der unmittelbaren Umgebung des Absorberatoms kann zur Ermittlung des Kristallisationsverhaltens amorpher Proben genutzt werden^[45–47]. Ein besonders instruktives Beispiel sind die Untersuchungen an Thulium/Chrom/Aluminium-Hydroxidoxiden^[48]. Die Proben wurden durch Fällung der Hydroxidoxide im stöchiometrischen Verhältnis hergestellt, bis zu einer bestimmten Temperatur aufgeheizt und anschließend wieder abgekühlt.

Die EXAFS-Spektren, gemessen an der L_{III} -Kante von Tm, und ihre Fourier-Transformierten sind in Abbildung 9 dargestellt. Die Strukturfunktionen zeigen in der Nähe der Kristallisationstemperatur das Auftreten weiterer Koordinationschalen. Hier tritt auch ein deutlicher Sprung in der Tm-O-Bindungslänge und, wenn auch nicht so ausgeprägt, in der Koordinationszahl auf. Dies wird so interpretiert, daß zuerst $\text{Tm}(\text{O})\text{OH}$ unter Bildung von Tm_2O_3 Wasser abspaltet und dann spontan an der Kristallisationstemperatur zu $\text{Tm}_3\text{Cr}_2\text{Al}_3\text{O}_{12}$ reagiert. Dabei nimmt zunächst die Koordinationszahl von Thulium von acht auf sechs ab und steigt dann wieder auf acht an.

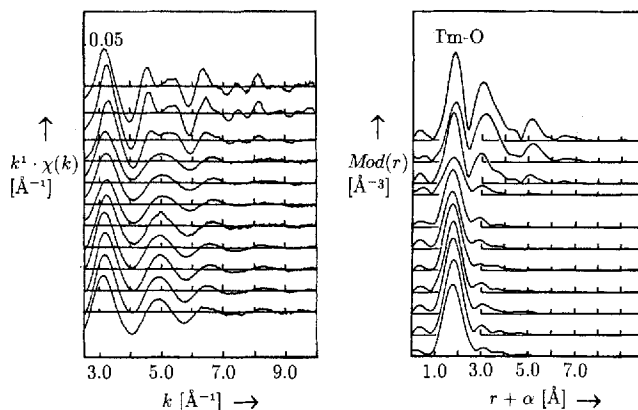


Abb. 9. Mit k gewichtete EXAFS-Funktionen (links; Tm- L_{III} -Absorptionskante) und Modulo-Funktionen der Fourier-transformierten $k^2\chi(k)$ -Funktionen (rechts) ($k = 2.0\text{--}9.0 \text{ \AA}^{-1}$, multipliziert mit Kaiser-Bessel-Fensterfunktionen) von 3 Tm/2 Cr/3 Al/ x O bei den Temperaturen 1180, 845, 817, 750, 650, 555, 460, 365, 270, 175, 60 °C (von oben nach unten) [48].

4.1.4. Strukturänderungen durch chemische Reaktionen

Die EXAFS-Spektroskopie wurde auch eingesetzt, um Strukturänderungen, erzeugt durch chemische Reaktionen, „sichtbar“ zu machen. Als Beispiel sei die Untersuchung der Umsetzung von amorphem MoS_3 mit Lithium diskutiert, bei der sich amorphe Substanzen der Zusammensetzung Li_xMoS_3 ($0 \leq x \leq 4$) bilden^[49]. Die Fourier-Transformierten der EXAFS-Spektren, gemessen an der Mo-K-Kante, von MoS_3 , LiMoS_3 , Li_2MoS_3 , Li_3MoS_3 und Li_4MoS_3 sind in Abbildung 10 zu sehen. Bei der Strukturfunktion von MoS_3 treten

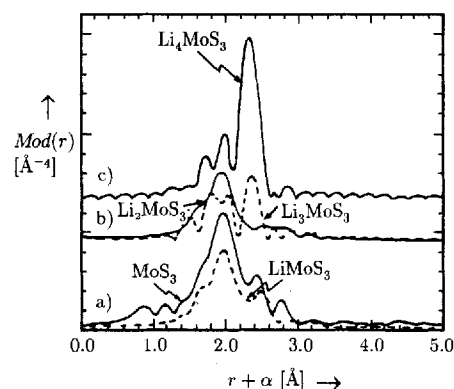


Abb. 10. Modulo-Funktion der Fourier-transformierten $k^3\chi(k)$ -Funktion (Mo-K-Absorptionskante, $k = 4.0\text{--}18.0 \text{ \AA}^{-1}$) von unbehandeltem MoS_3 (a, durchgezogene Linie), LiMoS_3 (a, gestrichelte Linie), Li_2MoS_3 (b, durchgezogene Linie), Li_3MoS_3 (b, gestrichelte Linie) und Li_4MoS_3 (c, durchgezogene Linie) [49].

zwei Maxima auf, wobei das bei etwa 1.9 \AA Mo-S-, das bei etwa 2.4 \AA Mo-Mo-Abständen zugeordnet wird. Diese Ergebnisse sind – nach Berücksichtigung der Phasenverschiebung – mit denen röntgenographischer Untersuchungen an zweikernigen Mo-Verbindungen in Einklang. Durch die Umsetzung von MoS_3 mit Lithium nimmt bis zu der Zusammensetzung Li_2MoS_3 die Intensität des den Mo-Mo-Abständen zugeordneten Maximums stark ab. Bei noch höheren Li-Konzentrationen tritt eine drastische Erhöhung der Intensität auf, die die Autoren

mit einer signifikanten Umstrukturierung unter Bildung von Mo-Clustern interpretieren.

4.1.5. Flüssige Kristalle

Zur Aufklärung der Struktur von flüssigen Kristallen kann die EXAFS-Spektroskopie ebenfalls beitragen^[50]. Hier wird vor allem die Nahordnung in der flüssigen Phase mit der im Kristall verglichen. Für die Cu-Salze von Fettsäuren mit 6, 12, 18 und 22 C-Atomen konnte nachgewiesen werden, daß die kristalline und die Mesophase identische Nahordnungen haben.

4.2. Flüssigkeiten

Seit ca. sechzig Jahren wird die Röntgenbeugung, seit ca. dreißig Jahren zusätzlich die Neutronenbeugung zur Untersuchung der Struktur von Flüssigkeiten eingesetzt. Wie bereits in Abschnitt 4.1.2. erwähnt, kann sich bei Beugungsmethoden nachteilig auswirken, daß sie nur mit dem Streuvermögen der Atompaare gewichtete Summe aller Atompaarverteilungsfunktionen liefern, und die selektive Bestimmung der Nahordnung um eine bestimmte Atomsorte nur selten und dann mit dem hohem Aufwand der Isotopensubstitution möglich ist. Für derartige Fragestellungen bietet sich die EXAFS-Spektroskopie an. Die erste EXAFS-Untersuchung an einem flüssigen System wurde bereits im Jahr 1975 publiziert^[51], der größte Teil der EXAFS-spektroskopischen Studien stammt aus den Jahren nach 1978.

4.2.1. Lösungen von ionischen Verbindungen

Bei Lösungen von Salzen mit Konzentrationen unter 0.1 M gelingt es nur sehr schwer, mit Beugungsmethoden die Struktur der Hydrathülle aufzuklären, weil der größte Teil der Streuung von den Solvensmolekülen stammt. Es lag nahe, dafür die EXAFS-Spektroskopie einzusetzen. In den ersten EXAFS-spektroskopischen Untersuchungen an Lösungen ionischer Verbindungen im erwähnten Konzentrationsbereich wurden in erster Linie die Abstände der Wassermoleküle der ersten Hydratationssphäre zu den Kationen und Anionen der gelösten Salze bestimmt (Tabelle 1). Die meisten der darauffolgenden

Tabelle 1. Abstände d des O-Atoms der Wassermoleküle der ersten Hydratationssphäre zu den Kationen und Anionen verdünnter wäßriger Lösungen von Salzen. c = Konzentration in mol^{-1} .

Verbindung	c		d [Å]	Lit.
CuBr ₂	0.1	Cu-O	1.97 ± 0.08	[51]
		Br-O	3.14 ± 0.10	[51]
Ni(NO ₃) ₂ · 6(H ₂ O)	0.1	Ni-O	2.05	[52]
Ni(NO ₃) ₂ · 6(H ₂ O)	0.1	Ni-O	2.06 ± 0.01	[53]
Co(NO ₃) ₂ · 6(H ₂ O)	0.1	Co-O	2.08 ± 0.01	[53]
Cr(NO ₃) ₃ · 6(H ₂ O)	0.1	Cr-O	2.01 ± 0.01	[53]

Untersuchungen beschäftigten sich mit konzentrierten wäßrigen Lösungen von I-I- und I-II-Elektrolyten, wobei hauptsächlich Ni-, Cu- und Zn-Halogenide eingesetzt wurden. Für diese Salze wurden direkte Metall-Halogen-Bindungen neben der Metall-

Wasser-Koordination postuliert. Zusätzlich ergaben sich auch Hinweise auf Kationen-Kationen-Wechselwirkungen, ähnlich denen in den entsprechenden kristallinen Salzen (Tabelle 2).

Tabelle 2. Qualitative Zusammenfassung der EXAFS-spektroskopischen Ergebnisse, die für konzentrierte wäßrige Lösungen von Salzen erhalten wurden. c = Konzentration, c_s = Sättigungskonzentration.

Salz	c [mol L ⁻¹]	Resultate	Lit.
RbBr	gesättigt 1.0–6.0	Bestimmung der Abstände Rb ⁺ -OH ₂ , Br ⁻ -OH ₂ und Rb-Br	[54]
MnCl ₂	0.1–4.95	oktaedrische [MnCl _{6-n} (H ₂ O) _n] ⁽ⁿ⁻⁴⁾⁺ -Einheiten	[55]
MnBr ₂	1.6–5.2	oktaedrische [MnBr _{6-n} (H ₂ O) _n] ⁽ⁿ⁻⁴⁾⁻ -Einheiten	[56]
NiCl ₂	2.78, 3.74	Ni ²⁺ -Ionen vollständig hydratisiert; Ni-O-Abstände: 2.06 Å (2.78 M); 2.07 Å (3.74 M). Hinweise auf Cl ⁻ in der zweiten Koordinationssphäre der Ni ²⁺ -Ionen	[57]
NiCl ₂	0.5, 4.0	keine oder nur wenige Ni-Cl-Bindungen	[57]
NiBr ₂	0.4, 4.0	keine oder nur wenige Ni-Br-Bindungen	[57]
CuCl ₂	0.05, 4.86	Auftreten von Cu-Cl-Bindungen bei hohen Konzentrationen	[57]
CuBr ₂	0.05–4.5	50% der Cu ²⁺ -Ionen sind in planaren CuBr ₄ -Einheiten wie im Kristall gebunden	[57, 58]
CuBr ₂	3.3, 4.4	unterschiedliche einkernige [CuBr _n (H ₂ O) _{6-n}] ²⁻ⁿ⁺ -Komplexe	[59]
ZnCl ₂	gesättigt	Zn ²⁺ -Ionen in verknüpften ZnCl ₄ ²⁻ -Tetraedern, wobei teilweise Cl ⁻ von OH ₂ substituiert ist (Zn-Cl 2.23 Å, Zn-O 1.92 Å)	[60]
ZnBr ₂	8.08	Zn ²⁺ -Ionen in verknüpften ZnBr ₄ ²⁻ -Tetraedern, wobei teilweise Br ⁻ von OH ₂ substituiert ist	[57]
CdBr ₂	gesättigt, 0.75 c_s , 0.5 c_s , 0.25 c_s , 0.10 c_s , 0.02 c_s	Ketten aus CbBr ₄ ²⁻ - oder CdBr ₃ ⁻ -Einheiten (siehe Abb. 11)	[61]

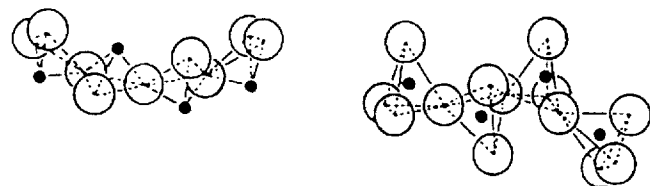


Abb. 11. Strukturmodelle für die lokale Struktur von CdBr₂ in wäßrigen Lösungen. Links: Ketten aus CdBr₃⁻-Pyramiden, rechts: Ketten aus CdBr₄²⁻-Tetraedern [61]. Weiße Kugeln = Br⁻, schwarze Kugeln = Cd²⁺-Ionen.

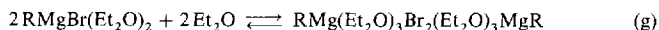
Bald wurden die Messungen auf komplexere Lösungen von ionischen Verbindungen ausgedehnt und Mischungen von mehreren Elektrolyten in Wasser untersucht. Für gesättigte, wäßrige Mischungen aus ZnCl₂ und LiCl oder CaCl₂ zum Beispiel wurde die Existenz von teilweise verketteten, tetraedrischen ZnCl₄²⁻-Einheiten mit Zn-Cl-Abständen von 2.24 ± 0.01 (LiCl) bzw. 2.25 ± 0.01 Å (CaCl₂) postuliert^[60]. Aufgrund der Tatsache, daß sich auch Zn-O-Rückstreuer bei 1.89 ± 0.05 (LiCl) bzw. 1.92 ± 0.08 Å (CaCl₂) finden, schließen die Autoren auf eine partielle Substitution der Cl-Atome durch Wassermoleküle in den tetraedrischen ZnCl₄²⁻-Einheiten. Die EXAFS-spektroskopische Untersuchung der Umgebung der Ca²⁺-Ionen ergab eine oktaedrische Solvation durch Wassermoleküle mit einem Ca-O-Abstand von 2.45 Å, wobei keine Metall-Halogen-Assoziation gefunden wurde. Bei Mischungen aus CoCl₂ und NiCl₂ in Wasser (0.5 M, angereichert an Cl⁻ durch Einleitung von

HCl) fand man für beide Kationen Metall-Halogen-Bindungen, wobei die Tendenz zur Bildung der Chlorokomplexe für die Co^{2+} -Ionen stärker ausgeprägt ist als für Ni^{2+} -Ionen^[62].

Beispiele für Untersuchungen an nicht wäßrigen Lösungen von Elektrolyten sind sowohl die Arbeiten über Kupferhalogenide in Dimethylsulfoxid, Acetonitril, Pyridin (und Wasser)^[63] sowie in Pyridin/Wasser-Gemischen^[64] als auch die Bestimmung der Umgebung von Ag^+ -Ionen in den N-Donorsolventen Ammoniak, Pyridin und Acetonitril^[65]. Durch Vergleich der EXAFS-spektroskopischen Ergebnisse von $[\text{UO}_2(\text{18-Krone-6})(\text{ClO}_4)_2]$ im festen Zustand und in Acetonitril gelöst konnte gezeigt werden, daß in Lösung nur noch zwei Drittel der UO_2^{2+} -Ionen von den Kronenetherliganden komplexiert vorliegen; an die restlichen UO_2^{2+} -Ionen wird das Lösungsmittel Acetonitril koordiniert, d. h. das Lösungsmittel „löst“ die UO_2^{2+} -Ionen aus dem Kronenether „heraus“^[66].

