Röntgenabsorptionsspektroskopie im Labor

vorgelegt von

M. Sc.
Christopher Philip Schlesiger

von der Fakultät II – Mathematik und Naturwissenschaften
der Technischen Universität Berlin
zur Erlangung des akademischen Grades

Doktor der Naturwissenschaften
– Dr. rer. nat. –

genehmigte Dissertation

Promotionsausschuss:

Vorsitzender: Prof. Dr. Andreas Knorr
Gutachterin: Prof. Dr. Birgit Kanngießer
Gutachter: Prof. Dr. Ronald Frahm

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 05. April 2019

Berlin 2019

Kurzzusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird ein flexibler Laboraufbau für Röntgenabsorptionsspektroskopie vorgestellt, mit dem es möglich, ist verdünnte Proben mit hoher Effizienz zu messen und zu charakterisieren. Das Ziel ist, durch diesen Aufbau den möglichen Anwenderkreis aufgrund der höheren Verfügbarkeit einer Labormethode, im Gegensatz zur üblichen Verwendung ausschließlich an Synchrotronstrahlungsquellen, stark zu erweitern. Sowohl industrielle Prozesskontrolle, z. B. die Bestimmung von Speziesmischungsverhältnissen, als auch wissenschaftliche Anwendungen, z. B. die Charakterisierung des Oxidationszustandes und von Bindungslängen in der Katalyseforschung spielen als Motivation eine herausragende Rolle.

Von einem Demonstrationsexperiment (Prinzip gezeigt von Legall et al. [67]) zu einem funktionierenden, effizienten Spektrometer für das Messen verdünnter Proben ist es ein weiter Weg. Die Schlüsselrollen für das hier präsentierte Spektrometer spielen dabei die verwendeten Optiken auf Grundlage von Graphit Mosaikkristallen (Highly Annealed Pyrolytic Graphite, HAPG) und die verwendete von Hámos Geometrie, wodurch sich dieser Ansatz von anderen aktuell vorhandenen und in der Entwicklung befindenden Spektrometern abhebt. Die insgesamt nötigen und in dieser Arbeit präsentierten Schritte beinhalten dabei Folgendes: Die grundlegende Geometrie kann aufgrund der verwendeten Optiken nicht frei gewählt werden und muss angepasst werden. Der Einfluss dieser Geometrie und der verwendeten Mosaikkristalle auf die Abbildungseigenschaften wurde verstanden und die mathematische Beschreibung in einen Algorithmus integriert, mit dem sich aus den Messbildern Spektren erzeugen lassen. Eine Energieachsenkalibrierung funktioniert dabei durch die Verwendung von Referenzproben und –spektren. Weiterhin sind im Rahmen dieser Arbeit die wichtigen spektroskopischen Größen wie spektrales Auflösungsvermögen, Raumwinkel und simultan messbarer Energiebereich bestimmt und deren Abhängigkeit von den verschiedenen Designparametern des Spektrometers untersucht worden. Dies ermöglicht zusammen mit eigens entwickelten Simulationswerkzeugen das Design optimierter Spektrometerlösungen. Weiterhin ist explizit die Probenpräparation als wichtiger Bestandteil der Messprozedur optimiert und der Einfluss von Inhomogenitäten auf das Spektrum untersucht und beschrieben worden.

Die Leistungsfähigkeit und das Potential dieses optimierten Spektrometers wurden nicht nur an zwei Demonstrationsexperimenten, nämlich der Bestimmung von Speziesmischungsverhältnissen und von Bindungslängen, gezeigt, sondern auch explizit im Rahmen wissenschaftlicher Fragestellungen zur Bestimmung des Oxidationszustandes in der Katalyseforschung. Es ist also nun möglich Röntgenabsorptionsspektroskopie sowohl zur Bestimmung des Oxidationszustandes, als auch von Bindungslängen an verdünnten Proben im Labor zu betreiben.

Als eines der großen Anwendungsfelder hat sich dabei die Katalyseforschung herauskristallisiert. Dafür werden innerhalb des nächsten Jahres zwei Spektrometer gebaut, die für die Bestimmung von Bindungslängen optimiert sind. Diese Spektrometer werden dann zum einen zum Max–Planck–Institut für chemische Energiekonversion in die Arbeitsgruppe von Prof. Serena DeBeer und zum anderen an den Exzellenzcluster Unifying Systems in Catalysis (UniSysCat) für Routineuntersuchungen transferiert. Dies betont noch einmal das Potential des hier erarbeiteten Spektrometers. Zusätzliche folgende Schritte sind das Erschließen weiterer Anwenderkreise und das Austesten auch der Grenzen der Methode in Hinblick auf die Quantifizierungsfähigkeiten.

Abstract

In the following thesis, a highly efficient laboratory setup for X–ray absorptions spectroscopy to measure and characterize diluted samples is presented. The goal is to extend the group of users compared to the usual synchrotron radiation–based spectrometers by offering a more accessible laboratory solution. Not only industrial processes, e. g. control by means of determination of mixture ratios of species, but also scientific research, e. g. the measurement of oxidation state and bonding distance in catalysis research, are key roles for the motivation of this work.

It is a long way to go from a first proof of principle (shown by Legall et al. in 2009 [67]) to a working, highly efficient spectrometer for the measurement of also diluted samples. The key parts for the developed spectrometer are the used optics based on graphite mosaic crystals (Highly Annealed Pyrolytic Graphite, HAPG) and the von Hámos geometry. This contrasts to most of the other available laboratory spectrometers or those under development and the reason for the high efficiency. The necessary steps which are presented in this thesis are the following. The geometry cannot be chosen completely free due to the used mosaic crystals. The effect of both on the imaging properties is understood and the mathematical description is implemented in an algorithm to perform the transition from measured images to real spectra. An energy calibration is done by using reference samples and reference spectra. Additionally, spectroscopic properties as the spectral resolving power, the solid angle of detection and the simultaneously measurable spectral bandwidth are determined as well as their dependence on design parameters is understood. In combination with self–developed simulation tools, this allows to tailor optimized spectrometer solutions for various spectroscopic requirements. At last, the sample preparation is discussed as sample inhomogeneities have a major influence on the spectrum. These effects are measured as well as theoretically described.

The performance and potential of this spectrometer is not only shown with two demonstration experiments, i. e. the determination of mixture ratios of different species and of bonding distances, but also in the frame of two independent projects in the frame of catalysis research. Here, the goal was the determination of the oxidation state at real world samples. From now on it is possible to perform X-ray absorption spectroscopy in the laboratory not only to determine oxidation states at diluted samples, but also bonding distances.

Research in catalysis has proven to be one major field for future applications. For that purpose, two spectrometers optimized for the determination of bonding distances will be constructed and built. These spectrometers will then be transferred to first the research group of Prof. Serena DeBeer at the Max–Planck–Institute for chemical energy conversion and second to the excellence cluster Unifying Systems in Catalysis (UniSysCat) for routine investigations. This again highlights the potential of the spectrometer developed in this thesis. Additional steps will include the exploitation of further user groups and the optimization and testing of limits for using this method as a tool for quantitative analysis.

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis **9**

Tabellenverzeichnis **13**

Symbolverzeichnis **15**

1 Einleitung **19**

2 Einführung in die Grundlagen **23**
2.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie 23
2.1.1 Einführung 23
2.1.2 Photoelektrische Absorption 24
2.1.3 Theoretische Beschreibung XAFS/EXAFS und Datenauswertung 29
2.2 Instrumentierung für XAS 35
2.2.1 Transmissionsmodus 36
2.2.2 Fluoreszenzmodus 36
2.2.3 Elektronenausbeute 37
2.2.4 Laborspektrometer 37
2.3 Verwandte Methoden 38
2.4 Highly Annealed Pyrolitic Graphite – Diffraktion an Mosaikkristallen 39
2.4.1 Mosaikkristalle & Highly Annealed Pyrolitic Graphite (HAPG) 40
2.4.2 Diffraktion an Kristallen & Mosaikkristallen 41

3 Spektrometeraufbau **49**
3.1 Angepasste von Hámos Geometrie 49
3.2 Laborspektrometer für Röntgenabsorptionsspektroskopie 52
3.3 Spektrometerkomponenten und Optiken 53
3.3.1 Mikrofokus–Kleinleistungsröntgenröhre 53
3.3.2 HAPG Kristalloptiken 55
3.3.3 CCD–Kamera 57
3.3.4 Weitere Komponenten 59

4 Vom Bild zum Spektrum **63**
4.1 Vorverarbeitung der Bilder 63
4.2 Qualitative Beschreibung der Abbildung 66
4.3 Ellipsenintegration 69
4.3.1 Mathematische Beschreibung der Ellipsen 69
4.3.2 Implementierung zur Auswertung von Messungen 75

4.4 Energieachsenkalibrierung . . . 84
4.5 Zusammenfassung . . . 90

5 Charakterisierung des Spektrometers 93
5.1 Allgemeine Betrachtungen . . . 94
5.1.1 Energiebereich & messbare Elemente . . . 94
5.1.2 Umwandlungseffizienz des Detektionssystems . . . 95
5.1.3 Vergleich mit Synchrotronstrahlungsmessung . . . 96
5.2 Effektiver Raumwinkel . . . 97
5.3 Energiebereich . . . 102
5.4 Spektrales Auflösungsvermögen . . . 106
5.5 Messzeiten und Signal–Rausch–Verhältnis . . . 109
5.6 Zusammenfassung . . . 122

6 Probenpräparation & Überlagerung von Diffraktionsordnungen 125
6.1 Probenpräparation . . . 125
6.1.1 Abschätzung der benötigten Probenmenge . . . 126
6.1.2 Probenpräparation und –umgebung . . . 126
6.1.3 Homogenitätseinflüsse . . . 129
6.2 Überlagerung von Diffraktionsordnungen . . . 144
6.2.1 Mathematische Beschreibung . . . 146
6.2.2 Höheres Auflösungsvermögen in zweiter Diffraktionsordnung . . . 150
6.2.3 Herausrechnen höherer Diffraktionsordnungen zur Ausnutzung der vollen Röhrenleistung . . . 152
6.3 Zusammenfassung . . . 156

7 Demonstrationsexperimente & Anwendungsbeispiele der Katalyseforschung 159
7.1 Demonstrationsexperimente . . . 159
7.1.1 Mischungsverhältnisbestimmung verschiedener chemischer Spezies . . . 160
7.1.2 Bindungslängen mittels EXAFS Analyse . . . 164
7.2 Anwendungsbeispiele in der Katalyseforschung . . . 167
7.2.1 (Mn, Fe)O_x–Promotoren in der Hydrierung von Synthesegas zu höheren Alkoholen . . . 167
7.2.2 Neuartige Cu/Mordenit–Katalysatoren für die direkte Methan zu Methanol Konversion . . . 171
7.3 Zusammenfassung . . . 173

8 Zusammenfassung, Diskussion & Ausblick 175
8.1 Zusammenfassung . . . 175
8.2 Diskussion . . . 178
8.3 Ausblick . . . 180

Literaturverzeichnis 183

Abbildungsverzeichnis

2.1 Energieabhängige Wechselwirkungsquerschnitte von vier Elementen 25
2.2 Zusammenhang des Querschnittes der photoelektrischen Absorption mit den atomaren Energieniveaus 27
2.3 Feinstruktur der K–Absorptionskante für verschiedene Spezies 28
2.4 Schematische Darstellung der Entstehung der XAFS–Oszillationen 31
2.5 Streuamplitude und Phasenverschiebung der Streuung des Photoelektrons an Nachbaratomen anhand dreier Beispielelemente 32
2.6 Mittlere freie Weglänge des Photoelektrons 33
2.7 XAFS– Modi an Synchrotronstrahlungsquellen 36
2.8 HAPG–Mosaikstruktur 41
2.9 Schematische Darstellung der Bragg–Beugung an Kristallen 42
2.10 Vergleich von Rocking–Kurven von einem idealen Si (111) Kristall und einem Mosaikkristall aus Graphit 45
2.11 Rowlandkreis in Johansson–Geometrie mit idealen und von Hámos Geometrie mit Mosaikkristallen 46
2.12 Abbildungsfehler in der von Hámos Geometrie mit Mosaikkristallen 47

3.1 Vergleich von flacher mit von Hámos Geometrie 50
3.2 Schematischer Aufbau des Laborabsorptionsspektrometers 53
3.3 Ideale Anodenmaterialien und Röntgenröhrenspektren 54
3.4 Mosaizitätskurven der Standardoptiken 56
3.5 Simultan gemessene Probenfläche 59
3.6 Gewinnfaktor g durch das Einbringen von Vakuumstrecken 60

4.1 Beispielhafte Messreihe 64
4.2 Histogramme der Intensitäten eines Dunkelbildes vor und nach der Korrektur 65
4.3 Prinzipielle Darstellung der Bragg–Reflektion in einer Vollzylinder von Hámos Geometrie 66
4.4 Vergrößerte Darstellung des Bereichs hinter der Optik mit Detektorebene in der angepassten von Hámos Geometrie und zusätzlichem direkten Blick auf den Detektor 67
4.5 Angepasste Abbildung 4.4 unter Einbeziehung, dass die Optik nur aus einem Teil des Zylinders besteht, und den daraus resultierenden Schnittlinien mit dem Detektor 68
4.6 Grenzenergie E_G und deren Differenz zur Fokusenergie $E_0 - E_G$ 72
4.7 Kamerabild einer Simulation von Photonenenergien im Abstand von $\Delta E_i = 100\,\mathrm{eV}$ 73

4.8 Kamerabilder einer Simulation und einer Messung ohne Probe 76
4.9 Doppelter Arkustangensfit in vertikale Bildschnitte zur Erlangung der Wendepunkte 77
4.10 Bragg–Winkel–Pixel–Zuordnung für das simulierte Leerbild 78
4.11 Parameterwinkel–Pixel–Zuordnung für das simulierte Leerbild 79
4.12 Gewichtete Histogramme nach der Energie–Pixel–Zuordnung vom Kamerabild aus Abbildung 4.7 81
4.13 Vergleich der gewichteten Histogramme bei Integration entlang von Spalten und Ellipsen 82
4.14 Verlaufsdiagramm der Bildauswertung 83
4.15 Vergleich verschieden ausgewerteter Spektren einer Messung an der Eisen K–Absorptionskante einer Eisenfolie 84
4.16 Verlaufsdiagramm der Bildauswertung mit Energieachsenkalibrierung 85
4.17 Normierung eines Eisen K–Kanten Absorptionsspektrums 87
4.18 Vergleich des Referenzspektrums mit den Laborspektren, jeweils mit und ohne Energieachsenkalibrierung 88
4.19 Übereinstimmung χ^2 für diverse Kombinationen von α_D und $\alpha_{B,0}$ 89
4.20 Übereinstimmung sowie Fokus– & Drehwinkel in Abhängigkeit der Gaußbreite 90

5.1 Periodensystem der Elemente mit markierten, untersuchbaren K– & L3–Absorptionskanten 94
5.2 Konversionsfaktor des Detektors 95
5.3 Spektrenvergleich beider Optiken mit einer Messung an einer Synchrotronstrahlungsquelle 97
5.4 Simulierte effektive Raumwinkel bei diversen Energien 98
5.5 Vergleich des simulierten und experimentell bestimmten effektiven Raumwinkels 101
5.6 Effizienz des Auswertungsalgorithmus 102
5.7 Veranschaulichung der 80 %–Energiebreite und Skizze zur Abschätzung der Energiebreiten 103
5.8 Gemessener und simulierter, simultan messbarer spektraler Bereich für beide Optiken 105
5.9 Skizze zu den Effekten mit Einfluss auf das energieabhängige spektrale Auflösungsvermögen 107
5.10 Energieabhängiges spektrales Auflösungsvermögen für beide Optiken 109
5.11 Photonenfluss innerhalb des Auswertungsbereiches für verschiedene Fokusenergien und Röhrenparameter anhand der Multifunktionsoptik 116
5.12 Skizze zur Funktionsweise des Fluoreszenzschirms 117
5.13 Berechnetes und experimentell bestimmtes Rauschen 118
5.14 Nötige Probenmessungen und gesamte Messzeit in Abhängigkeit von Probenextinktion bzw. Akkumulationszeit 120
5.15 Minimal nötige Messzeit in Abhängigkeit von Akkumulationszeit und Extinktion 121

6.1 Explosionszeichnung der Flüssigkeitszelle 128

6.2 Geometrische Überlegungen zu Inhomogenitätseinflüssen auf das Absorptionsspektrum . . . 131
6.3 Gerechneter Einfluss von lateraler Inhomogenität auf ein Absorptionsspektrum 133
6.4 Gerechneter Einfluss von lateraler Inhomogenität auf ein Absorptionsspektrum bei sich bewegender Probe . . . 134
6.5 2D–Elementmaps verschiedener Eisen(III)–Oxid–Proben . . . 136
6.6 Histogramme der 2D–Elementmaps verschiedener Eisen(III)–Oxid–Proben . . 137
6.7 Amplituden der Fouriertransformation der 2D–Elementmaps . . . 139
6.8 2D–Elementmap & zugehöriges Histogramm der Manganbelegung einer Klebestreifenprobe . . . 141
6.9 Extinktionsbilder für Messungen ohne und mit Bewegung der MnO Klebestreifenprobe . . . 142
6.10 Mn K–Röntgenabsorptionsspektren und Histogramme der Extinktionsbilder ohne und mit Probenbewegung . . . 143
6.11 Einfluss verschiedener Reflektionsordnungen auf aus Messungen bestimmte Extinktion . . . 144
6.12 K–Absorptionsspektren einer Cu–Folie bei Messung in zweiter Reflektionsordnung . . . 151
6.13 K–Absorptionsspektren einer Cu–Folie nach Herausrechnen der zweiten Reflektionsordnung mit verschiedenen Referenzproben . . . 152
6.14 K–Absorptionsspektren einer Cu–Folie nach Herausrechnen der zweiten und dritten Reflektionsordnung mit verschiedenen Referenzproben . . . 153
6.15 Energieabhängiges Rauschen für die Rekonstruktion aus Messungen mit Überlagerung verschiedener Reflektionsordnungen . . . 154

7.1 normierte Absorptionsspektren von Mischungen und Beispielfit . . . 162
7.2 EXAFS–Spektrum und –Oszillationen einer $d = 4.5\,\mu m$ dicken Eisenfolie . . . 164
7.3 Betrag der Fouriertransformation der EXAFS Oszillationen im Vergleich . . . 166
7.4 normierte Absorptionsspektren von Katalysatoren und Referenzmaterialien . . 170
7.5 Umwandlungseffizienz und Spektren von Cu/Mordenit Katalysatoren . . . 172

Tabellenverzeichnis

4.1 Simulationsparameter 73

5.1 Parameter mit Einfluss auf das Signal–Rausch–Verhältnis 114

6.1 Parameter der Histogramme zur Abschätzung der Inhomogenitäten 138

7.1 Vergleich XRF und Labor–XAS zur Quantifizierung von Mischungsverhältnissen 163
7.2 Bindungslängen einer $d = 4.5\,\mu m$ dicken Eisenfolie 166
7.3 Zusammensetzung der Katalysatoren 168
7.4 Kantenlagen 171

Symbolverzeichnis

A	Fläche
a	Beschleunigung
α, α_i	Extinktionskoeffizient
α_B	Bragg–Winkel
$\alpha_{B,0}$	Bragg–Winkel zur Fokusenergie
$\alpha_{B,G}$	Grenzwinkel des Übergangs von Ellipse zu Hyperbel
α_D	Drehwinkel der Detektionsebene um die y–Achse
α_{Lab}	Absorptionspektrum der Referenzprobenmessung (Labor)
α_{norm}	normierte Extinktion
α_{Ref}	Absorptionspektrum der Referenz (SR)
$\vec{A}$	Vektorpotential
β	Drehwinkel der Detektionsebene um $\vec{n}_{\text{Det}}$
c_0	Lichtgeschwindigkeit
χ^2	aufsummierte Abweichung des Fits
$\chi(k)$	XAFS–Oszillationen
D	Durchmesser
ΔE	Bandbreite, Energieauflösung
ΔE_{SP}	simultan messbarer, spektraler Bereich
$\Delta_{In.}E$	Energieintervallbreite für Histogrammbildung zur Auswertung der Bilder
Δ_{IRB}	intrinsische Reflektionsverbreiterung
$\delta_i(k)$	Phasenverschiebung bei Streuung
$\Delta\lambda$	Compton–Wellenlängenverschiebung
Δs	räumliches Auflösungsvermögen
d_{hkl}	Gitterebenenabstand mit Miller Indizes hkl
d_P	Abstand Probe zu Quellfleck
d_{QK}, d_{KD}	Komponentenabstände in von Hámos Geometrie
E, E_{Ph}	Photonenenergie
e	Elementarladung
E_0	Fokusenergie
E_B	Bindungsenergie
$E/\Delta E$	spektrales Auflösungsvermögen
E_f, E_i	Energien des finalen und Ausgangszustands
$\vec{E}$	elektrische Feldstärke
ε_0	elektrische Feldkonstante

ε	Exzentrizität
$\vec{\epsilon}$	Polarisationsoperator
η, η_i	Quanteneffizienz
$F, \vec{F}$	Kraft
$f_{\mathrm{A/D}}$	Auslesefrequenz
$f_i\,(k)$	Streuamplitude
g	Intensitätsgewinn durch Vakuumrohre
g_1	Konversionsfaktor: Photonen im grünen Spektralbereich pro Röntgenphoton
g_2	Konversionsfaktor: Elektronen pro Photon im grünen Spektralbereich
γ	Mosaic Spread
$\Gamma_i\,(E)$	Verteilungsfunktion der Probenausleuchtung
γ_{Lor}	Lorentz–Faktor
$h, \hbar$	(reduziertes) Plancksches Wirkungsquantum
H'	Übergangshamiltonoperator
I, I_T	transmittierte Intensität
I_0	eingehende Intensität
I_{A}	Anodenstrom
I_{D}	Dunkelstrom
I_E	Elektronenstrom
I_F	Fluoreszenzintensität
$J\,(\lambda)\,\mathrm{d}\lambda$	Energieabhängige Emissionscharakteristik in der Bremsstrahlung
$k, \vec{k}$	Wellenvektor
κ_g	Umwandlungsfaktor bei Gain g
λ_C	Compton–Wellenlänge
λ_{min}	minimal emittierte Bremstrahlungswellenlänge
l_C	meridionale Optiklänge
$\vec{B}$	magnetische Feldstärke
m_e	Ruhemasse des Elektrons
$m_{o/u}$	Steigung der Begrenzungsgeraden
μ, μ_i	Massenschwächungskoeffizient
μ_0, μ_{at}	atomarer Massenschwächungskoeffizient
n	Beugungsordnung
N_0	Anzahl Leermessungen
n_c	erzeugte Counts pro Photon
$\vec{n}_{\mathrm{Det}}$	Normalenvektor der Detektorebene
n_e	erzeugte Elektronen pro Photon
$N_{[E_i, E_i+\Delta_{In.}E[}$	Counts aller Pixel mit Energien im Intervall $[E_i, E_i + \Delta_{In.}E[$
n_H	Hauptquantenzahl

N_i	Anzahl der Messungen mit Probe/Nachbarn in Koordinationsschale i
$\eta_{\Omega,i}$	Verhältnis des effektiven Auswerteraumwinkels zum Raumwinkel i
$n_\mathrm{P}\left(E\right), n_\mathrm{P}$	Anzahl der zur Energie E beitragenden Pixel
N_{xy}	Counts in Pixel xy gemittelt/aufsummiert
N_{xy_i}	Counts in Pixel xy in Bild i
ω	Anteil der Optik am Vollkreis in Grad
Ω_E	Emissionsraumwinkel
$\Omega_\mathrm{eff,i}$	effektiver Raumwinkel des Kristalls, des Detektors und der Auswertung
P	elektrische Leistung, Strahlungsleistung
p	Anteil/Wahrscheinlichkeit
P_Det	Detektorschnittpunkt mit z–Achse
ϕ	Parameterwinkel für Kegel(–schnitt)
Φ, Φ_0	Photonenfluss
ϕ_0	Emissionscharakteristik einer Röntgenröhre
P_i	Periodenlänge
π	Kreiszahl
P_Q	Quellpunktkoordinaten
$\|\psi_f\rangle$	finaler Zustand
$\|\psi_{f,0}\rangle$	ungestörter, finaler Zustand
$\|\Delta\psi_f\rangle$	Störanteil im finalen Zustand
$\|\psi_i\rangle$	Ausgangszustand
ψ_Streu	gestreute Photoelektronwelle
$px_\mathrm{h}, px_\mathrm{v}$	Pixelkoordinaten in lokalem Koordinatensystem
$px'_\mathrm{h}, px'_\mathrm{v}$	Pixelkoordinaten nach Drehung
Q, Q_i	Massenbelegung
q	Ladung
R	Krümmungsradius in von Hámos Geometrie
$R\left(\alpha\right)$	Rocking–Kurve, winkelabhängige Reflektivität
R_int	integrale Reflektivität
$\mathbf{R}_y$	Drehmatrix um y–Achse
σ_{α_i}	Standardabweichung des Rauschens der Extinktion
σ_D	Dunkelstromrauschen
$\sigma_\mathrm{D,el.}, \sigma_\mathrm{D,th.}$	elektrisches und thermisches Detektorrauschen
$\sigma \cdot \mathrm{d}t$	Reflektivität der Kristallschichtdicke dt
$\sigma_{f_\mathrm{A/D}}$	Ausleserauschen
σ_Hist	Standardabweichung des Fluoreszenzhistogramms
$\sigma_{I_0}, \sigma_{I_i}$	Standardabweichung des Rauschens in Leer–/Probenbild
σ_Inh	Standardabweichung der Inhomogenitätsverteilung
σ_Ph	Standardabweichung des Schrotrauschens

$\sigma_{\text{Ph.e.,0}}, \sigma_{\text{Ph.e.,i}}$	Standardabweichung des Rauschens der durch das Schrotrauschen erzeugten Elektronen in Leer–/Probenbild
S/N	Signal–Rausch–Verhältnis
T	Dicke
t	Akkumulationszeit
t_0	Kristallitdicke
T_{CCD}	Temperatur des Detektorchips
θ	allgemeine Winkelbezeichnung
T, T_i	Transmission durch Probe i
U	Hochspannung Röntgenröhre
$v, \vec{v}$	Geschwindigkeit
$W\,(\alpha)$	Mosaizitätskurve
x_F, y_F	Fokuskoordinaten
$\vec{x}_{\text{Kegel}}$	Kegelparametrisierung
$\vec{x}_{\text{Schnitt}}$	Schnittlinie Kegel – Detektorebene
$\vec{x}^{xy}_{\text{Schnitt}}$	Projektion der Schnittlinie Kegel – Detektorebene in die Detektorebene
x_t	Tiefenposition
x, y, z	kartesische Koordinaten
Z	Ordnungszahl
ζ	Öffnungswinkel des Kegels

Kapitel 1

Einleitung

Mit der Entdeckung der Röntgenstrahlung durch Wilhelm Conrad Röntgen im Jahr 1895 [96] eröffnete sich eine komplett neue Betrachtungsweise der Welt. Auf einmal war es möglich, zerstörungsfrei in Körper verschiedenster Art „hineinzuschauen". In den folgenden hundert Jahren stieg die Beeinflussung des alltäglichen Lebens durch seine Entdeckung insbesondere im medizinischen Bereich immer stärker, und in unserer heutigen Welt sind Röntgenstrahlung und deren Nutzung gar nicht mehr wegzudenken. Wo die meisten Menschen dabei sicherlich an einen Besuch beim Radiologen denken, ist vielen jedoch sicherlich nicht die vielfältige Anwendung in der Materialanalytik bewusst, die ihr tägliches Leben ebenso, jedoch nicht so sichtbar und eher indirekt, beeinflusst.

Die Anzahl heutiger, auf Röntgenstrahlen basierender Methoden zur Materialanalytik, also der umfassenden Bestimmung von chemischen und physikalischen Eigenschaften von Stoffen verschiedenster Art, ist schier endlos. Es gibt dabei sowohl streuende als auch spektroskopische und bildgebende Verfahren, die genutzt werden. In die erste Kategorie fallen dabei z. B. Röntgendiffraktion (XRD) in verschiedensten Ausführungen, aber auch Kleinwinkel– und Weitwinkel–Röntgenstreuung (SAXS und WAXS) [104]. Mit diesen Methoden lassen sich vor allem die Nah– und Fernordnung, also die atomare geometrische Struktur untersuchen. XRD ist dabei wohl eine der in der Industrie mit am meisten eingesetzten Methoden, da sie über einen Vergleich mit Reinprobenspektren auch eine Phasenanalyse von kristallinen Festkörpern zulässt, die gerade in der Prozesskontrolle von hoher Wichtigkeit ist. In die zweite Kategorie, also den spektroskopischen Methoden, fallen dann z. B. die Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) [9], die partikelinduzierte Röntgenspektroskopie (PIXE) [57], die Photoelektronenspektroskopie (XPS) [52], die Röntgenemissionsspektroskopie (XES) und auch die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) [15]. Unter diesen spektroskopischen Verfahren, die sich hauptsächlich mit Elementanalyse und Untersuchungen der elektronischen Struktur von Materialien beschäftigen, ist die Absorptionsspektroskopie also nur eine von vielen. Nichtsdestotrotz sticht sie durch ihre Vielfältigkeit in der Anwendung und den abzuleitenden Informationen, von der Element– über die Speziesanalytik bis hin zur elementspezifischen Untersuchung der lokalen Struktur, hervor. Dadurch ist sie, auch wenn sie erst relativ spät mit anerkannter Theorie in den 1970er Jahren entwickelt wurde, mittlerweile eine etablierte Methode in vielen wissenschaftlichen Feldern wie Physik, Chemie, Biologie, Biophysik, Medizin, Umwelt– und Materialwissenschaften und auch Geologie [18].

Bei der Röntgenabsorptionsspektroskopie wird der energieabhängige Schwächungskoeffizient der Probe gemessen. Dieser zeigt bei bestimmten Energien einen stufenförmigen Anstieg. Diese Energien entsprechen gerade den Bindungsenergien kernnaher Elektronen, an der diese

dann ins Kontinuum gehoben werden können, wodurch das Photon verschwindet. Aufgrund der Abhängigkeit der Bindungsenergie von der Ordnungszahl ist die energetische Lage von Absorptionskanten element– und in Grenzen auch oxidationszustandsspezifisch. Interessanterweise zeigen diese Stufen nicht einen einfachen, monotonen Verlauf, sondern es gibt eine den Stufen überlagerte Feinstruktur mit Oszillationen (XAFS). Diese Oszillationen entstehen aufgrund der Überlagerung der an Nachbaratomen gestreuten Photoelektronenwelle mit sich selbst und einer dadurch veränderten Absorptionswahrscheinlichkeit. Somit enthalten sie sowohl Informationen über die elektronische Konfiguration des Systems, die Koordination, die Art der streuenden Nachbaratome als auch Bindungsabstände zu diesen in der lokalen Umgebung des absorbierenden Atoms. Diese Vielseitigkeit sorgt dafür, dass XAFS in so vielen verschiedenen Anwendungsgebieten in differenzierter Form als Standardwerkzeug verwendet werden kann und wird. Diese Vielseitigkeit benötigt jedoch auch Flexibilität im Aufbau, wodurch sich XAFS erst mit Aufkommen von Synchrotronstrahlungsquellen in den 1970er Jahren durchsetzen konnte.

Während Synchrotronstrahlungsquellen, wie bereits erwähnt, durch ihre hohe Brillanz, Flexibilität und auch Abdeckung verschiedener Energie–/Wellenlängenbereiche hervorstehen, haben sie jedoch als Großforschungseinrichtungen einen gravierenden Nachteil: es gibt sie nur in begrenzter Anzahl. Dadurch wird ihre Nutzbarkeit derartig eingegrenzt, dass es verfügbare Messzeit nur in begrenztem Maße gibt. Das übliche Prozedere beinhaltet dabei das Stellen eines Antrages auf Strahlzeit. Die gesammelten Anträge werden dann von einer Kommission gesichtet und verworfen oder zugelassen. Bei einer Zusage erhält man dann zu einem festgelegten Zeitpunkt Zugang zur erwünschten Einrichtung und eine Messzeit von zumeist maximal zwei Wochen. Durch dieses Prozedere wird der Anwenderkreis effektiv verringert, da die vorhandenen Beamlines zwei– bis zehnfach überbelegt sind, was das Verhältnis von Anträgen zu vorhandener Messzeit angeht. Neben mit der Methode bisher eher wenig vertrauten Anwendern, fallen z. B. auch jegliche Prozesskontrollen in der Industrie und auch „einfache“ Standardcharakterisierungen durch Wissenschaftler als potentielle Nutzungen weg. Hier besteht ein großes, bisher ungenutztes Potential für vielfältige Anwendungsgebiete in der Chemie und den Materialwissenschaften. Ein Fehlen an einfachen Laborgeräten erschwert zudem bisher nicht mit XAFS in Berührung kommenden Nutzern den Zugang zu dieser so vielseitigen Methode. Die Kombination all dieser Punkte war die Motivation ein funktionierendes, aber auch kostengünstiges und hocheffizientes Laborspektrometer für Röntgenabsorptionsspektroskopie zur Untersuchung auch verdünnter Proben zu entwickeln.

Die Herausforderung der niedrigeren Brillanz von Laborquellen bei der Entwicklung von Labor–Röntgenabsorptionsspektrometern ist durch Fortschritte bei effizienten Optiken und auch Laborquellen in den letzten Jahren teilweise überwunden worden. Dies führte zum Auftauchen verschieden konzipierter, jedoch nicht unbedingt effizienter und vielseitig einsetzbarer Laborspektrometer für XAFS, darunter Seidler et al. [101], Bès et al. [11] und auch Németh et al. [79]. Mehrheitlich werden dabei zwei Ansätze genutzt. Dies ist zum ersten die scannende Johansson–Geometrie mit sphärisch gekrümmten, idealen Kristallen. Diese Geometrie nutzt die spezielle Formung der Kristalle zur Erfüllung der Rowland–Geometrie aus, wodurch für alle Positionen auf der Oberfläche der Kristalloptik der Auftreffwinkel konstant ist. In Kombination mit der nahezu hundertprozentigen Peakreflektivität der Kristalle wird ein Photonenfluss pro Messposition im Bereich von ca. $\Phi_0 \approx 10^3$ Photonen s^{-1} mit einer Kleinleistungsrönt-

genröhre erzeugt. Durch die idealen Kristalle lassen sich sehr gute spektrale Auflösungen im Bereich $\Delta E \approx 1\,\mathrm{eV}$ bei einer Photonenenergie von $E \approx 7.7\,\mathrm{keV}$* erreichen. Dieser Ansatz ist daher vor allem für XANES Messungen an hoch konzentrierten Proben mit hohen Anforderungen an das spektrale Auflösungsvermögen zu wählen. Der zweite Ansatz ist die Wahl eines nicht scannenden, dispersiven Spektrometers in von Hámos Geometrie. In dieser Geometrie ist die Optik nur sagittal zur Erhöhung des Raumwinkels in Zylinderform gekrümmt, jedoch flach in der Dispersionsrichtung, wodurch in Kombination mit divergenten Quellen ein gewisser spektraler Bereich simultan gemessen werden kann. Ideale Kristalle sorgen wieder für ein sehr gutes spektrales Auflösungsvermögen, jedoch durch den verminderten Raumwinkel wird der Photonenfluss verringert und liegt in der Größenordnung von $\Phi_0 \approx 10^2$ Photonen $\mathrm{s}^{-1}\,\mathrm{eV}^{-1}$ mit einer Diffraktions–Röntgenröhre [11]. Auch dieser Ansatz ist demnach nur bedingt geeignet für reale Proben aus Gebieten wie der Katalyseforschung mit teilweisen Konzentrationen des Analyten im unteren einstelligen Prozentbereich.

Durch das Aufkommen sogenannter Mosaikkristalle, hier speziell Highly Annealed Pyrolytic Graphite (HAPG), ergibt sich nun eine zweite, effiziente Option. Diese Kristalle bestehen aus vielen idealen sogenannten Kristalliten, deren Oberflächennormalen zueinander leicht verkippt sind. Aufgrund dieser Eigenschaft zeigen sie eine stark erhöhte integrale Reflektivität. Diese ist z. B. um ca. das Dreißigfache höher als für ideale Kristalle. Sie zeigen jedoch im Vergleich zu letzteren eine verminderte Peakreflektivität. Dadurch profitiert man von ihrem Einsatz nur in dispersiven Spektrometern wie der von Hámos Geometrie. Durch die so erhöhte integrale Reflektivität in der Größenordnung von Millirad und mehr wird die Messung von verdünnten Proben auch mit Standard–Röntgenröhren als Quelle möglich, auch wenn dies mit einem reduzierten spektralen Auflösungsvermögen erkauft wird. Die prinzipielle Machbarkeit dieser Anordnung für Röntgenabsorptionsspektroskopie wurde bereits 2009 von Legall et al. [67] gezeigt. Dies motivierte erneut diesen Ansatz zu einem funktionierenden, kostengünstigen Spektrometer mit kurzen Messzeiten umzusetzen.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit war nun die Ausarbeitung, Optimierung und Charakterisierung dieses Konzeptes zu einem kostengünstigen, effizienten Spektrometer auch für verdünnte Proben und dessen Anwendung an wissenschaftlichen Fragestellungen aus z. B. der Katalyseforschung. Dazu gehört neben der Wahl der Geometrie, das Verständnis der Einflüsse eben jener Geometrie und der Mosaikkristalle auf die Abbildungseigenschaften, um eine artefaktfreie, optimierte Spektrenerzeugung aus den gemessenen Bildern zu erzeugen. Weiterhin ist es unabdingbar dieses Spektrometer sowohl zum Verständnis, zum Design optimierter Lösungen und zur Abschätzung, ob wissenschaftliche Fragestellungen sinnvoll angegangen werden können, umfassend auf seine spektroskopischen Eigenschaften hin zu charakterisieren. Dazu zählen sowohl das spektrale Auflösungsvermögen, der Raumwinkel bzw. die erreichbaren Photonenflüsse und der simultan messbare spektrale Bereich. Zuletzt ist eine optimierte Messstrategie zu entwickeln. Diese fängt bei der Probenpräparation und vor allem dem Einfluss von Probeninhomogenitäten auf das Spektrum an und geht hin bis zum Herausrechnen höherer Beugungsordnungen bei deren Überlagerung. Erst eine Klärung all dieser Fragestel-

*Im Gegensatz zu der im Deutschen üblicherweise verwendeten DIN 1333, die als Dezimaltrennzeichen ein Komma vorgibt, folgt diese Arbeit der englischen Version der ISO 80000–1 mit der im englischen Sprachraum üblichen Verwendung eines Punktes als Dezimaltrennzeichen.

lungen macht aus dem interessanten Ansatz ein funktionierendes Laborspektrometer mit weitergehendem Potential zur Beantwortung wissenschaftlicher Fragestellungen oder auch für den Einsatz in industriellen Fertigungsprozessen.

Als Anwendungsgebiet sei hier auch nochmal die Katalyseforschung hervorgehoben. Insbesondere für diese ist eine solche Entwicklung insbesondere von Interesse, da durch oft auch empirische Ansätze zur Erstellung von neuartigen Katalysatoren ein hoher Bedarf an umfassenden, ständig zugänglichen Charakterisierungsmethoden, vor allem für die Bestimmung des Oxidationszustandes, besteht. Dadurch soll das Verständnis der Funktionsweise von Katalysatoren verbessert werden, um damit auch die gezielte Veränderung verschiedenster Eigenschaften zu ermöglichen. Dies soll schlussendlich Katalysatoren und die damit stattfindenden Katalysereaktionen, also die Umwandlung verschiedener Stoffe ineinander, effizienter machen und so auch helfen energieeffizienter zu werden.

Diese Arbeit ist in drei, ungleich gewichtete Teile gegliedert. Zu Beginn erfolgt eine kurze Einführung in die Grundlagen der Absorptionsspektroskopie, in der vor allem die Entstehung der EXAFS–Oszillationen, die experimentelle Realisierung auch mit anderen Konzepten für Laborspektrometern und Mosaikkristalle als dispersive Medien eingeführt werden. Dann folgt der Hauptteil, der sich mit dem Laborspektrometer, seiner Konzeption und seinem Aufbau, dem artefaktfreien Übergang von Messdaten zu Spektren, der umfassenden Charakterisierung verschiedener spektroskopischer Größen und zuletzt der Probenpräparation und dem Problem der Überlagerung verschiedener Beugungsordnungen beschäftigt. Im dritten Teil werden Demonstrationsexperimenten beschrieben, die die generelle Leistungsfähigkeit des Spektrometers sowie Anwendungen anhand zweier Beispiele aus der Katalyseforschung zur Bestimmung des Oxidationszustandes zeigen.

Kapitel 2

Einführung in die Grundlagen

Als grundlegende Einführung soll eine Übersicht sowohl über die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) als auch die Diffraktion an idealen und Mosaikkristallen gegeben werden. Der erste Teil beschäftigt sich dabei mit den möglichen Wechselwirkungsprozessen von Licht mit Materie, insbesondere der photoelektrischen Absorption, dem Auftreten der Röntgenabsorptionskanten und der Feinstrukturoszillationen sowie der experimentellen Realisierung an Synchrotronstrahlungsquellen und mit Laborspektrometern. Die Diffraktion wird nur kurz eingeführt. Dies dient vor allem dem besseren Verständnis der verwendeten Mosaikkristalle, da sie von idealen Kristallen unterschiedliche Diffraktionseigenschaften aufweisen, jedoch von zentraler Bedeutung für die hohe Effizienz des hier vorgestellten Spektrometers sind.

2.1 Röntgenabsorptionsspektroskopie

In den nachfolgenden Abschnitten werden die Grundlagen der Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS, X-ray absorption spectroscopy) erläutert. Dabei wird sowohl eine allgemeine Einführung in die Methode gegeben, als auch auf die grundlegenden, physikalischen Prozesse eingegangen. Es wird in diesem Rahmen eine theoretische Beschreibung der beobachteten Oszillationen nahe der Absorptionskanten präsentiert.

Für weitergehende historische und aktuelle Informationen zur Einführung in Röntgenabsorptionsspektroskopie sei auf weiterführende Literatur verwiesen [4, 17, 29, 59, 60].

2.1.1 Einführung

Als Wilhelm Conrad Röntgen am 8. November 1895 im Physikalischen Institut der Universität Würzburg die von ihm genannten X–Strahlen und später vor allem im deutschsprachigen Raum zu seinen Ehren umbenannten Röntgenstrahlen entdeckte, eröffnete dies ein ganz neues Feld an Methodik und später auch Analytik. Im Jahr 1901 wurde er dafür auch mit dem ersten Nobelpreis in Physik geehrt. Im Laufe der folgenden Jahre und Jahrzehnte entwickelten sich neben den weit verbreiteten und bekannten Anwendungen im medizinischen Bereich diverse Methoden für die Materialanalyse. Darunter sind früh entwickelte Techniken wie zum Beispiel Röntgendiffraktion (XRD) zu nennen, aber auch spätere Entwicklungen im Bereich der bildgebenden Verfahren wie Computertomographie (CT), diverse Mikroskopietechniken und im Bereich der Spektroskopie wie Röntgenfluoreszenzanalyse (XRF), Photoelektronenspektroskopie (XPS), Röntgenemissionsspektroskopie (XES) und auch Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS).

Generell wird in XAS als physikalische Größe der Röntgenabsorptionskoeffizient μ_{abs} gemessen. Über diesen lassen sich dann elementspezifisch Aussagen über die lokale Struktur auf atomarer und molekularer Skala treffen, aber auch über die elektronische Struktur, d. h. HOMO– und LUMO–Übergänge*. Im Gegensatz z. B. zu XRD, welche die Fernordnung untersucht, wird bei XAS nur die Nahordnung betrachtet. Es können also nicht nur Kristalle untersucht werden, sondern quasi beliebige Systeme wie Gase, Flüssigkeiten und amorphe Substanzen. Durch diese Vielseitigkeit wird XAS heutzutage in unzähligen Bereichen auf unterschiedlichste Weise angewandt, darunter z. B. in Physik, Chemie, Biologie, Biophysik, Medizin, Umwelt– und Materialwissenschaften und auch Geologie [18, 87].

Auch wenn die ersten Röntgenabsorptionsspektren bereits 1913 von Maurice De Broglie entdeckt und die Oszillationen der Feinstruktur 1920 von Hugo Fricke beobachtet wurden [33], hat es bis 1970 gedauert, dass eine anerkannte Theorie für XAS entstanden ist [69, 98, 108, 110]. Heutzutage wird der Oberbegriff XAS für verschiedene Terminologien benutzt. Auch wenn diese alle das gleiche Phänomen beschreiben wird insbesondere zwischen „weichem“ und „hartem“ Röntgenbereich, aber auch der Art der Auswertung und angenommenen Näherungen bzw. der gesuchten Information unterschieden. Allgemein wird dabei noch der Begriff Röntgenabsorptionsfeinstruktur (XAFS, X-ray Absorption Fine Structure) benutzt. Weiter unterschieden wird in Extended X-ray absorption Fine Structure (EXAFS), Near Edge XAFS (NEXAFS, „weicher“ Röntgenbereich) und X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES, „harter“ Röntgenbereich). Weitere, detailliertere Benennungen für spezifische XAS–Methoden können verwendet werden.

2.1.2 Photoelektrische Absorption

Wechselwirkungen von elektromagnetischer Strahlung mit Materie

Wenn elektromagnetische Strahlung durch Materie hindurchgeht, dann kann sie auf unterschiedliche Arten mit der Materie wechselwirken. Allgemein gesehen wird die Strahlung in Ausbreitungsrichtung jedoch abgeschwächt. Bevor etwas genauer auf die einzelnen Effekte eingegangen wird, soll erst der allgemeine, gesamte Verlauf beschrieben werden. Die Änderung der Intensität $\mathrm{d}I$ ist dabei proportional zu der durchlaufenden Massenbelegung $\mathrm{d}Q$. Die Massenbelegung Q gibt dabei an wie viel Masse in Ausbreitungsrichtung pro Flächeneinheit von der Strahlung durchlaufen wird. Sie hat also eine Einheit von $[Q] = \mathrm{kg\,m^{-2}}$, oder äquivalentem. Die Proportionalitätskonstante ist dann gerade der sogenannte Massenschwächungskoeffizient μ und es gilt

$$\mathrm{d}I = -\mu \cdot \mathrm{d}Q. \tag{2.1}$$

Mit den Randbedingung $Q_1 = 0$ und $Q_2 = Q$, sowie $I(Q_1) = I_0$ der einfallenden und $I(Q_2) = I_{\mathrm{T}}$ der transmittierten Intensität folgt dann durch Integration des Ausdrucks das sogenannte Lambert–Beer Gesetz

$$I_{\mathrm{T}} = I_0 e^{-\mu Q} \tag{2.2}$$

*HOMO: Highest Occupied Molecular Orbitals, LUMO: Lowest Unoccupied Molecular Orbitals

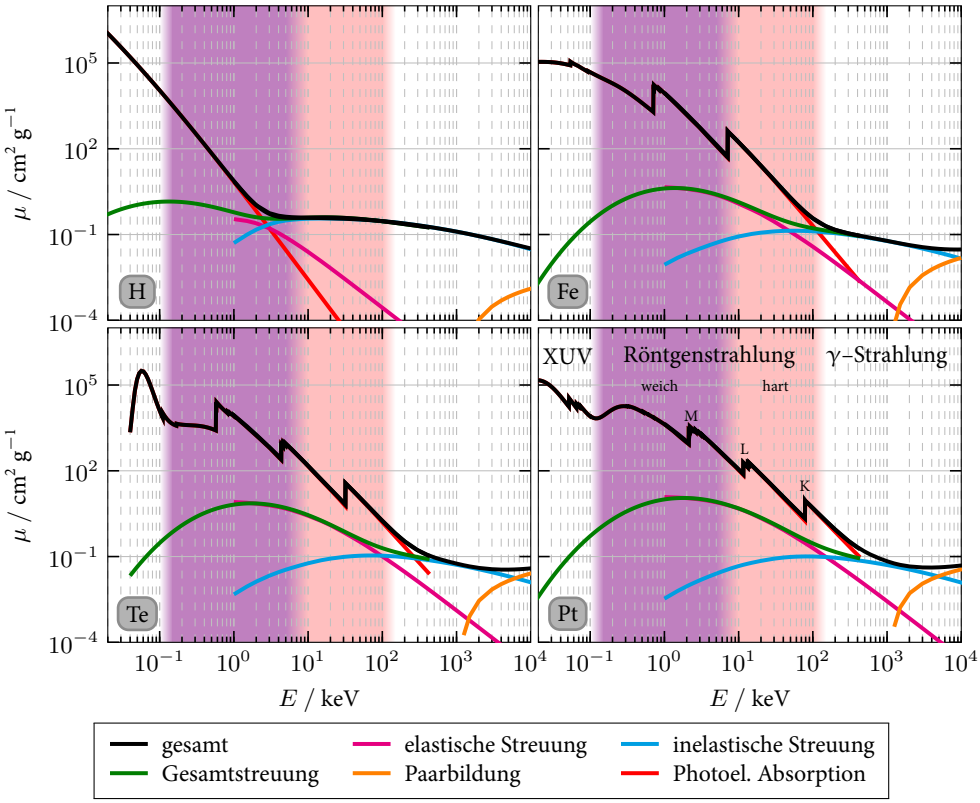


Abbildung 2.1: Energieabhängige Wechselwirkungsquerschnitte für inelastische und elastische Streuung, Paarbildung und photoelektrische Absorption der vier Elemente Wasserstoff, Eisen, Tellur und Platin. Die Energiebereiche der Röntgenstrahlung sind farblich markiert, wobei die obere Abgrenzung zur Gammastrahlung eher aufgrund der Erzeugung über Kernzerfälle als über eine definierte Energie stattfindet. Im Röntgenstrahlungsbereich ist die photoelektrische Absorption dominierend und man kann klar die Absorptionskanten erkennen, die jeweils bei den Bindungsenergien der inneren Elektronenniveaus sind. Die Energie der Kantenlagen steigt mit der Kernladungszahl Z und der gesamte Wechselwirkungsquerschnitt sinkt tendenziell mit steigender Energie.

und damit lässt sich ganz allgemein die Extinktion $\alpha = \mu Q$ mit gemessenen Intensitäten

$$\alpha = -\ln \frac{I}{I_0} \tag{2.3}$$

bestimmen. Das Lambert–Beer Gesetz gilt jedoch in dieser Form nur für homogene Proben. Für eine genauere Betrachtung dieser Effekte sei hier auf Kapitel 6.1 und auf [19, 45, 85, 109] verwiesen.

Die Intensität fällt dabei also exponentiell mit steigender Massenbelegung ab. Der Massenschwächungskoeffizient ist eine Funktion der Photonenenergie E, es gilt also $\mu = \mu(E)$. Dabei gibt es, wie bereits angesprochen, verschiedene Wechselwirkungsprozesse, die alle zur Schwächung beitragen. Darunter sind die elastische und inelastische Streuung, die Paarbildung und die photoelektrische Absorption. In Abbildung 2.1 sind die einzelnen Anteile am gesamten

Schwächungskoeffizienten für die vier Elemente Wasserstoff, Eisen, Tellur und Platin im Energiebereich von $E = 20\,\text{eV}$ bis $E = 10\,\text{MeV}$ dargestellt [47, 49, 50, 51, 97, 118]. Die fließenden Grenzen zwischen dem XUV–, Röntgen– und Gammastrahlungsbereich sind dabei markiert, wobei der Röntgenstrahlungsbereich noch einmal unterschieden ist in weiche und harte Röntgenstrahlung. Diese Grenzen sind jedoch nicht genau definiert und insbesondere bei Röntgen– und Gammastrahlung ist es schwer einen Übergang festzulegen, da sie eher aufgrund der Art ihrer Entstehung, nämlich durch beschleunigte Ladung bzw. Kernreaktionen, unterschieden werden. Daher gibt es durchaus Fälle, in denen die Energie von Röntgenstrahlung höher ausfällt als für Gammastrahlung.

Direkt zu beobachten ist, dass im Bereich der Röntgenstrahlung und insbesondere für schwere Elemente der Anteil der photoelektrischen Absorption stark dominiert und die anderen Effekte gar nicht erst auftreten (Paarbildung) oder auch zumeist vernachlässigbar sind (Streuung). Insbesondere aber für leichte Elemente kann die Streuung einen signifikanten Anteil am Massenschwächungskoeffizienten haben. Die Paarbildung hingegen ist im Röntgenbereich nicht vorhanden, da das Photon mindestens die Ruheenergie eines Elektron–Positron–Paares benötigt und diese mit $E \approx 1.022\,\text{MeV}$ weit außerhalb des Energiebereiches liegt, in dem XAFS auftritt. Der Verlauf der photoelektrischen Absorption ist weiterhin als einziges unstetig. An diesen Unstetigkeitsstellen gibt es einen starken Anstieg des Absorptionskoeffizienten. Diese Absorptionskanten lassen sich gerade mit den Bindungsenergien von Innerschalenelektronen assoziieren, da hier die Photonenenergie ausreicht diese Elektronen in gebundene oder ungebundene (Kontinuums–) Zustände zu heben. Deren energetische Lage ist also elementspezifisch, da die Bindungsenergien vom betrachteten Element abhängen. Allgemein folgt der Verlauf für die photoelektrische Absorption ungefähr einer E^{-3}–Abhängigkeit. Die effektive Eindringtiefe steigt also im Allgemeinen mit steigender Energie, mit Ausnahme jedoch von den genannten Absorptionskanten, an denen sie sprunghaft abfällt.

Photoelektrische Absorption

Die photoelektrische Absorption soll hier zunächst phänomenologisch eingeführt werden, die theoretischen Feinheiten werden in Unterabschnitt 2.1.3 behandelt.

Physikalisch gesehen können Streuung und Absorption als verschiedene Aspekte ein und desselben Phänomens angesehen werden, da auch bei der Absorption eine elektromagnetische Welle mit den Elektronen wechselwirkt, was über Fermis Goldene Regel, siehe Gleichung (2.6), beschrieben werden kann. In diesem Fall wird bei Überschreiten der Bindungsenergie des Elektrons oder bei Erreichen der Energiedifferenz zweier Energieniveaus die gesamte Energie an das Elektron übertragen. Dieses kann dadurch in ein höheres gebundenes und unbesetztes Niveau oder aber auch in ungebundene Kontinuumszustände angehoben werden. Das angeregte Atom kann dann über zwei verschiedene Prozesse relaxieren, die Fluoreszenz und den Augerprozess. Dies wird wichtig im folgenden Abschnitt 2.2 bei der üblichen experimentellen Realisierung der Röntgenabsorptionsspektroskopie, da sie einen Rückschluss auf die Absorption zulassen. Die Vakanz in der innenliegenden Schale wird durch ein energetisch höher liegendes, gebundenes Elektron aufgefüllt. Die Energiedifferenz kann dann entweder strahlend (Fluoreszenz) oder nicht strahlend (Auger) abgegeben werden [9]. Bei der Fluoreszenz wird also elementspezifisch Strahlung abgegeben. Bei dem Augerprozess wird die Energie strahlungs-

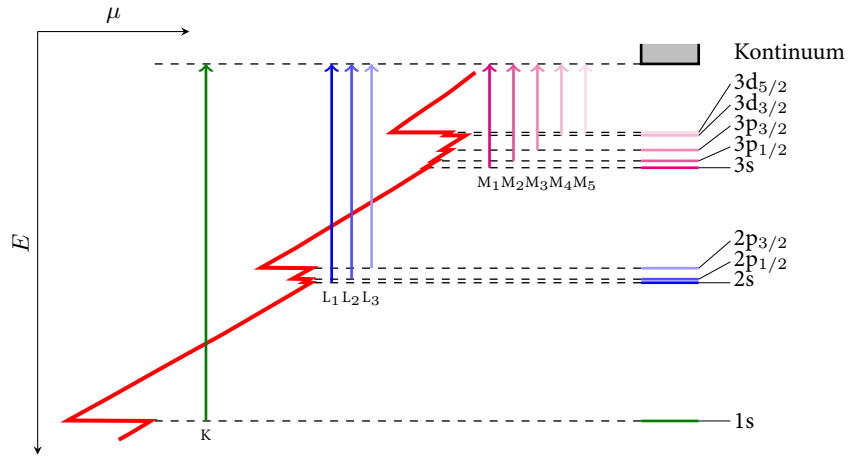


Abbildung 2.2: Zusammenhang des Querschnittes der photoelektrischen Absorption mit den atomaren Energieniveaus. Die stärkste Bindungsenergie hat das innerste Energieniveau 1s. Die L–Absorptionskante ist dreifach aufgespalten durch die Feinaufspaltung der $n_H = 2$ Schale in die Niveaus 2s, $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$. Ebenso eine Aufspaltung gibt es für die M–Absorptionsschale mit $n_H = 3$ in fünf Unterniveaus. Die Absorption ab der Bindungsenergie findet dabei in ungebundene Kontinuumszustände statt.

los direkt von einem weiteren gebundenen Elektron aufgenommen, das dadurch ebenfalls den Atomverbund verlassen kann. Die in beiden Fällen entstehenden Vakanzen können in einer Kaskade ebenfalls wieder durch beide Arten von Prozessen relaxieren. Die Übergangswahrscheinlichkeit bei kleinen Ordnungszahlen Z ist dabei größer für den Augerprozess, wohingegen mit steigender Ordnungszahl Z die strahlenden Übergänge immer mehr dominieren.