4.2.2. Lösungen von Grignard-Reagentien und von Chlorokomplexen

Da der größte Teil der EXAFS-spektroskopischen Untersuchungen an Lösungen bei genauerer Betrachtung dem Gebiet der homogenen Katalyse zugeordnet werden muß, bleiben nur sehr wenige Studien, die sich mit Lösungen im herkömmlichen Sinn befassen. In dieser Gruppe werden solche zusammengefaßt, die sich nicht in das Gebiet der gelösten ionischen Verbindungen und der homogenen Katalyse einordnen lassen. Ein Beispiel hierfür ist die Untersuchung der Struktur von Grignard-Verbindungen in Lösung^[67, 68]. Trotz ihrer Bedeutung in der präparativen Chemie ist über ihre Struktur in Lösung bislang noch recht wenig bekannt^[69], und ihre Beschreibung wurde kontrovers diskutiert. Obwohl zahlreiche Untersuchungen an Grignard-Verbindungen durchgeführt wurden, lagen überraschenderweise so gut wie keine Informationen über intra- und intermolekulare Abstände bei Grignard-Reagentien in Lösung vor. Anhand von EXAFS-Messungen (Br-K-Absorptionskante) an Methyl-, Ethyl- und Phenylmagnesiumbromid in Diethylether (3.12, 3.04, 2.96 M) sowie Vinylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran (1.56 M) konnte gezeigt werden, daß die Grignard-Verbindungen Methyl-, Ethyl- und Phenylmagnesiumbromid in Diethylether sowohl als tetraedrische Monomere als auch als oktaedrische Dimere vorliegen. Der Prozentsatz an Dimeren beträgt $60 \pm 7\%$, $62 \pm 8\%$ bzw. $33 \pm 9\%$. Diese Systeme lassen sich durch Gleichgewicht (g) beschreiben,



wobei im Fall von Methyl- und Ethylmagnesiumbromid das Gleichgewicht auf der Seite der Dimere, im Fall von Phenylmagnesiumbromid auf der Seite der Monomere liegt. Vinylmagnesiumbromid bildet in Tetrahydrofuran oktaedrische Monomere, wobei keine Hinweise auf eine Assoziation beobachtet wurden. Die Ergebnisse sind gemeinsam mit den EXAFS-spektroskopisch bestimmten Abständen in Abbildung 12 zusammengefaßt.

Eine Untersuchung, die mehr den herkömmlichen Lösungen als den Lösungen von ionischen Verbindungen zugeordnet werden kann, befaßte sich mit der Struktur von $[\text{MeEtim}]_2[\text{MCl}_4]$ ($[\text{MeEtim}]^+ = 1\text{-Methyl-3-ethylimidazolium}$; $\text{M} = \text{Mn, Co, Ni}$)

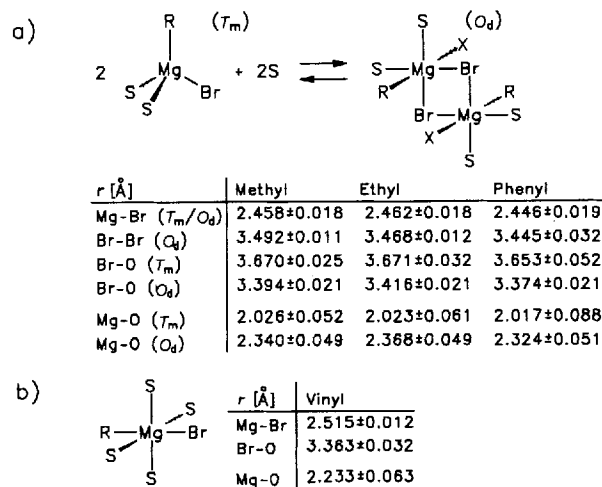


Abb. 12. Gleichgewicht und Strukturmodelle für die Grignard-Verbindungen a) Methyl-, Ethyl- und Phenylmagnesiumbromid in Diethylether (3.12, 3.04, 2.96 M; Anteil der Dimere (O_d) 60 ± 7 , 62 ± 8 , $33 \pm 9\%$; Abstand r [Å]; $\text{R} = \text{Me, Et, Ph}$, $\text{S} = \text{Et}_2\text{O}$, $\text{X} = \text{Me, Et, Ph, Et}_2\text{O}$) und b) Vinylmagnesiumbromid in Tetrahydrofuran (1.56 M; Abstand r [Å]; $\text{R} = \text{Vinyl}$, $\text{S} = \text{THF}$) [68].

in den ionischen Flüssigkeiten $[\text{MeEtim}]\text{-Cl}(\text{AlCl}_3)_x$ ^[70]. Die chemischen und physikalischen Eigenschaften dieser Lösungen werden hierbei im wesentlichen vom Gehalt x an AlCl_3 bestimmt. Flüssigkeiten mit einem Gehalt von mehr als 50 Mol-% AlCl_3 werden als sauer, mit weniger als 50 Mol-% als basisch bezeichnet. Für die basischen Lösungen wurde eine vierfache Koordination des Metallzentrums ($\text{M} = \text{Mn, Co, Ni}$) mit Cl^- -Ionen ermittelt ($\text{Mn-Cl} = 2.38$, $\text{Co-Cl} = 2.27$, $\text{Ni-Cl} = 2.25$ Å), so daß Spezies des Typs $[\text{MCl}_4]^{2-}$ in Lösung vorliegen. In sauren Lösungen hingegen detektiert man sechs Cl-Atome bei deutlich unterschiedlichen Abständen ($\text{Mn-Cl} = 2.54$, $\text{Co-Cl} = 2.44$, $\text{Ni-Cl} = 2.38$ Å) und drei Al-Atome ($\text{Mn-Al} = 3.33$, $\text{Co-Al} = 3.24$, $\text{Ni-Al} = 3.19$ Å) in der unmittelbaren Umgebung des Metallatoms, was eindeutig auf das Vorliegen von Komplexen des Typs $[\text{M}(\text{AlCl}_4)_3]^-$ hinweist. Der $[\text{AlCl}_4]^-$ -Ligand wird hierbei zweizählig an das Metallzentrum gebunden, und es scheinen, entgegen früheren Annahmen, keine $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ -Chelatliganden vorzuliegen.

4.2.3. Metall- und Halbmetschmelzen

Die ersten Untersuchungen an Metallschmelzen wurden durchgeführt, um Asymmetrieffekte bei der Analyse der EXAFS-Funktionen zu studieren. E. D. Crozier und A. J. Seary untersuchten beispielsweise festes und flüssiges Zink in einem Temperaturbereich von 273 bis 782 K^[71]. Wie sich herausstellte, ist die Verteilung der am nächsten gelegenen Rückstreuer bei hohen Temperaturen asymmetrisch. Eine Vernachlässigung dieser Asymmetrie und eine Auswertung unter Verwendung einer symmetrischen Verteilungsfunktion (Debye-Modell) führen zu Fehlern bei der Bestimmung des Absorber-Rückstreuer-Abstands r und des Debye-Waller-Faktors σ . Für ein anharmonisches Oszillatormodell erhält man hingegen verlässlichere Werte für r und σ , wobei der Debye-Waller-Faktor um ca. 20 % höher als der der symmetrischen Verteilungsfunktion liegt.

Studien bei unterschiedlichen Temperaturen sowohl an kristallinem orthorhombischem α -Gallium, metastabilem monoklinem β -Gallium als auch an flüssigem Gallium zeigten, daß

eine starke Übereinstimmung in der Nahordnung zwischen flüssigem Zustand und der kristallinen β -Struktur besteht^[72]. Die Ga-Ga-Abstände der ersten Koordinationsschale betragen 2.44 und 2.68 Å für die α - bzw. β -Form. Messungen an Zinn in einem Temperaturbereich von 50 bis 291 °C wurden durchgeführt, um Strukturänderungen in der unmittelbaren Umgebung der Sn-Atome beim Phasenübergang fest-flüssig zu beobachten^[73]. Die Auswertung der EXAFS-Funktionen unter Berücksichtigung von asymmetrischen Effekten ergab, daß sich beim Phasenübergang die Abstände vergrößern, jedoch die Koordinationsgeometrie des festen Zustands erhalten bleibt (vier kurze und zwei lange Sn-Sn-Abstände; Tabelle 3).

Tabelle 3. Sn-Sn-Abstände der ersten und zweiten Koordinationssphäre im Element Zinn bei verschiedenen Temperaturen (N = Koordinationszahl der Sn-Atome) [73].

T [°C]	$r_{\text{Sn-Sn}(1)}$ [Å] ($N = 4$)	$r_{\text{Sn-Sn}(2)}$ [Å] ($N = 2$)	T [°C]	$r_{\text{Sn-Sn}(1)}$ [Å] ($N = 4$)	$r_{\text{Sn-Sn}(2)}$ [Å] ($N = 2$)
50	2.997	3.170	232 [a]		
100	2.985	3.156	248	2.974	3.190
150	2.986	3.188	291	3.019	3.282
200	2.978	3.178			

[a] Schmelzpunkt.

Eine EXAFS-spektroskopische Untersuchung von K. Tamura et al. beschäftigte sich mit Se, Te und Se-Te-Mischungen in unterschiedlichen Aggregatzuständen^[74]. Abbildung 13a zeigt die Fourier-transformierten EXAFS-Funktionen von kristallinem, flüssigem und gasförmigen Se in Abhängigkeit von der Temperatur. Wie man deutlich sieht, nimmt die Intensität des Maximums für die kürzeste Se-Se-Bindung innerhalb einer Se_x -Kette mit steigender Temperatur ab, wobei eine besonders starke Bindungskontraktion beim Übergang in die Gasphase zu beobachten ist. Bei 80 K läßt sich zusätzlich der kürzeste Se-Se-Abstand zwischen den Se_x -Ketten (3.38 Å) und zum zweitnäch-

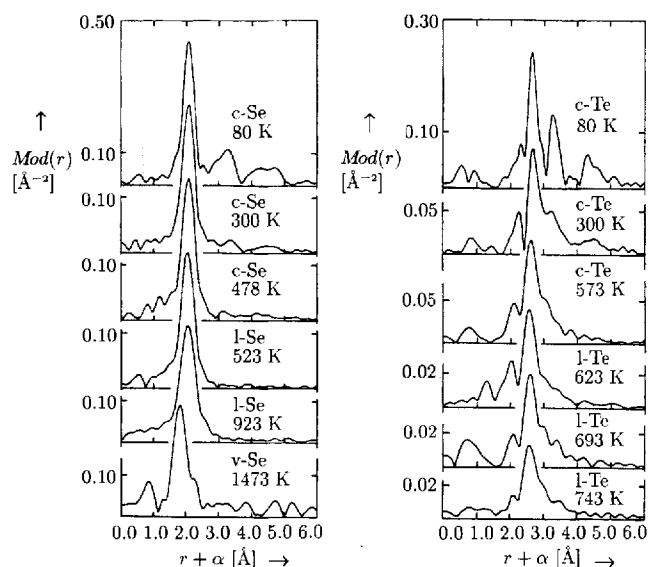
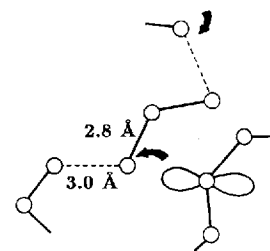


Abb. 13. Mit k gewichtete Fourier-transformierte EXAFS-Funktionen von kristallinem (c-Se), flüssigem (l-Se) sowie gasförmigen (v-Se) Selen (links) und kristallinem (c-Te) sowie flüssigem (l-Te) Tellur (rechts) bei unterschiedlichen Temperaturen [74].

sten Nachbarn innerhalb einer Se_x -Kette (3.73 Å) bestimmen; diese Werte stimmen recht gut mit röntgenographischen Messungen überein (3.436 bzw. 3.716 Å). Das Fehlen der Maxima für diese Abstände bei höheren Temperaturen wird von den Autoren auf die vergrößerte statische und thermische Unordnung (Rotationen der Ketten um die Se-Se-Bindungen) zurückgeführt.

Abbildung 13b zeigt die entsprechenden EXAFS-Funktionen von kristallinem und flüssigem Tellur. Auf den ersten Blick scheinen bei Tellur ähnliche Verhältnisse vorzuliegen wie bei Selen. In kristallinem Tellur findet man bei 80 K für den kürzesten Te-Te-Abstand innerhalb einer Te_x -Kette einen Wert von 2.84 Å in sehr guter Übereinstimmung mit dem kristallographisch ermittelten Wert von 2.835 Å. Die Peaks in der Fourier-Transformierten bei 3.3 und 4.4 Å können Abständen zwischen zwei Te_x -Ketten zugeordnet werden, wobei zum Maximum bei 4.4 Å auch noch der zweitnächste Abstand innerhalb einer Te_x -Kette beiträgt. Wie bei Selen lassen sich diese Beiträge bei höheren Temperaturen nicht mehr nachweisen. Jedoch findet man in der flüssigen Phase von Tellur zwei Abstände mit ca. 2.8 und 3.0 Å, während festes Tellur in diesem Bereich nur einen Te-Te-Abstand von 2.84 Å aufweist. Als Erklärung hierfür wird von den Autoren eine Kettenstruktur mit alternierend längeren und kürzeren Te-Te-Abständen angegeben, was wiederum auf eine partielle Schwächung der Bindungen durch die freien Elektronenpaare der benachbarten Kette zurückgeführt wird (Abb. 14). Die Ergebnisse lassen weiterhin keine Rückschlüsse

Abb. 14. Schematisches Strukturmodell für flüssiges Tellur, das aus Te_x -Kettenmolekülen mit kürzeren und längeren Bindungen besteht. Der Ladungstransfer des einsamen Elektronenpaares in der benachbarten Te_x -Kette bewirkt eine Schwächung der kovalenten Bindung [74].



auf eine dreifache Koordination der Te-Atome mit einer As-ähnlichen pyramidalen Geometrie zu, wie sie von vielen Autoren für flüssiges Tellur postuliert wurde. Für die Untersuchung der flüssigen Se-Te-Mischungen ($\text{Se}_{80}\text{Te}_{20}$, $\text{Se}_{50}\text{Te}_{50}$, $\text{Se}_{30}\text{Te}_{70}$, $\text{Se}_{20}\text{Te}_{80}$) wurden EXAFS-Spektren an beiden Absorptionkanten aufgenommen. Der Se-Se-Abstand vergrößert sich bei diesen Verbindungen mit steigendem Te-Gehalt. Außerdem wächst die Zahl an längeren Te-Te-Bindungen innerhalb einer Kette mit steigender Temperatur und Te-Gehalt, was von den Autoren als Hinweis auf einen Halbleiter-Metall-Phasenübergang gedeutet wird.

4.2.4. Salzschnmelzen

EXAFS-spektroskopische Untersuchungen an Salzschnmelzen sind vermutlich wegen des hohen experimentellen Aufwands nur vereinzelt durchgeführt worden. J. Wong und F. W. Lytle haben glasartiges und flüssiges ZnCl_2 (Schmelzpunkt 593 K) in den Temperaturbereichen von 120 bis 573 K und von 603 bis 673 K studiert^[75]. Als Modellverbindung verwendeten sie kri-

stallines α -ZnCl₂. Das Zn²⁺-Ion ist sowohl in der flüssigen als auch der glasartigen Phase von 5.1 ± 0.8 Cl⁻-Ionen in einem Abstand von 2.34 ± 0.01 Å umgeben, was eher mit den molekulardynamischen Ergebnissen von L. V. Woodstock et al. ($N_{\text{Cl}} = 4.7$)^[76] als mit den Resultaten aus Röntgenbeugungsmessungen von M. Imoaka et al. ($N_{\text{Cl}} = 4.0$)^[77] übereinstimmt. Aufgrund der für die unterschiedlichen Temperaturen ermittelten Debye-Waller-Faktoren scheint die Bewegung der Zn²⁺-Ionen von der Bewegung der nächsten Cl⁻-Nachbarn entkoppelt zu sein. Dieser Effekt ist besonders stark unterhalb der Glasatemperatur von 375 K ausgeprägt. Die aus Vergleichsgründen durchgeführten EXAFS-spektroskopischen Messungen an glasartigem GeO₂ (Temperaturbereich 128 bis 848 K) ergeben dagegen eine starke Kopplung der Bewegungen der Ge-Atome mit der der vier nächsten Sauerstoffatome.