In Abbildung 2.2 ist schematisch anhand eines Beispiels der energieabhängige Verlauf des Massenschwächungskoeffizienten dargestellt. Ebenso sind die Absorptionskanten zu den ersten drei Hauptquantenzahlen $n_H = 1$ bis $n_H = 3$ gezeigt und die zugehörigen Niveaus als Termschema dargestellt. Dabei ist hier zu beachten, dass sowohl die Achse für die Photonenenergie als auch für den Massenschwächungskoeffizienten logarithmisch dargestellt sind. Es soll hier keine vollständige quantenmechanische Beschreibung des Wasserstoffatoms hergeleitet werden, aus der sich z. B. die Energieniveaus bestimmen lassen. Dafür sei auf einschlägige Literatur verwiesen [62]. Für das einfache, analytisch lösbare Wasserstoffatom lässt sich die Schrödinger–Gleichung für die Wellenfunktion und daraus die Energieniveaus bestimmen. Für andere Atome ist dies aufgrund der Spin–Bahn–Kopplung nicht mehr analytisch lösbar. Es lassen sich jedoch verschiedene Korrekturterme zur Erfassung der Spin–Bahn Wechselwirkung einführen, die dann zu der sogenannten Feinstruktur–Aufspaltung führen. Dies sorgt z. B. dafür, dass es allgemein für die Hauptquantenzahl $n_H = 2$ eine Aufspaltung in das radialsymmetrische 2s– und das punktsymmetrische 2p–Orbital gibt. Ersteres entspricht der L_1–Absorptionskanten und letzteres wird dann zusätzlich in $2p_{1/2}$ und $2p_{3/2}$ aufgespalten, entsprechend den L_2– und L_3–Absorptionskanten. Analoge Betrachtungen führen ebenfalls zu der oben gezeigten Aufspaltung für die Hauptquantenzahl $n_H = 3$, was dann die Serie der M–Absorptionskanten ergibt. Aufgrund dieser Abhängigkeit der Energieniveaus ist die Lage

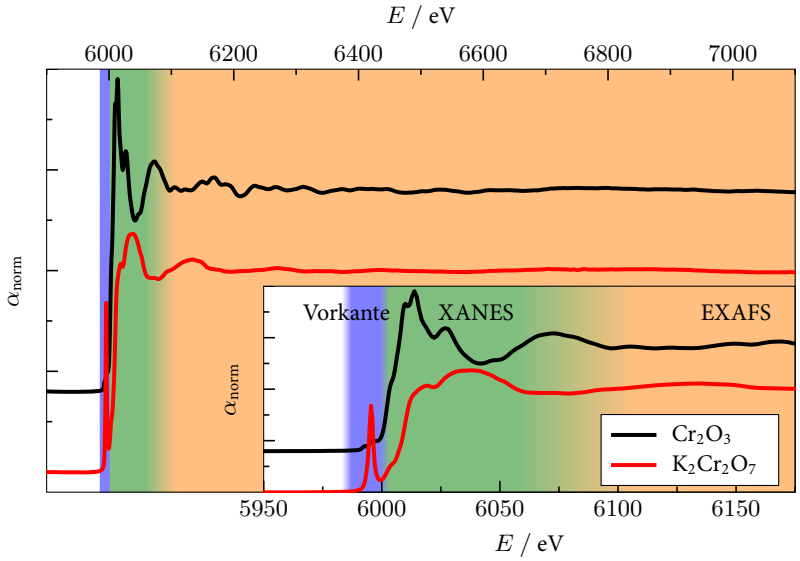


Abbildung 2.3: Feinstruktur der Cr K–Absorptionskante für die Spezies Chrom(III)–Oxid (Cr_2O_3) und Kaliumdichromat ($K_2Cr_2O_7$). Diese Feinstruktur ist einzigartig für jede Verbindung und somit können verschiedene Spezies identifiziert werden, wie hier an dem wichtigen Beispiel der Unterscheidung von Chrom(III) und dem hochgiftigen Chrom(VI). Die Oszillationen entstehen aufgrund von Interferenzerscheinungen in der Photoelektronenwelle, die sowohl durch die Art als auch die Anordnung der Nachbaratome beeinflusst wird.

der Absorptionskanten gerade elementspezifisch, wobei die K–Kanten in etwa einer $Z^{2.16}$–Abhängigkeit folgen [18, 25].

Bei genauerer Betrachtung dieser Absorptionskanten fällt auf, dass diese nicht aus einer einfachen Stufe bestehen, sondern eine Feinstruktur aufweisen und diese nicht nur element– sondern auch bindungsabhängig ist. Als Beispiel sind normierte K–Absorptionsspektren, siehe Kapitel 4.4, der beiden Chromverbindungen Kaliumdichromat ($K_2Cr_2O_7$) und Chrom(III)–Oxid (Cr_2O_3) über einen weiten Bereich von knapp $\Delta E = 1\,\mathrm{keV}$ oberhalb der K–Absorptionskante von Chrom und einem vergrößerten Bereich nur bis zu $\Delta E = 200\,\mathrm{eV}$ oberhalb der Absorptionskante gezeigt. Zunächst sollen hier die Spektren qualitativ beschrieben werden. Für eine detaillierte Beschreibung sei auf Unterabschnitt 2.1.3 verwiesen.

Es fallen direkt signifikante Unterschiede zwischen beiden Spektren auf. Als erstes weist Kaliumdichromat einen Peak vor der eigentlichen Absorptionskante auf, wohingegen Chrom(III)–Oxid einen solchen, hohen Peak nicht hat. Kleinere Peaks sind jedoch auch hier auszumachen. Diese Peaks lassen sich mit Übergängen in unbesetzte, jedoch gebundene Molekülorbitale erklären. Sie kommen zustande, wenn die Photonenenergie gerade genau der Energiedifferenz zweier Niveaus entspricht. Es sind also resonante Prozesse. Da die Peaks nahe an der Absorptionskante liegen, lässt sich darauf schließen, dass die zugehörigen Orbitale energetisch nahe am Kontinuum liegen. Alle hier vorzufindenden Übergänge sind in ihrer Breite ΔE insbesondere durch die Lebenszeit des Innerschalenlochs τ bestimmt. Dieser Zusammenhang ergibt sich aus

der Heisenbergschen Unschärferelation

$$\Delta E \approx \frac{\hbar}{\tau} \tag{2.4}$$

und liegt in der Größenordnung von Halbwertsbreiten von $\Delta E_{\mathrm{K}} \approx 2\,\mathrm{eV}$, $\Delta E_{\mathrm{L}_1} \approx 3\,\mathrm{eV}$ und $\Delta E_{\mathrm{L}_{2,3}} \approx 0.7\,\mathrm{eV}$ für z. B. Zink [61].

Weiterhin ist die Lage der Absorptionskanten zueinander verschoben. Deren Definition ist nicht immer eindeutig, zumeist wird jedoch die Hälfte des Anstiegs oder auch der maximale Anstieg, also die Lage des Wendepunkts innerhalb der Kante verwendet. Für Letzteres ergibt sich eine energetische Differenz von $\Delta E \approx 7\,\mathrm{eV}$ von Kaliumdichromat zu Chrom(III)–Oxid. Diese Verschiebung lässt sich oftmals, wenn auch nicht generell, mit dem Oxidationszustand verbinden, der sich hier von Chrom(III) zu Chrom(VI) ändert, da eine Verringerung der Elektronenanzahl eine Änderung des Potentials nach sich zieht und somit auch die Bindungsenergie der übrigen Elektronen verändert. Diese Unterscheidung ist z. B. auch sehr wichtig, da sechswertiges Chrom hochgiftig ist.

Ab der jeweiligen Absorptionskante zeigen beide Spektren dann sehr unterschiedliche Oszillationsmuster in Bezug auf die Form, aber auch die Ausdehnung im Energieraum oberhalb der Absorptionskante. Diese Oszillationen haben ihre Ursache in Interferenzerscheinungen des emittierten Photoelektrons, das als Kugelwelle beschrieben werden kann und an den Nachbaratomen gestreut werden kann, mit eben jenen gestreuten Elektronenwellen am Ort des absorbierenden Atoms. Für eine detaillierte Beschreibung sei wieder auf Unterabschnitt 2.1.3 verwiesen. Da diese also von der Art und Lage der Nachbaratome abhängt, lässt sich aus diesen Oszillationen eine Information über die geometrische Anordnung und Art der Nachbarn gewinnen.

Hinzu kommt, dass vor allem nah an der Absorptionskante sowohl Absorptionen in inneratomare Absorptionsbänder oder –zustände die Oszillationen der Streuinterferenzerscheinungen überlagern können und somit die Interpretation dieses Bereichs hoch komplex ist.

Die Absorptionsspektren werden üblicherweise in drei Energiebereiche unterteilt, die unterschiedliche Informationen liefern. Je nach dem werden dann auch dementsprechende, oben bereits eingeführte, Namen für die einzelnen Teile verwendet. Diese spiegeln dann die unterschiedlichen experimentellen Anforderungen, aber auch Auswertestrategien und erreichbare Informationen wider. Die drei Bereiche sind ebenfalls in Abbildung 2.3 markiert. Das sind der Vorkantenbereich (blau), der XANES–Bereich (grün, NEXAFS für weiche Röntgenstrahlung) und der EXAFS–Bereich (orange).

2.1.3 Theoretische Beschreibung XAFS/EXAFS und Datenauswertung

Eine erste einheitliche Theorie für die Beschreibung von XAFS kam erst in den 1970er Jahren auf und hat seitdem beträchtliche Fortschritte gemacht. Dazu beigetragen hat neuerdings unter anderem auch die stark angestiegene Rechenleistung moderner Vielkernprozessoren, wodurch Simulationen auch zum Vergleich mit der entwickelten Theorie möglich wurden. Die verschiedenen Ansätze beruhen zumeist auf den gleichen Annahmen, sind jedoch in den gemachten Näherungen unterschiedlich, wodurch sie sich für die verschiedenen Bereiche des XAFS unterschiedlich gut eignen. Auch hier soll nicht alles ausgeführt werden, es sei auf diverse Bücher, Reviews und andere Quellen verwiesen [23, 59, 60, 92, 93].

XAFS ist ein quantenmechanisches Problem und daher ist die Übergangsrate zwischen dem Ausgangs– $|\psi_i\rangle$ und Endzustand $|\psi_f\rangle$ nach erster Ordnung der zeitabhängigen Störungstheorie proportional zur Übergangsamplitude, Fermis sogenannte „goldene Regel“ [27]. Als Ansatz wird dabei ein zeitlich konstantes System mit exakt lösbarem Hamiltonoperator H_0 gewählt, das um einen konstanten oder auch zeitabhängigen Störanteil H' erweitert wird. Dieser beschreibt gerade die Wechselwirkung der gebundenen Elektronen mit dem elektrischen Feld des Photons. Über eine Entwicklung des finalen Zustandes nach den Eigenfunktionen des ungestörten Hamiltonoperators lässt sich dann die zeitliche Entwicklung der finalen Wellenfunktion bestimmen. Die Übergangrate ergibt sich dann als Übergangswahrscheinlichkeit pro Zeiteinheit zu

$$\frac{2\pi}{\hbar} \left|\langle\psi_f| H' |\psi_i\rangle\right|^2 \rho. \tag{2.5}$$

Dabei ist H' der Austausch–Hamiltonoperator zwischen elektromagnetischem Feld und den gebundenen Elektronen und ρ die Zustandsdichte. H' lässt sich dabei durch das Vektorpotential $\vec{A}$ der Welle und dem Momentumoperator des Elektrons $\vec{p}$ mit $H' \propto \vec{A} \cdot \vec{p}$ darstellen. Insgesamt ergibt sich dann also für μ

$$\mu \propto \left|\langle\psi_f| \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} |\psi_i\rangle\right|^2 \rho\left(E_f - E_i - \hbar\omega\right) \tag{2.6}$$

mit dem Polarisationsvektor der Welle $\vec{\epsilon}$ und den zu den beiden Zuständen gehörenden Energien E_i und E_f. Die Exponentialfunktion kann nun in eine Reihe entwickelt werden und man erhält

$$\langle\psi_f| \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} e^{i\vec{k}\cdot\vec{r}} |\psi_i\rangle \approx \langle\psi_f| \vec{\epsilon} \cdot \vec{r} |\psi_i\rangle + i \langle\psi_f| \left(\vec{\epsilon} \cdot \vec{r}\right) \left(\vec{k} \cdot \vec{r}\right) |\psi_i\rangle + \ldots. \tag{2.7}$$

Der erste Term ist dabei der Dipol– und der zweite der Quadrupolterm. Für die K–Absorptionskante von Eisen beträgt das Verhältnis der Übergangsraten von Quadrupol– zu Dipolübergängen in etwa $p = 1\,\%$. Dieses Verhältnis steigt jedoch für schwerere Elemente, wodurch die Quadrupolübergänge beobachtbar werden [42] und daher ist eine alleinige Betrachtung der Dipolübergänge häufig, jedoch nicht immer ausreichend. Die Stärke der Absorption dieser Pre–Peaks hängt dabei von vielen Faktoren ab. Neben der Art des Überganges (Dipol oder Quadrupol) und auch der Polarisation des Lichtes sind unter anderem auch die Symmetrie, die Anzahl der Bindungspartner, die Anzahl an Elektronen und auch deren Besetzung der verschiedenen Orbitale entscheidend [123].

Für die Beschreibung der EXAFS Strukturen gehen wir wieder zu Gleichung (2.6) zurück. Im Vergleich zum finalen Zustand eines isolierten Atoms $|\psi_f\rangle$ ist dieser hier gestört, denn das Photoelektron „sieht“ die Nachbaratome, die wiederum das Photoelektron beeinflussen können. Der Zustand kann dann durch die Summe aus einem ungestörten und einen durch die Nachbarn beeinflussten Teil

$$|\psi_{f,0}\rangle + |\Delta\psi_f\rangle \tag{2.8}$$

dargestellt werden. Dies kann nun in Gleichung (2.6) eingesetzt und zu

$$\mu\left(E\right) = \mu_0\left(E\right)\left(1 + \chi\left(E\right)\right) \tag{2.9}$$

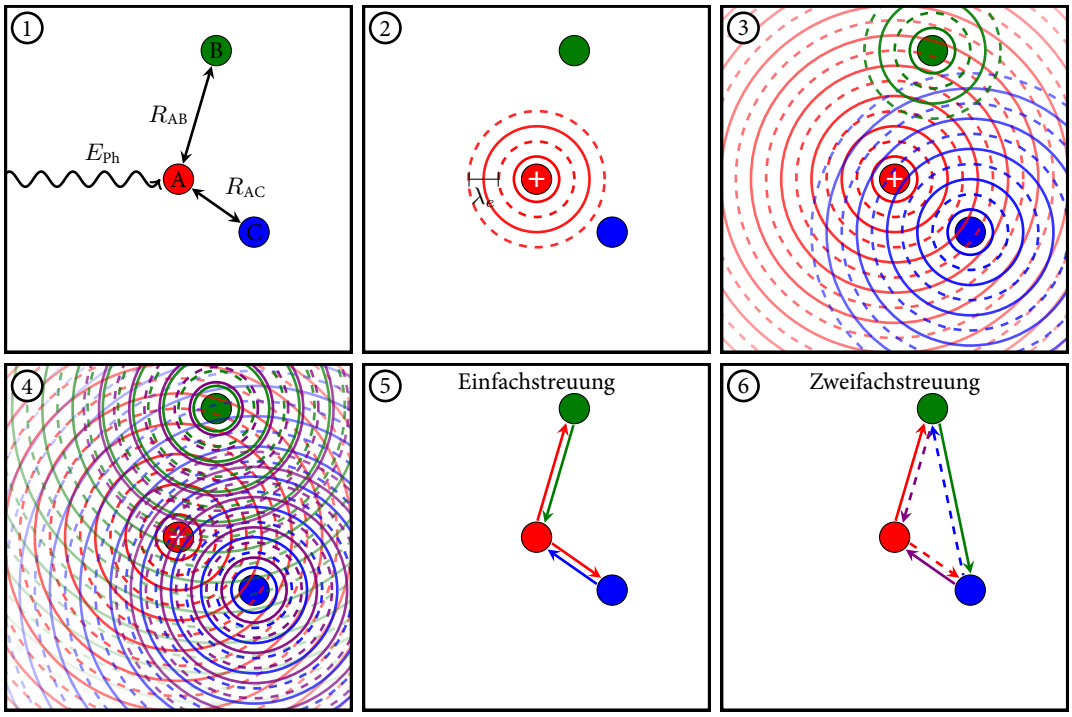


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung der Entstehung der XAFS–Oszillationen in ① bis ④ und den möglichen Einfach– und Zweifachstreuwegen in ⑤ und ⑥ anhand eines Beispielmoleküls. Das Photon erzeugt ein als Kugelwelle beschreibbares Photoelektron. Dieses kann an den Nachbaratomen elastisch gestreut werden. Die gestreute Welle kann wiederum gestreut werden und so weiter. Solange die Streuung elastisch bleibt, sind die Elektronenwellen kohärent und können interferieren. Alle Interferenzen innerhalb der Lebenszeit des Innerschalenlochs am Ort des absorbierenden Atoms tragen dann dazu bei, dass sich der finale Zustand des elektronischen Systems und damit die Wahrscheinlichkeit zur Absorption ändert. Insbesondere dominierend sind die Einfachstreuungen im EXAFS–Bereich und die Mehrfachstreuungen (hier Zweifachstreuungspfade) im XANES–Bereich. Es ergibt sich also eine Information über die Bindungslängen und auch die Anordnung der Atome.

zusammengeführt werden. Dabei stellt $\chi(E)$ genau die Unterschiede zum ungestörten, isolierten Atom dar und ist dann nur noch abhängig vom Ausgangszustand, dem Austausch–Hamiltonoperator und dem gestörten Anteil des finalen Zustandes

$$\chi(E) \propto \langle \psi_i | H' | \Delta\psi_f \rangle . \tag{2.10}$$

Der Hamiltonoperator lässt sich dabei wieder wie oben annähern bzw. soll hier vereinfacht direkt als proportional zu $H' \propto e^{ikr}$ dargestellt werden. Der Ausgangszustand ist ein stark gebundener Kernzustand und lässt sich somit durch eine Deltafunktion beschreiben. Für die Darstellung des finalen Zustandes, bzw. der Störung durch Nachbaratome soll zunächst noch einmal diskutiert werden, was überhaupt bei der Absorption passiert. Dabei sei jetzt auf Abbildung 2.4 verwiesen. Der Ausgangszustand ist in ① gezeigt. Ein Photon mit einer gewissen Energie E_{Ph}, die größer als die Bindungsenergie der Kernelektronen E_B von Atom A ist, ist vorhanden und das Atom A, innerhalb eines Moleküls mit anderen Atomen B und C, ist im

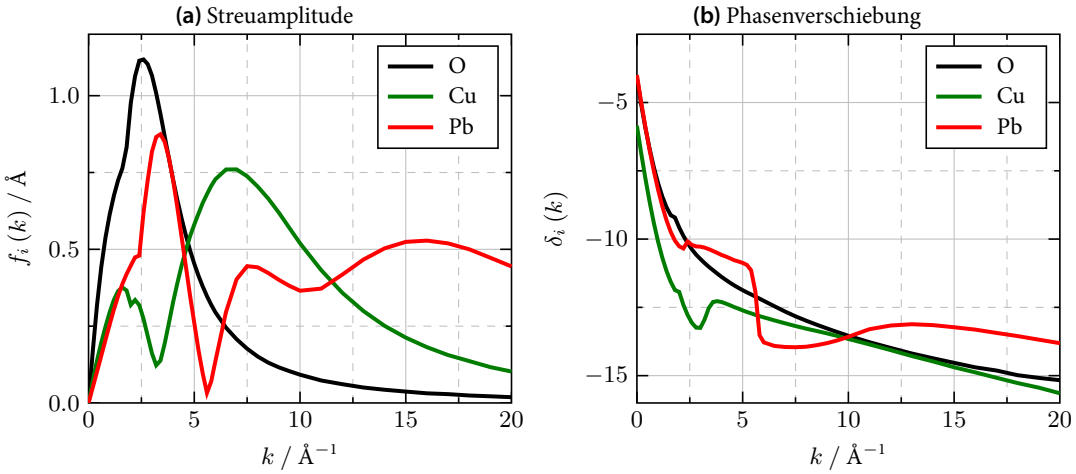


Abbildung 2.5: Streuamplitude und Phasenverschiebung der Streuung des Photoelektrons an Nachbaratomen anhand der drei Beispielelemente Sauerstoff, Kupfer und Blei [94]. Die variierende k–Abhängigkeit macht eine Identifizierung der Nachbaratome mit einer Genauigkeit von ca. $\Delta Z = \pm 5$ möglich.

Ausgangszustand $|\psi_i\rangle$, das Elektron ist also in einem gebundenen Zustand, z. B. 1s. Das Photon wird von Atom A absorbiert, welches ein Photoelektron aussendet, siehe ②. Dieses lässt sich als eine Kugelwelle

$$\psi_f(k,r) = \frac{e^{ikr}}{kr} \tag{2.11}$$

mit Wellenvektor $k = \frac{2\pi}{\lambda_e} = \sqrt{\frac{2m_e(E_{\mathrm{Ph}} - E_{\mathrm{B}})}{\hbar^2}}$ beschreiben. Diese Kugelwelle kann an der Elektronenverteilung der Nachbaratome gestreut werden. Passiert dies elastisch, dann lässt sich die Streuung durch eine neue Kugelwelle um das jeweilige Atom herum beschreiben mit der gleichen Wellenlänge λ_e, siehe ③. Die Amplitude hängt jedoch davon ab, wie weit die auslaufende Photoelektronwelle schon gelaufen ist, also von dem Abstand zwischen den Atomen A und i, weiterhin von den Streueigenschaften $f_i(k)$ des Atoms i, und ganz allgemein vom Wellenvektor des Elektrons k. Zusätzlich können die streuenden Nachbaratome einen Phasenversatz $e^{i\delta_i(k)}$ in der gestreuten Elektronenwelle induzieren. Es ergibt sich also

$$\psi_{\mathrm{Streu}}(k,r) = \frac{e^{ikR}}{kR} 2k f_i(k)\, e^{i\delta_i(k)} \frac{e^{ik(r+R)}}{k(r+R)} + C.C. \tag{2.12}$$

Die beiden Terme für die Streuamplitude $f_i(k)$ und den Phasenversatz $\delta_i(k)$ machen XAFS empfindlich für die Art des Nachbarn, da sie im Allgemeinen von der Ordnungszahl Z abhängen, siehe Abbildung 2.5 mit Daten aus dem *FEFF software package*[94]. Die Streuparameter sind dabei für eine gleiche geometrische Konstruktion, aber mit verschiedenen Nachbarn berechnet und man sieht den Unterschied sowohl in der Amplitude, als auch in der induzierten Phasenverschiebung. Die Präzision bei der Bestimmung der zu den Streuern gehörigen Ordnungszahl liegt in etwa bei $\Delta Z = \pm 5$.

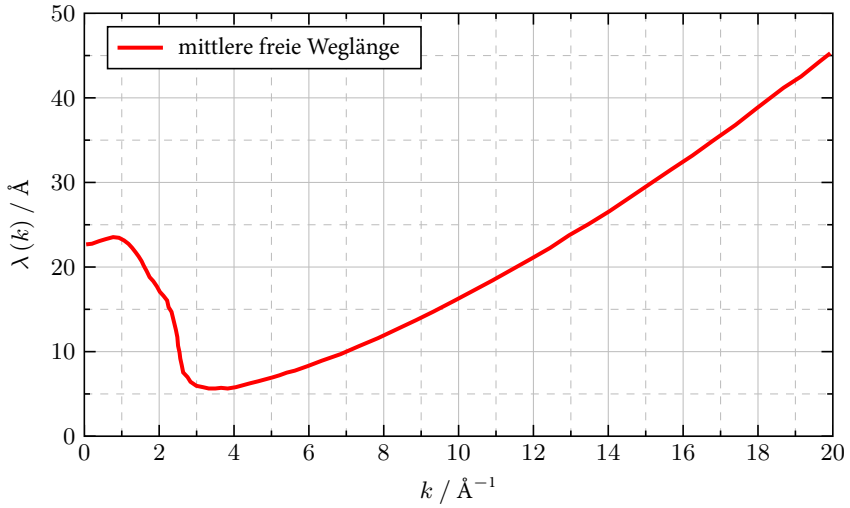


Abbildung 2.6: Mittlere freie Weglänge des Photoelektrons. Diese ist dabei sowohl durch die Notwendigkeit zur elastischen Streuung als auch durch die Lebensdauer des Innerschalenlochs begrenzt. Da bei hohen Werten von k die Oszillationen durch andere Terme immer stärker gedämpft wird, lässt sich zusammenfassen, dass XAFS eine Reichweite um das Absorberatom in der Größenordnung von $d = 10$ Å bis $d = 15$ Å hat.

Diese Welle kann wiederum gestreut werden an allen möglichen Nachbarn und dies kann beliebig fortgesetzt werden. Solange die Streuung elastisch stattfindet werden die Elektronenwellen kohärent sein und somit wird sich ein Interferenzmuster ④ ergeben. Da bereits ersichtlich ist, dass gerade diese Interferenzerscheinungen für die Oszillationen im EXAFS verantwortlich sind, kann man direkt sehen, dass man aus diesem Muster prinzipiell sowohl Bindungsabstände, vor allem über alle möglichen Einfachstreuungen, siehe ⑤, aber auch die Bindungswinkel oder allgemein die strukturelle Anordnung über Mehrfachstreuungen, siehe ⑥ für Zweifachstreuungen am gegeben Beispiel, erhalten kann. Für höhere Streuanzahlen bzw. auch steigende Anzahl an Atomen wird die Anzahl der möglichen Pfade sehr schnell sehr groß, wodurch diese Berechnungen sehr komplex werden können. Durch diese hohe Anzahl an möglichen Pfaden sind die Mehrfachstreuprozesse auch im Vergleich zu den Einfachstreuprozessen schwerer auswertbar. Meistens werden daher beide Anteile separat betrachtet und beschrieben. Dem kommt ebenfalls entgegen, wie nachfolgend genauer ausgeführt wird, dass die Mehrfachstreuprozesse dominant für kleine k, also im XANES–Bereich, und die Einfachstreuprozesse dominant für hohe Werte von k, also im EXAFS–Bereich, sind. Für diese Einordnung sind zwei Effekte heranzuziehen. Zum einen die begrenzte Lebenszeit des Innerschalenlochs, die gestreuten Photoelektronwellen müssen wieder am Ausgangsatom ankommen, bevor dieses relaxiert ist, und zum anderen die bereits angesprochene Notwendigkeit zur elastischen Streuung des Photoelektrons, um Interferenzerscheinungen zu ermöglichen. Insgesamt lässt sich somit eine mittlere freie Weglänge $\lambda(k)$ definieren, die als weitere Dämpfung der Photoelektronwelle um einen Faktor $e^{-s/\lambda(k)}$ aufgefasst werden kann. Dabei ist s die zurückgelegte Strecke und dementsprechend bei Einfachstreuung am Nachbaratom i gilt $s = 2R_i$. Der Beitrag der Lebenszeit des Innerschalenlochs zu $\lambda(k)$ steigt linear mit steigendem k aufgrund der höheren

Geschwindigkeit des Photoelektrons an. Der Anteil durch die Notwendigkeit zur elastischen Streuung ist sowohl durch die Interaktion mit Elektronen als auch Plasmonen gegeben und sinkt zunächst, um dann mit steigendem k wieder anzusteigen. Insgesamt ergibt sich dann der in Abbildung 2.6 gezeigte Verlauf. Es ist gut zu sehen, dass $\lambda(k)$ bei niedrigen Werten von k vergleichsweise konstant bleibt, dann kleiner wird und erst mit großen Werten für k stark ansteigt. Bei denen ist jedoch nach Gleichung (2.11) die Dämpfung allein aufgrund der Kugelwelle sehr stark, wodurch deren Beitrag insgesamt sehr gering wird. Im XANES–Bereich, also bei kleinen k Werten, sorgt die größere mittlere freie Weglänge eben für jene höhere Wahrscheinlichkeit von Mehrfachstreuprozessen aufgrund der dabei größeren, notwendigerweise zurückgelegten Distanz des Photoelektrons. Durch die ab ca. $k = 3\,\text{Å}^{-1}$ stark abfallende mittlere freie Weglänge des Photoelektrons, sinkt ebenfalls die Wahrscheinlichkeit von Mehrfachstreuprozessen zugunsten der Einfachstreuprozessen. Diese dominieren also bei höheren k Werten, dem EXAFS–Bereich. Es lässt sich weiterhin daraus schließen, dass XAFS eine ziemlich lokale Untersuchungsmethode ist mit Reichweiten um das Absorberatom herum im Bereich von $d = 10\,\text{Å}$ bis $d = 15\,\text{Å}$.

Zur weiteren Beschreibung wird sich also auf die Einfachstreuprozesse beschränkt. In diesem Fall ist die Störung der Wellenfunktion $|\Delta\psi_f\rangle$ im Vergleich zum isolierten Atom in Gleichung (2.8) gerade durch die gestreute Photoelektronwelle $\psi_{\text{Streu}}(k, r)$ nach Gleichung (2.12) gegeben. Es lässt sich dann für die Oszillationen $\chi(k)$ Gleichung (2.10) als Integral formulieren.

$$\chi(k) \propto \int \delta(r)\, e^{ikr} \psi_{\text{Streu}}(k, r)\, \mathrm{d}r \tag{2.13}$$

$$= \psi_{\text{Streu}}(k, 0) \tag{2.14}$$

Die Oszillationen sind also durch die Amplitude der gestreuten Photoelektronwelle am Ort des absorbierenden Atoms gegeben. Im Allgemeinen kann es natürlich mehrere Nachbaratome geben, deren einzelne Anteile einfach summiert werden können. Zuletzt soll dann noch bedacht werden, dass bisher von starren Abständen R_i ausgegangen wurde, diese sich im Allgemeinen jedoch aufgrund der Temperatur bewegen und weiterhin bei unzähligen, gleichzeitig untersuchten Molekülen auch leicht variieren können und somit ein Abstandsintervall vorgeben. Dies lässt sich durch einen weiteren Dämpfungsfaktor $e^{-2k^2\sigma_i^2}$ mit dem Debye–Waller Faktor σ_i für das Atom i einführen. Insgesamt ergibt sich dann die sogenannte EXAFS–Formel zur Beschreibung der Oszillationen einer Röntgenabsorptionskante [69, 98, 108, 110]

$$\chi(k) = \sum_i \frac{N_i e^{-2k^2\sigma_i^2} e^{-2R_i/\lambda(k)} f_i(k)}{kR_i^2} \sin\left(2kR_i + \delta_i(k)\right) \tag{2.15}$$

mit der Anzahl N_i an Atomen in der i–ten Koordinationsschale. Die Abstände der Nachbaratome stehen als Frequenzen in der Sinusfunktion. Daher bietet sich eine Fourieranalyse als Auswertung an. Dies ist auch das übliche Vorgehen: Extrahieren der Oszillationen $\chi(k)$ durch Untergrundabzug, Bestimmung der Kantenenergie, Übergang in den k–Raum, Fourieranalyse und anpassen mit Strukturmodell. Dadurch lassen sich dann also Abstände zu Nachbaratomen bestimmen, siehe Kapitel 7.1, jedoch keine direkte Aussage über die geometrische Verteilung treffen. Für eine Zusammenfassung nötiger Auswertungsschritte und auch der qualitativen Auswertung von XANES sei auf [18] verwiesen.

2.2 Instrumentierung für XAS

Wie bereits erwähnt, existiert XAS seit Beginn des 20. Jahrhunderts, kurz nach Entdeckung der Röntgenstrahlung. Ineffiziente Detektionssystem aber auch Quellen mit geringer Brillanz und das Fehlen einer theoretischen Grundlage waren jedoch lange Zeit eine scheinbar unüberwindbare Hürde für die effektive Nutzung von XAFS. Erst mit dem Aufkommen von Synchrotronstrahlungsquellen der zweiten Generation und auch der zu XAFS gehörigen Theorie in den 1970er Jahren begann es sich als Methode zu verbreiten [30, 91].

Auch heutzutage ist XAFS noch eine Methode, die vor allem an Synchrotronstrahlungsquellen angesiedelt ist. Die hohe Brillanz und die erreichbaren sehr hohen spektralen Auflösungen in weiten Energiebereichen ermöglichen XAFS als viel genutzte Methode von der Grundlagenforschung bis hin zu speziellen Anwendungsproblemen. Um die 25 XAFS–Strahlrohre sind heutzutage in Europa, den Amerikas, Asien und Ozeanien im Betrieb [54], darunter z. B. die besonders brillante *ID24* (XMCD) an der European Synchrotron Radiation Facility (ESRF), Grenoble [86], oder auch die *P64b* (Quick–XAFS) bei PETRAIII, Hamburg [77, 78]. Die Photonenflüsse liegen dabei im Bereich von $\Phi \approx 10^9$ Photonen s^{-1} bis $\Phi \approx 10^{14}$ Photonen s^{-1} für Si (311) (bis zu $E/\Delta E \approx 6 \cdot 10^3$ für $E = 10\,\mathrm{keV}$) und Si (111) (bis zu $E/\Delta E \approx 2 \cdot 10^4$ für $E = 10\,\mathrm{keV}$) Beugung und damit um mehrere Größenordnungen höher als für Standard–Röntgenröhren. Für den Laboraufbau mit einer Mikrofokus–Röntgenröhre liegen die Zählraten eher im Bereich von $\Phi \approx 10^3$ Photonen $\mathrm{s}^{-1}\,\mathrm{eV}^{-1}$ (bei optimierten Optiken auch $\Phi \approx 10^4$ Photonen $\mathrm{s}^{-1}\,\mathrm{eV}^{-1}$) bei einem spektralen Auflösungsvermögen in der Größenordnung von $E/\Delta E \approx 2 \cdot 10^3$. Insbesondere beim Photonenfluss ist hier jedoch auch zu beachten, dass der hier präsentierte Aufbau kein scannender, sondern ein dispersiver Aufbau ist, in dem ein Bereich von einigen hundert Elektronenvolt simultan gemessen werden kann. Dadurch relativiert sich zumindest zu einem Teil der Vorsprung der Synchrotronstrahlungsquellen. Soll zum Beispiel ein Bereich von Eintausend Elektronenvolt vermessen werden und an der Synchrotronstrahlungsquelle wird eine mittlere, konservativ geschätzte Schrittweite von einem Elektronvolt gewählt (diese variiert normalerweise über die Länge des Spektrums, da verschiedene spektrale Bereiche wie XANES und EXAFS ja verschiedene Anforderungen an das spektrale Auflösungsvermögen haben), dann ergibt sich somit bereits eine Reduzierung in der relativen Messzeit um einen Faktor von Eintausend.

Der eine große Nachteil von Synchrotronstrahlungsquellen ist jedoch ihre Zugänglichkeit. Als Abschätzung sei die obige Zahl von ca. 25 XAFS–Strahlrohren weltweit, eine sehr optimal angenommene Betriebszeit von 50 Wochen im Jahr und eine mittlere Experimentdauer von einer Woche angenommen, dann ergibt sich eine Gesamtanzahl von 1250 Experimenten pro Jahr. Die Strahlrohre sind daher zum größten Teil zwei- bis zehnfach überbucht mit Anträgen.

Auf die Funktionsweise von Synchrotronstrahlungsquellen soll hier nicht eingegangen werden, es wird auf einschlägige Literatur verwiesen, z. B. aber nicht ausschließlich [59]. Für die drei zunächst vorgestellten Experimentiermodi ist die Grundlage ein Strahl an solch einer Synchrotronstrahlungsquelle mit einem nachgeschalteten Monochromator. Im Anschluss werden noch kurz Konzepte für Laborspektrometer vorgestellt. Das Spektrometer der vorliegenden Arbeit wird hier zunächst ausgespart und dann ab Kapitel 3 detailliert eingeführt.

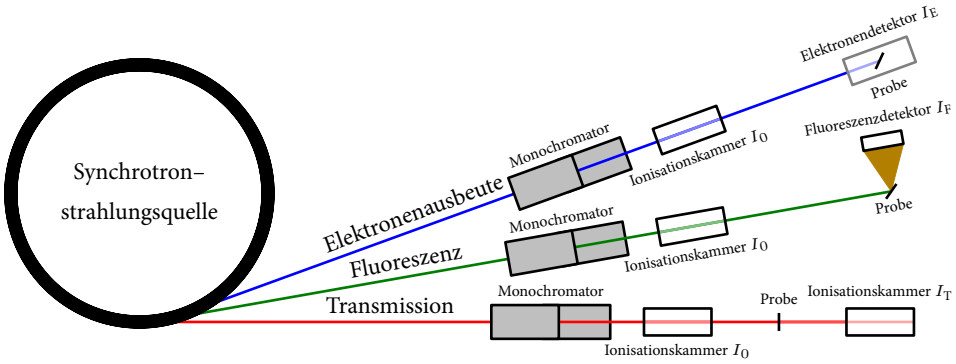


Abbildung 2.7: Schematische Darstellung von Transmissions–, Fluoreszenz– und Elektronenausbeute–Modus zur Messung der Röntgenabsorption an Synchrotronstrahlungsquellen. Allen Modi gemein ist dabei die durch einen Monochromator erzeugte monochromatische Anregung und Messung der einfallen Strahlung mittels z. B. einer Ionisationskammer. Im Transmissionsmodus wird die Probe direkt durchstrahlt und die transmittierte Intensität beispielsweise mit einer weiteren Ionisationskammer gemessen. Im Fluoreszenz– und Elektronausbeute–Modus wird die Absorption indirekt detektiert. Dies sind zum einen der Relaxationsprozess der Fluoreszenz und zum anderen die austretenden Elektronen. Letzteres ist durch die kürzere freie Weglänge von Elektronen im Vergleich zu Photonen oberflächensensitiv.

2.2.1 Transmissionsmodus

Der Transmissionsmodus ist vermutlich der zugänglichste Modus, da er einer direkten Umsetzung des Lambert–Beer Gesetzes, Gleichung (2.2), entspricht, siehe Abbildung 2.7 unten. Die Energie der eingestrahlten Photonen wird durch Verstellen des Monochromators verändert und für jede Energie kann sowohl der eingestrahlte Fluss I_0 vor der Probe, als auch der transmittierte Fluss I_T gemessen werden. Damit diese Flüsse gleichzeitig gemessen werden können, werden üblicherweise Ionisationskammern eingesetzt. Dabei tritt die Strahlung durch Fenster in eine mit einem Gas gefüllte Kammer ein. Innerhalb der Kammer wird dann ein Teil der Photonen die Gasatome ionisieren, was über eine angelegte Spannung zu einem Stromfluss führt. Hierbei ist zu beachten, dass die Schwächung nicht nur durch die Probe, sondern auch durch alle Fenster und die Luft im Strahlengang mitbestimmt wird. Die Anforderungen an die Probendicke sind dabei ähnlich wie für das in dieser Arbeit vorgestellte Spektrometer, siehe z. B. Kapitel 6.1.

2.2.2 Fluoreszenzmodus

Falls die Dicke der Probe zu hoch ist oder die Konzentration des Analyten zu niedrig, kann in den Fluoreszenzmodus gewechselt werden. Dieser nutzt einen der möglichen auf eine Absorption folgenden Relaxationsprozesse aus, in diesem Fall die Fluoreszenz, siehe Abbildung 2.7 Mitte. Es wird also ein Fluoreszenzspektrum oder integral die gesamte emittierte Strahlungsleistung der Probe, z. B. mit Hilfe eines Siliziumdrift–Detektors, wiederum in Abhängigkeit von der eingestrahlten Photonenenergie aufgenommen. Zur Unterdrückung der Streustrahlung an der Probe wird meistens eine 90°–Geometrie in der Ringebene mit 45°–Probenschrägstellung

gewählt. Das heißt der Detektor liegt ebenfalls in der Ringebene, schaut aber unter einem Winkel von 90° auf die Strahlachse. Die Probe steht dann zu beiden Achsen unter einem Winkel von 45°. Über eine Spektrenentfaltung können dann aus dem Spektrum die Nettopeakflächen der möglichen Übergänge bestimmt werden, also z. B. Kα und Kβ für die K–Absorptionskante. Diese Anzahl I_F ist dann proportional zur Anzahl der Absorptionsprozesse. Als Normierung wird auch hier wieder der eingestrahlte Fluss I_0 verwendet. Dies macht die Datenauswertung u. U. komplizierter, da Effekte wie die sogenannte Selbstabsorption der Fluoreszenzstrahlung innerhalb der Probe miteinbezogen werden müssen. Durch die sich ändernde Quanteneffizienz der Ionisationskammern wird sich zumeist ein ansteigendes Signal für die bestimmte Extinktion ergeben. Dies kann jedoch durch die Nachbearbeitung der Daten korrigiert werden.

2.2.3 Elektronenausbeute

Ebenso wie über die Fluoreszenz kann das Signal auch über die austretenden Elektronen I_E bestimmt werden. Da Elektronen in jeglicher Materie, also auch in Luft, eine sehr geringe Weglänge haben, muss zum einen die Probe innerhalb des Detektors in einem Ultrahochvakuum untergebracht sein oder auch in einer quasi weiteren Ionisationskammer, so dass die erzeugten Elektronen die Gasmoleküle ionisieren und dadurch weitere Elektronen erzeugen, siehe Abbildung 2.7 oben. Zum anderen ist die erhaltene Information sehr oberflächensensitiv, was natürlich bei Bedarf auch ausgenutzt werden kann. Hier wird dann also wiederum abhängig von der eingestrahlten Photonenenergie der erzeugte Strom innerhalb des Elektronendetektors gemessen und in Bezug zum Referenzsignal I_0 gesetzt.

2.2.4 Laborspektrometer

Wie bereits erwähnt existierte XAS bereits vor Aufkommen der Synchrotronstrahlungsquellen, insbesondere aufgrund der wenig effizienten Spektrometer, niedrig brillanten Quellen und auch der fehlenden theoretischen Beschreibung blieb der Durchbruch aus. Da auf diesem Bereich in den letzten Jahren viele Fortschritte gemacht wurden, gibt es inzwischen verschiedene Konzepte für Laborspektrometer. Diese sollen hier beispielhaft kurz erläutert werden. Das entwickelte Laborspektrometer, das Gegenstand der vorliegenden Arbeit ist, wird dann ab Kapitel 3 detailliert eingeführt. Die verschiedenen Laborkonzepte unterscheiden sich dabei vor allem auch in Hinblick auf die Wahl zwischen höherer Effizienz und besserem spektralen Auflösungsvermögen, da zumeist ein Kompromiss zwischen beiden gefunden werden muss. Die Prioritäten spiegeln sich meist darin wider, ob z. B. der Fokus eher auf XANES oder EXAFS gelegt wird, da diese beiden Bereiche genau gegensätzliche Anforderungen haben.

Seidler et al. [101] an der Universität von Seattle, Washington, haben einen scannenden Laboraufbau auf Grundlage der Rowland–Geometrie mit idealen Kristallen aufgebaut. Die Strahlung einer luftgekühlten 10 W Röntgenröhre wird über einen sphärisch gekrümmten Kristallmonochromator auf einen energiedispersiven Detektor abgebildet. Vor diesem ist dann die Probe positioniert und wird durchstrahlt. Im Gegensatz zu dem in dieser Arbeit präsentierten Aufbau erfordert die Rowland–Geometrie, dass für verschiedene Energien verschiedene Positionen auf dem Rowland–Kreis für Quellfleck und Detektor angefahren werden, siehe Un-

terabschnitt 2.4.2. Es muss also gescannt werden. Der Vorteil liegt jedoch im höheren spektralen Auflösungsvermögen der idealen Kristalle, die jeweils angepasst zur untersuchten Energie ausgewählt werden müssen. Mit der verwendeten Leistung von $P = 10\,\mathrm{W}$ wird ein Photonenfluss ohne Probe in der Größenordnung von $\Phi \approx 2 \times 10^3$ Photonen s^{-1} mit einem Ge (111) Kristall und dem Einsatz eines Messingfilters zur Unterdrückung höherer Harmonischer an jedem Messpunkt bei einer Energie von ca. $E \approx 8\,\mathrm{keV}$ erreicht. Die Auflösung liegt bei ca. $\Delta E \approx 1\,\mathrm{eV}$ für den Energiebereich von $E = 5\,\mathrm{keV}$ bis $E = 10\,\mathrm{keV}$. Die Messzeiten liegen dabei für konzentrierte Proben im Bereich einiger Stunden. Im Gegensatz zu dem in dieser Arbeit vorgestellten Spektrometer ist also die Möglichkeit der Messung von verdünnten Proben aufgrund der geringeren Effizienz der Optik begrenzt. Im Jahr 2015 wurde als Auskopplung aus der Arbeitsgruppe von Prof. Gerald Seidler die Firma easyXAFS© gegründet über die kommerziell Laborspektrometer bezogen werden können.

Weitere Laborspektrometer sind z. B. von Bès et al. [11] an der Universität von Aalto, Finnland, und von Németh et al. [79] an der Ungarischen Akademie der Wissenschaften Budapest, Ungarn, oder auch Hoszowska et al. [48] der Universität Fribourg, Schweiz, entwickelt worden. Ersteres nutzt ebenfalls die Rowland–Geometrie mit idealen, sphärisch gekrümmten Kristallen aber mit einer $P = 300\,\mathrm{W}$ Röntgenröhre. Der Photonenfluss liegt dann in einer ähnlichen Größenordnung von $\Phi \approx 2 \times 10^3$ Photonen s^{-1} pro Messpunkt, jedoch für die Ge (888) Reflektion und eine Energie von $E \approx 15.3\,\mathrm{keV}$. Photonenzahlen für das in dieser Arbeit präsentierte Spektrometer werden in Kapitel 5.5 besprochen, liegen für eine der Optiken jedoch bei diesen Energien und Energieschritten von $\Delta E = 1\,\mathrm{eV}$ eher leicht darunter. Dabei ist jedoch zu beachten, dass im Gegensatz zu den beiden hier eingeführten Spektrometern in der von Hámos Geometrie der gesamte Energiebereich von Interesse simultan gemessen wird und somit das Scannen entfällt und ein Faktor an Messzeit abhängig von der gewünschten Bandbreite gewonnen wird. Beide anderen Aufbauten von Németh et al. und Hoszowska et al. basieren ebenfalls auf der von Hámos Geometrie jedoch in ihrer ursprünglichen Anordnung und mit idealen Kristallen, siehe Kapitel 3.1. Der Photonenfluss liegt hier bei etwa $\Phi \approx 200$ Photonen $\mathrm{s}^{-1}\,\mathrm{eV}^{-1}$ bei einer Energie von $E \approx 8\,\mathrm{keV}$ und ist damit geringer im Vergleich zum Spektrometer der vorliegenden Arbeit mit ca. $\Phi \approx 1000$ Photonen $\mathrm{s}^{-1}\,\mathrm{eV}^{-1}$, der sich durch optimierte Optiken zusätzlich noch um mehr als eine Größenordnung erhöhen lässt. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der in dieser Arbeit vorgestellte Aufbau am besten geeignet ist für verdünnte und damit auch reale Proben, auch wenn dies mit einem guten bis moderaten Auflösungsvermögen kombiniert ist. Wie vor allem in Kapitel 7 gezeigt wird, funktionieren sowohl EXAFS– als auch XANES–Untersuchungen, letztere zur Bestimmung des Oxidationszustandes.

2.3 Verwandte Methoden

Es gibt sowohl verwandte Methoden in Bezug darauf, dass sie auf dem gleichen physikalischen Prinzip beruhen, als auch Methoden, die ähnliche Informationen liefern.

In die erste Kategorie zählen z. B. Resonant Inelastic X–ray Scattering (RIXS), X–ray Emission Spectroscopy (XES), aber auch Electron Energy Loss Spectroscopy (EELS). Diese können intrinsisch alle als Streuprozesse beschrieben werden. Sie liefern daher ähnliche oder aber auch komplementäre Informationen, unterscheiden sich jedoch in der Art und Weise der Ausfüh-

rung. Bei RIXS wird für jede Anregungsenergie ein komplettes hochauflösendes Emissionsspektrum aufgenommen. Man erhält also senkrecht zueinander liegende Absorptions– und Emissionsspektren. Damit lässt sich unter anderem der Effekt der Innerschalenloch–Lebenszeit umgehen. XES misst hochauflösend die Fluoreszenzstrahlung der Probe, wodurch man eine Information über besetzte elektronische Zustände erhält. Bei EELS werden hochenergetische Elektronen in einem Transmissionselektronenmikroskop durch eine Probe gestrahlt und dann deren Energie gemessen. Dadurch lassen sich äquivalente Informationen zu XAFS erhalten, jedoch mit einem viel höheren räumlichen Auflösungsvermögen eines Elektronenmikroskops. Insbesondere Mehrstreuprozesse der Elektronen in der Probe, aber auch die Probenpräparation und Strahlenschäden allgemein im Vergleich zu XAFS, erschweren die Nutzung von EELS.

In die zweite Kategorie fallen vor allem Methoden wie X–ray Diffraction (XRD), Pair Distribution Function (PDF) und auch Mößbauer–Spektroskopie. Diese liefern ähnlich wie XAFS Information über die Struktur und Bindungslängen oder auch allgemein die chemische Spezies. XRD und PDF basieren beide auf der Beugung von Röntgenstrahlung an Proben. Mit XRD lässt sich die großflächige Struktur analysieren, sie basiert auf den Interferenzerscheinungen von an unzähligen, symmetrisch angeordneten Strukturen gebeugten Röntgenstrahlen und erfordert daher Kristalle als Proben. Viele auch organische Proben lassen sich jedoch kristallisieren wodurch die Strukturanalyse mittels XRD zugänglich wird. Wie XAFS können amorphe Proben jedoch auch mit PDF untersucht werden. Diese Methode basiert auf dem gleichen Prinzip wie XRD, jedoch auf kurzen Abstandsskalen. Durch die Interferenzerscheinungen der an wenigen Partnern gestreuten Photonen erhält man eine Abstandsverteilungsfunktion der Probe, aus der sich alle möglichen direkten Abstände von Streuern ablesen lassen. Im Gegensatz zu XAFS ist PDF jedoch nicht direkt elementspezifisch, es lässt sich also nicht die Umgebung eines bestimmten Elementes analysieren, sondern die Abstandsverteilungsfunktion ist immer für die gesamte Probe gegeben und die Zuordnung der Abstände zu bestimmten Paaren ist schwierig. Mößbauer–Spektroskopie nutzt hingegen den Impulsübertrag bei Absorption von Gammastrahlung aus. Da bei der Emission auch ein Impulsübertrag stattfindet, ist die emittierte Energie von Gammastrahlung abhängig von der Struktur der Probe. Verschiedene Verbindungen emittieren also leicht unterschiedliche Strahlung und eine Verbindung kann wiederum auch nur die Energie absorbieren, die sie emittiert. Dadurch lässt sich durch das Absorptionsspektrum in Abhängigkeit von der eingestellten Photonenenergie auf die Verbindung zurückschließen. Die Veränderung der Photonenenergie wird durch Ausnutzen des Doppler–Effektes mit einer einzelnen Quelle des gleichen Elementes realisiert. Ein großer Nachteil von Mößbauer–Spektroskopie ist dabei, dass nur ein begrenzter Teil des Periodensystems der Elemente als Quelle bzw. Proben verwendet werden kann.

2.4 Highly Annealed Pyrolitic Graphite – Diffraktion an Mosaikkristallen

Da Mosaikkristalle aus Highly Annealed Pyrolytic Graphite (HAPG) eine wichtige Rolle in der Maximierung der Spektrometereffizienz spielen und diese jedoch zu idealen Kristallen unterschiedliche Diffraktionseigenschaften aufweisen, soll die Diffraktion an Mosaikkristallen, insbesondere HAPG, auch im Vergleich zu idealen Kristallen beschrieben werden. Zunächst soll

jedoch die Unterscheidung zwischen idealen Kristallen und Mosaikkristallen definiert werden und HAPG vorgestellt werden.

2.4.1 Mosaikkristalle & Highly Annealed Pyrolitic Graphite (HAPG)

Seit dem Jahr 1992 gibt es von der International Union of Crystallography (IUCr) eine allgemeine Definition eines Kristalls [58]. Diese bezieht sich nicht mehr direkt auf eine vorhanden Translationssymmetrie eines Gitters, sondern allgemeiner auf das Erscheinen von scharfen Bragg–Peaks. Dadurch sind auch Objekte, die wie Mosaikkristalle keine perfekte Translationssymmetrie aufweisen, in dieser Definition eingeschlossen.

Ein Mosaikkristall besteht im Allgemeinen aus kleinen, Kristalliten genannten, als ideal angesehenen Kristallen, die zusammen angeordnet den makroskopischen Kristall ergeben. Die Oberflächennormalen der Kristallite sind dabei im Vergleich zur Oberflächennormalen des makroskopischen Kristalls leicht verkippt. Diese Verteilungsfunktion aller Kristallit–Normalen wird als Mosaizität W bezeichnet und kann als Wahrscheinlichkeitsdichte aufgefasst werden. Diese Funktion wird im Allgemeinen nur in Abhängigkeit des Verkippungswinkels α zwischen der Kristallitnormalen und der Normalen des makroskopischen Kristalls betrachtet, da sie als rotationssymmetrisch in Bezug auf die Kristall–Oberflächennormale angesehen werden kann. Da sie eine Wahrscheinlichkeitsdichte darstellen soll, muss gelten

$$\int_{-\infty}^{\infty} W(\alpha)\,\mathrm{d}\alpha = 1 \tag{2.16}$$

bzw. da α nur nicht wiederholende Elemente im Intervall von $\alpha \in [-\pi, \pi[$ annehmen kann

$$\int_{-\pi}^{\pi} W(\alpha)\,\mathrm{d}\alpha = 1. \tag{2.17}$$

Die Verteilungsfunktion $W(\alpha)$ kann dabei im Prinzip beliebige Formen annehmen.

Highly Annealed Pyrolytic Graphite (HAPG) ist ein auf Graphit basierender Mosaikkristall und eine Weiterentwicklung von Highly Oriented Pyrolytic Graphite (HOPG) durch die Firma Optigraph GmbH. Thermal aufgebrochene Kohlenwasserstoffgase werden auf einem Substrat abgeschieden und dann unter hohem Druck stark erhitzt [66]. Dies führt dann zu der Bildung von Mosaikkristallen mit sehr hoher Ausrichtung. Diese bedeutet, dass die Verteilungsfunktion $W(\alpha)$ sehr schmal ist. Für HAPG folgt sie zumeist einer Lorentz–Funktion [34] und der Breitenparameter entsprechend der Halbwertsbreite wird Mosaic Spread γ genannt. Für HAPG Materialien liegt dieser Mosaic Spread im Bereich von $\gamma \in [0.05°, 0.4°]$, wodurch diese Kristalle gut geeignet für den Einsatz als Optiken in hochauflösenden, wellenlängendispersiven Röntgenspektrometern sind. Üblicherweise steigt der Mosaic Spread mit der Dicke des HAPG–Films. Durch ihre hohe integrale Reflektivität, siehe Unterabschnitt 2.4.2, die um einen Faktor von bis zu 30 höher liegt als für Si (111) Reflektion, ist dieses Kristallmaterial insbesondere geeignet für den Einsatz mit Quellen von niedriger Brillanz, also z. B. einfache Röntgenröhren im Laborbetrieb. Laborbasierte, hochauflösende Spektrometer mit guter Effizienz werden dadurch möglich.

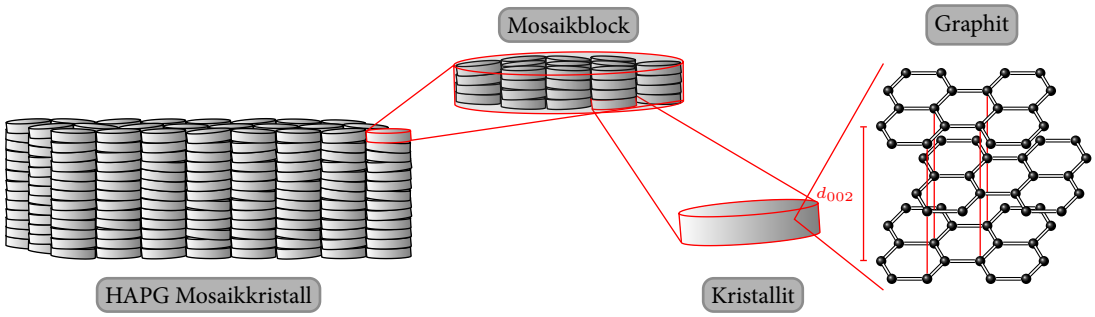


Abbildung 2.8: HAPG–Mosaikstruktur. Der makroskopische Mosaikkristall ist dabei unterteilt in sogenannte Mosaikblöcke mit einer Dicke von $T \approx 10\,\mu\text{m}$, die dann wiederum durch einzelne Kristallite mit Dicken um $T = 1\,\mu\text{m}$ gebildet werden. Letztere können dann als ideale Graphit–Kristalle mit einer hexagonalen Struktur angesehen werden.

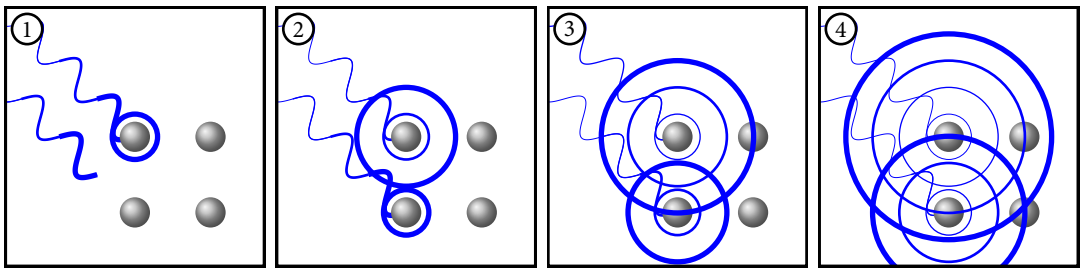
Weitere besondere Eigenschaften von HAPG Mosaikkristallen sind die hohe Wärmeleitung parallel zur Oberfläche und auch hohe Wärmebeständigkeit, wodurch auch durch hohes Erhitzen der Gitterebenenabstand konstant bleibt und weiterhin die Biegsamkeit der bis zu $T = 100\,\mu\text{m}$ dünnen Filme des Materials zu sehr kleinen Krümmungsradien [10] ohne Verlust der diffraktiven Eigenschaften. Gerade Letzteres ermöglicht den Einsatz in Spektrometern mit gekrümmten Optiken, z. B. der von Hámos Geometrie, siehe Kapitel 3.1, auch mit sehr geringen Abmessungen [67]. Die geringe Dicke der Kristalle macht für den Einsatz als Optiken ein Substrat nötig, das die Form vorgibt. Hierbei hat sich Quarzglas hervorgehoben, da dieses ein adhäsives Aufbringen der Kristallfilme durch eine geringe Rauigkeit ermöglicht und weiterhin eine gute Formtreue ermöglicht. Auch Untersuchungen mit anderen z. B. auf Aluminium basierenden Substraten zeigen, wie empfindlich die Eigenschaften der fertigen Optik auf die Wahl des Substrates reagieren.

Zum Allgemeinen Verständnis, aber auch speziell zum Verständnis der Diffraktionseigenschaften ist eine gute Kenntnis der Struktur dieser Kristalle von Nöten. Dabei haben diverse Untersuchungen, unter anderem auch akustische Mikroskopie, eine doppelte Struktur gezeigt [35, 80, 116], siehe Abbildung 2.8. Die erste Stufe besteht dabei aus den sogenannten Mosaikblöcken, die wiederum aus vielen kleinen Kristalliten aufgebaut sind. Die Mosaikblöcke haben dabei laterale Abmessungen in der Größenordnung von $D = 100\,\mu\text{m}$ und sind um die $T = 10\,\mu\text{m}$ dick, wohingegen die Kristallite Dicken von um die $t_0 = 1\,\mu\text{m}$ aufweisen. Die als ideal angesehenen Kristallite bestehen dann aus einer hexagonalen Kristallstruktur mit einem Gitterebenenabstand von $d_{002} = (3.354 \pm 0.002)\,\text{Å}$.

2.4.2 Diffraktion an Kristallen & Mosaikkristallen

Die Diffraktion soll auf zwei Ebenen diskutiert werden. Zunächst soll eine qualitative Erklärung durch die Bragg–Bedingung gegeben werden. Da diese jedoch nur eine Aussage über das generelle Phänomen macht, jedoch keinerlei quantitative Abschätzungen zulässt, sollen ebenfalls dafür Möglichkeiten aufgeführt werden. Dabei soll auch besonders auf die Abbildungseigenschaften von HAPG–basierten Röntgenoptiken eingegangen werden, da diese hier von zentraler Bedeutung sind.