Um Informationen zum Salz-Metall-Übergang zu erhalten, wurden RbBr und Rb_{0.8}(RbBr)_{0.2} in flüssiger Phase bei 700 °C an der Br-K-Absorptionkante untersucht^[78]. Die Koordinationszahl von Rb wurde durch Messung des EXAFS-Spektrums von kristallinem RbBr bei 20 °C kalibriert. Das wesentlichste Ergebnis dieser Studie war, daß sich die Koordinationszahl von Rb von sechs auf vier verringert, wenn man vom flüssigen RbBr zu Rb_{0.8}(RbBr)_{0.2} geht.

4.2.5. Molekular aufgebaute Flüssigkeiten

B. X. Yang und J. Kirz führten 1987 die erste und einzige EXAFS-spektroskopische Untersuchung an Wasser durch^[79]. Gemessen wurde verständlicherweise an der O-K-Absorptionskante. Wegen der niedrigen Energie der zu verwendenden Röntgenstrahlung (500 bis 1000 eV) sind derartige Experimente sehr aufwendig und ihre Auswertung schwierig. Ein Vergleich der Fourier-transformierten EXAFS-Funktion mit den Atompaarkorrelationsfunktionen $g_{\text{OO}}(r)$ und $g_{\text{OH}}(r)$, die aus der Kombination von Röntgen-, Neutronen- und Elektronenbeugungsdaten an schwerem Wasser erhalten wurden^[80, 81], ist in Abbildung 15 zu sehen. Das Maximum bei 2.6 Å kann eindeutig einem O-O-Absorber-Rückstreuer-Paar zugeordnet werden. In-

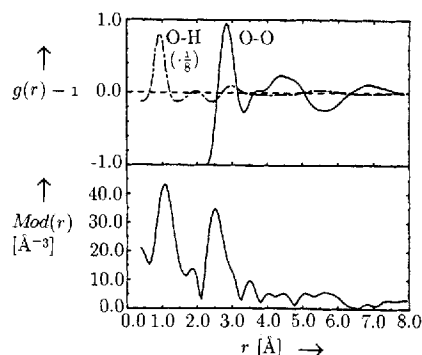


Abb. 15. Oben: Atompaarkorrelationsfunktionen (durchgezogene Linie $g_{\text{OO}}(r) - 1$, strichpunktierte Linie $(g_{\text{OH}}(r) - 1)/8$) von D₂O [80, 81]. Unten: Mit k^2 gewichtete Fourier-transformierte EXAFS-Funktion von H₂O [79].

teressant ist weiterhin der Peak bei 1.0 Å, der aufgrund des Vergleichs mit der $g_{\text{OH}}(r)$ -Funktion nach Meinung der Autoren von einem H-Rückstreuer herrührt und nicht ein Artefakt einer

fehlerhaften Untergrundkorrektur ist. Überlieweise sind H-Atome aufgrund ihrer geringen Rückstreuung (ein einziges Elektron) nicht im EXAFS-Spektrum beobachtbar. Die Autoren merken an, daß die Rückstreuamplitude und -phase des Sauerstoffatoms offensichtlich stark von den zwischen dem O-Absorber und O-Rückstreuer liegenden H-Atomen modifiziert werden.

Die EXAFS-spektroskopische Untersuchung an flüchtigem Brombenzol ist ein Beispiel dafür, welche detaillierten Informationen über ein System durch die Kombination von EXAFS-Spektroskopie, Röntgen- und Neutronenbeugung erhalten werden können^[82]. Die Analyse des EXAFS-Spektrums ergab eine starke Wechselwirkung zwischen Br-Atomen und eine zwischen Br-Atomen und dem aromatischen π -Elektronensystem. Aus den ermittelten Abständen und Koordinationszahlen ließ sich jedoch nicht eindeutig die relative Anordnung der Brombenzolkole ableiten. Dies gelang mit Röntgen- und Neutronenbeugungsmessungen. Das in Abbildung 16 gezeigte Modell für die Nahordnung in flüssigem Brombenzol ist in Einklang mit den Ergebnissen der EXAFS-Spektroskopie, der Röntgen- und Neutronenbeugung.

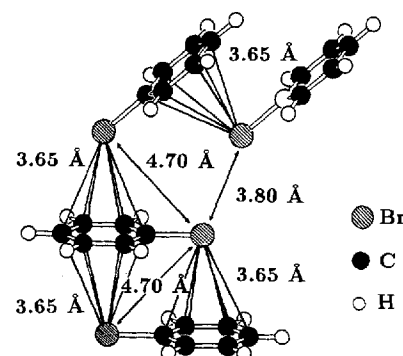


Abb. 16. Dreidimensionales Strukturmodell für flüssiges Brombenzol, das auf der Basis der Ergebnisse von EXAFS-Spektroskopie, Röntgen- und Neutronenbeugung abgeleitet wurde [82].

4.3. Katalyse

Die Untersuchung von Katalysatoren ist eines der Hauptanwendungsgebiete der EXAFS-Spektroskopie. Mit der zunehmenden Zahl an Synchrotronstrahlungsquellen ist auch die Zahl der Publikationen zu diesem Thema über die Jahre enorm gestiegen. Neben einer Reihe von Übersichtsartikeln^[83–85] bieten die seit 1986 alle zwei Jahre erschienenen Berichte der International Conference on X-ray Absorption Fine Structure (EXAFS and XANES) einen hervorragenden Überblick über die Anwendungsmöglichkeiten der EXAFS-Spektroskopie auf dem Gebiet der Katalysatorforschung^[86–88]. Da eine nähere Erläuterung von Untersuchungen an Oberflächen den Rahmen dieser Übersicht sprengen würde, sei an dieser Stelle auf zwei gute Zusammenfassungen verwiesen^[89, 90].

4.3.1. Heterogene Katalyse

Die überwiegende Zahl aller EXAFS-spektroskopischen Untersuchungen beschäftigt sich mit heterogenen katalytischen Sy-

stemen. Üblicherweise bestehen heterogene Katalysatoren aus porösen Oxiden, zum Beispiel Aluminiumoxid oder Siliciumoxid, mit einer sehr großen spezifischen Oberfläche, auf der feinverteilt die Cluster der aktiven Metalle adsorbiert oder chemisch gebunden sind. Die Trägermaterialien werden in der Regel mit etwa einem Gewichtsprozent Metall beschickt. Neben dem störenden Einfluß des Trägermaterials macht dieser geringe Beschickungsgrad die Untersuchung der katalytisch aktiven Spezies mit gängigen spektroskopischen Methoden äußerst schwierig. Mit der EXAFS-Spektroskopie können jedoch aufgrund der Elementspezifität und der hohen Sensitivität verhältnismäßig leicht Informationen über die Umgebung der Metallatome gewonnen werden.

Die Eigenschaften von Katalysatoren aus kleinen Metallclustern werden entscheidend durch den Dispersionsgrad des Metalls bestimmt^[91, 92]. Der Dispersionsgrad des Metalls ist definiert als das Verhältnis von Metallatomen an der Oberfläche zur Gesamtzahl von Metallatomen im Cluster und ist typischerweise größer ca. 0.5, was einer Partikelgröße von etwa 20 Å und einer Gesamtzahl von weniger als 100 Atomen pro Cluster entspricht. G. H. Via et al. haben Osmium-, Iridium- und Platincluster, feinverteilt auf den Trägermaterialien SiO₂ und Al₂O₃, untersucht, um Informationen über Dispersionsgrad, Morphologie und Größe dieser Metallcluster zu erhalten^[93]. Der Vergleich der EXAFS-Spektren der feinverteilten Metallkatalysatoren mit denen der reinen Metalle ergab, daß die Oszillationen der EXAFS-Funktionen bei den Katalysatoren deutlich schwächer sind als beim reinen Metall. Im Metallcluster des Katalysators sind die Metall-Metall-Abstände verkürzt, der Debye-Waller-Faktor erhöht und die Koordinationszahl der Metallzentren in bezug auf Metall-Metall-Bindungen (Metall-Metall-Koordinationszahl) verkleinert (Tabelle 4). Verständlicherweise handelt es sich hierbei um eine durchschnittliche Koordinationszahl, da die Metallatome im Cluster unterschiedliche Positionen (im Inneren, an der Kante oder Ecke) einnehmen können. Die zusätzlich durchgeführten Chemisorptionsmessungen ergaben Dispersionsgrade zwischen 0.7 und 1.0. Unter der sehr vereinfachten Annahme von kubischen Clustern (fcc-Struktur) ließ sich aus dem Dispersionsgrad eine mittlere Clustergröße von 8–15 Å mit entsprechender durchschnittlicher Koordinationszahl von 5–9 ableiten, was gut mit den EXAFS-spektroskopisch ermittelten Koordinationszahlen von 7–10 übereinstimmt (Tabelle 4).

Tabelle 4. Strukturparameter (Metall-Metall-Abstand r , Koordinationszahl N , Debye-Waller-Faktor σ) für die auf den Trägermaterialien SiO₂ und Al₂O₃ feinverteilten Os-, Ir- und Pt-Cluster [93]. In Klammern sind die entsprechenden Werte für die reinen Metalle angegeben.

Metall	Träger	r [Å]	N	δ [Å]
Os	SiO ₂	2.702 (2.705)	8.3 (12)	0.054 (0.027)
Ir	SiO ₂	2.712 (2.714)	9.9 (12)	0.060 (0.030)
Ir	Al ₂ O ₃	2.704 (2.714)	9.9 (12)	0.061 (0.030)
Pt	SiO ₂	2.774 (2.775)	8.0 (12)	0.061 (0.044)
Pt	Al ₂ O ₃	2.758 (2.775)	7.2 (12)	0.075 (0.044)

Weitere von R. B. Gregor und F. W. Lytle unter diesem Aspekt durchgeführte EXAFS-spektroskopische Untersuchungen, bei denen Strukturmodelle für Metallcluster getestet wur-

den, ergaben scheibenförmige Strukturen für Osmiumcluster, kubische für Kupfer-, Ruthenium- und Iridiumcluster sowie unterschiedliche Metallclusterformen für Platincluster je nach Präparationsbedingungen^[94]. Aufgrund von EXAFS-spektroskopischen Ergebnissen konnten J. H. Sinfelt et al. darauf aufmerksam machen, daß die Bestimmung des Dispersionsgrads mit Hilfe von Chemisorptionsmessungen nur beschränkt Gültigkeit hat^[95].

Der „Lebenszyklus“ eines Metallkatalysators kann durch die drei Abschnitte Herstellung, stationärer Zustand und Alterung sowie durch die Regenerierung charakterisiert werden. Die Phase der Herstellung läßt sich wiederum dreiteilen: Imprägnierung des Trägermaterials (z.B. Fixierung von isolierten Komplex-Ionen auf der Oxidoberfläche), Trocknen und Brennen, auch Calcinieren genannt, (Entfernung von Wasser und ionischen Bestandteilen, die aus den Vorstufen stammen) und Reduktion mit Wasserstoff.

Gerade die einzelnen Schritte des Herstellungsprozesses wurden sehr intensiv studiert. Ein schönes Beispiel dafür bietet die EXAFS-spektroskopische Untersuchung eines Pd/Al₂O₃-Katalysators^[96]. Die Katalysatorvorstufe Palladiumacetylacetonat wurde auf den Träger Al₂O₃ aufgebracht und bei 100 °C getrocknet. Die Auswertung der EXAFS-Spektren der reinen Lösung von [Pd(acac)₂] an das Pd-Atom ergab vier koordinierte O-Atome im Abstand von 1.96 Å. Die Koordinationszahl erhöht sich auf fünf in der getrockneten Probe. Die einzig mögliche Erklärung dafür ist, daß sich das Metallatom in eine oktaedrische Koordinationslücke auf der Al₂O₃-Oberfläche einlagert und dabei ein Acetylacetonatmolekül abgespalten wird. Im Calcinierungsschritt zersetzt sich die Vorstufe weiter und verliert den zweiten Acetylacetonatliganden. Durch Calcinierung bei Temperaturen von 300 bis 700 °C bildet sich immer stärker die Oxidphase von PdO aus, was deutlich durch das Anwachsen der zweiten Koordinationsschale (Pd-Pd-Abstand in PdO) in den radialen Verteilungskurven der EXAFS-Funktionen sichtbar wird. Die quantitative Analyse der ersten Koordinationsschale bestätigt die Koordination von 4 bis 4.5 O-Atomen mit einem Pd-O-Abstand von 2.00 Å, was nahezu dem Pd-O-Abstand in der Struktur von reinem PdO entspricht.

Der unter analogen Bedingungen calcinierte Katalysator, mit Palladiumnitrat anstelle von Palladiumacetylacetonat als Vorstufe, hat eine um 2/3 kleinere Pd-O-Amplitude, was auf eine höhere Dispersion und damit auf eine höhere Aktivität des Katalysators hinweist, da in der Regel diese beiden Größen miteinander korreliert sind. Diese Anwendung zeigt deutlich die Sensitivität der EXAFS-Methode und die damit verbundene Möglichkeit, Entscheidungskriterien für die Wahl geeigneter Vorstufen zu entwickeln, um bestimmte Eigenschaften der Katalysatoren gezielt zu beeinflussen. Außerdem konnte nachgewiesen werden, daß die Oxidphase umso vollständiger gebildet wird, je höher die Beschickung war.

Die Bestimmung der Strukturunterschiede zwischen nicht reduziertem und reduziertem Zustand von Katalysatoren soll anhand einer Untersuchung eines Cu/ZnO-Katalysators zur Synthese von Methanol erläutert werden^[97]. In dieser Studie wurden calcinierte Cu/ZnO-Katalysatoren mit unterschiedlichem Cu/Zn-Gehalt (10:90, 20:80, 33:67) untersucht. Um Aufschluß über die vorliegende Spezies zu bekommen, wurden zuerst die Strukturparameter der Modellverbindungen Cu,

Tabelle 5. Strukturparameter (Absorber-Rückstreuer-Abstände r , Koordinationszahlen N) für die Modellverbindungen für Cu/ZnO-Katalysatoren [97]. AR = Absorber-Rückstreuer-Paar.

Modell	AR	r [Å]	N	Modell	AR	r [Å]	N
Cu (Metall)	Cu-Cu	2.56	12	Cu ₂ O	Cu-O	1.84	2
CuO	Cu-O	1.96	4		Cu-Cu	3.02	12
	Cu-Cu	3.00	4	ZnO	Zn-O	1.99	4
					Zn-Zn	3.22	12

CuO, Cu₂O und ZnO bestimmt (Tabelle 5). Vergleicht man die Ergebnisse der Analyse der EXAFS-Funktionen der calcinierten Cu/ZnO-Katalysatoren (Tabelle 6) mit denen der Modellsubstanzen, so erkennt man anhand der gefundenen Cu-O-, Cu-Cu- und Cu-Zn-Abstände, daß sich die Cu²⁺-Ionen in einer CuO-ähnlichen Phase befinden und Zn-Gitterplätze in ZnO substituieren. Diese Untersuchung lieferte den ersten eindeutigen Beweis für einen solchen Cu-Zn-Austausch im calcinierten, nicht reduzierten Katalysator. Eine analoge Auswertung für den reduzierten Zustand ergab (Tabelle 6), daß sich Cu⁰-Atome

Tabelle 6. Strukturparameter (Absorber-Rückstreuer-Abstände r , Koordinationszahlen N) für calcinierte und für reduzierte Cu/ZnO-Katalysatoren (Kat_{cal.} bzw. Kat_{red.}) [97]. AR = Absorber-Rückstreuer-Paar.