(a) Photonenstreuung an Gitteratomen



(b) Makroskopische Bragg–Bedingung

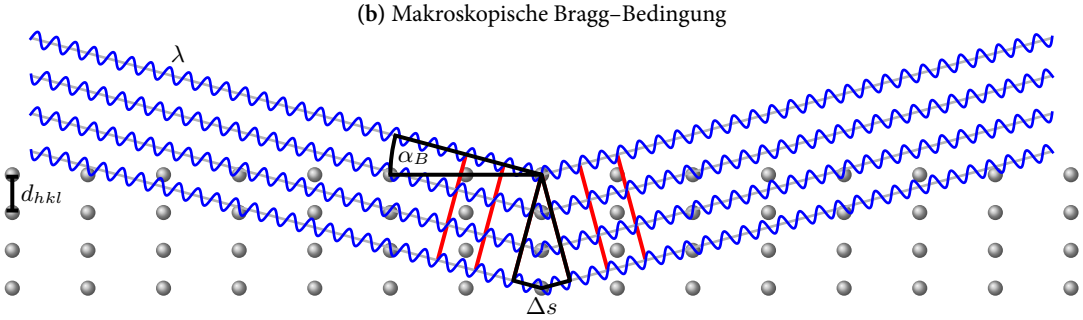


Abbildung 2.9: Schematische Darstellung der Bragg–Beugung an Kristallen. Die Bragg–Beugung beruht dabei auf der Streuung der Photonen an den Gitteratomen und der anschließenden Überlagerung und Interferenz, der an verschiedenen Gitterpunkten gestreuten Photonen (a). Makroskopisch lässt sich dann die Bedingung zu konstruktiver Interferenz über den Gangunterschied Δs von an benachbarten Gitterebenen gebeugten Photonen darstellen, der gerade ein ganzzahliges Vielfaches der Wellenlänge $n\lambda$ sein muss (b). Insbesondere ist der Gangunterschied abhängig vom Einfallswinkel, wodurch sich die Bragg–Bedingung (2.19) und die Möglichkeit der Nutzung als dispersives Element für Röntgenstrahlung ergibt.

William Lawrence Bragg hat im Jahr 1912, also bereits 17 Jahre nach Entdeckung der Röntgenstrahlung, die heutzutage genannte Bragg–Bedingung aufgestellt. Die an den einzelnen Gitteratomen gestreuten Lichtwellen können interferieren. Durch die geometrische Struktur gibt es eine Winkel– und Wellenlängenabhängigkeit des Gangunterschiedes von an verschiedenen Ebenen gebeugten Photonen. Das Grundprinzip ist in Abbildung 2.9 gezeigt. An verschiedenen Atomen gestreute Lichtwellen können als Kugelwellen beschrieben werden. Diese überlagern sich und aufgrund der kurzen Wegdifferenzen kommt es zu Interferenzerscheinungen und es bilden sich neue Wellenfronten. Dies ist sehr gut in ④ zu sehen. Der vierte Wellenberg vom oberen Atom (innerster Kreis) kann mit dem ersten ausgesendeten des unteren Atoms (äußerster Kreis) überlagert werden und es ergibt sich eine neue Wellenfront, die sich genau unter dem Einfallswinkel bildet.

Die makroskopische Beschreibung ist gut in Abbildung 2.9b dargestellt. Die Bedingung für konstruktive Interferenz ist, dass der Gangunterschied Δs zwischen an benachbarten Ebenen gebeugten Photonen ein ganzzahlig Vielfaches der Wellenlänge λ ist. Dieser Gangunterschied

ist vom Auftreffwinkel α_B, dem sogenannten Bragg–Winkel, auf die Gitterebenen abhängig.

$$\Delta s = 2d_{hkl} \sin \alpha_B \tag{2.18}$$

Daraus leitet sich dann die sogenannte Bragg–Bedingung

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \alpha_B \tag{2.19}$$

ab. Dabei ist n die sogenannte Beugungsordnung und d_{hkl} der Gitterebenenabstand abhängig von den gewählten Miller–Indizes (hkl). Zu der Bragg–Bedingung sind einige Anmerkungen zu machen. Wie bereits geschrieben gibt sie nur die Lage der Diffraktionspeaks vor und nicht deren Intensität. Weiterhin ist die Bragg–Bedingung in ihrer Zuordnung von Wellenlänge λ und Bragg–Winkel α_B aufgrund der Beugungsordnung n nicht eindeutig. Dies führt also zu einer Abbildung ganzzahlig vielfacher einer beobachteten Energie in denselben Winkel. Für eine Möglichkeit mit dieser Überlagerung umzugehen sei auf Kapitel 6.2 verwiesen. Die Bragg–Bedingung wird weiterhin hier als unendlich scharf dargestellt, also mit einer eindeutigen Zuordnung von λ zu α_B und umgekehrt. Die Interferenz ist jedoch abhängig von der Anzahl der Gitterebenen. Nur für eine unendliche Zahl an beitragenden Gitterebenen würde das Interferenzmuster unendlich scharf. Aufgrund von Absorption innerhalb des Kristallmaterials und auch Abschwächung der einfallenden Strahlung entlang des Pfades durch Beugung wird jedoch nur eine endliche Anzahl an Gitterebenen signifikant beitragen. Im Resultat haben die Diffraktionspeaks eine gewisse Breite, folgen also einer gewissen Winkelverteilungsfunktion $f(\alpha_B)$. Die Breite dieser Verteilungsfunktion wird intrinsische Reflektionsverbreiterung genannt. Weiterhin ist noch zu erwähnen, dass bei all den Betrachtungen von absolut perfekten Kristallen ausgegangen wird, in der Realität jedoch auch solche Kristalle Fehlstellen und Imperfektionen aufweisen. Zuletzt ist noch anzumerken, dass jegliche Brechung hier vernachlässigt wird. Dieser Effekt ist jedoch aufgrund der geringen Unterschiede in den Brechungsindizes bei Röntgenstrahlung sehr gering und kann für diese Arbeit vernachlässigt werden [2].

Die sogenannte Rocking–Kurve ist die winkelabhängige Reflektivitätsverteilung $R(\alpha)$ für monochromatische Energien. Diese spiegelt also wider, welcher Anteil der unter einem bestimmten Winkel α auf die Kristalloberfläche fallenden Photonen reflektiert wird. Diese unterscheidet sich signifikant zwischen idealen und Mosaikkristallen und ist der Unterschied für das unterschiedliche Diffraktionsverhalten. Für ideale Kristalle ist $R(\alpha)$ nur signifikant von Null verschieden im Rahmen der intrinsischen Reflektionsverbreiterung, wenige Bogensekunden, wohingegen für Mosaikkristalle die Breite eher in der Größenordnung von $\gamma \approx 0.1°$ liegt und damit um bis zu zwei Größenordnungen größer ist. Die folgende theoretische Beschreibung beruht dabei zunächst auf den Ausführungen von W. H. Zachariasen [124]. Der große Unterschied liegt dabei in der Mosaikstruktur. Diese sorgt nicht nur für eine veränderte Winkelakzeptanz, sondern auch für ein erhöhtes Eindringen der Röntgenstrahlen in den Kristall. Abschwächung innerhalb des Kristalls in Ausbreitungsrichtung kann dabei über zwei Effekte passieren. Zum einen durch normale photoelektrische Absorption und zum anderen durch Beugung, mit den jeweiligen Wirkungsquerschnitten μ und σ. Letztere Strahlung ist im Gegensatz zur absorbierten nicht verloren, jedoch nicht mehr in der ursprünglichen Ausbreitungsrichtung. Es sei $\sigma \cdot \mathrm{d}t$ die Reflektivität der Schicht $\mathrm{d}t$ für die

$$\sigma \cdot \mathrm{d}t = \frac{\mathrm{d}t}{t_0} \int \mathrm{d}\Delta W(\Delta)\, R(\alpha - \alpha_B + \Delta) \tag{2.20}$$

mit dem Verkippungswinkel der Kristallite Δ und deren Dicke t_0 gilt. Für Mosaizitätskurven mit viel größerer Breite als der intrinsischen Reflektionsverbreiterung lässt sich dieser Ausdruck dann umformen und durch die integrale Reflektivität eines Kristallits R_{int} ausdrücken

$$\sigma \cdot \mathrm{d}t \approx W(\alpha - \alpha_B) \frac{\mathrm{d}t}{t_0} \int \mathrm{d}\Delta R(\alpha - \alpha_B + \Delta) \tag{2.21}$$

$$= W(\alpha - \alpha_B) \frac{\mathrm{d}t}{t_0} R_{\text{int}}. \tag{2.22}$$

Insgesamt lässt sich also ein lineares Differentialgleichungssystem aufstellen, das für die in Ausbreitungs– und Reflektionsrichtung laufende Intensität abhängig von der Tiefenposition x_t die Abschwächung jeweils durch Absorption und Beugung, aber auch den Gewinn durch Beugung miteinbezieht.

$$I'_{\text{in}}(x_t) = -\frac{\mu}{\sin\alpha} I_{\text{in}}(x_t) - \sigma I_{\text{in}}(x_t) + \sigma I_{\text{diff}}(x_t) \tag{2.23}$$

$$I'_{\text{diff}}(x_t) = \frac{\mu}{\sin 2\alpha_B - \alpha} I_{\text{diff}}(x_t) - \sigma I_{\text{in}}(x_t) + \sigma I_{\text{diff}}(x_t) \tag{2.24}$$

Es gelten die Randbedingungen

$$I_{\text{in}}(x_t = 0) = I_0 \tag{2.25}$$

$$I_{\text{diff}}(x_t = T) = 0 \tag{2.26}$$

mit der Dicke des makroskopischen Kristalls T. Die Lösung dieses Gleichungssystems für die Reflektivität $R(\alpha) = I_{\text{diff}}(0)/I_{\text{in}}(0)$ beschreibt dann gerade eine Rocking–Kurve eines Mosaikkristalls zu

$$R(\alpha) = \frac{\sigma}{\sigma + \frac{\mu}{2}\left(\frac{1}{\sin\alpha} + \frac{1}{\sin 2\alpha_B - \alpha}\right) + U \coth UT} \tag{2.27}$$

mit

$$U = \sqrt{\left(\sigma + \frac{\mu}{2}\left(\frac{1}{\sin\alpha} + \frac{1}{\sin 2\alpha_B - \alpha}\right)\right)^2 - \sigma^2}. \tag{2.28}$$

In Abbildung 2.10 sind Rocking–Kurven von sowohl einem idealen, $T = 7\,\text{mm}$ dicken Si (111) Kristall [95], als auch einem HAPG– Mosaikkristall mit einer Gesamtdicke von $T = 100\,\mu\text{m}$ und einem Mosaic Spread von $\gamma = 0.1°$ dargestellt. Beide sind dabei für eine Photonenenergie von $E = 8.4\,\text{keV}$ in erster Reflektionsordnung bestimmt. Da sich die gesamte integrale Reflektivität über das Integral der Rocking–Kurve bestimmt, ist hier direkt zu sehen, dass diese für den Mosaikkristall weit größer ist, im Vergleich zur Si (111) Reflektion um einen Faktor von bis zu 60. Die Breiten der intrinsischen Reflektionsverbreiterung liegen üblicherweise im Bereich von wenigen Bogensekunden, wohingegen die Breiten der Mosaizitätskurven von HAPG–Kristallen mit einer Größenordnung von mindestens $\gamma \approx 0.1°$ also um minimal ca. das Zwanzigfache größer sind. Die Peakreflektivitäten für ideale Kristalle sind jedoch mit $R_{\text{Peak}} \approx 1$ größer als die von Mosaikkristallen mit hier $R_{\text{Peak}} = 0.6$. Daher bieten sich Erstere

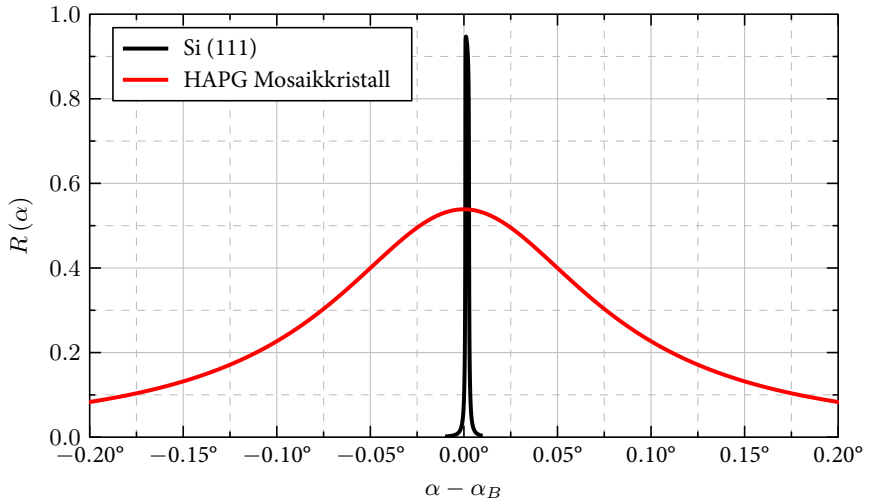


Abbildung 2.10: Vergleich von Rocking–Kurven von einem ideale Si (111) Kristall mit Dicke $T = 7\,\text{mm}$ [95] und einem HAPG Mosaikkristall mit einer Gesamtdicke von $T = 100\,\mu\text{m}$ und einem Mosaic Spread von $\gamma = 0.1°$ bei einer Energie von $E = 8.4\,\text{keV}$. Die Breite der Rocking–Kurve, also der intrinsischen Reflektionsverbreiterung, des Si Kristalls liegt bei ca. $\Delta_{\text{IRB}} \approx 7.3''$ und damit um einen Faktor von ca. 20 kleiner als für den Mosaikkristall. Die Peakreflektivität ist jedoch mit ca. $R_{\text{Peak}} \approx 1$ höher als für den Mosaikkristall mit $R_{\text{Peak}} = 0.6$, wohingegen sich für die integralen Reflektivitäten mit $R_{\text{int}} = 40\,\mu\text{rad}$ und $R_{\text{int}} = 2.5\,\text{mrad}$ ein umgekehrtes Bild ergibt.

in scannenden Spektrometern an, bei denen der erreichbare Raumwinkel über die Geometrie der Optik geht, und Letztere in dispersiven Spektrometern, in denen simultan mehrere Energien abgebildet werden.

Jegliche Form von Rocking–Kurve betrachtet jedoch nur die Winkelabhängigkeit der Reflektivität. In einem wellenlängendispersiven Spektrometer ist daneben ebenfalls die ortsabhängige Reflektivität von Interesse, da gerade das Diffraktionsbild mit einem ortsaufgelösten Detektor aufgenommen und dann interpretiert wird. Der oben präsentierte Ansatz von W. H. Zachariasen liefert dafür jedoch keine Lösung. Daher wurde ein eigenes Reflektionsmodell entwickelt, um diesen Aspekt miteinzubeziehen [99]. Für ein erstes Verständnis wird sich hier jedoch darauf beschränkt eine qualitative Beschreibung der Effekte zu geben. Dies zeigt bereits die Notwendigkeit zum Verständnis der Funktionsweise von Mosaikkristallen und Wege zur Optimierung von Optiken für verschiedenste Einsatzzwecke und motiviert dadurch die Entwicklung eines eigenen Reflektionsmodells.

In der von Hámos Geometrie, siehe Kapitel 3.1, ist das dispersive Element in der Dispersionsebene flach angeordnet. Durch die dabei variierenden Einfallswinkel der Röntgenstrahlung ist ein simultanes Messen eines Energiebereiches möglich. Besonders effiziente Geometrien wie die Johansson–Geometrie wählen jedoch einen anderen Ansatz. Das dispersive Element wird derart gebogen und angeschnitten, dass, solange sich der Quellpunkt ebenfalls auf der Oberfläche dieses Rowland–Kreises befindet, an allen Stellen auf der Optik derselbe Auftreffwinkel auf die Gitterebenen gilt und diese dann ebenfalls aufgrund der Symmetrie auch wieder auf einen Punkt abgebildet werden. Diese Geometrie wird wie in Unterabschnitt 2.2 beschrie-

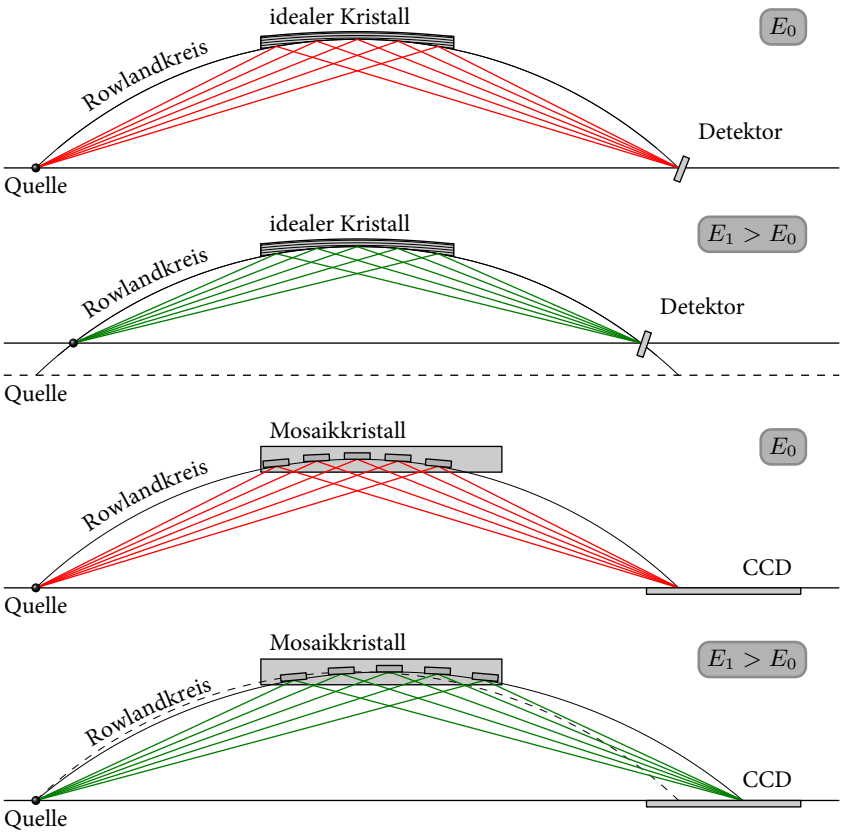


Abbildung 2.11: Rowlandkreis in Johansson–Geometrie mit idealen und von Hámos Geometrie mit Mosaikkristallen für zwei verschiedene Energien E_0 und $E_1 > E_0$. Während bei der Johansson–Geometrie bei Verstellen der Energie die Quelle und der Detektor auf dem Rowlandkreis verschoben werden müssen, wird diese Geometrie durch die Mosaikstruktur auch für flache Mosaikkristalle simultan für verschiedene Energien, die sogenannte Mosaikfokussierung, erfüllt.

ben von z. B. Seidler et al. und Bès et al. gewählt [11, 101]. Ein Vergleich beider Geometrien für zwei Energien E_0 und $E_1 > E_0$ ist in Abbildung 2.11 gezeigt. Von oben nach unten ist zuerst die Rowland– und dann die von Hámos Geometrie jeweils für beide Energien dargestellt. Für eine Veränderung der Energie müssen bei Ersterer sowohl Quelle als auch Detektor auf dem Rowlandkreis verschoben werden. Aufgrund der Mosaikstruktur besteht stets eine gewisse Wahrscheinlichkeit einen passend orientierten Kristallit, auch nach der Rowland–Geometrie vorzufinden. Daher ist auch für in der Dispersionsebene flache Mosaikkristalle die Rowland–Geometrie erfüllt. Dieser Effekt wird hier Mosaikfokussierung genannt und ist eben jene erhöhte integrale Reflektivität. Ohne Beachtung weiterer Effekte ist durch diese Fokussierung die bestmögliche spektrale Auflösung zu erzielen, da alle Strahlen in einen Punkt fokussiert werden und somit eine im Rahmen der intrinsischen Reflektionsverbreiterung optimale räumliche Trennung verschiedener Energien erfolgt. Da die Mosaikkristalle nicht gekrümmt werden müssen, tritt ein weiterer interessanter Effekt auf. Die Johansson–Geometrie ist simultan für verschiedene Energien erfüllt, da es für jede Energie, wenn auch nicht identische, Rowland–

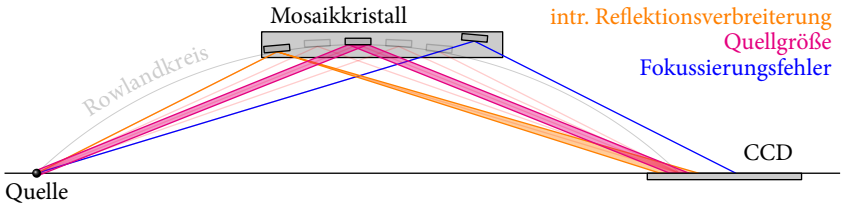


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung der Abbildungsfehler in der von Hámos Geometrie mit Mosaikkristallen. Alle Abweichungen der idealen Positionierung und Orientierung eines Kristallits von der Johansson–Geometrie führen zu sogenannten Fokussierungsfehlern (blau). eine ausgedehnte Quelle führt in erster Näherung zu einer 1:1 Abbildung in die Detektorebene [53] (magenta). Die sogenannte intrinsische Reflektionsverbreiterung oder auch Darwin–Breite gibt das maximal erreichbare spektrale Auflösungsvermögen vor (orange).

Kreise gibt. Der Effekt auf das spektrale Auflösungsvermögen, dass in dem hier vorgestellten Spektrometer die angepasste von Hámos Geometrie verwendet wird, siehe Kapitel 3.1, wird in Kapitel 5.4 näher betrachtet.

Im Gegensatz zu dieser perfekten Umsetzung der Rowland–Geometrie ist jedoch zu beachten, dass die Annahme der stets ideal ausgerichteten Kristallite mitnichten erfüllt ist. Es wird daher ebenso Kristallite geben, die die Bragg–Bedingungen erfüllen jedoch nicht auf dem Rowland–Kreis liegen, siehe Abbildung 2.12 (blau). Offensichtlich werden diese Kristallite auch nicht in den gleichen Punkt fokussieren, wodurch sie effektiv eine Verminderung des spektralen Auflösungsvermögens erzeugen. Diese Effekte bzw. ihr Einfluss auf das spektrale Auflösungsvermögen sind dann insbesondere auch abstandsabhängig, wobei dieses größer mit steigendem Abstand wird. Weitere Abbildungsfehler sind z. B. der Einfluss einer ausgedehnten Quelle (magenta) und die intrinsische Reflektionsverbreiterung (orange). Diese gibt das maximal erreichbare Auflösungsvermögen vor. Ebenfalls, aber hier nicht dargestellt gibt es aufgrund der Mosaizität eine Aufweitung des Signals in sagittale Richtung. Diese Aufweitung hat keinen expliziten Einfluss auf das spektrale Auflösungsvermögen. Das ändert sich jedoch in fokussierenden, dispersiven Geometrien wie der von Hámos Anordnung. Außerhalb der Fokusebene kommt es dann zu einer Überlagerung der Effekte der sagittalen Mosaizität bei benachbarten Energien. Es ist dadurch keine eindeutige Energie–Ort–Zuordnung mehr durchführbar. Dies ist jedoch essentiell, da aufgrund dieses Effektes gerade ein nicht vernachlässigbarer Anteil des Photonenflusses in diese, sich überlagernden sagittalen Verschmierungen abgebildet wird. Daher ist für Mosaikkristalle die originale von Hámos Geometrie nicht ideal und es wird der in Kapitel 3.1 vorgestellte, angepasste Ansatz gewählt. Dadurch wird eine direkte Überlagerung dieser Anteile verhindert oder zumindest vermindert und der Einfluss auf das spektrale Auflösungsvermögen bleibt minimal.

Da die Fokussierungsfehler also einen großen Einfluss auf die Spektrometerantwort haben, ist es wie oben beschrieben nicht mehr ausreichend die winkelabhängige Reflektivität zu kennen, sondern diese muss auch noch lateral aufgelöst dargestellt werden können [99]. Der Ansatz in diesem eigens entwickelten Reflektionsmodell ist dabei die gesamte Reflektivität in einzelne Reflektionsanzahlen zu zerlegen. Die Positionen der einzelnen Reflektionen sind dann nicht mehr beliebig wählbar, sondern hängen sukzessive voneinander ab. Während eine Be-

trachtung der Reflektivität abhängig vom Austrittsort zur gewünschten lateralen Verteilung führt, ergibt eine Integration über alle möglichen Reflektionspositionen wieder die gesamte Reflektivität und aufsummiert für alle möglichen Reflektionszahlen ergibt sich schließlich wieder das integrale Ergebnis von W. H. Zachariasen. Mit Hilfe dieses Ansatzes kann also die tiefenabhängige Reflektivität bestimmt werden und somit ist das daraus resultierende Reflektionsmodell ein gutes Werkzeug zur Entwicklung maßgeschneiderte Optiklösungen für verschiedenste Anforderungen. An verschiedenen Stellen dieser Arbeit werden auch Ray–Tracing–Simulationen verwendet, die auf diesem Reflektionsmodell beruhen. Es dient daher also ebenfalls zum Verständnis der Bildentstehung und damit –auswertung und ist daher ein wichtiges Werkzeug im Kontext der Spektrometerentwicklung mit HAPG–Optiken.

Kapitel 3

Spektrometeraufbau

Ein Laborspektrometer soll aufgrund der freien Zugänglichkeit vor allem eine simple Funktionsweise garantieren. Weiterhin soll es jedoch ebenso stabil und präzise arbeiten, sowie einfach zu bedienen sein. Neben den Kennzahlen, wie effektivem Raumwinkel und spektralem Auflösungsvermögen, ist also das Ziel ein solches Spektrometer mit möglichst einfachen und wenigen Komponenten zu konstruieren.

Zur Sicherstellung der Erfüllung dieser Kriterien ist ein wellenlängendispersives Spektrometer in einer angepassten von Hámos Geometrie [100] gebaut worden. Andere Spektrometerkonzepte sind z. B. Johansson–Kristallspektrometer oder auch energiedispersive Spektrometer mit SDD–Detektoren oder Mikrokalorimetern. Wo SDD–Detektoren mit Energieauflösungen von etwa $\Delta E = 120\,\mathrm{eV}$ bei Mn Kα [76] ungeeignet sind zur Auflösung der XAFS Oszillationen, zeigen Mikrokalorimeter zwar Auflösungen im gewünschten Bereich, jedoch bei Temperaturen nahe dem absoluten Nullpunkt [73]. Daher sollen auch diese für einen simplen Laboraufbau nicht genutzt werden. Die Johansson–Geometrie nutzt ideale Kristalle, die derart geformt und geschnitten sind, dass eine Punkt–zu–Punkt Abbildung stattfindet, wobei an jeder Stelle des Kristalls der gleiche Auftreffwinkel zu den Gitterebenen erfüllt ist. Dadurch wird eine hohe Auflösung verbunden mit einem erhöhten Raumwinkel. Jedoch sind für verschiedene Energiebereiche verschiedene Kristalle zu nutzen und weiterhin müssen während einer Messung die Komponenten zueinander verschoben werden. Daher fiel hier die Wahl auf die leicht zu justierende von Hámos Geometrie in Kombination mit HAPG Kristallen.

Es wird zuerst auf die grundlegende, angepasste von Hámos Geometrie eingegangen. Anschließend wird dann der vorhandene Aufbau inklusive der wichtigsten Komponenten, u. a. Mikrofokus–Röntgenröhre, indirekt detektierende Röntgen–CCD–Kamera und die eingesetzten dispersiven Elemente (HAPG Mosaikkristalloptiken), erläutert.