Kat.	AR	$r_{cal.} (r_{red.})$ [Å]	N (Kat _{cal.})
Cu/Zn (10:90)	Cu-O	1.97 (1.86)	4
	Cu-Cu	2.99 (2.53)	3
	Cu-Zn	3.22 (2.25)	10
Cu/Zn (20:80)	Cu-O	1.98 (1.80)	4
	Cu-Cu	2.99 (2.55)	4
	Cu-Zn	3.19 (2.20)	8
Cu/Zn (33:67)	Cu-O	2.00 (1.79)	4
	Cu-Cu	3.01 (2.57)	4
	Cu-Zn	3.26 (2.27)	5

in einer dem Cu-Metall ähnlichen und Cu⁺-Ionen in einer Cu₂O-ähnlichen Umgebung befinden. Der zusätzlich bei 2.24 ± 0.04 Å ermittelte mittlere Cu-Zn-Abstand ließ sich zunächst nicht erklären. Eine Besetzung von Zn-Gitterplätzen in Zinkoxid durch Cu⁺-Ionen wie beim nicht reduzierten Katalysator konnte auf jeden Fall ausgeschlossen werden. Von den Autoren wird angegeben, daß aller Wahrscheinlichkeit auch die Cu⁺-Ionen Zwischengitterplätze in ZnO besetzen. Dieser Schluß stand in Einklang mit sämtlichen EXAFS-spektroskopischen Ergebnissen und Strukturüberlegungen.

Der Einfluß von Gasen auf die Struktureigenschaften von feinverteilten Metallclustern wurde von D. C. Koningsberger et al. untersucht^[98]. Am Beispiel eines Ir/Al₂O₃-Katalysators konnten sie zeigen, daß sich die Unordnung in den Ir-Clustern nach dem Entfernen von chemisorbiertem Wasserstoff verstärkt, und es zu einer Verkürzung der Metall-Metall-Abstände kommt. Die Adsorption von Sauerstoff bei 77 K findet an der Oberfläche der Ir-Partikel statt. Die Ir-O(adsorbiert)-Bindungen sind hierbei vom selben Typ wie die Bindung von Ir-Atomen und die O-Atome des Trägermaterials nach dem Entfernen des Wasserstoffes. Nach Erhöhung der Temperatur auf 100 K ändert sich das EXAFS-Spektrum signifikant, und es läßt sich eine zweite kürzere Ir-O-Bindung und die Abnahme der Ir-Ir-Koor-

dinationszahl nachweisen. Dieser Befund deutet auf die beginnende Oxidation der Ir-Cluster hin.

Neben den heterogenen Katalysatoren, die nur eine „Metallsorte“ enthalten, spielen besonders in der Erdöl-verarbeitenden Industrie Heterodi- und -multimetallkatalysatoren eine entscheidende Rolle. Mit der EXAFS-Spektroskopie konnten hier einige interessante Erkenntnisse gewonnen werden. Bei Monometallkatalysatoren, zum Beispiel H₂PtCl₆ auf einem Trägermaterial, wurde festgestellt, daß beim Trocknungsprozeß die Struktur des PtCl₆²⁻-Komplexes nicht verändert wird, und sich erst während der Calciniierung nach und nach PtO₂ bildet^[99]. Bei einem Pt/Rh-Dimetallkatalysator (hergestellt aus chlorierten Vorstufen) hingegen befindet sich das Platinatom bereits nach dem Trocknen in einer PtO₂-Umgebung. Die Gegenwart des zweiten Metalls Rhodium erniedrigt die Temperatur für die Umwandlung von H₂PtCl₆ zu PtO₂ um mehrere hundert Grad^[100]. Die systematische Untersuchung von unterschiedlichen Pt/Rh- oder Pt/Re- und Cl-Imprägnierungsgraden führte schließlich zu folgender Erklärung: Das verwendete Trägermaterial Al₂O₃ hat zwei verschiedenartige Bindungsstellen: einen kleinen Anteil an festen Bindungsstellen mit so starken Al-O-Bindungen, daß kein Austausch von O- gegen Cl-Atome stattfinden kann sowie einen größeren Anteil von Bindungsstellen mit schwachen Al-O-Bindungen, an denen ein Austausch möglich ist. Je größer der Anteil an eingesetztem Rh- oder Re-Metall war, desto weniger Cl-Atome und entsprechend mehr O-Atome waren an die Pt-Zentren gebunden. Die Rh- oder Re-Atome besetzen demnach selektiv die Stellen mit den starken Al-O-Bindungen, blockieren diese und zwingen die Pt-Atome zur Besetzung der schwachen Bindungsstellen.

Die EXAFS-spektroskopische Untersuchung eines Pt/Re-Dimetallkatalysators bei unterschiedlichen Reduktionstemperaturen zeigte, daß die Re-Zentren im Gegensatz zu den Pt-Zentren nicht vollständig reduziert werden (Abb. 17). Die Re-Atome

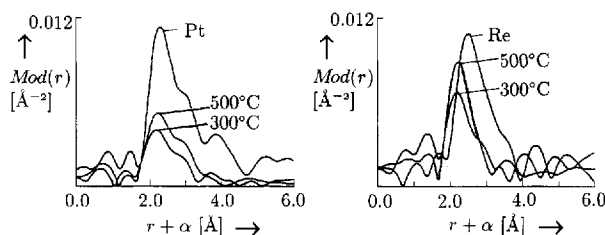
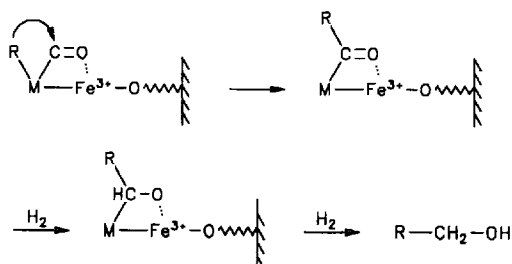


Abb. 17. Fourier-transformierte EXAFS-Funktionen der an der Pt-L_m- (links) und der Re-L_m-Absorptionskante (rechts) aufgenommenen Spektren von reinem Platin bzw. Rhenium sowie von den jeweils bei 300 und 500 °C reduzierten Pt/Re-Dimetallkatalysatoren [101].

bleiben partiell auf dem Trägermaterial über Re-O-Bindungen fixiert und dienen wiederum als Träger für die Pt-Cluster^[101]. In einer, unter Verwendung der unterschiedlichsten analytischen Methoden (EXAFS-, FT-IR-, ⁵⁷Fe-Mößbauer- und ¹²⁹Xe-NMR-Spektroskopie sowie Transmissionselektronenmikroskopie) durchgeführten Studie an Rh/Fe-, Pt/Fe- und Ir/Fe-Dimetallkatalysatoren auf SiO₂ postulierten die Autoren aufgrund der EXAFS-spektroskopischen Daten das Vorhandensein von M-Fe³⁺-O-Bindungen (M = Rh, Pt, Ir)^[102]. Die M-Cluster mit einer Größe von ungefähr 10 Å (⁵⁷Fe-Mößbauer-Spektro-

pie) sind hierbei über die Fe-Atome an den SiO₂-Träger fixiert. In diesem Fall spielt das zusätzliche Metall Eisen eine außerordentlich wichtige Rolle für die hohe Aktivität und Selektivität bei der katalytischen Herstellung von CH₃OH und CH₃CH₂OH aus CO und H₂ (Fischer-Tropsch-Reaktion). Die Autoren erklären die Rolle von Eisen mit dem in Schema 1 gezeigten mechanistischen Vorschlag.



Schema 1. Mechanistischer Vorschlag für die Bildung von CH₃OH und CH₃CH₂OH unter dem Einfluß von Rh/Fe-, Pt/Fe- und Ir/Fe-Dimetallkatalysatoren [102]. R = H, CH₃; M = Rh, Pt, Ir.

Neben der Auswertung des EXAFS-Bereichs im Absorptionsspektrum kann auch der Verlauf der Absorptionskante wertvolle Informationen bezüglich der Struktur des Katalysators liefern. Ein Beispiel hierfür ist die Untersuchung eines mit Titanoxid imprägnierten SiO₂-Katalysators^[103]. Durch den Vergleich der XANES-Bereiche der unterschiedlich stark beschickten Katalysatorträger mit denen der Anatas- und Rutilmodifikation von reinem TiO₂ konnte gezeigt werden, daß sich selektiv nur eine Anatas-ähnliche Modifikation von TiO₂ auf dem amorphen Trägermaterial bildet. Die zusätzlich durchgeführte Auswertung der EXAFS-Funktionen bestätigten dieses Ergebnis.

Die Struktur der L_{III}-Absorptionskante von Metallen wie Platin und Rhenium hängt besonders stark von der chemischen Umgebung der Metallatome ab. Die Reduktion eines Katalysators konnte zum Beispiel anhand der Änderung im XANES-Bereich verfolgt werden. In-situ-Studien an Pt-Katalysatoren unter realen physikochemischen Bedingungen (Temperatursteigerung von 6 °C min⁻¹ unter konstantem H₂-Fluß) zeigten, daß nach ungefähr 60 Minuten der Reduktionsprozeß abgeschlossen war (Abb. 18)^[104]. Bei energiedispersiven EXAFS-Studien können auch Prozesse mit wesentlich schnelleren Kinetiken ver-

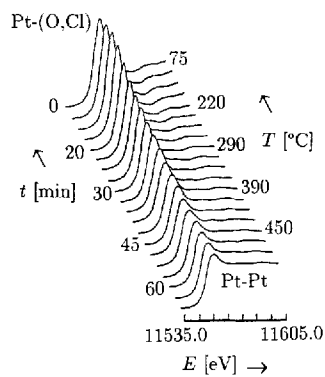


Abb. 18. Veränderungen der Pt-L_{III}-Absorptionskante in Abhängigkeit von der Zeit und Temperatur durch in-situ-Reduktion eines mit 1,5 Gewichtsprozent beschickten Pt-Monometallkatalysators. In der unmittelbaren Koordinationssphäre der Pt-Zentren befinden sich am Anfang der Reaktion O- und Cl-Rückstreuer. Nach 60 Minuten ist die Pt-L_{III}-Absorptionskante nahezu mit der von reinem Platin identisch [101].

folgt werden. Genannt seien hier Untersuchungen zur Aktivierung, Vergiftung und Regenerierung von Platin- und Iridium/Kupfer-Katalysatoren^[105, 106].

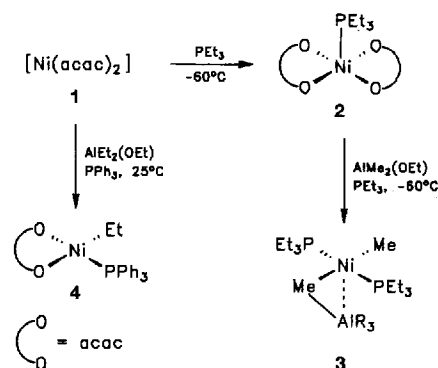
4.3.2. Homogene Katalyse

Gegenüber heterogenen Katalysatoren haben homogene den Vorteil, daß sie durch Variation der Liganden maßgeschneidert und reproduzierbar hergestellt werden können. EXAFS-spektroskopische Studien auf diesem Gebiet sind recht selten und bei weitem nicht so vielschichtig wie bei heterogenen Katalysatoren. Deswegen bietet sich hier eine Einteilung der Untersuchungen nach Katalysatortypen an.

J. Evans et al. untersuchten zum Beispiel die Struktur des Alken-Metathese-Katalysators [(η-C₅H₅)₂Ti(CH₂AlMe₂)] sowohl im festen Zustand als auch in einer gefrorenen Toluollösung^[107]. Anhand der Analyse der EXAFS-Funktionen ließen sich keinerlei gravierende Strukturunterschiede in beiden Zuständen feststellen.

Die Komplexe [NiX₂(PR₃)₂] (X = Cl, Br; R = Ph, Et) sind unter anderem Katalysatorvorstufen für die Alken-Oligomerisierung und -Polymerisierung. Die EXAFS-spektroskopisch bestimmten Parameter der polykristallinen Proben stimmten innerhalb von 3% mit den Werten aus Röntgenstrukturanalysen überein. Auch hier ändert sich die Struktur der in Toluol gelösten Komplexe nicht^[107].

Weiterführende Untersuchungen zur Aktivierung dieser Komplexe mit Lewis-Säuren durch dieselbe Arbeitsgruppe erbrachten bemerkenswerte Ergebnisse^[108]. Im speziellen wurde die Propen-Oligomerisierung durch [NiCl₂(PEt₃)₂], aktiviert mit Al₂Me₃Cl₃ und AlEt₃, studiert. Um festzustellen, inwieweit sich Informationen über die Umgebung der Ni-Atome in ähnlich gearteten Systemen in Lösung gewinnen lassen, wurden zunächst Modellreaktionen (Schema 2) EXAFS-spektroskopisch



Schema 2. Schematische Darstellung der untersuchten Modellreaktionen, wobei zusätzlich noch vereinfachte Strukturmodelle für die gebildeten Komplexe 2–4 angegeben sind [108]. Hacac = Pentan-2,4-dion.

verfolgt (Strukturparameter siehe Tabelle 7). Die Aufhebung der Ni-Ni-Wechselwirkung in trimerem [Ni(acac)₂] 1 tritt nach Zugabe von PEt₃ in Diethylether bei –60 °C auf, wobei das paramagnetische, fünffach koordinierte Addukt 2 entsteht. Die Weiterreaktion mit AlMe₂(OEt) bei der gleichen Temperatur ist eine Möglichkeit, um nach anschließender Aufarbeitung

Tabelle 7. Strukturparameter (Ni-Rückstreuer-Abstände r , Koordinationszahlen N) für die verschiedenen EXAFS-spektroskopisch verfolgten Modellreaktionen [108]. R = Rückstreuer.

Lösung [b]	R	r [Å] [a]	N
[Ni(acac) ₂]/PET ₃ in Et ₂ O bei -60 °C (2)	O	2.01	4.2
	P	2.42	1.2
	C	2.88	3.6
[Ni(acac) ₂]/PET ₃ /AlMe ₂ (OEt) in Et ₂ O bei -60 °C (3)	C	1.91	2.2
	P	2.12	1.9
	Al	2.97	0.9
[Ni(acac) ₂]/PPH ₃ /AlEt ₂ (OEt) in Toluol bei 25 °C (4)	O	1.88	—
	C	1.97	—
	P	2.13	—

[a] Angegebener Fehler für die Absorber-Rückstreuer-Abstände 1.5%. [b] Angegebener Fehler für die Koordinationszahlen ± 0.3 .

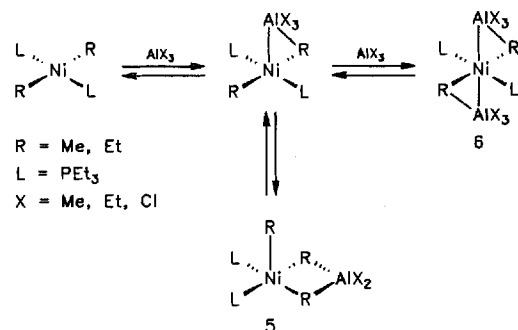
[Ni(Me)₂(PET₃)₂] zu isolieren^[109]. In der Tat findet man auch bereits in der Lösung nach Analyse des EXAFS-Spektrums zwei Kohlenstoffatome und zwei Phosphoratome im Abstand von 1.91 bzw. 2.12 Å vom Nickelzentrum. Zusätzlich detektiert man jedoch auch noch einen Ni-Al-Abstand von 2.97 Å. Die Summe der kovalenten Radien von Ni- und Al-Atomen beträgt 2.4 Å, d. h. diese Summe ist erheblich kleiner als der ermittelte Abstand. Als mögliche Erklärung hierfür wurde von den Autoren die Struktur 3 mit einer Ni-C-Al-Wechselwirkung angegeben. Die EXAFS-spektroskopische Untersuchung der Herstellung des Komplexes [Ni(Et)(acac)(PET₃)] 4 in Toluol (Zwischenprodukt in der Alkylierungsreaktion des Ni-Zentrums) ergab ähnliche Strukturparameter, wie sie aus der röntgenographischen Analyse der kristallinen Verbindung erhalten wurden^[110]. Diese Experimente zeigten eindeutig, wie gut sich in-situ-Reaktionen verfolgen lassen und aussagekräftige Strukturinformationen über die Umgebung der Metallzentren gewonnen werden können.

Lösungen von [NiCl₂(PET₃)] in *p*-Fluortoluol, die mit Al₂Me₃Cl₃ und AlEt₃ aktiviert wurden, wiesen nach Reaktion mit Propen eine Produktverteilung der C₆:C₉:C₁₂-Oligomere von 4:2:1 auf (bestimmt durch GC-MS). Die C₆-Fraktion bestand vornehmlich aus 2,3-Dimethylbuten, 4-Methylpent-1-en und 2-Methylpent-2-en. Bei der Aktivierung mit ZnEt₂ bildeten sich kubisch-flächenzentrierte Nickelcluster, wie sich anhand der EXAFS-spektroskopisch ermittelten Ni-Ni-Abstände (2.45, 3.42, 4.14 und 4.87 Å) eindeutig belegen ließ. Die Lösung wies eine sehr geringe katalytische Aktivität auf. Die Strukturparameter (Tabelle 8) für das mit Al₂Me₃Cl₃ aktivierte System lassen auf das hauptsächliche Vorliegen von Komplexen des Typs 5

Tabelle 8. Strukturparameter (Ni-Rückstreuer-Abstände r , Koordinationszahlen N) für aktivierte Lösungen des Alken-Oligomerisierungskatalysators in *p*-Fluortoluol bei -40 °C [108]. R = Rückstreuer.

Lösung	R	r [Å] [a]	N [b]	Lösung	R	r [Å] [a]	N [b]
NiCl ₂ (PET ₃) ₂ /Al ₂ Me ₃ Cl ₃	C	1.91	2.7	NiCl ₂ (PET ₃) ₂ AlEt ₃ /Propen	C	1.86	2.0
	P	2.21	2.0		P	2.15	2.0
	Al	2.96	1.1		Al	2.93	2.2
	Cl	4.38	2.0				
NiCl ₂ (PET ₃) ₂ /AlEt ₃	C	1.93	2.2				
	P	2.20	2.1				
	Al	2.98	1.5				
	Cl	4.40	2.2				

[a] Angegebener Fehler für die Absorber-Rückstreuer-Abstände 1.5%. [b] Angegebener Fehler für die Koordinationszahlen ± 0.3 .

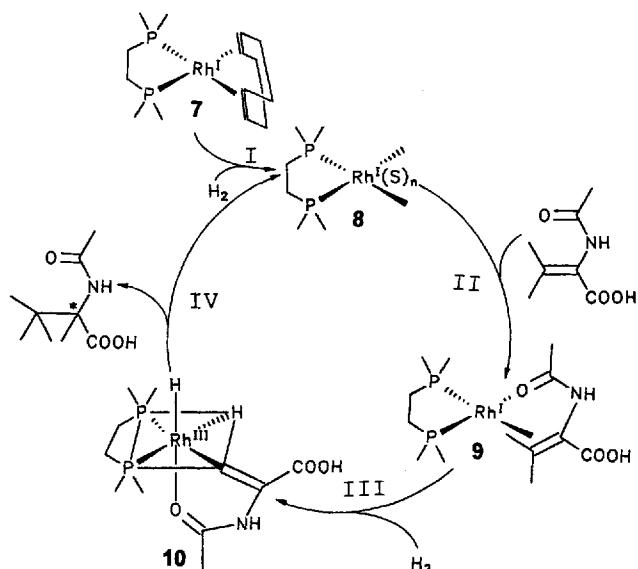


Schema 3. Gleichgewichte und Strukturmodelle für Lösungen des Alken-Oligomerisierungskatalysators (siehe Tabelle 8) [108].

schließen (Schema 3). Unter der Annahme einer planaren Ni-C-Al-Brücke mit terminalen Cl-Atomen am Al-Atom geben die Autoren anhand der bestimmten Ni-Al- und Al-Cl-Abstände Ni-C-Al- und Cl-Al-Cl-Bindungswinkel von 95 bzw. 118° an. Für das mit AlEt₃ aktivierte System sieht die Situation etwas anders aus. Aufgrund der ermittelten Ni-C- und Ni-Al-Koordinationszahlen liegen hier im überwiegenden Maße Komplexe des Typs 6 neben geringen Mengen an 5 vor. Die Zugabe von Proben zur [NiCl₂(PET₃)₂]/AlEt₃-Lösung führt zu einer Veränderung des ursprünglichen EXAFS-Spektrums, wobei besonders das Verschwinden des den Ni-Cl-Abständen zugeordneten Maximums und die Verkleinerung des Ni-C-Abstands auf 1.86 Å auffällt. Durch den Einfluß des Alkens wird die Konzentration der Komplexe des Typs 5 anscheinend erheblich reduziert. Abschließend sei noch zu dieser Untersuchung angemerkt, daß es sich hierbei um den ersten direkten Nachweis einer Ni-C-Al-Wechselwirkung in Lösung handelt.

Hydrierungs-Katalysatoren wurden ebenfalls EXAFS-spektroskopisch studiert. J. Goulon et al. zum Beispiel untersuchten Nickel- und Cobalt-2-ethylhexanoat in Benzol vor und nach der Reduktion mit AlEt₃^[111]. Die Ni-O- und Ni-C-Abstände in Lösung vor der Reduktion lassen darauf schließen, daß vier Carbonsäurereste einzähnig an das Metallatom gebunden sind. Nach der Zugabe von AlEt₃ findet man Metall-Metall-Abstände mit Werten ähnlich denen in reinem Metall, was auf die Bildung von amorphen, Metall-ähnlichen Clustern hinweist. Von den Autoren wurde ebenfalls darauf hingewiesen, daß die zusätzlich detektierten Metall-Kohlenstoff-Bindungen eine wesentliche Rolle für die katalytische Aktivierung dieser Verbindungen spielen. Eine ganz ähnliche Untersuchung von C. Esselin et al. über Nickel- und Eisenacetylacetonat in Benzol, die jeweils mit AlEt₃ und GaEt₃ reduziert wurden, lieferte im wesentlichen dieselben Ergebnisse^[112].

Die weitaus interessanteste und umfangreichste Studie auf dem Gebiet der Hydrierungs-Katalysatoren wurde von B. R. Stults et al. durchgeführt^[113]. Im speziellen wurden optisch aktive Rh-Komplexe des Typs [Rh(P-P)L]⁺X⁻ und [Rh(P)₂L]⁺X⁻ zur asymmetrischen Hydrierung des prochiralen Alkens 2-Acylamino-3-methylbut-2-ensäure untersucht. Anhand von vorangegangenen Studien (Röntgenstrukturanalyse, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektroskopie in Lösung, Festkörper-¹³C-NMR-Spektroskopie) und unter Einbeziehung von Ergebnissen anderer Arbeitsgruppen wurden von den Autoren bereits der in Schema 4 gezeigte Katalysezyklus vorgeschlagen^[114, 115]. Die



Schema 4. Vorgeschlagener Katalysezyklus für die asymmetrische Hydrierung von prochiralen Olefinen [113].

EXAFS-Spektroskopie sollte nun eingesetzt werden, um Strukturinformationen über die unter realen Reaktionsbedingungen gebildeten Spezies in Lösung zu erhalten. Dazu wurden zunächst eine ganze Reihe von kristallographisch bekannten Rhodiumkomplexen sowohl im festen Zustand als auch in Lösung untersucht (Tabelle 9). Die erhaltenen Abstände stimmen sehr gut mit den Werten aus der Kristallstrukturanalyse überein. Bei den kristallinen Verbindungen beobachtet man jedoch generell

Tabelle 9. Röntgenographisch und EXAFS-spektroskopisch bestimmte Längen von Rh-X-Bindungen [113]. RSA = Röntgenstrukturanalyse, Festk. = Festkörper, Lsg. = Lösung.

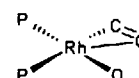
Verbindung [a]		RSA	Bindungslänge [Å]		
				EXAFS Festk.	Lsg.
[Rh(diphos)(cod)] ⁺	Rh-P	2.28		2.29	2.33
	Rh-C	2.25		2.22	2.32
[Rh(dipamp)(cod)] ⁺	Rh-P	2.27		2.28	2.28
	Rh-C	2.20		2.22	2.34
[Rh(diphos)(amb)]	Rh-P	2.27		2.27	
	Rh-P	2.23		2.23	
	Rh-C	2.22		2.28	
	Rh-O	2.11		2.12	
[Rh(dipamp)(amb)]	Rh-P		2.29		
	Rh-P		2.26		
	Rh-C		2.28		
	Rh-O		2.01		
[Rh(dipamp) ₂]	Rh-P	2.31		2.30	2.29
[Rh(acac) ₃]	Rh-O	1.99		2.03	2.07
[Rh(diop)(nbd)] ⁺	Rh-P	2.30		2.29	2.34
	Rh-C	2.22		2.19	2.36
[Rh(camp) ₂ (cod)] ⁺	Rh-P	2.35		2.32	2.34
	Rh-C	2.20		2.10	2.30
[Rh(L)(cod)] ⁺	Rh-P	2.26		2.27	2.34
	Rh-C	2.26		2.26	2.30

[a] diphos = Bis(1,2-diphenylphosphino)ethan, dipamp = (R,R)-1,2-Ethandiyldis-[(o-methoxyphenyl)phenylphosphan], diop = (R,R)-Isopropyliden-2,3-dihydroxy-1,4-bis(diphenylphosphino)butan, camp = (R)-o-Anisylmethylcyclohexylphosphan, L = cis-Bis(diphenylphosphino)ethylen, cod = 1,5-Cyclooctadien, amb = 2-Acylamino-3-methyl-2-butensäure, nbd = Bicyclo[2.2.1]heptadien, acac = Pentan-2,4-dion.

kleinere Rh-P- und Rh-C-Abstände, was von den Autoren mit Packungseffekten im festen Zustand erklärt wird.

In situ wurden [Rh(dipamp)(cod)]⁺ und [Rh(camp)₂(cod)]⁺ (Abkürzungen siehe Tabelle 9) in Methanol nach 30 minütiger Behandlung mit H₂ untersucht. Die Analyse der EXAFS-Spektren ergab für die Zwischenstufe 8 (Schema 4) mit dipamp- bzw. camp-Liganden Rh-P-Abstände bei 2.34 bzw. 2.35 Å und Rh-O-Abstände bei 2.34 bzw. 2.36 Å (koordiniertes Solvens Methanol), wobei die Koordinationszahl jeweils zwei betrug. Nach Zugabe von 2-Acylamino-3-methylbut-2-ensäure zu mit Methanol solvatisiertem [Rh(dipamp)(CH₃OH)₂]⁺ wurden folgende Strukturparameter für 9 erhalten: Rh-P¹ = 2.36, Rh-P² = 2.29, Rh-C = 2.26 und Rh-O = 1.86 Å. Die von den Autoren abgeleitete Struktur des quadratisch-planaren Rhodiumkomplexes ist schematisch in Schema 5 dargestellt und wird auch durch Röntgenstrukturuntersuchungen bestätigt^[116]. Die unterschiedli-

Schema 5. Schematische Darstellung des auf der Basis der EXAFS-spektroskopischen Ergebnisse abgeleiteten Strukturmodells für den quadratisch-planaren Rhodiumkomplex [Rh(dipamp)(amb)] in Methanol [113].



chen Rh-P-Abstände werden auf die jeweilige Stellung des P-Atoms *cis* oder *trans* zum Alken bzw. O-Atom zurückgeführt. Bemerkenswert ist außerdem noch der äußerest geringe Rh-O-Abstand von 1.86 Å im Vergleich zu dem der kristallinen Verbindungen (2.01 Å, Tabelle 9). Die Analyse der EXAFS-Spektren von [Rh(camp)₂(CH₃OH)₂]⁺ unter dem Einfluß von 2-Acylamino-3-methyl-2-butensäure gelang nicht, da hier anscheinend eine Vielzahl von Katalysator-Substrat-Spezies vorliegen. Eine Erklärung hierfür ist, daß camp ein einzähniger, dipamp dagegen ein zweizähniger Ligand ist und die camp-Verbindung schnell isomerisiert, was auch durch NMR-Experimente bestätigt wurde.

Abschließend sei noch auf eine Untersuchung des Hydroformylierungs-Katalysators Na[(NCCH₂)Co(COOCH₃)(CO)₃] in Methanol hingewiesen^[117]. Als Modellsubstanz wurde Na[Co(CO)₄] verwendet. Der Komplex hat in Lösung eine trigonal-bipyramidale Struktur, mit drei bzw. zwei C-Atomen im Abstand von 1.83 und 2.13 Å vom Co-Atom.

4.4. Biochemie

Als Beispiele für die Anwendung der EXAFS-Spektroskopie auf biochemische Probleme sollen hier die Untersuchungen des Photosystems II, der blauen Kupferproteine, der Superoxid-Dismutase und der Cytochrom-c-Oxidase diskutiert werden.

4.4.1. Photosystem II

Nahezu der gesamte Sauerstoff, den tierische Organismen und aerobe Bakterien zu ihrer Energieversorgung benötigen, produzieren Pflanzen, deren Photosystem II (PS II) aus Wasser das lebenswichtige Molekül O₂ freisetzen kann. Ein an die Thylakoidmembran von Chloroplasten gebundener Mangan-haltiger, O₂-entwickelnder Enzymkomplex – in der Fachliteratur als oxygen-evolving complex (OEC) bezeichnet – katalysiert die

Oxidation von Wasser zu molekularem Sauerstoff, wobei jedes der Reaktionszentren im PS II unabhängig und schrittweise vier Elektronen aufnimmt. Kinetisch konnte zwischen fünf Zwischenstufen des Mangankomplexes, S_0 bis S_4 , unterschieden werden, wobei S_0 die am stärksten reduzierte Stufe ist und der stabile Ruhezustand des OEC's dem S_1 -Zustand entspricht.

Obwohl bereits seit 1970 bekannt ist^[118], daß vier spezifisch gebundene Mn-Ionen für die Aktivität von OEC nötig sind, werden die Struktur des Clusters und die Oxidationsstufen der Mn-Zentren während der Elektronenübertragungsreaktionen immer noch kontrovers diskutiert. Eine Reihe von Studien zeigte^[119–127], daß um die Mn-Atome im S_1 -Zustand N- oder O-Atome – zwischen beiden Elementen kann nur schwer unterschieden werden – in einem durchschnittlichen Abstand von 1.75 und 2.15 Å angeordnet sind, und ein Mn-Mn-Abstand von 2.7 Å auftritt. Der kürzere Mn-(N,O)-Abstand wurde aufgrund von Vergleichen mit zweikernigen Mn-Modellsustanzen einer Oxobrücke zwischen zwei Mn-Zentren, der längere Abstand von durchschnittlich 2.15 Å terminalen, nichtverbrückenden N- und/oder O-haltigen Liganden zugeordnet. Ein zusätzlicher Hinweis auf einen zweikernigen oder mehrkernigen Cluster ist der beobachtete Mn-Mn-Abstand von 2.7 Å. Die EXAFS-aten konnten jedoch aufgrund der schlechten Datenqualität das Vorhandensein eines mehr als zweikernigen Clusters nicht ausschließen. Weiterhin herrschte Unklarheit über die Oxidationsstufen der Mn-Zentren. Aus ESR-Messungen wurde auf oxoverbrückte Mn^{III}/Mn^{IV} - und Mn^{II}/Mn^{III} -Dimere geschlossen^[128, 129]. Die genaue Analyse der sehr breiten XANES-Signale ergab das Vorliegen von Mn^{III}/Mn^{IV} -Zentren. Wesentliche Änderungen in der näheren Umgebung der Mn-Ionen wurden beim Übergang zum S_2 -Zustand nicht beobachtet. Obwohl bekannt ist, daß zur O_2 -Produktion auch anorganische Co-faktoren wie Cl^- -Ionen benötigt werden^[130, 131], konnte eine Cl-Koordination an die Mn-Zentren nicht nachgewiesen werden.