3.1 Angepasste von Hámos Geometrie

Für hochauflösende Röntgenspektrometrie sind kristallbasierte, wellenlängendispersive Spektrometer prädestiniert. Im Gegensatz zu energiedispersiven Spektrometertypen leiden sie jedoch zumeist an einem stark verringerten effektiven Raumwinkel. Um diese Schwäche auszugleichen bzw. zumindest zu verringern, wird neben dem Einsatz von HAPG Mosaikkristallen und ihrer im Vergleich zu idealen Kristallen stark erhöhten integralen Reflektivität, siehe Kapitel 2.4, eine spezielle Geometrie verwendet. Die Essenz dieser von Hámos Geometrie ist eine Krümmung des Kristalls senkrecht zur Dispersionsrichtung, wodurch die isotrope Strahlung

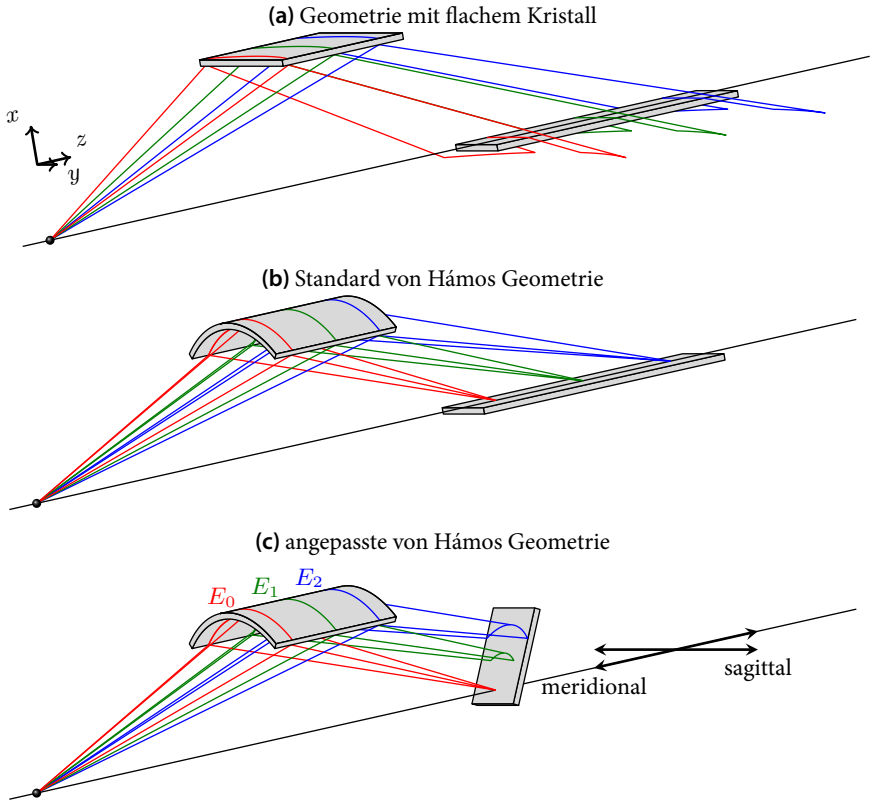


Abbildung 3.1: Dargestellt sind prinzipielle Skizzen von drei verschiedenen Geometrien wellenlängendispersiver Spektrometer. Gezeigt sind jeweils linkerhand der Quellpunkt der divergenten polychromatischen Strahlung, in der Mitte der Kristall als dispersives Element und auf der rechten Seite der positionssensitive Detektor. Drei Energien E_0 (rot), E_1 (grün) und E_2 (blau), mit $E_2 > E_1 > E_0$, sollen beispielhaft für monochromatische Strahlung die Strahlengänge über den Kristall zum Detektor verdeutlichen. Der Vorteil der Standard von Hámos Geometrie gegenüber einem flachen Kristall ist der erhöhte Detektionsraumwinkel, wohingegen in der angepassten von Hámos Geometrie zusätzlich die benötigte Detektorlänge auf Kosten einer komplexeren Bildformung verringert wird.

einer annähernd punktförmigen Quelle in dieser Richtung refokussiert und somit der erfassbare Raumwinkel des Detektors bei gleichbleibender Fläche der Optik und des Detektors vergrößert wird, vergleiche Abbildungen 3.1a und 3.1b. Weiterhin wird durch die Fokussierung das Signal–zu–Rausch–Verhältnis pro Pixel bei Verwendung von Flächendetektoren stark erhöht, da eben jenes Signal auf eine geringere Anzahl an Pixeln verteilt wird.

Für einen flachen Kristall gleicher Ausdehnung, siehe Abbildung 3.1a, hat bei zur von Hámos Geometrie äquivalenten Abständen der Komponenten, Gleichungen (3.1) und (3.2), das Signal in der Detektorebene eine Breite in sagittaler Richtung, die dem Doppelten der Kristallbreite entspricht. Bei fester Detektorbreite kann dementsprechend nur der Anteil dieser Strahlung aufgefangen werden, der dem Anteil der Detektor- an der Signalbreite in der Detektorebene entspricht.

In der 1934 von von Hámos vorgeschlagenen Geometrie [44] ist das dispersive Element

senkrecht zur Dispersionsrichtung zylindrisch gekrümmt, siehe Abbildung 3.1b. Falls die Quelle auf der Zylinderachse liegt, wird die Strahlung dann wiederum auf dieser Zylinderachse fokussiert. Ein positionssensitiver Zeilen– oder Flächendetektor kann dann auf der Achse positioniert das Spektrum aufnehmen. Dabei wird, zumindest in sagittaler Richtung, die gesamte vom Kristall reflektierte Strahlung vom Detektor erfasst, wobei in meridionaler Richtung weiterhin eine Dispersion stattfindet. Abhängig vom Krümmungsradius R und dem Bragg–Winkel α_B können dann die Abstände d_{QK} von Quelle zu Kristall und d_{KD} von Kristall zu Detektor und ihre jeweiligen Projektionen auf die Zylinderachse d_{QK_Z} bzw. d_{KD_Z} nach

$$d_{QK} = d_{KD} = \frac{R}{\sin \alpha_B} \tag{3.1}$$

$$d_{QK_Z} = d_{KD_Z} = \frac{R}{\tan \alpha_B} \tag{3.2}$$

berechnet werden. Diese geometrische Konstellation hat zu ihren Vorteilen jedoch auch zwei Nachteile. Zum einen ist die Breite des Signals in der Detektionsebene in Dispersionsrichtung das Doppelte der Länge des Kristalls, was eine sehr große Detektorlänge nötig macht, und zum anderen sorgen die flachen Einfallswinkel bei Verwendung von Mosaikkristallen zu einer weiteren Verringerung des spektralen Auflösungsvermögens. Letzteres ist durch die sagittale Verschmierung bedingt. Diese liegt annähernd tangential an Äqui–Energielinien und führt daher zu einer kreuzähnlichen Form des Intensitätsverlaufes für fokussierte Energien. Da sich mit Ausnahme des nominellen Fokus nun also Signale benachbarter Energien überlappen, führt das zu eben jener erwähnten Verringerung des spektralen Auflösungsvermögens. Beide Effekte lassen sich jedoch durch ein Schrägstellen des positionssensitiven Detektors abschwächen, siehe Abbildung 3.1c. Die nötige Detektorlänge verringert sich in dieser angepassten von Hámos Geometrie dabei auf einen Bruchteil der ursprünglichen Detektorlänge. Für zweiteren Effekt ist eine Verkippung offensichtlich optimal derartig, dass die einfallende Strahlung ungefähr senkrecht auf den Detektor trifft. Eine direkte Folge davon ist, dass nur noch eine einzelne Energie fokussiert ist, während alle weiteren Energien auf Ellipsenbögen abgebildet werden, siehe Kapitel 4.3. In diesem Fall soll die Schrägstellung derart eingestellt werden, dass der vom obersten Punkt des Kristalls reflektierte Anteil der dann fokussierten Energie (hier rot, $\alpha_{B,0}$) senkrecht auf den Detektor fällt. Dadurch ergibt sich, dass der Winkel Δ zwischen dem Detektor in der neuen Orientierung und seiner ursprünglichen gerade $\Delta = 90° - \alpha_{B,0}$ entspricht.

Aufgrund des in Kapitel 4.3 gezeigten, verschwindenden Auswertebereichs bei der fokussierten Energie, sollte kein Anteil des zu untersuchenden spektralen Bereichs in der Nähe des Fokus sein. Dies liegt daran, dass es durch die Mosaizitätseffekte große Bereiche gibt, in denen es keine eindeutige Pixel–Energie Zuordnung gibt und daher diese Teile nicht ohne Verlust des spektralen Auflösungsvermögens genutzt werden können. Da zusätzlich das spektrale Auflösungsvermögen mit zunehmendem Abstand der Energie zur Fokusenergie abnimmt, siehe Kapitel 5.4, und dessen höchster Wert im Bereich um die Absorptionskante herum erwünscht ist, wird als Fokusenergie eine Energie kurz vor der Absorptionskante gewählt. Zusätzlich wird der Kristall in Richtung der Zylinderachse derart verschoben, dass die Fokusenergie am energetisch niedrigeren Rand des Reflektionsbereiches liegt. Dadurch wird der auswertbare Teil des Signals und die spektrale Auflösung nahe der Kante maximiert. Für Details siehe Kapitel 5.4. Weiterhin wird der Detektor ebenfalls parallel zu seiner Oberfläche verschoben, so dass die

Fokusenergie nahe seinem Rand liegt, um so einen möglichst großen Anteil des Reflektionsbereiches des Kristalls auf die gegebene Länge des Detektors abzubilden.

Eine genaue phänomenologische und mathematische Beschreibung der Form der Abbildung der Energien in der Detektorebene erfolgt in Kapitel 4 im Rahmen der Beschreibung der Bildauswertung.

3.2 Laborspektrometer für Röntgenabsorptionsspektroskopie

Die zuvor vorgestellte, angepasste von Hámos Geometrie dient als Grundlage für das Labor–Röntgenabsorptionsspektrometer. In Abbildung 3.2 ist eine schematische Darstellung des Aufbaus gezeigt, anhand welcher dieser nun beschrieben wird.

Als Quelle wird eine Mikrofokus–Kleinleistungsröntgenröhre mit Molybdän Anode, und als Detektor eine CCD–Kamera mit Konversionsschirm und Fiberglasoptik verwendet. Die einzelnen Komponenten und die standardmäßig eingesetzten Kristalloptiken werden im hieran anschließenden Abschnitt detaillierter benannt und beschrieben.

Der Fixpunkt des Spektrometers ist der Quellpunkt der Röntgenröhre. Diese ist ortsfest montiert. Direkt folgend sind in der angegebenen Reihenfolge in möglichst minimalem Abstand ein zylindrischer Drehshutter und der Probenteller platziert. Der Shutter ist dabei mit der CCD–Kamera synchronisiert und dient dazu, dass während des Auslesevorgangs keinerlei Strahlung auf den Detektor gebeugt wird, was zu einem Verschmieren des Signals in Ausleserichtung der CCD–Kamera führen würde. Der Probenteller kann acht verschiedene Proben fassen und automatisch wechseln. Die Probe ist in einem ungefähren Abstand $d_P = 8$ cm vom Quellpunkt entfernt platziert. Dieser Abstand sollte möglichst minimal sein, damit die Durchmesser der Öffnungen nicht den möglichen Raumwinkel begrenzen.

Über einen Tisch, auf dem sowohl die Optik, als auch der CCD–Kameraarm montiert sind, lässt sich über zwei parallele Schienen der Abstand von der Quelle zum Kristall d_{QK} einstellen. Dieser ist auf einem x–y–Tisch und einem motorisierten Drehmotor montiert. Die Drehachse von letzterem liegt dabei tangential an der Kristalloberfläche in der sagittalen Mittelposition und es lässt sich über eine Drehung der Winkel die Fokusenergie $\alpha_{B,0}$ einstellen. Über zwei Winkelschienen, deren Mittelpunkt mit der Drehachse des Kristalls zusammenfällt, kann der Winkel der CCD–Kamera verändert werden. Relativ zur Geraden, gegeben durch die Verbindungsachse von Quellpunkt und Kristall, ist dieser Winkel dann $2\alpha_{B,0}$, das Doppelte des Bragg–Winkels der Fokusenergie. Über eine weitere Schiene lässt sich letztendlich der Abstand zwischen Kristall und CCD–Kamera d_{KD} einstellen. Voreingestellte Seilzugabstandsmesser sorgen für eine ausreichend präzise, millimetergenaue Einstellung beider Abstände. Diese Genauigkeit ist ausreichend, da die genutzten Mosaikkristalle durch Eindringeffekte und auch die Mosaizität sehr viel unempfindlicher auf Fehljustierungen sind, als dies mit idealen Kristallen der Fall ist. Bei Bedarf lassen sich mit Kaptonfenstern versehene, auf Vorvakuum evakuierte Röhren in die beiden Strahlengänge einsetzen, um die Absorption der Strahlung durch die Luftstrecke zu vermindern.

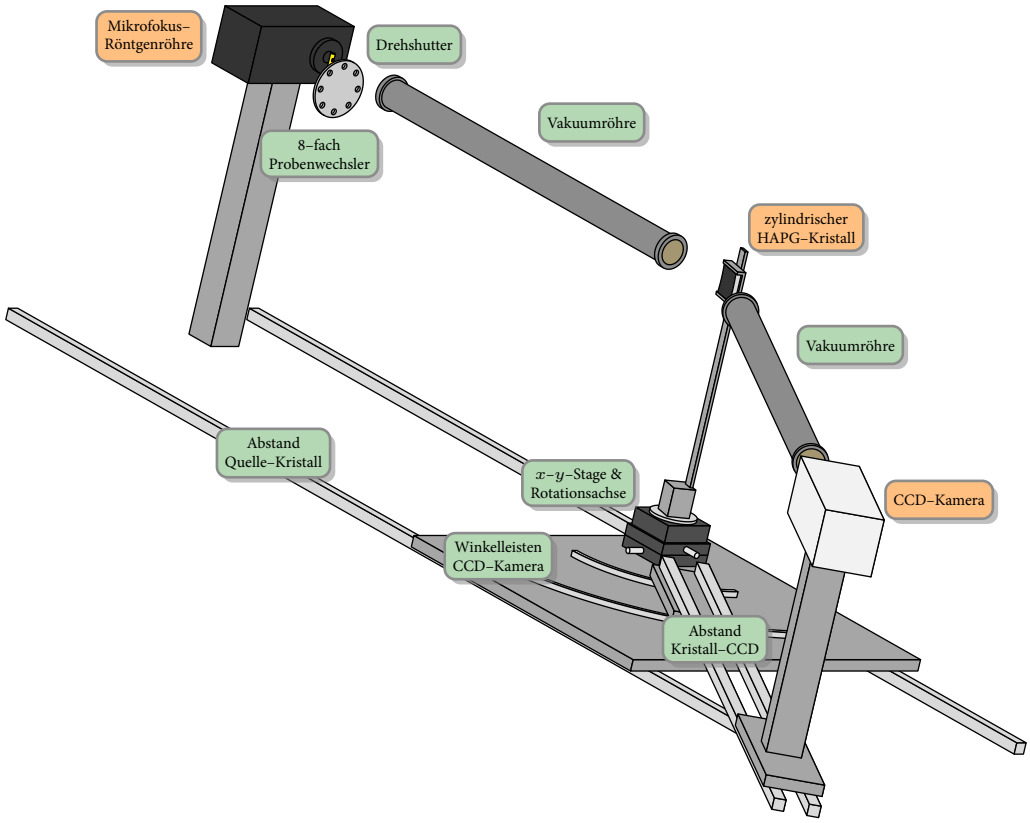


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau des Laborabsorptionsspektrometers mit den drei Hauptkomponenten: Mikrofokus–Röntgenröhre, zylindrischer HAPG–Kristall und CCD–Kamera. Weitere Elemente des Aufbaus inklusive der möglichen Positionierungen sind ebenfalls dargestellt und für eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus und der Komponenten sei auf Kapitel 3.2 verwiesen.

3.3 Spektrometerkomponenten und Optiken

Die im vorherigen Abschnitt angesprochenen und in ihrer Anordnung im Spektrometer beschriebenen Komponenten, darunter insbesondere die Hauptbestandteile Röntgenröhre, verwendete Optiken und CCD–Kamera, werden nun detailliert dargestellt.

3.3.1 Mikrofokus–Kleinleistungsröntgenröhre

Als Quelle dient eine Mikrofokus–Kleinleistungsröntgenröhre mit Mo Anode, einer Spotgröße in Projektionsrichtung von ca. 50 µm × 50 µm und einer maximalen Leistung von $P = 30\,\mathrm{W}$. Aufgrund dieser geringen Leistung ist eine Luftkühlung zur Wärmeabfuhr ausreichend. Bei der Wahl des Anodenmaterials müssen vor allem zwei Punkte beachtet werden. Zum einen steigt nach der Kramerschen Regel

$$J(\lambda)\,\mathrm{d}\lambda \propto I_\mathrm{A} \cdot Z \cdot \left(\frac{\lambda}{\lambda_\mathrm{min}} - 1\right) \cdot \frac{1}{\lambda^2}\,\mathrm{d}\lambda \tag{3.3}$$

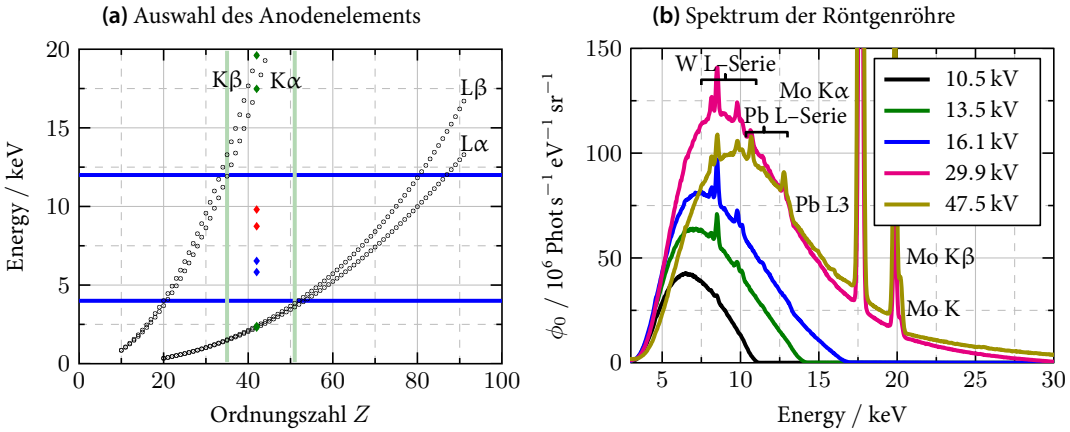


Abbildung 3.3: Hilfsgrafik zur Auswahl eines Anodenmaterials (a) und gemessene Spektren der Röntgenröhre bei verschiedenen Spannungen (b). Die Hilfsgrafik zeigt die energetische Lage der charakteristischen Emissionslinien in Abhängigkeit der Ordnungszahl. Horizontal sind Linien eingezogen, die den energetischen Bereich von besonderem Interesse markieren. Die vertikalen Linien grenzen dann den Bereich an Elementen ein, für die es keinen direkten Überlapp der Emissionslinien mit dem spektralen Bereich gibt. Höhere Ordnungen der Emissionslinien sind für Molybdän als rote und blaue Rauten eingezeichnet, um den dort vorhanden Überlapp mit Absorptionskanten abschätzen zu können. Einige gemessene Spektren der Röntgenröhre ϕ_0 sind für äquidistante Hochspannungsschritte von $\Delta U = 5.46\,\mathrm{kV}$ bei jeweils konstantem Anodenstrom von $I_\mathrm{A} = 870\,\mu\mathrm{A}$ für die ersten drei Spannungen und dann $I = 713\,\mu\mathrm{A}$ und $I = 435\,\mu\mathrm{A}$ für die letzten beiden Spannungen gezeigt. Die Mo Emissionslinien sind genauso zu sehen wie Emissionslinien von W und Pb. Die Wolfram Emissionslinien stammen von der Röntgenröhre nachgestellten Drehshutter bzw. von Abtragungen der Wolframkathode auf die Anode und die Blei Emissionslinien von einem dem Silizium–Drift–Detektor vorgeschalteten Blei–Pinhole.

bei konstantem Anodenstrom I_A die Intensität der Bremsstrahlung $J(\lambda)\,\mathrm{d}\lambda$ linear mit der Ordnungszahl Z des Elementes. Dabei ist $\lambda_\mathrm{min} = \frac{ch}{eU}$ die von der Beschleunigungsspannung U abhängende Grenzwellenlänge. Dies resultiert in der Wahl eines Elementes mit möglichst hoher Ordnungszahl. Zum anderen soll vermieden werden, dass die charakteristische Strahlung der Röntgenröhre energetisch im erreichbaren Bereich des Spektrometers liegt, das heißt hier von $E = 4.5\,\mathrm{keV}$ bis $E = 12\,\mathrm{keV}$. In Abbildung 3.3a ist die energetische Lage der Kα–, Kβ–, Lα– und Lβ–Emissionslinien in Abhängigkeit der Ordnungszahl Z nach den Daten von Deslattes et al. [25] dargestellt. Weiterhin ist der Bereich von $E = 4.5\,\mathrm{keV}$ bis $E = 12\,\mathrm{keV}$ und der daraus resultierende Bereich an Ordnungszahlen Z, für die keine Emissionslinien innerhalb des gewählten Intervalls liegen, markiert. Dabei gibt sich ein nutzbarer Elementbereich von Se ($Z = 35$) bis Sb ($Z = 51$). Die Bereiche unterhalb von K ($Z = 19$) und oberhalb von Ra ($Z = 88$) sind weniger interessant, da diese Elemente so gut wie gar nicht als Anodenmaterial von Röntgenröhren eingesetzt werden bzw. für die leichten Elemente auch die Intensität der Bremsstrahlung niedrig ist.

Da nach der Bragg–Bedingung (2.19) auch ganzzahlig Vielfache einer Energie in jeweils höherer Reflektionsordnung in den gleichen Winkel reflektiert werden, muss ebenfalls betrachtet werden, welche Überlagerung es bei der halben, drittel, usw. Energie der Emissionslinien gibt.

Diese sind ebenfalls in Abbildung 3.3a, jedoch nur für die Mo Emissionslinien in zweiter (♦) und dritter (♦) Reflektionsordnung, gezeigt. Dies betrifft die K–Absorptionskanten der Elemente Zn ($E = 9.66\,\text{keV}$), Ni ($E = 8.33\,\text{keV}$), V ($E = 5.46\,\text{keV}$) und Mn ($E = 6.54\,\text{keV}$). Durch die Abnahme des effektiven Raumwinkels mit Erhöhung der Reflektionsordnung zum einen und der Möglichkeit der Eliminierung der Emissionslinien durch eine Verringerung der Beschleunigungsspannung U unterhalb eines Wertes, der der Absorptionskante des Anodenmaterials entspricht, zum anderen, ist diese Überlagerung verschiedener Reflektionsordnungen jedoch nur begrenzt störend bzw. nicht mehr vorhanden. Eine Überprüfung einer möglichen Überlagerung des untersuchten Energieintervalls mit Emissionslinien muss in jedem einzelnen Fall erfolgen, um bei Bedarf dann die oben angesprochenen Möglichkeiten einzusetzen.

In Abbildung 3.3b sind Spektren der Röntgenröhre bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen dargestellt. Diese Spektren wurden mit einem XFlash® 1001 Silizium–Drift–Detektor des Unternehmens *Bruker Nano GmbH* mit einer Detektorfläche von $A = 30\,\text{mm}^2$ und einem vorangestellten Pinhole aus Blei mit einem Durchmesser von $D = 500\,\mu\text{m}$ in einem Abstand zum Quellpunkt von ca. $d = 100\,\text{mm}$ gemessen. Herausgerechnet ist dabei die Transmission entlang der Luftstrecke und durch das $T = 13\,\mu\text{m}$ Beryllium (Be) Eintrittsfenster des Detektors, sowie dessen Raumwinkel, der über die Fläche des Pinholes und den Abstand abgeschätzt wird. Die Quanteneffizienz des Detektorchips wird angenähert über seine Dicke von $T = 450\,\mu\text{m}$ mit

$$\eta_{\text{QE}}\left(E\right) \approx 1 - e^{-\mu_{\text{Si}}(E)\cdot T}. \tag{3.4}$$

Insgesamt ergibt sich so das gezeigte energieabhängige Emissionsverhalten ϕ_0 der Mikrofokus–Röntgenröhre für verschiedene Spannungen. Der Anodenstrom ist für die ersten drei Spannungswerte konstant mit dann abnehmendem Wert für höher liegende Spannungen. Eine Änderung bewirkt jedoch nur eine relative Skalierung der Intensität des Spektrums und hat keinerlei Einfluss auf die generelle Form. Wie erwartet, steigt die Emission der Bremsstrahlung und auch deren Energie maximaler Emission mit größer werdender Hochspannung. Ab den Energien der Absorptionskanten entsprechenden Hochspannungen tauchen die K–Emissionslinien des Anodenmaterials (Molybdän) und die L–Linien des Pinholes (Blei), sowie die jeweiligen Absorptionskanten, auf. Zusätzlich ist die L–Serie von Wolfram zu sehen, welche durch Anregung des der Röntgenröhre nachgestellten Drehshutters auftritt bzw. von Material, das von der Wolframkathode auf die Anode abgetragen wird. Beide Effekte sind nicht störend, da deren Quelle ohne das Pinhole nicht vorhanden ist bzw. am Drehshutter nicht im Quellpunkt der Röntgenröhre liegt und damit beim eigentlichen Einsatz nicht durch das wellenlängendispersive Spektrometer dispersiv und fokussiert auf den Detektor abgebildet wird.

Eine Abschätzung von nötigen Messzeiten auf Grundlage dieser Photonenflüsse erfolgt in Kapitel 5.5.

3.3.2 HAPG Kristalloptiken

Es gibt zwei Optiken, welche standardmäßig eingesetzt werden. Bei ähnlicher Grundfläche haben beide unterschiedliche Krümmungsradien von $R = 300\,\text{mm}$ und $R = 150\,\text{mm}$. Weitere Optiken stehen bei Bedarf ebenfalls zur Verfügung. Charakterisierungsmessungen für die

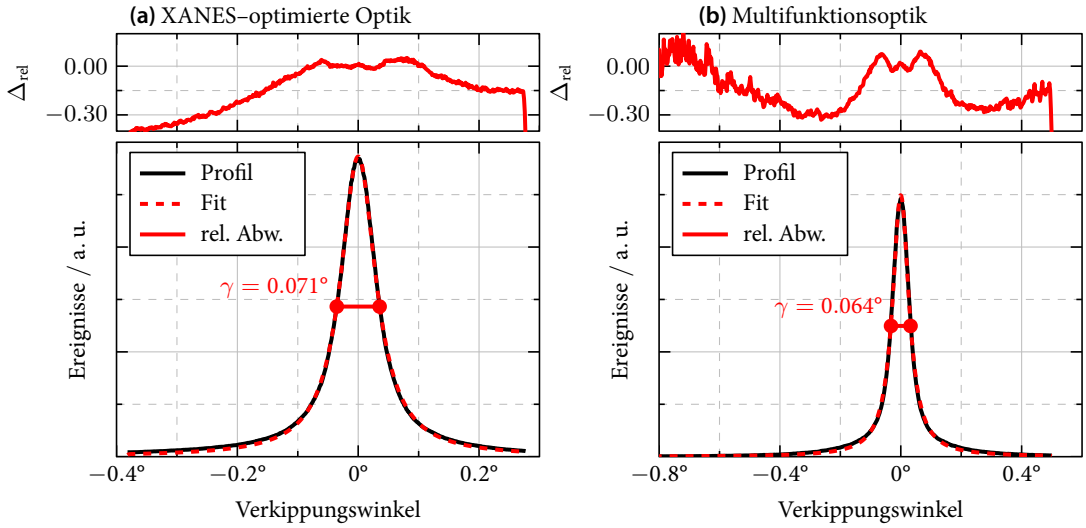


Abbildung 3.4: Gemessene Mosaizitätskurven mit Lorentzfunktionsfit (schwarz und rot gestrichelt, unten) inklusive relativer Abweichung (rot, oben) für beide standardmäßig verwendeten HAPG–Optiken. Die Profile entsprechen dem sagittalen Intensitätsprofil der Cu Kα_1 Emissionslinie in der Detektorebene bei Fokussierung auf eben jene Energie. Die Halbwertsbreiten der Lorentzprofile entsprechen den Mosaic Spreads γ beider Optiken. Dabei wurde eine Quellgröße von $D = 60\,\mu m$ miteinbezogen.

Mosaizität, z. B. wie durch Jarrott et al. [56] gezeigt, werden ebenfalls präsentiert. Dabei wurde der vorhandene Messaufbau verwendet, jedoch mit einer Mikrofokus–Röntgenröhre mit Kupferanode aufgrund der bereits erfolgten, präziseren Vermessung und damit Kenntnis der natürlichen Linienbreite der Cu Kα Emissionslinien (KL3 und KL2). Dies ist nötig zur Bestimmung des spektralen Auflösungsvermögens, da die natürliche Linienbreite dieser Emissionslinien vergleichsweise gut bekannt ist [103].

Die Messung der Mosaizität beruht dabei auf folgendem Prinzip. Das Laborspektrometer in von Hámos Geometrie wird so eingestellt, dass die Kα_1 Emissionslinie fokussiert wird. Jegliche Defokussierung in sagittaler Richtung geschieht dann aufgrund der Mosaizität, wodurch, siehe Abbildung 3.4 direkt eben jene Mosaizitätskurve zu sehen ist. Mit Hilfe der Abstände und der Bragg–Winkel lassen sich dann den Pixelwerten entsprechende Verkippungswinkel zugehöriger Kristallite zuordnen und insgesamt über die Breite des Profils der Mosaic Spread bestimmen.

XANES–optimierte Optik

Der Kristall der XANES–optimierten Optik hat eine nominelle Dicke von $T = 20\,\mu m$. Er ist auf eine rechteckige plankonkave Zylinderlinse aus Quarzglas (RCC50-50-300UV) des Herstellers *Laser Components*® mit einem Krümmungsradius von $R = 300\,mm$ und Abmessungen von $50\,mm \times 50\,mm$ aufgebracht, was einem Anteil von ca. $\omega = 20°$ am Vollkreis entspricht. Die sich daraus ergebenen hohen Komponentenabstände sorgen für ein hohes spektrales Auflö-

sungsvermögen von bis zu $\frac{E}{\Delta E} = 4000$ in erster Reflektionsordnung, siehe Kapitel 5.4. Einhergehend damit ergibt sich jedoch ein vergleichsweise kleiner, simultan messbarer Energiebereich von $\Delta E_{\mathrm{Sp}} = 200\,\mathrm{eV}$. Die großen Abstände sorgen ebenfalls für einen verminderten effektiven Raumwinkel, was in erhöhten Akkumulationszeiten resultiert. In Abbildung 3.4a ist die Mosaizitätskurve des Kristalls dargestellt. Es ergibt sich ein Profil, welches sich gut durch ein einzelnes Lorentz–Profil beschreiben lässt, dessen Halbwertsbreite, der Mosaic Spread, einen Wert von $\gamma = (0.07 \pm 0.01)°$ hat.