J. E. Penner-Hahn et al.^[132] untersuchten ebenfalls den S_1 -Zustand von OEC. Ihnen gelang durch die Erhöhung der Mn-Konzentration in der Probe, durch das Akkumulieren von Spektren und durch die Verwendung eines Festkörper-Detektor-Arrays eine wesentliche Verbesserung der Datenqualität. Jedoch war es selbst mit diesem besseren Datensatz nicht möglich zu entscheiden, ob die Cl^- -Ionen an die Mn-Zentren koordiniert werden oder nicht. Die Autoren ermittelten im Gegensatz zu früheren Untersuchungen anderer Gruppen keinen Mn-(N,O)-Abstand von 1.75 Å, aber in grober Übereinstimmung mit früheren Resultaten zwei O-Rückstreuer im Abstand von ca. 1.9 und 2.1 Å sowie zwei Mn-Rückstreuer und zusätzlich ein weiteres Mn-Atom, die 2.7 bzw. 3.3 Å entfernt sind. Aufgrund des Vorliegens von zwei Mn-Rückstreuern im Abstand von 2.7 Å, der Analyse der XANES-Spektren und dem Vergleich mit ESR-Spektren schließen die Autoren auf einen dreikernigen Mn-Cluster mit den Oxidationsstufen II, III und IV und auf einen einkernigen Mn-Cluster mit der Oxidationsstufe III. Drei Mn^{III} -Zentren im dreikernigen und ein Mn^{III} -Zentrum im einkernigen Cluster wären ebenfalls mit den EXAFS- und ESR-Ergebnissen in Einklang. Dieses Modell könnte jedoch die sehr breite Struktur der XANES-Signale nur mit dem Vorliegen einer ungewöhnlich verzerrten Umgebung um das Mn-Zentrum erklären.

4.4.2. Blaue Kupferproteine

Eine weitere Gruppe von Elektronenträgern bei Photosynthese- oder Bakterien-Redoxketten sind die blauen oder Typ-I-Kupferproteine. Die bekanntesten dürften Plastocyanin, Azurin, Stellacyanin, Umecyanin, Amicyanin und Rusticyanin sein. Die Typ-I-Kupferproteine haben eine gemeinsame Grundstruktur, bestehend aus zwei Histidin- und einem Cysteinliganden in einer verzerrt trigonalen Anordnung. Die Koordinationssphäre der Cu-Zentren wird in den axialen Positionen durch Bindungen von Schwefelatomen (Methionin) und zum Teil von Sauerstoffatomen aus Peptidketten vervollständigt.

Obwohl diese Proteine mittlerweile strukturell sehr gut charakterisiert sind, herrscht noch Unklarheit über die Zusammenhänge zwischen Redoxpotential und der Koordinationssphäre um das Cu-Atom. Die Länge der axialen Cu-S(Met)-Bindung scheint eine zentrale Rolle zu spielen^[133]. Eine Vielzahl von EXAFS-spektroskopischen Untersuchungen – so die erste Bestimmung der Bindungslänge des kurzen Cu-S(Cys)-Kontakts^[134] – wurde an diesen Verbindungen durchgeführt, deren Ergebnisse in Tabelle 10 zusammengefaßt sind. Prinzipiell wur-

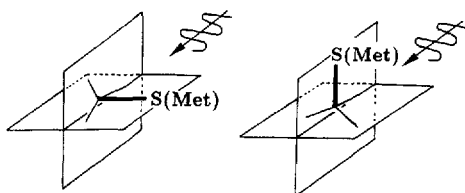
Tabelle 10. Zusammenfassung der EXAFS-spektroskopischen Ergebnisse von Untersuchungen an Typ-I-Kupferproteinen. Bed. = Bedingungen.

Protein	Bed.	Cu-N(His) [Å]	Cu-S(Cys) [Å]	Cu-S(apical) [Å]	Lit.
Rusticyanin	ox.	1.99	2.16	2.84	[135]
(<i>Thiobacillus</i> <i>Ferrooxidans</i>)	red.	2.07	2.17	2.80	
Plastocyanin	ox.	2.05	2.12	–	[136]
(<i>Phaseolus Vulgaris</i>)	red.	2.05	2.22	–	
Azurin	ox., pH 9.1	1.95	2.23	–	[137]
(<i>Pseudomonas</i> <i>Aeruginosa</i>)	ox., pH 4.1	1.95	2.19	–	
	red., pH 9.2	1.89/2.05	2.21	2.74	
	red., pH 5.5	1.89/2.04	2.24	2.70	
Stellacyanin	ox.	1.93	2.21	–	[136]
(<i>Rhus Vernificera</i>)	red.	1.98	2.25	2.66	
Umecyanin	ox.	1.99	2.13	–	[138]
(<i>Amorarcia</i> <i>Laphatifolia</i>)	red.	2.03	2.21	–	
Amicyanin	ox., pH 9.2	1.89/2.01	2.11	–	[139]
(<i>Thiobacillus</i> <i>Versutus</i>)	ox., pH 5.2	1.86/1.95	2.13	–	
	red., pH 8.9	1.86/2.18	2.19	–	
	red., pH 6.6	1.89	2.18	2.41	

den zwei Cu-N(His)-Kontakte zwischen 1.86 und 2.07 Å und ein Cu-S(Cys)-Kontakt zwischen 2.12 und 2.24 Å nachgewiesen. Reduktion zur Cu^I -Form führt zu einer geringfügigen, jedoch signifikanten Verlängerung der Cu-N(His)-Bindungen auf durchschnittlich 2.05 Å. Die Länge der Cu-S(Cys)-Bindung bleibt bei einer Reduktion nahezu unverändert.

Die genaue EXAFS-spektroskopische Bestimmung des axialen Cu-S(Met)-Kontakts gelang jedoch bisher noch nicht. Die Arbeitsgruppe um R. A. Scott versuchte 1982^[140] in einem Experiment mit polarisierter Synchrotronstrahlung, den Beitrag des axialen Cu-S(Met)-Abstands zur EXAFS-Funktion herauszupräparieren, indem sie die Orientierung von Plastocyanin-Einkristallen (*Populus Nigra*) in Bezug auf den Polarisationsvektor des einfallenden Röntgenstrahls variierten. In der Elementarzelle von Plastocyanin liegen die vier Cu-S(Met)-Bindungen parallel zur kristallographischen *c*-Achse^[141]. Wird die

c-Achse des Kristalls parallel zur Polarisationsrichtung des einfallenden Röntgenstrahls ausgerichtet, so sollte die EXAFS-Funktion hauptsächlich den Beitrag der S(Met)-Rückstreuer enthalten. Liegt aber die *b*-Achse parallel zur Polarisationsrichtung, sollte der Beitrag von N(His)- und S(Cys)-Rückstreuern zur gesamten EXAFS-Funktion besonders hoch sein (Schema 6). Die Ergebnisse dieser Untersuchung stimmen sehr gut



Schema 6. Schematische Darstellung der Orientierung der Cu-S(Met)-Bindung in Plastocyanin bezüglich der Polarisationsrichtung des einfallenden Synchrotronstrahls. Links: Kristallographische *c*-Achse und Cu-S(Met)-Bindung liegen parallel zur Strahlpolarisation. Rechts: Kristallographische *b*-Achse liegt parallel zur Strahlpolarisation.

mit kristallographischen Daten für die Cu-N(His)- und Cu-S(Cys)-Bindungen überein. Es konnte jedoch kein Hinweis auf einen Beitrag des Methionin-Schwefelatoms ermittelt werden. Diese Tatsache wurde durch unkorrelierte Bewegungen der beteiligten Atome erklärt. Der sehr hohe Debye-Waller-Faktor – so die Autoren – mache eine EXAFS-spektroskopische Bestimmung dieses Abstands nahezu unmöglich, da die Amplitude eines Absorber-Rückstreuer-Beitrags dadurch zu stark gedämpft würde.

Daß Bindungen mit der EXAFS-Spektroskopie unter Umständen nicht oder nur sehr schwer detektierbar sind, wurde auch in einer späteren Studie an Azurin (*Pseudomonas Aeruginosa*)^[137] festgestellt. Im oxidierten Zustand des Enzyms tritt eine destruktive Interferenz zwischen der Cu-S(Met)-Schale und einer Schale aus Imidazol-C-Atomen auf, so daß der Beitrag der Cu-S(Met)-Schale nicht beobachtet wird. Im reduzierten Zustand des Enzyms konnte dieser Beitrag jedoch bei $2.70 \pm 0.05 \text{ \AA}$ nachgewiesen werden. Die Reduktion und die damit verbundene Verkürzung der Cu-S(Met)-Bindung lassen darauf schließen, daß der Methioninligand eine zentrale Rolle bei der Einstellung des Redoxpotentials spielt.

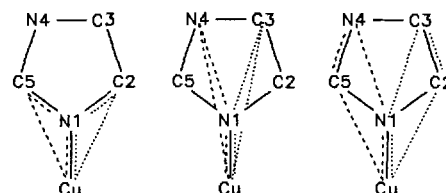
4.4.3. Superoxid-Dismutase

Die (Cu/Zn)-Superoxid-Dismutase (Cu/Zn-SOD) gehört zur Gruppe der Typ-II-Kupferproteine. Im Unterschied zu den Typ-I-Kupferproteinen besteht die Koordinationssphäre der Typ-II-Proteine hauptsächlich aus Atomen niedriger Ordnungszahl wie N- (Histidin) und O-Atomen (Wasser, O-haltige Aminosäuren). Dieses Enzym katalysiert die Reaktion des Superoxidradikals zu Sauerstoff und Wasserstoffperoxid nach $2\text{H}^+ + 2\text{O}_2^{\cdot-} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O}_2$. Im kristallinen Zustand ist das Cu-Atom in diesem Enzym von vier Imidazolliganden (Histidin) abgeflacht tetraedrisch umgeben, wobei einer dieser Imidazolliganden eine N-Brücke zum benachbarten Zn-Atom bildet. Dieses Enzym zeichnet sich besonders durch seine Fähigkeit aus, kleine anionische Liganden wie das Substrat $\text{O}_2^{\cdot-}$ oder Inhibitoren wie CN^-

in einer Oberflächenmulde zwischen dem Cu^{II}-Zentrum und einem Argininrest zu binden^[142].

Frühe EXAFS-spektroskopische Untersuchungen der Umgebung der Cu-Ionen an unterschiedlich präparierten Proben ergaben für die native SOD in wäßriger Lösung^[143] in sehr guter Übereinstimmung mit der Kristallstrukturanalyse vier Imidazolliganden im Abstand von 2.00 \AA und ein zusätzliches Solvensmolekül im Abstand von 2.23 \AA . Im gefriergetrockneten Enzym^[144] ist das Zn-Atom von drei Imidazol-N-Atomen (2.01 \AA) und einem O(Asp)-Atom (2.04 \AA) umgeben. Versucht man weiter entfernte C- und N-Atome, die beträchtlich zur EXAFS-Funktion beitragen, anzupassen, so verkürzen sich die Abstände zum Teil um ca. 0.5 \AA . Die Anpassung speziell im vorderen *k*-Bereich, wo Mehrfachstreuungseffekte eine besonders große Rolle spielen, gelang weder bei den verwendeten Modellsubstanzen noch bei den eigentlichen Enzymproben überzeugend.

Gegenstand einer späteren Untersuchung^[145] war das native Enzym und seine Komplexe mit Cyanid- und Azid-Ionen. Dank der Einbeziehung von Mehrfachstreuungseffekten konnten die höheren Koordinationsschalen sehr gut angepaßt werden. Es mußte jedoch angenommen werden, daß die Abstände vom Cu-Atom zum C2- und C5-Atom des Imidazolrings – dies gilt auch für die Abstände zum C3- und N4-Atom – unterschiedlich lang sind. Aus den ermittelten Abständen ergab sich eine Verkipfung des Imidazolrings um $5\text{--}10^\circ$ bezüglich der Cu-N1-Achse (Schema 7). Die Anordnung um das Cu-Atom entspricht idealisiert



Schema 7. Schema der Numerierung der Atome sowie Beispiele für Streuwege von Mehrfachstreuungsbeiträgen innerhalb des Imidazolrings.

einer quadratischen Pyramide mit vier N-Atomen an den Ecken der Grundfläche und einem O-Atom (Lösungsmittelmolekül) an der Spitze.

Die Charakterisierung der Komplexe von SOD mit CN^- - und N_3^- -Ionen als Modellsubstrate bietet die Möglichkeit, die Strukturveränderungen bei der $\text{O}_2^{\cdot-}$ -Koordination detailliert zu studieren. Die Analyse der EXAFS-Funktion des Komplexes von SOD mit Azid-Ionen läßt auf eine äquatoriale Koordination des N_3^- -Ions schließen. Dabei ist wahrscheinlich das Cu-Zentrum quadratisch-pyramidal umgeben mit einem Cu-N(Azid)- und drei Cu-N(His)-Abständen von jeweils 1.99 \AA und einem Cu-N(His)-Abstand von 2.27 \AA . Die Koordination des Azid-Ions führt also zu einer Wanderung eines Imidazolliganden von einer äquatorialen in eine axiale Position. Der Winkel zwischen der Cu-N(Azid)-Achse und der Molekülachse des Azid-Ions ist kleiner als 135° .

Im Komplex von SOD mit CN^- -Ionen weist die Länge der Cu-C(CN)-Bindung von 1.97 \AA auf eine ebenfalls äquatoriale Koordination des Cyanid-Ions hin. Sie verursacht darüber hinaus eine Verkürzung der drei Cu-N(His)-Bindungen auf 1.95 \AA . Im Gegensatz zum Komplex von SOD mit N_3^- , in dem eine axial

koordinierte Imidazolgruppe mit einem Cu-N-Abstand von 2.27 Å erhalten bleibt, ist das Cu-Atom im CN^- -SOD-Komplex lediglich von vier Liganden umgeben. EXAFS-spektroskopisch ließ sich hier kein zusätzlicher Cu-Imidazol-Kontakt nachweisen. Das Cyanid-Ion verdrängt somit eine Histidingeruppe und verursacht eine höhere Asymmetrie in der Imidazolring-Orientierung als im nativen Enzym.

4.4.4. Cytochrom-c-Oxidase

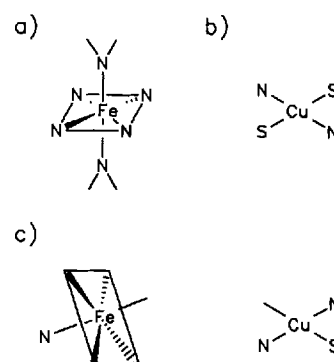
Cytochrome sind elektronenübertragende Proteine, die Eisenporphyrineinheiten enthalten und nur in aerob lebenden Zellen vorkommen. Während ihres katalytischen Cyclus werden in allen Cytochromen die Fe^{II} -Zentren zu Fe^{III} -Zentren oxidiert und können daher durch molekularen Sauerstoff nicht mehr oxidiert werden. Eine Ausnahme bildet die Cytochrom-c-Oxidase, die zusätzlich Cu-Ionen enthält und das Endglied der mitochondrialen Atmung ist. Ihre Funktion ist die Übertragung von vier Elektronen auf Sauerstoffmoleküle und die damit verbundene Reduktion zu Wasser. Jedes der vier Metallzentren – zwei Fe- und zwei Cu-Zentren – kann jeweils ein Elektron aufnehmen. Die $\text{Fe}(\text{Häma})$ - und Cu_A -Zentren sind magnetisch isoliert und ca. 12 Å voneinander entfernt. Das $\text{Fe}(\text{Häma}_3)$ - und das Cu_B -Zentrum bilden ein magnetisch koppelndes Paar. Man nimmt an, daß das oxidierte Enzym die Elektronen über Häma aufnimmt und diese via Cu_A -Zentrum auf die zweikernige Häma_3 - Cu_B -Gruppe überträgt, wo auch die Bindung von O_2 stattfinden soll^[146, 147].

Eine EXAFS-spektroskopische Untersuchung an der Fe- und Cu-Kante bietet sich in diesem Fall an. Jedoch liegen sowohl die Fe- und auch die Cu-Atome in chemisch unterschiedlichen Umgebungen vor. Das gemessene EXAFS-Spektrum ist folglich eine Überlagerung der Spektren der Fe-Zentren in Häma und Häma_3 bzw. der Cu-Ionen in Form von Cu_A und Cu_B . Sehr frühe XAS-Studien beschäftigten sich nur mit dem Vergleich der Absorptionskante von Enzym und Modellverbindungen^[148, 149]. Danach werden die Lage und Struktur der Cu-Kante durch Oxidation oder Reduktion kaum beeinflusst, woraus geschlossen wurde, daß eines der Cu-Zentren die Oxidationsstufe I bei der Oxidation beibehält.

Die erste EXAFS-Studie zeigte, gemittelt über beide Cu-Zentren, daß 1–1.5 S-Atome und 2 N-Atome in Abstand von 2.27 bzw. 1.97 Å vorliegen^[150]. Später nahmen L. Powers et al.^[151] aufgrund ihrer früheren Arbeiten^[148] an, daß Cu_B ein Typ-I-Kupferzentrum wie in Stellacyanin ist und subtrahierten deshalb das experimentell bestimmte EXAFS-Spektrum des oxidierten Stellacyanins von dem des oxidierten Enzyms, um so das EXAFS-Spektrum des Cu_A -Zentrums zu erhalten. Auf diese Weise wurden zwei N-Atome und zwei S-Atome im Abstand von 1.97 bzw. 2.23 Å ermittelt. Da im EXAFS-Spektrum an der Fe-Kante ebenfalls Schwefel als Rückstreuer gefunden wurde, wurde eine Schwefelbrücke zwischen dem $\text{Fe}(\text{Häma}_3)$ - und dem Cu_B -Zentrum postuliert. Später wurden diese Ergebnisse allerdings in Frage gestellt. Erstens konnte im EXAFS-Spektrum eines aktiven Enzyms kein Beitrag von verbrückenden S-Atomen ermittelt werden^[152], und zweitens ließ sich kein kurzer Cu-S-Abstand, der in Stellacyanin mit Sicherheit vorhanden ist, im EXAFS-Spektrum des Enzyms nachweisen^[153]. Das von L. Powers et al.^[151] entwickelte Modell zur Ableitung eines

„reinen“ Cu_A -Spektrums war somit hinfällig. Selbst die Angabe des Cu-Fe-Abstands von 3.8 Å in Lit.^[151] steht in Widerspruch zu 3.0 Å in Lit.^[153]. Darüber hinaus zeigte sich, daß unterschiedliche Präparationsmethoden zu unterschiedlichen EXAFS-Spektren führten^[154, 155].

Die jüngste Untersuchung befaßte sich mit der zu 75 % aktiven Form des Enzyms, aus dem selektiv das Cu_A -Zentrum entfernt worden war^[156]. Das so erhaltene Cu_B -EXAFS-Spektrum ergab drei N- oder O-Atome und ein S- oder Cl-Atom als Rückstreuer, aber keinen kurzen Cu-S-Abstand. Damit konnte eine Konfiguration des Cu_B -Zentrums wie in Stellacyanin endgültig ausgeschlossen werden. Nach diesen Ergebnissen sind an das Cu_B -Atom drei Histidin- und ein Cysteinmolekül koordiniert. Ein – möglicherweise verbrückendes – Cl-Atom wäre auch denkbar. Zieht man von dem EXAFS-Spektrum des nativen Enzyms, gemessen an der Cu-Kante, das des Enzyms ohne Cu_A -Zentrum ab, so erhält man selektiv die Umgebung um das Cu_A -Atom. Sie besteht aus zwei N/O-Liganden im Abstand von 1.97 ± 0.02 Å und zwei S-Liganden, die 2.28 ± 0.02 Å entfernt sind. Dies spricht für eine Koordination von zwei Histidin- und zwei Cysteinmolekülen am Cu_A -Zentrum (Schema 8). Metall-



Schema 8. Vorgeschlagene Strukturen der Metallzentren in Cytochrom-c-Oxidase. a) Häma, b) Cu_A , c) Häma-a_3 - Cu_B . Die Cu-S-Abstände in Cu_A und Häma-a_3 - Cu_B betragen 2.28 Å, die Cu-N-Abstände 1.97 Å.

Metall-Abstände im Enzym ohne Cu_A -Zentrum wurden bisher in der Literatur nicht erwähnt. Ebenso fehlen Untersuchungen dieses Derivats an der Fe-Kante. Weitere Studien befaßten sich mit den Cytochromen b_2 ^[157], Cytochrom P-450-CAM^[158] und dem Effekt der Cyanid-Bindung an Cytochrom-c-Oxidase^[154].

5. Ausblick

Die EXAFS-Spektroskopie – eine neue vielversprechende Methode? Auf den ersten Blick ja. Lokale Strukturen können elementspezifisch, unabhängig vom Aggregatzustand, selbst bei hoher Verdünnung bestimmt werden. Wirkungsweisen von Katalysatoren lassen sich untersuchen, Reaktionen in situ verfolgen. Auf den zweiten Blick nein. Die Experimente müssen, da die Labor-EXAFS-Technik zur Zeit noch nicht ausreicht, mit Synchrotronstrahlung durchgeführt werden, d.h. langfristige Planung der Messungen, geringe Strahlzeiten und Abhängigkeiten von der Forschungspolitik des Betreibers der Strahlungsquellen. Die Auswertung der Spektren ist anspruchsvoll, denn ihre Interpretation ist im Gegensatz zu der vieler gängiger Spektroskopie-Methoden nur mit einer aufwendigen Simulation der

Spektren möglich. Im Vergleich zu diesem Aufwand scheint der Informationsgehalt gering.

Beide Auffassungen werden der EXAFS-Spektroskopie nicht gerecht. Ihr Einsatz ist nur dann sinnvoll, wenn eine detaillierte Information über die unmittelbare Nahordnung um eine bestimmte Atomsorte erforderlich ist und diese mit anderen spektroskopischen Methoden nicht zugänglich ist. Und auch dann sollte man von der EXAFS-Spektroskopie nicht zu viel erwarten. Ist die Nahordnung durch eine breite Abstandsverteilung charakterisiert oder liegen gar unterschiedliche Rückstreuer im nahezu gleichen Abstandsbereich vor, so kann die EXAFS-Spektroskopie keine eindeutigen Ergebnisse liefern. Ist man sich dieser Grenzen bewußt und wählt die Systeme entsprechend aus, so kann die EXAFS-Spektroskopie in Kombination mit anderen spektroskopischen Methoden neue Erkenntnisse – vielleicht sogar die Schlüsselinformation – liefern. Die Zukunft wird zeigen, welches Potential in dieser Methode steckt. Die experimentellen Voraussetzungen, d. h. der Zugang zu einer Synchrotronstrahlungsquelle, werden besser, denn Mitte 1994 soll das Europäische Synchrotron in Grenoble seinen Experimentierbetrieb aufnehmen.

Unser Dank gilt dem Sonderforschungsbereich 347 (Selektive Reaktionen Metall-aktivierter Moleküle) und der Dr.-Leni-Schöninger-Stiftung für die finanzielle Unterstützung. Wir möchten uns weiterhin vielmals für die aufmerksame Durchsicht des Manuskripts bei Herrn Dr. Dieter Leicht und Herrn Uwe Kolb bedanken. Frau Diana Müller danken wir für die Unterstützung bei der Anfertigung der Zeichnungen. Ganz besonderer Dank gilt Frau Sabine Hückmann, die den biochemischen Teil dieses Übersichtsartikels bearbeitet hat.

Eingegangen am 24. Februar 1993 [A 927]

- [1] C. Gerthsen, H. Kneser, H. Vogel, *Physik*, 15. Aufl., Springer, Berlin, 1986, S. 604.
- [2] H. Fricke, *Phys. Rev.* **1920**, *16*, 202.
- [3] G. Hertz, *Z. Phys.* **1920**, *3*, 19.
- [4] R. de L. Kronig, *Z. Phys.* **1931**, *70*, 317.
- [5] R. de L. Kronig, *Z. Phys.* **1932**, *75*, 468.
- [6] D. E. Sayers, E. A. Stern, F. W. Lytle, *Phys. Rev. Lett.* **1971**, *27*, 1204.
- [7] F. W. Lytle, D. E. Sayers, E. A. Stern, *Phys. Rev. B* **1975**, *11*, 4825.
- [8] B. K. Teo, *EXAFS: Basic Principles and Data Analysis*, Springer, Berlin, 1986.
- [9] B. K. Teo, P. A. Lee, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2815.
- [10] A. G. McKale, B. W. Veal, A. P. Paulikas, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 3763.
- [11] P. A. Lee, G. Beni, *Phys. Rev. B* **1977**, *15*, 2862.
- [12] S. J. Gurman, N. Binstedt, I. Ross, *J. Phys. C* **1984**, *17*, 143.
- [13] P. A. Lee, J. B. Pendry, *Phys. Rev. B* **1975**, *11*, 2795.
- [14] S. J. Gurman, N. Binstedt, I. Ross, *J. Phys. C* **1986**, *19*, 1845.
- [15] J. J. Rehr, R. C. Albers, C. R. Natoli, E. A. Stern, *Phys. Rev. B* **1986**, *34*, 4350.
- [16] J. J. Rehr, J. Mustre de Leon, S. I. Zabinsky, R. C. Albers, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5135.
- [17] G. H. Stout, L. H. Jensen, *X-Ray Structure Determination*, Wiley, New York, 1989, S. 24.
- [18] R. Frahm, *Physica B* **1989**, *158*, 342.
- [19] M. Hagelstein, S. Cunis, R. Frahm, W. Niemann, P. Rabe, *Physica B* **1989**, *158*, 324.
- [20] A. Fontaine, E. Dartyge, J. P. Itié, A. Fuchs, A. Polain, H. Tolentino, G. Tourillon, *Top. Curr. Chem.* **1989**, *151*, 179.
- [21] a) *X-Ray Absorption: Principles, Application, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES* (Chem. Anal. N.Y. **1988**, 92); b) J. Stöhr in [21a], S. 443.
- [22] E. P. Bertin, *Introduction to X-Ray Spectrometric Analysis*, Plenum, New York, 1985.
- [23] W. Thulke, R. Haensel, P. Rabe, *Rev. Sci. Instrum.* **1983**, *54*, 277.
- [24] K. Tohji, Y. Udagawa, T. Kawasaki, K. Masuda, *Rev. Sci. Instrum.* **1983**, *54*, 1482.
- [25] P. Brinkgreve, T. M. J. Maas, D. C. Koningsberger, J. B. A. D. van Zon, M. H. C. Jansen, A. C. M. E. van Kalmhout, M. P. A. Viegiers in *EXAFS and Near Edge Structure III* (Springer Proc. Phys. **1984**, *2*, 517).

- [26] D. C. Koningsberger in [21a], S. 163.
- [27] I. Amato, *Science* **1991**, *252*, 208.
- [28] D. E. Sayers, B. A. Bunker in [21a], S. 211.
- [29] E. D. Crozier in *EXAFS-Spektroskopie, Techniques and Applications* (Hrsg.: B. K. Teo, D. C. Joy), Plenum, New York, 1981.
- [30] M. Federico, G. Galli, S. Magazu, D. Majolino, *Nuova Chim.* **1988**, *10*, 425.
- [31] J. Freund, R. Ingalls, E. D. Crozier, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1087.
- [32] J. Freund, R. Ingalls, E. D. Crozier, *Phys. Rev. B* **1989**, *39*, 12537.
- [33] A. Sadoc, Y. Calvayrac, *J. Non Cryst. Solids* **1986**, *88*, 242.
- [34] D. Udron, M.-L. Thèye, D. Raoux, A.-M. Flank, P. Lagarde, J.-P. Gaspard, *J. Non Cryst. Solids* **1991**, *137/138*, 131.
- [35] M.-L. Thèye, A. Gheorghiu, H. Launois, *J. Phys. C* **1980**, *13*, 6569.
- [36] T. I. Morrison, C. L. Foiles, D. M. Pease, N. J. Zaluzec, *Phys. Rev. B* **1987**, *36*, 3739.
- [37] A. Sadoc, J. C. Lasjaunias, *J. Phys. F* **1985**, *15*, 1021.
- [38] A. M. Flank, D. Bazin, H. Dexpert, P. Lagarde, C. Hervo, J. Y. Barraud, *J. Non Cryst. Solids* **1987**, *91*, 306.
- [39] V. Mastelaro, H. Dexpert, S. Benazeth, R. Ollitrault-Fichet, *J. Solid State Chem.* **1992**, *96*, 301.
- [40] A. M. Flank, P. Lagarde, D. Udron, S. Fisson, A. Gheorghiu, M. L. Thèye, *J. Non Cryst. Solids* **1987**, *97/98*, 435.
- [41] T. Nasu, C. C. Koch, K. Nagoka, N. Itoh, M. Sakurai, K. Suzuki, *Mater. Sci. Eng. A* **1991**, *134*, 1385.
- [42] L. F. Gladden, S. R. Elliot, G. N. Greaves, S. Cummings, T. Rayment, *J. Non Cryst. Solids* **1985**, *77/78*, 1199.
- [43] H. C. Gerritsen, H. van Brug, F. Bijkerk, K. Murakami, M. J. van der Wiel, *J. Appl. Phys.* **1986**, *60*, 1774.
- [44] S. R. Elliot, A. V. Kolobov, *Philos. Mag. B* **1990**, *61*, 853.
- [45] R. Frahm, R. Haensel, P. Rabe, *J. Phys. Condens. Matter* **1989**, *1*, 1521.
- [46] G. Kh. Tagabiev, V. K. Fyodorov, D. I. Kochubey, S. N. Gusenko, I. B. Kekalo, Yu. A. Skakov, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. A* **1991**, *308*, 251.
- [47] H. Yamashita, H. Mizutani, T. Tanaka, T. Funabiki, S. Yoshida, *J. Non Cryst. Solids* **1987**, *95/96*, 419.
- [48] H. Niemann, A. Torkler, M. A. Denecke, W. Gunsser, W. Niemann, *J. Solid State Chem.* **1991**, *93*, 154.
- [49] R. A. Scott, A. J. Jacobson, R. R. Chianelli, W.-H. Pan, E. I. Stiefel, K. O. Hodgson, S. P. Cramer, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1461.
- [50] P. Maldivi, D. Guillon, A.-M. Giroud-Godquin, J.-C. Marchon, H. Abied, H. Dexpert, A. Skoulios, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* **1989**, *86*, 1651.
- [51] P. Eisenberger, B. M. Kincaid, *Chem. Phys. Lett.* **1975**, *24*, 133.
- [52] D. R. Sandstrom, W. H. Dodgen, F. W. Lytle, *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 473.
- [53] D. R. Sandstrom, B. R. Stults, R. B. Greegor in *EXAFS Spectroscopy: Techniques and Applications* (Hrsg.: B. K. Teo, D. C. Joy), Plenum, New York, 1981, S. 139.
- [54] H. Bertagnolli, T. S. Ertel, M. Hoffmann, R. Frahm, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 704.
- [55] B. Beagley, C. A. McAuliffe, S. P. B. Smith, E. W. White, *J. Phys. Condens. Matter* **1991**, *3*, 7919.
- [56] D. R. Sandstrom, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 2381.
- [57] P. Lagarde, A. Fontaine, D. Raoux, A. Sadoc, P. Migliardo, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 3061.
- [58] A. Fontaine, P. Lagarde, D. Raoux, M. P. Fontana, G. Maisano, P. Migliardo, F. Wanderlingh, *Phys. Rev. Lett.* **1978**, *41*, 504.
- [59] J. M. Fine, Ph. D. Thesis, Washington State University, 1981.
- [60] G. Galli, S. Magazu, D. Majolino, P. Migliardo, M. C. Billissent-Funel, F. Aliotta, C. Vasi, *Nuovo Cimento Soc. Ital. Fis. D* **1990**, *12*, 197.
- [61] A. Sadoc, P. Lagarde, G. Vlaic, *J. Phys. C* **1985**, *18*, 23.
- [62] A. Corrias, A. Musinu, G. Pinna, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *120*, 295.
- [63] I. Persson, M. Sandstroem, A. T. Steel, M. J. Zapatero, R. Aadesson, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4075.
- [64] K. Ozutsumi, T. Kawashima, *Polyhedron* **1992**, *11*, 169.
- [65] T. Yamaguchi, H. Wakita, M. Nomura, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, *6*, 433.
- [66] A. Dejean, P. Charpin, G. Folcher, P. Rigny, A. Navaza, G. Tsoucaris, *Polyhedron* **1987**, *6*, 189.
- [67] T. S. Ertel, H. Bertagnolli, S. Hückmann, U. Kolb, D. Peter, *Appl. Spectrosc.* **1992**, *46*, 690.
- [68] T. S. Ertel, H. Bertagnolli, *GIT Fachz. Lab.* **1992**, *9*, 901.
- [69] E. C. Ashby, *Quart. Rev.* **1967**, *21*, 259.
- [70] A. J. Dent, K. R. Seddon, T. Welton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, *4*, 315.
- [71] E. D. Crozier, A. J. Seary, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1388.
- [72] J. P. Badiali, L. Bosio, R. Cortes, P. Bondot, G. Loupias, J. Petiau, *J. Phys. Colloq.* **1980**, *C8*, 211.
- [73] B. R. Orton, G. K. Malra, A. T. Steel, *J. Phys. F Met. Phys.* **1987**, *17*, L45.
- [74] K. Tamura, M. Inui, M. Yao, H. Endo, S. Hosokawa, H. Hoshino, Y. Katayama, K. Maruyama, *J. Phys. Condens. Matter* **1991**, *3*, 7495.
- [75] J. Wong, F. W. Lytle, *J. Non Cryst. Solids* **1980**, *37*, 273.
- [76] L. V. Woodstock, C. A. Angell, P. Cheeseman, *J. Chem. Phys.* **1976**, *65*, 1565.
- [77] M. Imaoka, Y. Konagaya, H. Hasegawa, *Yogyo Kyokaishi* **1971**, *79*, 97.