Durch diese Eigenschaften, insbesondere das hohe spektrale Auflösungsvermögen, ist dieser Kristall prädestiniert für den Einsatz in XANES–Untersuchungen.

Multifunktionsoptik

Der Kristall der Multifunktionsoptik hat eine nominelle Dicke von $T = 40\,\mu\mathrm{m}$. Er ist ebenfalls auf eine rechteckige plankonkave Zylinderlinse aus Quarzglas (RCC50.8-50.8-150UV) des Herstellers *Laser Components*® aufgebracht, jedoch mit einem Krümmungsradius von $R = 150\,\mathrm{mm}$ und Abmessungen von $50.8\,\mathrm{mm} \times 50.8\,\mathrm{mm}$, was hier einem Anteil am Vollkreis von ca. $\omega = 10°$ entspricht. Der halbierte Krümmungsradius sorgt im Vergleich zum ersten Kristall zu ebenfalls halbierten Komponentenabständen und einhergehend in erster Näherung einem doppelt so großen, simultan messbaren Energiebereich von $\Delta E_{\mathrm{Sp}} = 400\,\mathrm{eV}$. Das erreichbare spektrale Auflösungsvermögen ist in erster Reflektionsordnung $\frac{E}{\Delta E} = 2000$, wohingegen durch die geringen Abstände bei gleicher Grundfläche der Optik der effektive Raumwinkel um das ca. zweieinhalb– bis dreieinhalbfache vergrößert ist, was dementsprechend in kürzeren Messzeiten resultiert. Auch für diesen Kristall lässt sich die Mosaizitätskurve, siehe Abbildung 3.4b, durch eine einfache Lorentz–Verteilung mit einer Halbwertsbreite von $\gamma = (0.06 \pm 0.01)°$ beschreiben.

Insbesondere durch den größeren, simultan messbaren Energiebereich kombiniert mit einem moderaten spektralen Auflösungsvermögen und dem vergrößerten effektiven Raumwinkel lässt sich dieser Kristall bevorzugt für EXAFS–Untersuchungen einsetzen. Optimal ist er in dieser Konfiguration jedoch auch für diesen Einsatz nicht, da der Energiebereich durch in der Regel zwei Teilmessungen auf den gewünschten Wert von $\Delta E_{\mathrm{Sp}} = 1\,\mathrm{keV}$ oberhalb der Absorptionskante erweitert werden muss, sie Kapitel 7.1.2.

3.3.3 CCD–Kamera

Aufgrund der direkten Abbildung des Röntgenspektrums über den dispersiven Kristall und dessen hohen effektiven Raumwinkel, kann eine direkt detektierende Röntgen–CCD–Kamera durch die hohe Dosis der Strahlung Schäden nehmen, was in „Einbrenneffekten“ resultiert. Dabei wird ein Signalverlauf permanent, auch bei Nichtbeleuchtung mit Röntgenstrahlung, wiedergegeben. Alternative Detektorsysteme wie z. B. CMOS–Systeme oder auch Röntgenfarbkameras bzw. pnCCDs erfüllen zurzeit nicht die Ziele einer günstigeren Realisierung des Aufbaus oder den Wunsch nach einem hohen Signal–Rausch–Verhältnis. Hybrid–CMOS Detektoren standen zu Beginn der Arbeit auch nicht in einem vernünftigen Preis–Leistungsverhältnis zur Verfügung. Dies hat sich mittlerweile geändert und daher sollte die Verwendung dieser Detektoren für künftige Entwicklungen evaluiert werden, da sie den großen Vorteil bieten kontinu-

ierlich auszulesen und durch eine integrierte Energiebestimmung Schwellen für Energiefenster gesetzt werden können. Dies ist hilfreich um verschiedene Beugungsordnungen voneinander zu trennen, siehe Kapitel 6.2

Daher ist die Wahl auf das indirekt detektierende Röntgen–CCD–Kameramodell Newton DY940P–FO–9LO des Herstellers *Andor Technologies*® gefallen. Die Grundidee ist, dass ein dem Chip vorangestellter Konversionsfilm die Röntgenstrahlung in sichtbare Strahlung umwandelt, welche dann über eine Faseroptik auf den CCD–Chip geführt wird. Der hier verwendete Konversionsschirm hält minimal eine Dosisbelastung von $D = 10\,\mathrm{Gy}$ aus.

Der verbaute Chip des Typs CCD42–10 der Firma *e2v*™ hat 2048×512 Pixel mit einer jeweiligen Größe von $13.5\,\mu\mathrm{m} \times 13.5\,\mu\mathrm{m}$. Dies ergibt eine Gesamtfläche von ca. $27.6\,\mathrm{mm} \times 6.9\,\mathrm{mm}$. Der Chip ist front illuminated ohne Antireflexbeschichtung und hat ein effektives Ansprechverhalten im Bereich von $\lambda = 200\,\mathrm{nm}$ bis $\lambda = 1060\,\mathrm{nm}$ mit einer maximalen Quanteneffizienz von ca. $\eta_{\mathrm{QE}} = 0.95$ im grünen Spektralbereich bei $\lambda \approx 550\,\mathrm{nm}$.

Über eine $T = 3\,\mathrm{mm}$ dicke Faseroptikscheibe mit einem Abbildungsverhältnis von 1:1 ist ein $T = 150\,\mu\mathrm{m}$ dicker Konversionsschirm, ebenfalls konstruiert als Faseroptikscheibe, hier aus Thallium dotiertem Cäsiumiodid (CsI:Tl) und mit Aluminiumschirm zur Rückreflektion der erzeugten Fluoreszenzphotonen, mit dem CCD–Chip verbunden. Die Dotierung des CsI mit Tl sorgt für eine Verschiebung der Wellenlänge maximaler Emission von $\lambda \approx 310\,\mathrm{nm}$ für den undotierten Kristall zu $\lambda \approx 540\,\mathrm{nm}$ im dotierten Fall. Dies deckt sich dann mit dem Maximum der Quanteneffizienz des CCD–Chips. Mit einem $T = 200\,\mu\mathrm{m}$ dicken Berylliumeintrittsfenster ist der Chip inklusive Konversionsschirm und Faseroptik in einer Inertgasumgebung gegenüber der Atmosphäre abgedichtet. Durch den Konversionsschirm ist die räumliche Auflösung der CCD–Kamera mit ca. $\Delta s \approx 60\,\mu\mathrm{m}$ signifikant größer als die Abmessungen eines einzelnen Pixels. Dies liegt an der isotropen Emission der Photonen im sichtbaren Spektralbereich innerhalb des Konversionsschirms in Kombination mit dem begrenzten Akzeptanzwinkel der Faseroptik.

Die Parameter von besonderem Interesse sind der Dynamikbereich und das Rauschverhalten. Diese werden maßgeblich durch die Parameter T_{CCD} (Temperatur des CCD–Chips), $f_{\mathrm{A/D}}$ (Auslesefrequenz des A/D–Wandlers) und g (Vorverstärkerfaktor) bestimmt. Die Temperatur lässt sich dabei bis zu einem minimalen Wert von $T_{\mathrm{CCD}} = -54\,^{\circ}\mathrm{C}$ und einem typischen Wert von ca. $T_{\mathrm{CCD}} = -40\,^{\circ}\mathrm{C}$ herabsetzen. Bei letzterem beträgt der Dunkelstrom ca. $I_{\mathrm{D}} = 0.18$ Elektronen Pixel^{-1} s^{-1}. Dieser folgt einer Poissonverteilung, wodurch sich die Standardabweichung aus der Wurzel $\sigma_{\mathrm{D}} = \sqrt{I_{\mathrm{D}} \cdot t}$ ergibt. Hinzu kommt pixelweise das Ausleserauschen von $\sigma_{50\,\mathrm{kHz}} = 4.3$ Elektronen, $\sigma_{1\,\mathrm{MHz}} = 8.0$ Elektronen bzw. $\sigma_{3\,\mathrm{MHz}} = 12.6$ Elektronen für die auswählbaren Auslesefrequenzen $f_{\mathrm{A/D}} = 50\,\mathrm{kHz}$, $f_{\mathrm{A/D}} = 1\,\mathrm{MHz}$ und $f_{\mathrm{A/D}} = 3\,\mathrm{MHz}$, respektive. Jeweils wird durch das Auslesen noch ein konstanter Untergrund von $\Delta_{50\,\mathrm{kHz}} = 655$ counts, $\Delta_{1\,\mathrm{MHz}} = 1151$ counts und $\Delta_{3\,\mathrm{MHz}} = 3646$ counts hinzuaddiert. Die Wahl des Vorverstärkerfaktors g bestimmt dann, in erster Näherung unabhängig von der Auslesefrequenz $f_{\mathrm{A/D}}$, den Umwandlungsfaktor κ_g von Anzahl der Elektronen in Anzahl der Counts. Er ist damit auch direkt ein Maß für das Auflösungsvermögen für die erfassten Elektronen und den Dynamikbereich in Bezug auf die detektierte Anzahl an Photonen und hat Werte von $\kappa_{\times 1} = 4$ Elektronen count^{-1}, $\kappa_{\times 2} = 2$ Elektronen count^{-1} und $\kappa_{\times 4} = 1$ Elektron count^{-1}.

Eine tiefergehende auch quantitative Betrachtung der Effizienz des Detektionssystems erfolgt im Rahmen der Überlegungen zur Charakterisierung des Spektrometers in Kapitel 5.

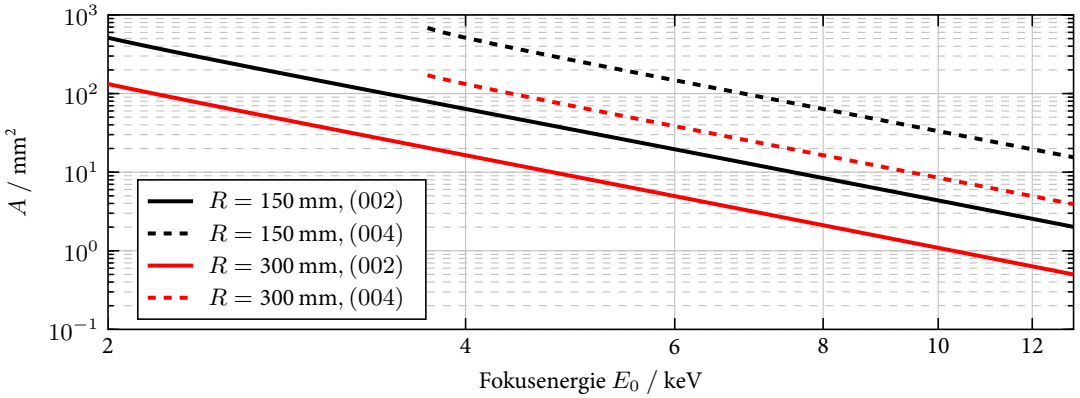


Abbildung 3.5: Simultan gemessene Probenfläche in Abhängigkeit von der Fokusenergie E_0 für beide Optiken in erster und zweiter Reflektionsordnung. Es ergibt sich ein doppeltlogarithmischer Verlauf mit Probengrößen von wenigen bis einigen Hundert Quadratmillimetern. Mit geringerem Krümmungsradius und steigender Beugungsordnung vergrößert sich die Fläche genauso, wie sie sich mit größer werdender Fokusenergie verringert.

3.3.4 Weitere Komponenten

Probenteller

Ein 8–fach Probenwechsler, siehe Abbildung 3.2, wird verwendet, um bis zu acht Messungen an unterschiedlichen Proben, jedoch in derselben Spektrometerkonfiguration automatisiert durchzuführen. Die Aussparungen für die einzelnen Proben haben einen Durchmesser von $D = 15\,\text{mm}$ und geben damit die maximale Probengröße von $A = 177\,\text{mm}^2$ vor. Der Probenwechsler befindet sich in einem Abstand von $d_P = 8\,\text{cm}$ zum Quellpunkt und wird von einem 200–Schritt *phytron* phyBASIC® 28–31 2–Phasen Schrittmotor gedreht. Durch die Nutzung von Mikroschritten lässt sich sowohl die gewünschte Probe anfahren, als auch diese während einer Messung in einem gewählten Intervall zur Reduktion des Einflusses von Inhomogenitätseffekten bewegen.

Die Projektion des Quellpunktes in Richtung der Optik auf der Probe, also die untersuchte Fläche A, hängt dabei von den Kristallabmessungen und dem Abstand d_{QK} ab und ist in Abbildung 3.5 für beide verwendeten Optiken gezeigt. Dabei ist sie abgeschätzt über das Produkt aus maximaler Ausdehnung der Kristallprojektion in sagittale und meridionale Richtung im Verhältnis der Abstände von der Quelle zum Kristall und von der Quelle zur Probe.

Gut zu sehen ist, dass die ausgeleuchtete Fläche sehr stark abhängig ist, sowohl von der untersuchten Energie, als auch dem Krümmungsradius des Kristalls und der Reflektionsordnung. Dabei lässt sich allgemein abschätzen, dass A um eine Größenordnung beim Übergang von der ersten in die zweite Reflektionsordnung größer wird. Die Halbierung des Abstandes über eine Reduktion des Krümmungsradius hingegen vergrößert die Fläche ca. um einen Faktor von 8. Abhängig von der Photonenenergie lässt sich ein doppelt–logarithmisches Verhalten in der Art feststellen, dass eine Verdopplung der Fokusenergie E_0 zu einer Reduzierung von A um eine Größenordnung führt. Bei einer Fokusenergie von $E_0 = 8\,\text{keV}$ wird dabei auf der Probe bei einer Messung in erster Reflektionsordnung mit der XANES–optimierten Optik eine Fläche

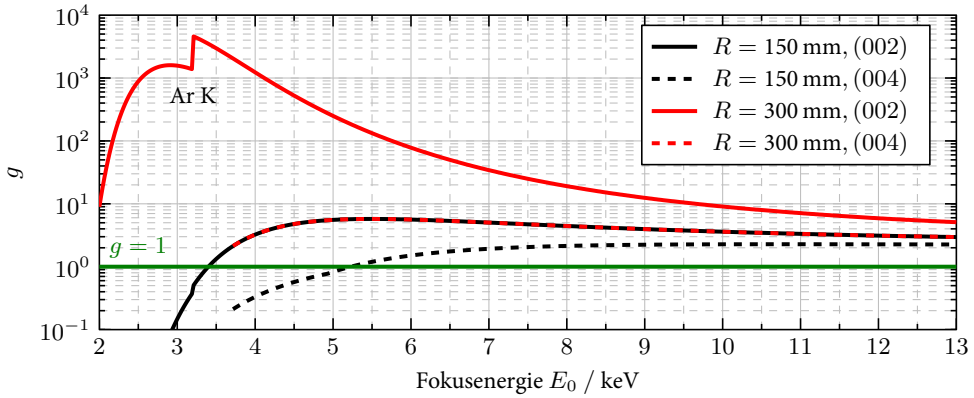


Abbildung 3.6: Gewinnfaktor g für die Transmission entlang des Strahlenganges durch das Einbringen von Vakuumstrecken. Wie erwartet ist der Gewinn höher für größere Komponentenabstände, was höheren Krümmungsradien und niedrigeren Beugungsordnungen entspricht. Bei knapp $E_0 = 3.2\,\mathrm{keV}$ ist ein Sprung im Faktor durch die K–Absorptionskante des in der Luft vorkommenden Elementes Argon.

von ca. $A = 2\,\mathrm{mm}^2$ ausgeleuchtet. Allgemein ist jedoch damit nicht die Probengröße, gegeben durch den Probenteller, begrenzend für die Messung.

Vakuumröhren

Die Vakuumröhren sind von variabler, gestückelter Länge. Als Ein– und Austrittsfenster dienen Kaptonfolien jeweils mit einer Dicke von $d = 125\,\mu\mathrm{m}$. Beide Röhren werden gemeinsam von einer *Pfeiffer Vacuum* MVP 040–2 Membranpumpe auf Vorvakuum mit einem Enddruck von ca. $p = 5\,\mathrm{mbar}$ gebracht. Unter Einbeziehung der Transmission durch jeweils zwei Kaptonfenster T_{Kap}, dem Vergleich der Transmission durch Luft unter Atmosphären– und Enddruck, $T_{\mathrm{L,1\,bar}}$ und $T_{\mathrm{L,5\,mbar}}$ respektive, und der Annahme einer Länge der Vakuumröhren von $l = d_{QK} - 20\,\mathrm{cm}$, so dass noch Platz für zusätzliche Teile wie den Drehshutter oder den Probenteller vorhanden ist, ergibt sich dann ein Intensitätsgewinn g mit

$$g = \frac{T_{\mathrm{Kap}} T_{\mathrm{L,5\,mbar}}}{T_{\mathrm{L,1\,bar}}} \tag{3.5}$$

$$= 2\frac{e^{-\mu_{\mathrm{Kap}} 2d} e^{-\mu_{\mathrm{L,5\,mbar}} l}}{e^{-\mu_{\mathrm{L,1\,bar}} l}} \tag{3.6}$$

dem in Abbildung 3.6 gezeigten Verlauf, jeweils berechnet für die eingestellte Fokusenergie E_0. Im Bereich des simultan gemessenen Spektrums wird dann g als konstant angenähert. Die Werte der Schwächungskoeffizienten bzw. der Transmission sind dabei von Henke et al. [46] entnommen.

Wie erwartet ist ein hoher Gewinn g bei großen Krümmungsradien, was in hohen Abständen resultiert, und bei kleinen Energien, die allgemein stärker in Luft geschwächt werden, zu erkennen. Für sehr niedrige Energien kann jedoch auch effektiv ein Intensitätsverlust ($g < 1$)

entstehen. In diesem Fall überwiegt die Absorption an den Kaptonfenstern über die Verringerung der Absorption in der immer kürzer werdenden Luftstrecke. Daher sollte in diesen Fällen auf die Vakuumstrecken verzichtet werden. Für die am häufigsten genutzten Energiebereiche der K–Absorptionskanten der 3d–Übergangsmetalle, untersucht in erster Reflektionsordnung, liegt der Intensitätsgewinn und damit einhergehend eine Messzeitverringerung in der Größenordnung von $g \approx 4 - 5$ für die Multifunktions– und von $g \approx 10 - 500$ für die XANES–optimierte Optik.

Abstandsmesser

Die Komponentenabstände d_{QK} und d_{KD} werden über *SIKO* SG20-0011 Seilzuggeber mit einer Absolutgenauigkeit von $\pm 0.35\,\%$ und einer Wiederholgenauigkeit von $\pm 0.15\,\mathrm{mm}$ gemessen. Die nötige Genauigkeit für die Abstandsbestimmung ist damit gegeben. Sie werden dabei über zwei Referenzpositionen mit bekanntem Auszug kalibriert. Für diese Kalibrierung wird der Aufbau optimal auf verschiedene Reflektionsordnungen der Kα_1–Emissionslinie der Röntgenröhre eingestellt, deren optimaler Wert für die Komponentenabstände nach Gleichung (3.1) bekannt ist. Alternativen wären z. B. interferometrische Abstandsmesser. Diese bieten eine sehr viel höhere Genauigkeit, was hier jedoch nicht erforderlich ist. Die Seilzuggeber bieten bei niedrigen Kosten eine ausreichende Genauigkeit.

Kapitel 4

Vom Bild zum Spektrum

Wie im vorhergehenden Kapitel deutlich wird, erzeugt das Spektrometer während einer Messung dreidimensionale Informationen. Diese beinhalten zwei Pixelinformationen px_h und px_v für die horizontale und die vertikale Richtung sowie einen Intensitätswert N_{xy}, als gemessene Count–Zahl. Diese Informationen liegen dabei jeweils für die getätigten Aufnahmen der Proben– und Leerbilder vor. Das genutzte Datenformat soll zuerst vorgestellt werden, genauso wie die Vorverarbeitung der Bilder, inklusive der Dunkelbild– und kosmische–Partikel–Korrektur.

Zum Erhalt eines Absorptionsspektrums, also der Information über die Extinktion als Funktion der Energie $\alpha = \alpha(E) = -\ln(I(E)/I_0(E))$, bedarf es dann also weiterer Schritte. Die einfachste Überlegung entspricht dabei einer Integration entlang der Spalten des CCD–Bildes. Wie gezeigt wird, ist diese Herangehensweise jedoch nicht optimal, da sie die spezielle Geometrie des Aufbaus und damit auch die Formung des Intensitätsverlaufes im Bild ignoriert.

Da die Kenntnis über den Mechanismus der Bildformung essentiell ist, soll diese als erstes beschrieben werden. Der darauf aufbauende Schritt der Reduzierung der Information um eine Dimension, also die Integration des Signals für gleiche Energien, wird im Anschluss beschrieben. Final wird noch der Prozess der Energieachsenkalibrierung präsentiert, welcher eine Präzisierung der Energieachse mit Hilfe eines Referenzspektrums ermöglicht.

4.1 Vorverarbeitung der Bilder

Die beschriebenen dreidimensionalen Pixelinformationen werden von der *Andor Technologies*® Newton DY940P–FO–9LO im Flexible Image Transport System (FITS)–Format ausgegeben [119]. Dieses Format ist entwickelt worden für die Speicherung, den Transport und den Austausch von astronomischen Daten und ist 1982 von der internationalen astronomischen Union als Standardformat empfohlen worden. Ein Vorteil dieses offenen Formats ist, dass seine Struktur bis zum Bit–Level definiert ist und somit allein aus dieser Struktur jegliche FITS–Datei entschlüsselt werden kann. Es besteht aus zwei zwingenden Hauptkomponenten, dem *Primary Header* und der *Data Unit*. Der Primary Header ist ähnlich wie ein Wörterbuch aufgebaut und besteht immer aus Paaren von Schlüsselwörtern mit zugehörigen Parametern. Dabei sind sowohl Daten über die Kamera, wie z. B. Hersteller, Modell, als auch über die Messung, wie z. B. Temperatur des Kamerachips, Start– und Endzeitpunkt, Messzeit, Anzahl der Aufnahmen usw. und zusätzlich das Bildformat der Data Unit gegeben. Letzteres kann dabei prinzipiell Matrizen beliebiger Dimension speichern, wobei die Größe in die jeweilige Dimension im Primary Header angegeben ist. Weiterhin können die Präzision und der Zahlentyp zwischen Ganz– und

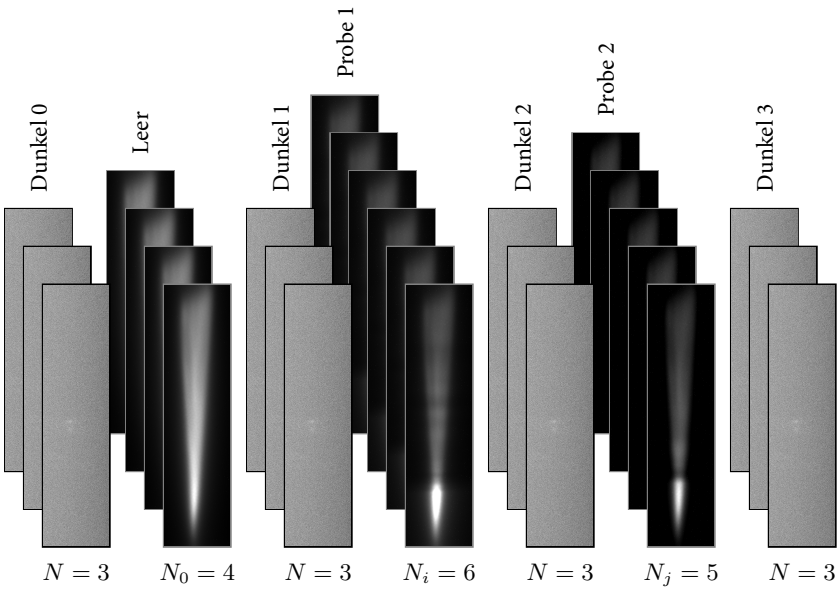


Abbildung 4.1: Beispielhafte Messreihe mit jeweils $N = 3$ Dunkelbildern vor und nach jeder Leer– (hier $N_0 = 4$) und Probenmessung (hier $N_i = 6$ und $N_j = 5$).

Gleitkommazahlen verschiedener Bit–Tiefe variieren. In diesem Fall enthält die Data Unit also zwei– oder dreidimensionale Matrizen mit den jeweiligen Pixeln in erster und zweiter Dimension und bei Vorhandensein mehrerer Bilder diese in der dritten Dimension.

Aus einer Messreihe erhalten wir diverse Bilder mit jeweils gleicher Integrationszeit. Dabei gibt es dann zumeist $N = 3$ Dunkelbilder, jeweils vor und nach jeder Proben– bzw. der Leerbildmessreihe aufgenommen. Die Leer– bzw. die Probenbildmessreihe besteht dann jeweils aus N_0 bzw. N_i Bildern, siehe Abbildung 4.1. Die Wahl von $N = 3$ für die Dunkelbilder und generell als favorisierte (minimale) Anzahl an Dunkelbildern pro Proben– bzw. Leermessung liegt an der dadurch vereinfachten Korrektur der kosmischen Partikel. Diese sind hochenergetische Teilchen, welche bei Durchlaufen des Detektorchips eine stark ionisierende Wirkung haben und damit ebenso Ladungsträger erzeugen. Dieses macht sich dann im Bild zumeist als stark lokalisierte sehr hohe Intensität, siehe Abbildung 4.2, bemerkbar.

Die erste Intention zur Zusammenführung mehrerer Bilder zu einem einzigen ist dabei, pixelweise den Mittelwert oder die Summe der Intensitätswerte N_{xy_i} aller Bilder N einer Messung zu errechnen.

$$N_{xy} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} N_{xy_i} \qquad \text{oder} \qquad N_{xy} = \sum_{i=1}^{N} N_{xy_i} \tag{4.1}$$

Dies sorgt üblicherweise für eine Verringerung des Rauschens, da es den gleichen Effekt wie eine längere Integrationszeit hat. Dieser Effekt tritt jedoch nur ein, solange die Werte der einzelnen Bilder einer symmetrischen Verteilungsfunktion, wie es z. B. bei zufälligem, gaußverteiltem Dunkelrauschen der Fall ist, folgen. Durch die hohe Intensität aufgrund der kosmischen

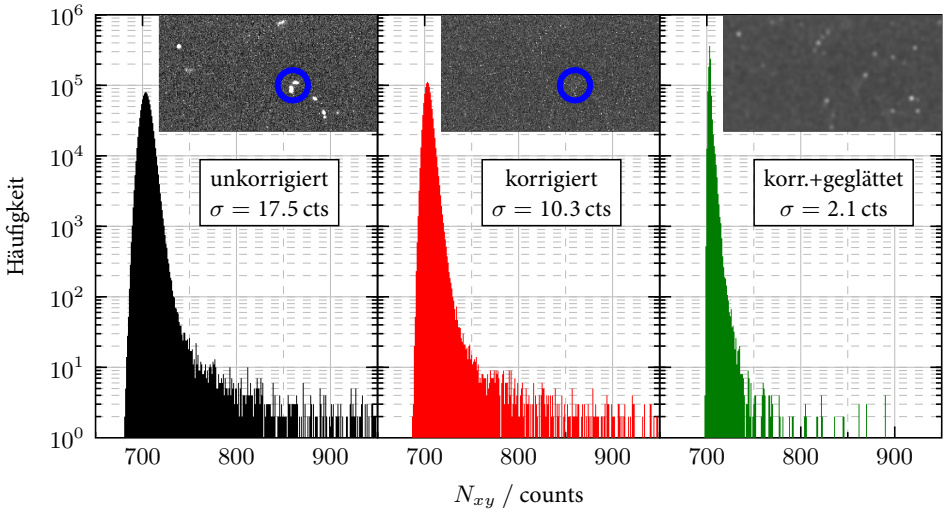


Abbildung 4.2: Histogramme der Intensitäten eines Dunkelbildes vor der Korrektur und Zusammenführung mit den anderen Bildern des Dunkelbildes mittels Medianbildung (links), nach eben jener Korrektur (mittig) und nach einer zusätzlichen Glättung (rechts). Zusätzlich ist jeweils die Standardabweichung σ des Histogramms als Maß für das Rauschen des Bildes angegeben und weiterhin ein Teilausschnitt des zugehörigen, gegebenenfalls bearbeiteten Bildes gezeigt, der die Korrektur der kosmischen Partikel durch Medianbildung verdeutlicht (blaue Markierung). In diesem ist die Intensität über den jeweiligen Pixeln dargestellt, wobei hohe Werte hell und niedrige Werte dunkel sind.

Partikel in einzelnen Pixeln, die nicht der erwarteten Verteilung folgen, wird dieser Mittelwert zu höheren Werten hin verzerrt und somit akkumulieren sich all diese Effekte in dem Summen– bzw. Mittelwertbild und es ergibt sich eine erhöhte Dichte an solchen lokalisierten hohen Intensitäten. Bei einer symmetrischen Verteilung ist die Bildung des Medians eine Alternative zum arithmetischen Mittelwert. Dieser ergibt bei vielen Punkten das gleiche Ergebnis, ist jedoch nicht anfällig gegenüber Ausreißern, wie es die lokal hohen Intensitäten darstellen. Die Bildung eines Medians ist jedoch erst sinnvoll ab drei Werten und liefert dann auch nur eine umfängliche Korrektur der kosmischen Partikel, falls nicht in mehr als der Hälfte der aufgenommenen Bilder im jeweils gleichen Pixel ein solches Ereignis stattgefunden hat. Die Wahrscheinlichkeit dafür ist jedoch sehr gering und hängt auch von der Akkumulationszeit ab, weswegen im Allgemeinen drei Bilder ausreichend sind für eine Korrektur der kosmischen Partikel. Eine erhöhte Anzahl ist nur sinnvoll zur weiteren Reduktion des Rauschens. Bei den Dunkelbildern bleibt die Anzahl meist auf $N = 3$ beschränkt, da eine weitere Reduktion des Rauschens auch durch eine Glättung, eine Faltung des Bildes mit einer zweidimensionalen, flächennormierten Gaußverteilung, realisiert werden kann. Für Leer– und Probenbilder ist eine solche Glättung jedoch nicht sinnvoll, da die effektive Ortsauflösung vermindert wird, was direkt zu einer Verminderung der spektralen Auflösung in einem resultierenden Spektrum führt. Hier geschieht die Reduktion des Rauschens über eine Erhöhung der Anzahl der akkumulierten Bilder N, wohingegen die kosmischen Partikel ebenso, wie oben für die Dunkelbilder beschrieben, eliminiert werden können.