- [78] J. F. Jal, J. Dupuy, A. Sadoc, *J. Phys. Colloq.* **1985**, C9, 107.
- [79] B. X. Yang, J. Kirz, *Phys. Rev. B* **1987**, 36, 1361.
- [80] E. Kalman, G. Palinkas, P. Kovacs, *Mol. Phys.* **1977**, 34, 505.
- [81] E. Kalman, G. Palinkas, P. Kovacs, *Mol. Phys.* **1977**, 34, 525.
- [82] H. Bertagnolli, T. Engelhardt, B. Lengeler, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1987**, 91, 1287.
- [83] J. C. J. Bart, G. Vlaic, *Adv. Catal.* **1985**, 34.
- [84] F. W. Lytle, G. H. Via, J. H. Sinfelt in *Synchrotron Radiation Research* (Hrsg.: H. Winik, S. Doimach), Plenum, New York, **1980**, S. 401.
- [85] P. A. Lee, P. H. Citrin, P. Eisenberger, B. M. Kincaid, *Rev. Mod. Phys.* **1981**, 53, 769.
- [86] *J. Phys. Colloq.* **1986**, C8 (1), 219–343 (Proceedings of 4th International Conference on EXAFS and Near Edge Structure).
- [87] *Physica B (Amsterdam)* **1988**, 158, 135–215 (Proceedings of Fifth International Conference on X-Ray Absorption Fine Structure, Seattle).
- [88] *X-Ray Absorption Fine Structure* (Hrsg.: S. S. Hasnain), Ellis Horwood, New York, **1991**, S. 445–566.
- [89] J. M. White, *Science* **1982**, 218, 429.
- [90] J. Haase, *Chem. Unserer Zeit* **1992**, 26, 219.
- [91] J. H. Sinfelt, *Prog. Solid State Chem.* **1975**, 10, 75.
- [92] J. H. Sinfelt, *Science* **1977**, 195, 641.
- [93] G. H. Via, J. H. Sinfelt, F. W. Lytle, *J. Chem. Phys.* **1979**, 71, 690.
- [94] R. B. Gregor, F. W. Lytle, *J. Catal.* **1980**, 63, 476.
- [95] J. H. Sinfelt, G. H. Via, F. W. Lytle, *J. Chem. Phys.* **1978**, 68, 2009.
- [96] E. Lesage-Rosenberg, G. Vlaic, H. Dexpert, P. Lagarde, E. Freund, *Appl. Catal.* **1986**, 22, 211.
- [97] G. Sankar, S. Vasudevan, C. N. R. Rao, *J. Chem. Phys.* **1986**, 85, 2291.
- [98] D. C. Koningsberger, F. B. M. Duivenvoorden, B. J. Kip, D. E. Sayers, *J. Phys. Colloq.* **1986**, C8 (1), 255.
- [99] P. Lagarde, T. Murata, G. Vlaic, E. Freund, H. Dexpert, J. P. Bournonville, *J. Catal.* **1983**, 84, 333.
- [100] D. Bazin, H. Dexpert, P. Lagarde, J. P. Bournonville, *J. Catal.* **1986**, 110, 209.
- [101] D. Bazin, H. Dexpert, P. Lagarde, *Top. Curr. Chem.* **1988**, 145, 69.
- [102] M. Ichikawa, L.-F. Rao, T. Kimura, A. Fukuoka, *J. Mol. Catal.* **1990**, 62, 15.
- [103] T. M. Salama, T. Tanaka, T. Yamaguchi, K. Tanabe, *Surf. Sci.* **1990**, 227, L100.
- [104] E. Dartyge, A. Fontaine, A. Jucha, D. E. Sayers in *EXAFS and Near Edge Structure III* (Springer Proc. Phys. **1984**, 2, 472).
- [105] D. E. Sayers, D. Bazin, H. Dexpert, A. Jucha, E. Dartyge, A. Fontaine, P. Lagarde in *EXAFS and Near Edge Structure III* (Springer Proc. Phys. **1984**, 2, 209).
- [106] G. Maire, F. Garin, P. Bernhardt, P. Girard, J. L. Schmitt, E. Dartyge, H. Dexpert, A. Fontaine, A. Jucha, P. Lagarde, *Appl. Catal.* **1986**, 26, 305.
- [107] J. Evans, J. T. Gauntlett, H. Leach, *J. Phys. Colloq.* **1986**, C8, 327.
- [108] J. M. Corker, J. Evans, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 16, 1104.
- [109] T. Yamamoto, M. Takamatsu, A. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, 55, 325.
- [110] F. A. Cotton, B. A. Frenz, D. L. Hunter, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96, 4820.
- [111] J. Goulon, E. Georges, C. Goulon-Ginet, Y. Chauvin, D. Commereuc, H. Dexpert, E. Freund, *Chem. Phys.* **1984**, 83, 357.
- [112] C. Esselin, E. Bauer-Grosse, J. Goulon, C. Williams, Y. Chauvin, D. Commereuc, E. Freund, *J. Phys. Colloq.* **1986**, C8, 243.
- [113] B. R. Stults, R. M. Friedman, K. Koenig, W. S. Knowles, R. B. Gregor, F. W. Lytle, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 3235.
- [114] W. S. Knowles, B. D. Vineyard, M. J. Sabacky, B. R. Stults, *Fundam. Res. Homogeneous Catal.* **1979**, 3, 537.
- [115] B. R. Stults, *EXAFS and Single Crystal Studies of Asymmetric Homogeneous Catalysis*, Am. Soc. Chem. Jpn. Chem. Congr., Honolulu, **1979**.
- [116] A. S. C. Chan, J. J. Pluth, J. Halpern, *Inorg. Chem. Acta* **1979**, 37, 477.
- [117] G. Vlaic, J. C. J. Bart, M. Foa, F. Francalanci, R. Clement, *J. Organomet. Chem.* **1985**, 287, 369.
- [118] B. Kok, B. Forbush, M. McGloin, *Photochem. Photobiol.* **1970**, 11, 457.
- [119] J. A. Kirby, A. S. Robertson, J. P. Smith, A. C. Thompson, S. R. Cooper, M. P. Klein, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5529.
- [120] J. A. Kirby, D. Goodin, T. Wydrynski, A. S. Robertson, M. P. Klein, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 5537.
- [121] D. Goodin, V. K. Yachandra, R. D. Britt, K. Sauer, M. P. Klein, *Biochim. Biophys. Acta* **1984**, 767, 209.
- [122] J. Cole, V. K. Yachandra, R. D. Guiles, A. E. McDermott, R. D. Britt, S. L. Dexheimer, K. Sauer, M. P. Klein, *Biochim. Biophys. Acta* **1987**, 890, 395.
- [123] V. K. Yachandra, R. D. Guiles, A. McDermott, R. D. Britt, S. L. Dexheimer, S. L. K. Sauer, M. P. Klein, *Biochim. Biophys. Acta* **1986**, 850, 324.
- [124] J. L. Cole, V. K. Yachandra, A. E. McDermott, R. D. Britt, S. L. Dexheimer, K. Sauer, M. P. Klein, *Biochemistry* **1987**, 26, 5967.
- [125] V. K. Yachandra, R. D. Guiles, A. McDermott, J. L. Cole, R. D. Britt, S. L. Dexheimer, K. Sauer, M. P. Klein, *Biochemistry* **1987**, 26, 5974.
- [126] V. K. Yachandra, R. D. Guiles, A. McDermott, R. D. Britt, J. Cole, S. L. Dexheimer, K. Sauer, M. P. Klein, *J. Phys. Colloq.* **1986**, 47, C8, 1121.
- [127] A. E. Dermott, V. K. Yachandra, R. D. Guiles, J. L. Cole, S. L. Dexheimer, R. D. Britt, K. Sauer, M. P. Klein, *Biochemistry* **1988**, 27, 4021.
- [128] G. C. Dismukes, D. Ferris, P. Watnick, *Photochem. Photobiophys.* **1982**, 3, 243.
- [129] L. E. Andreasson, O. Hansson, T. Vanngard, *Chem. Scr.* **1983**, 21, 71.
- [130] S. Theg, P. Jursinic, P. H. Homann, *Biochim. Biophys. Acta* **1984**, 766, 636.
- [131] S. Itoh, C. T. Yerkes, H. Koike, H. H. Robinson, A. R. Crofts, *Biochim. Biophys. Acta* **1984**, 766, 612.
- [132] J. E. Penner-Hahn, R. M. Fronko, V. L. Pecoraro, C. F. Yocum, S. D. Betts, N. R. Bowlby, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 2549.
- [133] E. W. Ainscough, A. G. Bingham, A. M. Brodie, W. R. Ellis, H. B. Gray, T. M. Loehr, J. E. Plowman, G. E. Norris, E. N. Baker, *Biochemistry* **1987**, 26, 71.
- [134] T. D. Tullius, P. Frank, K. O. Hodgson, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1978**, 75, 4069.
- [135] S. D. Holt, B. Piggott, W. J. Ingledew, M. C. Feiters, G. P. Diakun, *FEBS Lett.* **1990**, 269, 117.
- [136] M. C. Feiters, S. Dahlin, B. Reinhammar, *Biochim. Biophys. Acta* **1988**, 955, 250.
- [137] C. M. Groeneveld, M. C. Feiters, S. S. Hasnain, J. Van Rijn, J. Reedijk, G. W. Canters, *Biochim. Biophys. Acta* **1986**, 873, 214.
- [138] S. K. Chapman, W. H. Orme-Johnson, J. McGinnis, J. D. Sinclair-Day, A. G. Sykes, P. I. Ohlsson, K. G. Paul, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 2063.
- [139] A. Lommen, K. I. Pandya, D. C. Koningsberger, G. W. Canters, *Biochim. Biophys. Acta* **1991**, 1076, 439.
- [140] R. A. Scott, J. E. Hahn, S. Doniach, H. C. Freeman, K. O. Hodgson, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 5364.
- [141] P. M. Colman, H. C. Freeman, J. M. Guss, M. Murata, V. A. Norris, R. A. M. Ramshaw, M. P. Venkatappa, *Nature* **1978**, 272, 319.
- [142] J. A. Tainer, E. D. Getzoff, J. S. Richardson, D. C. Richardson, *Nature* **1983**, 306, 284.
- [143] N. J. Blackburn, S. S. Hasnain, N. Binsted, G. P. Diakun, C. D. Garner, P. F. Knowles, *Biochem. J.* **1984**, 219, 985.
- [144] N. J. Blackburn, S. S. Hasnain, G. P. Diakun, P. F. Knowles, N. Binsted, C. D. Garner, *Biochem. J.* **1983**, 213, 756.
- [145] N. J. Blackburn, R. W. Strange, L. M. McFadden, S. S. Hasnain, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7162.
- [146] B. Malmstrom in *Metal Ion Activation of Dioxygen* (Hrsg.: T. G. Spiro), Wiley-Interscience, New York, **1980**, S. 181–207.
- [147] J. Gelles, S. I. Chan, *Biochemistry* **1985**, 24, 3963.
- [148] L. Powers, W. E. Blumberg, B. Chance, C. H. Barlow, J. S. Leigh, J. Smith, T. Yonetani, S. Vik, J. Peisach, *Biochim. Biophys. Acta* **1979**, 546, 520.
- [149] V. W. Hu, S. I. Chan, G. S. Brown, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1977**, 74, 3821.
- [150] R. A. Scott, S. P. Cramer, R. W. Shaw, H. Beinert, H. B. Gray, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1981**, 78, 664.
- [151] L. Powers, B. Chance, Y. Ching, P. Angiolillo, *Biophys. J.* **1983**, 344, 465.
- [152] B. Chance, C. Kumar, L. Powers, Y. Ching, *Biophys. J.* **1983**, 44, 353.
- [153] R. A. Scott, J. R. Schwartz, S. P. Cramer, *Biochemistry* **1986**, 25, 5546.
- [154] R. A. Scott, J. R. Schwartz, S. P. Cramer, *J. Inorg. Biochem.* **1985**, 23, 199.
- [155] A. Naqui, C. Kumar, Y. Ching, L. Powers, B. Chance, *Biochemistry* **1984**, 23, 6222.
- [156] P. M. Li, J. Gelles, S. I. Chan, R. J. Sullivan, R. A. Scott, *Biochemistry* **1987**, 26, 2091.
- [157] I. Ascone, J. Goulon, A. Bianconi, M. Tegoni, F. Labeyrie, *J. Phys. Colloq.* **1986**, C8, 1143.
- [158] J. H. Dawson, L. Kau, J. E. Penner-Hahn, M. Sono, K. M. Eble, G. S. Bruce, L. P. Hager, K. O. Hodgson, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 8114.