In Abbildung 4.2 ist das Histogramm für das gesamte, zu dem jeweils gezeigten Teilaus-

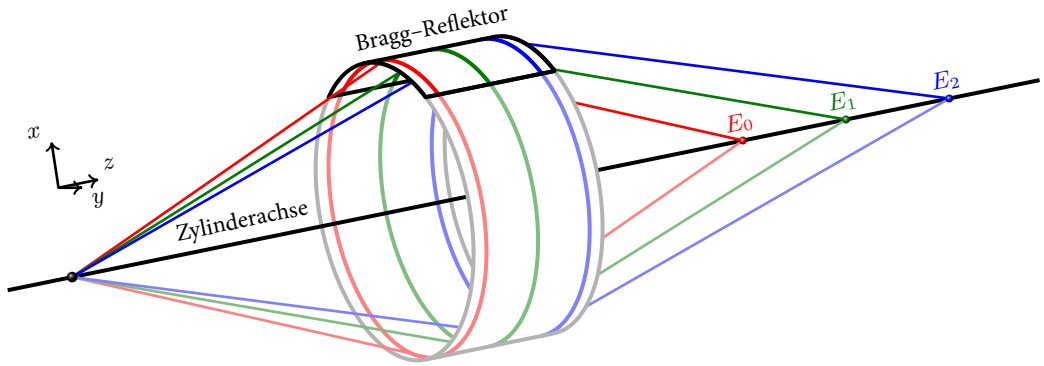


Abbildung 4.3: Prinzipielle Darstellung der Bragg–Reflektion in der Vollzylinder von Hámos Geometrie. Die Quelle liegt ebenso wie die Fokuspunkte auf der Achse des Zylinders. Jener ist hier inklusive des hervorgehobenen Anteils der eigentlichen Optik dargestellt. Der Abstand des Fokuspunktes zur Quelle steigt mit steigender Energie $E_2 > E_1 > E_0$.

schnitt gehörige Dunkelbild gezeigt. Dabei ist links ein einzelnes unkorrigiertes Bild dargestellt, in der Mitte der Median über drei konsekutive Bilder und rechts dann das Ergebnis noch zusätzlich geglättet. Dies soll die vorgestellten Effekte verdeutlichen. Zum einen ist zu sehen, dass vom linken zum mittleren Teil durch die Medianbildung über drei Dunkelbilder sowohl die kosmischen Partikel herausgefiltert werden (siehe blaue Beispielmarkierung in Bildteilausschnitt), als auch das Rauschen sich wie bei einer Mittelwertbildung vermindert (siehe Histogramm mit Standardabweichung). Eine mögliche Glättung eines Dunkelbildes ist im rechten Teil noch dargestellt mit einer nochmals stark verminderten Standardabweichung des Histogramms, also einem stark verminderten Rauschen. Der Einfluss des Rauschens wird weiter bei den Ausführungen in Kapitel 5.5 betrachtet.

Für die so korrigierten Dunkelbilder von vor und nach einer Messung, wird dann pixelweise der arithmetische Mittelwert bestimmt, es ist also weiterhin ein Bild vorhanden, und das Resultat wird vom ebenfalls korrigierten Proben– bzw. Leerbild abgezogen. Diese können dann in den weiteren Schritten bearbeitet werden, um aus ihnen Absorptionsspektren zu generieren.

4.2 Qualitative Beschreibung der Abbildung

Die Mosaizitätseigenschaft der verwendeten diffraktiven Elemente spielt nur eine untergeordnete Rolle bei der prinzipiellen Formung des Bildes in der Detektorebene. Mosaikkristalle verursachen eine Verschmierung und damit einhergehend eine Überlagerung benachbarter Energien, jedoch keine grundlegende Änderung der Diffraktion von Röntgenstrahlen an Kristallen. Daher wird im Folgenden zur Bestimmung des qualitativen Bildverlaufs ein idealer Bragg–Reflektor angenommen. Dieser ist dadurch definiert, dass Strahlen direkt bei Auftreffen unter dem Bragg–Winkel zur Oberfläche reflektiert werden, wobei gilt, dass der Einfalls– dem Reflektionswinkel entspricht. Weiterhin wird die Quelle als ideal punktförmig angesehen. Auch diese Näherung ist anwendbar, da eine ausgedehnte Quelle, solange sie klein gegenüber dem Abstand zur Optik ist, nur eine Verschmierung in der Bildebene, und damit Degradierung der

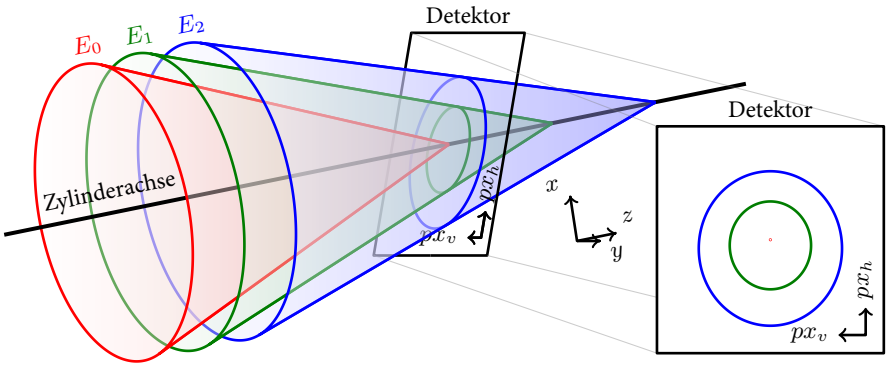


Abbildung 4.4: Vergrößerte Darstellung des Bereichs hinter der Optik mit Detektorebene in der angepassten von Hámos Geometrie und zusätzlichem direkten Blick auf den Detektor. Dargestellt sind die Reflektionskegel dreier Energien und deren Schnittlinien mit dem Detektor, welche die Form der Abbildung darlegen. Dabei ist die eingestellte Fokusenergie E_0 auf einen Punkt abgebildet, wohingegen die anderen, hier höheren Energien E_1 und E_2 auf Ellipsen abgebildet sind.

Auflösung, erzeugt, aber nicht grundlegend die Diffraktion verändert. Für eine detaillierte Beschreibung des Aufbaus sei auf Kapitel 3 verwiesen.

Zur vereinfachten Vorstellung wird zuerst eine Optik in Form eines vollen Zylinders und später die Einschränkung durch Verwendung nur eines Teilzylinders betrachtet, siehe Abbildung 4.3. Unter idealen Bedingungen liegt der Quellpunkt auf der Zylinderachse der Optik und eben jene in einem wohldefinierten Abstand d_{sc} dazu. Dieser Abstand ist definiert als Distanz zwischen der Quelle und einem beliebigen Punkt auf dem Kristall, für den diese Verbindungslinie den Zylinder unter dem zur Fokusenergie gehörigen Bragg–Winkel schneidet. Alle Strahlen, die unter dem gleichen Winkel auf den Zylinder treffen, werden aufgrund der Bragg–Bedingung die gleiche Energie reflektieren. Diese Punktmenge ergibt einen Kreis und damit unter Einbeziehung des Quellpunktes einen Kegel. Dieser ist definiert über seine Höhe $b = R/\tan\alpha_B$ und den Radius seiner Grundfläche, der dem Krümmungsradius R der Optik entspricht. Für verschiedene Energien ergeben sich dabei verschiedene Kegel, wie in Abbildung 4.3 zu sehen ist. Je höher die Energie wird ($E_2 > E_1 > E_0$), desto kleiner der Öffnungswinkel des Kegels, dieser entspricht dem doppelten Bragg–Winkel $2\alpha_B$.

Im folgenden Abschnitt soll der zweidimensionale Intensitätsverlauf in den CCD-Bilder beschrieben werden. Dabei wird von den oben beschriebenen, idealen Bedingungen ausgegangen. Zur Vereinfachung der Überlegung soll zunächst das dispersive Element als Vollzylinder angenommen werden, so wie es in Abbildung 4.3 dargestellt ist. Der eigentliche Anteil der Optik ist dabei zur Unterscheidung hervorgehoben, wohingegen der restliche Anteil des Vollzylinders heller dargestellt ist. Die drei Farben sollen dabei den verschiedenen Energien E_0 (rot), E_1 (grün) und E_2 (blau) entsprechen, wobei $E_0 < E_1 < E_2$ gilt. Daraus folgt direkt, dass der Bragg–Winkel am kleinsten für E_2 und am größten für E_0 ist. Nach der von Hámos Geometrie werden nun alle Energien wieder auf die Zylinderachse fokussiert, solange der Quellpunkt auch auf dieser liegt.

In Abbildung 4.4 ist nur der reflektierte Anteil gezeigt. Direkt ersichtlich ist, dass die reflektierten Energien auf Kegeln liegen, wobei der jeweilige Öffnungswinkel des Kegels dem

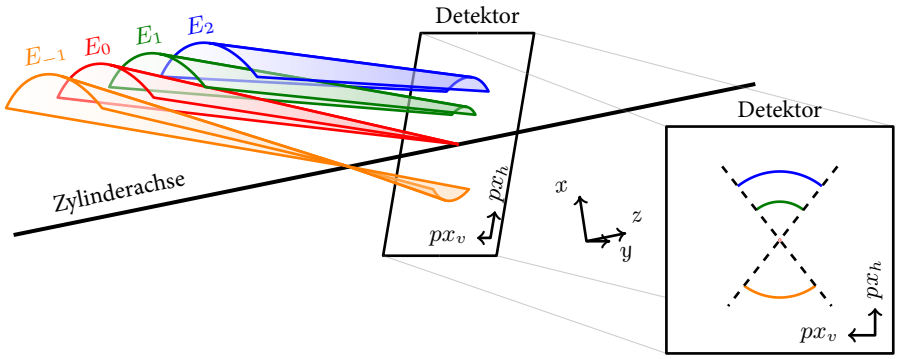


Abbildung 4.5: Angepasste Abbildung 4.4 unter Einbeziehung, dass die Optik nur aus einem Teil des Zylinders besteht, und den daraus resultierenden Schnittlinien mit dem Detektor. Zusätzlich zu den zuvor gezeigten Energien ist ebenfalls die Schnittlinie einer Energie $E_{-1} < E_0$ wiedergegeben, welche sich ebenfalls zum Teil einer Ellipse ergibt.

doppelten Bragg–Winkel entspricht und die Spitzen der jeweiligen Kegel mit zunehmender Energie (also abnehmendem Bragg–Winkel) in größerer Entfernung zur Optik liegen. Zusätzlich zu den Kegeln der reflektierten Energien ist hier ein positionssensitiver Detektor gezeigt. Dieser ist, wie in Kapitel 3.1 besprochen, ausgerichtet. Dabei ist die fokussierte Energie auf dem Detektor in diesem Fall E_0. Die Kamera ist dann also senkrecht zum oberen Ast des zu E_0 gehörenden Kegels orientiert, da dies der Anteil ist, der nach Abbildung 4.3 von dem eigentlich vorhandenen Anteil der Optik reflektiert wird. Direkt ersichtlich ist, dass die anderen Kegel von diesem Detektor schräg angeschnitten werden, was abhängig vom Schnittwinkel eine Ellipse, eine Parabel oder eine Hyperbel ergeben kann. Eine Parabel ergibt sich dabei im Grenzfall, dass die Schnittebene, hier also die Detektorebene, parallel zur Kegelschrägen verläuft. Bei flacheren Schnittwinkeln ergibt sich dementsprechend eine Hyperbel, bei steileren Winkeln eine Ellipse. Da die Verkippung der Detektorebene vom Bragg–Winkel der fokussierten Energie abhängt, ist mit einem Wechsel der Schnittform um einen Bragg–Winkel von $\alpha_{B,0} = 45°$ zu rechnen. Dies entspricht einer Energie von ca. $E \approx 2.6\,\text{keV}$ in (002)–Reflektion. Die hauptsächlich interessanten Energien, für die das Spektrometer entwickelt wurde, liegen jedoch über diesem Wert, mit dementsprechend kleineren Bragg–Winkeln. Zusätzlich zu diesem Aspekt kommt noch hinzu, dass bei kleinen Anteilen der Optik am Vollzylinder, auch nur kleine Anteile der jeweiligen Schnittform vorliegen. Innerhalb dieser Betrachtung können Ellipse, Parabel und Hyperbel als durchaus ähnlich angesehen werden. Im nächsten Abschnitt 4.3 und der darin erfolgenden Berechnung der Schnittform wird jedoch im Allgemeinen jede mögliche Form betrachtet, auch wenn sie zumeist als Ellipse bezeichnet wird.

In Abbildung 4.4 ist zusätzlich der direkte Blick auf den Detektor dargestellt. Zu sehen ist also die zweidimensionale Verteilung der drei Beispielenergien in der Detektorebene. In den Farben sind die Schnitte der Ebene mit den jeweiligen Kegeln nach Abbildung 4.4 gezeigt. Wie zu erwarten ist, ergibt sich für E_0 (rot) ein Punkt, da die Positionierung des Detektors so gewählt wurde. Für die höheren Energien ergeben sich jeweils Ellipsen mit größer werdenden Halbachsen, wobei jeweils einer der Brennpunkte für alle Ellipsen gleich liegt.

Jetzt muss noch beachtet werden, dass das eigentliche Spektrometer nur aus einem Teil des

Vollzylinders besteht, jeder einzelne Kegel also nicht voll umlaufend ist, sondern nur den gleichen Anteil am Kegel wie die Optik an einem Vollzylinder hat. Dadurch ergibt sich, dass das Signal in der Detektorebene durch zwei Linien begrenzt ist, siehe gestrichelte Linien in Abbildung 4.5, deren Öffnungswinkel sowohl durch den Verkippungswinkel des Detektors um die y–Achse herum, als auch den Anteil der Optik am Vollzylinder gegeben ist.

Für Energien kleiner als E_0 gilt eine analoge Überlegung. Dabei ist jedoch zu beachten, dass die dazugehörigen Kegel bereits fokussiert waren und invertiert wieder auseinanderlaufen. Daher gilt für diese Energien ebenfalls, dass sie auf Ellipsen mit koinzidierenden Brennpunkten abgebildet werden. In diesem Fall werden also solche niedrigeren Energien $E < E_0$ in Abbildung 4.5, hier E_{-1} (orange), auch zwischen den zwei Begrenzungslinien liegen, jedoch in dem Teil des Detektors auf der gegenüberliegenden Seite des Fokuspunktes von E_0.

4.3 Ellipsenintegration

Nachdem nun eine phänomenologische Erklärung zur Form des Intensitätsverlaufs in der Detektorebene gegeben wurde, soll nun eine mathematische Beschreibung der Abbildung monochromatischer Energien erfolgen. Diese wird dann genutzt, um aus den Bildern die Spektren zu erzeugen. Dementsprechend wird zuerst auf die Beschreibung des Schnittes des vorhergehenden Abschnittes eingegangen, um dann darzustellen wie die praktische Anwendung bei Messungen und Simulationen stattfindet.

4.3.1 Mathematische Beschreibung der Ellipsen

Wie bereits im vorigen Abschnitt beschrieben, entstehen die Ellipsen durch den Schnitt von Kegeln mit der Detektorebene. Es ist also nötig, in einem allgemeinen Koordinatensystem eine Beschreibung der einzelnen Kegel und der Detektorebene vorzunehmen und dann eine Transformation in das lokale Koordinatensystem des Detektors zu vollziehen.

Wie zuvor wird die Geometrie wie folgt beschrieben definiert, siehe dazu auch Abbildungen 4.3, 4.4 und 4.5. Die Zylinderachse der Optik stimmt mit der z–Achse überein. Die Optik liegt dabei so, dass die x–y–Ebene sie schneidet und zwar in der Art, dass bei $z = 0$ der Auftreffwinkel auf die Optik dem Bragg–Winkel $\alpha_{B,0}$ zur Fokusenergie E_0 in der Detektorebene entspricht. Die Quelle liegt auf der z–Achse bei den Koordinaten $P_\mathrm{Q} = (0, 0, -d)$. Der Abstand d ist dabei gegeben durch $d = R/\tan\alpha_{B,0}$ mit dem Krümmungsradius der Optik R. Die Detektorebene schneidet die z–Achse im Punkt $P_\mathrm{Det} = (0, 0, d)$ und hat den durch die Fokusenergie gegebenen Normalenvektor $\vec{n}_\mathrm{Det} = (\sin\alpha_{B,0}, 0, -\cos\alpha_{B,0})^\mathrm{T}$. Er ist dabei so gewählt, dass er von der Detektorebene aus in Richtung der Optik zeigt. In der Normalenform lässt sich die Ebene dann durch einen Stützvektor $\vec{p}$, gegeben durch P_Det, und den Normalenvektor $\vec{n}_\mathrm{Det}$ beschreiben, so dass alle Vektoren der Ebene $\vec{x}_\mathrm{Ebene}$ senkrecht zum Normalenvektor liegen

$$(\vec{x}_\mathrm{Ebene} - \vec{p}) \cdot \vec{n}_\mathrm{Det} = 0. \tag{4.2}$$

Zur Beschreibung der Kegel sind maßgeblich zwei Parameter von Interesse: Der Öffnungswinkel ξ und die Lage der Spitze. Im Weiteren wird explizit ausgenutzt, dass die Kegelachsen mit der z–Achse übereinstimmen. Der Öffnungswinkel lässt sich leicht als das Doppelte des zu

der jeweiligen Energie gehörenden Bragg–Winkels bestimmen $\xi = 2\alpha_B$. Die Lage der Spitze ist ebenfalls vom Bragg–Winkel abhängig und liegt bei $P_{\text{Kegel}} = (0, 0, 2R/\tan\alpha_B - d)$. Allgemein lässt sich dann ein Kegel analog einem Zylinder, jedoch mit ortsabhängigem Radius beschreiben. Damit ergibt sich dann für alle Vektoren $\vec{x}_{\text{Kegel}}$, die auf dem jeweiligen Kegel liegen,

$$\vec{x}_{\text{Kegel}} = \begin{pmatrix} (2R - \tan\alpha_B\,(d+z))\cos\varphi \\ (2R - \tan\alpha_B\,(d+z))\sin\varphi \\ z \end{pmatrix}. \tag{4.3}$$

Der Abstand des Quellpunktes zum Ursprung, welcher auf der z–Achse liegt, ist wie zuvor d. Der Winkel φ läuft als Parameter im Intervall $\varphi \in [-\pi, \pi)$ oder einem Äquivalenten und beschreibt dabei jeweils die Kreise, welche in Ebenen parallel zur x–y–Ebene liegen. Bei der Betrachtung einer richtigen, in der Ausdehnung beschränkten Optik muss natürlich das Winkelintervall dementsprechend angepasst werden, was später noch betrachtet wird. Gleichung (4.3) beschreibt dabei die nach der Fokussierung wieder auseinanderlaufenden Kegel, jedoch auch die ebenfalls weiter auseinanderlaufenden Kegel vor der Reflektion an der Optik. Dieser Teil ist für die hier stattfindende Betrachtung unwichtig, da die Detektorebene immer hinter der Optik liegt.

Zur Bestimmung der Schnittform wird nun $\vec{x}_{\text{Ebene}} = \vec{x}_{\text{Kegel}}$ gesetzt. Die sich daraus ergebende Formel kann dann nach z aufgelöst werden.

$$0 = \left(\vec{x}_{\text{Kegel}} - \vec{p}\right) \cdot \vec{n}_{\text{Detektor}} \tag{4.4}$$

$$\Leftrightarrow \quad z = R\frac{2\cos\varphi\sin\alpha_{B,0} + \cos\alpha_{B,0}\,(\cot\alpha_{B,0} - \cos\varphi\tan\alpha_B)}{\cos\alpha_{B,0} + \cos\varphi\sin\alpha_{B,0}\tan\alpha_B} \tag{4.5}$$

Dieser Wert für z kann nun z. B. in $\vec{x}_{\text{Kegel}}$ eingesetzt werden. Dadurch ergibt sich dann in Abhängigkeit der Bragg–Winkel für die Fokusenergie $\alpha_{B,0}$ und eine beliebige andere Energie α_B die Schnittform $\vec{x}_{\text{Schnitt}}$. Allerdings liegt diese noch im dreidimensionalen Raum. Um den Verlauf in der Detektorebene zu erhalten, wird ausgenutzt wie eben jene im Raum orientiert ist und eine Koordinatentransformation (Verschiebung und Drehung) durchgeführt. Dazu wird die sich ergebene Form so verschoben, dass die Detektorebene den Ursprung enthält, also um den Vektor $-\vec{p}_{\text{Det}}$. Im Anschluss wird eine Drehung, beschrieben mit der Drehmatrix $\boldsymbol{R}_y\,(\alpha_{B,0})$ mit

$$\boldsymbol{R}_y\,(\alpha_{B,0}) = \begin{pmatrix} \cos\alpha_{B,0} & 0 & \sin\alpha_{B,0} \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin\alpha_{B,0} & 0 & \cos\alpha_{B,0} \end{pmatrix}, \tag{4.6}$$

um die y–Achse im mathematisch positiven Sinn um den Winkel $\alpha_{B,0}$, vollzogen. Im Ergebnis liegt die transformierte Detektorebene $\vec{x}^{\,xy}_{\text{Schnitt}}$ in der x–y–Ebene und die jeweiligen Koordinaten können direkt übernommen werden. Der Ursprung des lokalen Koordinatensystems ist

dann der Fokuspunkt der Reflektion. Es ergibt sich also

$$\vec{x}^{xy}_{\text{Schnitt}} = \boldsymbol{R}_y\left(\alpha_{B,0}\right)\left(\vec{x}_{\text{Schnitt}} - \vec{p}_{\text{Detektor}}\right) \tag{4.7}$$

$$= \kappa \begin{pmatrix} \cos\varphi \\ \cos\alpha_{B,0}\sin\varphi \\ 0 \end{pmatrix} \tag{4.8}$$

mit

$$\kappa = \frac{2R\cot\alpha_{B,0}\left(\tan\alpha_{B,0} - \tan\alpha_B\right)}{\cos\alpha_{B,0} + \cos\varphi\sin\alpha_{B,0}\tan\alpha_B}. \tag{4.9}$$

Bezogen auf die jeweilige Wahl des Koordinatensystems, siehe Abbildung 4.5, gilt dann $px_h = \kappa\cos\varphi$ und $px_v = -\kappa\cos\alpha_{B,0}\sin\varphi$. Zur besseren Veranschaulichung der Form der Ellipsen soll noch die numerische Exzentrizität ε bestimmt werden. Diese gibt an, wie „kreisförmig“ der Schnitt ist und wird für Kegelschnitte als der Quotient des Sinus des Schnittwinkels zum Kosinus des halben Öffnungswinkels berechnet, was in diesem Fall zu

$$\varepsilon = \frac{\sin\alpha_{B,0}}{\cos\alpha_B} \tag{4.10}$$

führt. Dabei ergibt sich für $\varepsilon = 0$ ein Kreis, $0 < \varepsilon < 1$ eine Ellipse, $\varepsilon = 1$ eine Parabel und für $\varepsilon > 1$ eine Hyperbel. Ein Kreis würde sich daher nur ergeben für einen Bragg–Winkel der Fokusenergie von $\alpha_{B,0} = 0$ und daher für unendlich hohe Energien. Der Übergang von der Ellipse zur Hyperbel findet abhängig vom Bragg–Winkel der Fokusenergie $\alpha_{B,0}$ statt bei einem Bragg–Winkel von

$$\alpha_{B,G} = -\alpha_{B,0} + \frac{\pi}{2}. \tag{4.11}$$

Für diesen Winkel ergibt sich dann eine Parabel, wohingegen die Hyperbel für größere Winkel gilt. Über diesen Zusammenhang und die Umrechnung von Winkel zu Energie und umgekehrt lässt sich nun darstellen, welche Energie E_G bei einer gegebenen Fokusenergie in (002)–Reflektion gerade auf eine Parabel abgebildet wird, siehe Abbildung 4.6. Direkt ersichtlich ist, dass die auf eine Parabel abgebildete Energie sich mit zunehmender Fokusenergie asymptotisch an die minimal reflektierbare Energie von HAPG–Kristallen annähert. Daher wird die Differenz zur Fokusenergie $E_0 - E_G$ betragsmäßig immer größer. Somit werden in diesem Fall Energien, unter Beachtung des Bandpasses von einigen wenigen 100 eV, generell auf Ellipsen abgebildet. Da die Fokusenergie immer derart gewählt wird, dass sie energetisch vor der untersuchten Absorptionskante liegt, kann als Grenze des Übergangs die Energie gewählt werden, bei der die Fokusenergie der auf eine Parabel abgebildeten Energie entspricht. Da in diesem Fall der „Kegel“ jedoch in seiner Spitze geschnitten wird, ergibt sich natürlich ein Punkt als Abbildung. Jedoch trennt diese Energie weiterhin Abbildungen auf Ellipsen (höhere Energien) von Abbildungen auf Hyperbeln (niedrigere Energien). Dieser Übergang findet bei einer Energie von $E \approx 2614\,\text{eV}$ statt, also unterhalb der Chlor K– und der Technetium LIII–Absorptionskante. Im Allgemeinen kann also davon ausgegangen werden, dass Energien auf Ellipsen abgebildet werden.

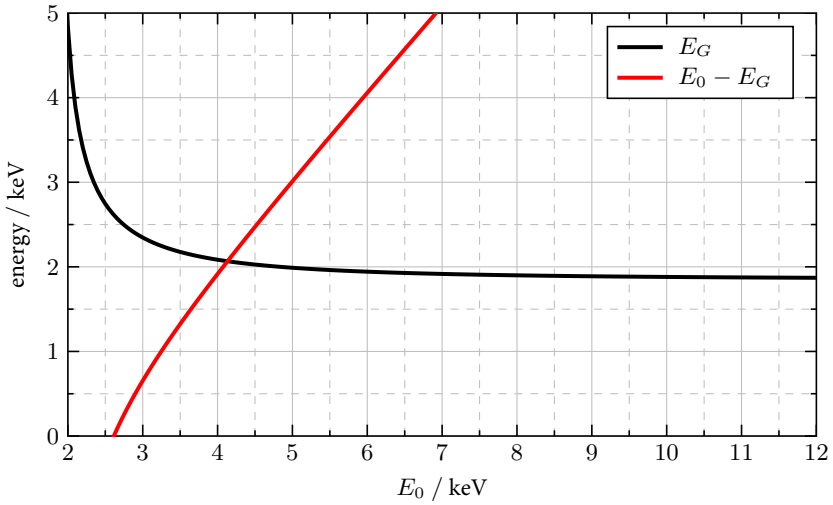


Abbildung 4.6: Grenzenergie E_G und deren Differenz zur Fokusenergie $E_0 - E_G$ als Übergang der Abbildung der Energien von Ellipsen über eine Parabel zu Hyperbeln. Dies verdeutlicht durch die schnell ansteigende Differenz, dass die Abbildung hauptsächlich als Ellipsen angesehen werden kann, da der Übergang bei einer relativ niedrigeren Energie von $E \approx 2614\,\text{eV}$ stattfindet.

Als nächstes soll nun der Einfluss einer begrenzten Optik miteinbezogen werden, also dass es sich bei den Optiken nicht um volle Zylinder, sondern nur einen jeweiligen Teil handelt. Dieser Teil ist durch einen begrenzten Öffnungswinkel bzw. Anteilswinkel vom gesamten Zylinder gegeben und kann dadurch mit einem beschränkten Intervall von φ in Gleichung (4.3) beschrieben werden. Die Lage des Koordinatensystems ist derart gewählt, dass $\varphi \in \left[-\frac{\omega}{2}, \frac{\omega}{2}\right]$ gilt. Dabei ist ω gerade der Öffnungswinkel des Kristalls parallel zu x–y–Ebene. Die sich dadurch im Bild ergebenden Grenzen können dann bestimmt werden, indem in Gleichung (4.8) der Winkel φ durch respektive $-\frac{\omega}{2}$ und $\frac{\omega}{2}$ ersetzt wird. Im Gegensatz zu oben wird für diesen Fall jedoch die Darstellung über eine Funktion der Darstellung in Parameterform bevorzugt. Dies entspricht dann direkt der Beschreibung im Koordinatensystem des Detektors. Jede Funktion $x \longrightarrow f(x)$ lässt sich in Parameterdarstellung als Vektor $\vec{x}$ mit

$$\vec{x} = \begin{pmatrix} x \\ f(x) \end{pmatrix} \tag{4.12}$$

schreiben. Dies wird hier nun ausgenutzt, wobei die z–Komponente von $\vec{x}^{xy}_{\text{Schnitt}}$, da sie stets Null ist, weggelassen werden kann. Die x–Komponenten beider Vektoren werden dann gleichgesetzt und nach α_B umgestellt

$$\alpha_{B_{1,2}} = \operatorname{arccot}\left(\frac{\left(\kappa + \frac{px_h}{\cos\frac{\omega}{2}}\right)\tan\alpha_{B,0}}{\kappa}\right). \tag{4.13}$$

Dabei ergibt sich für beide Grenzen von φ der gleiche Wert, welcher dann in die y–Komponente

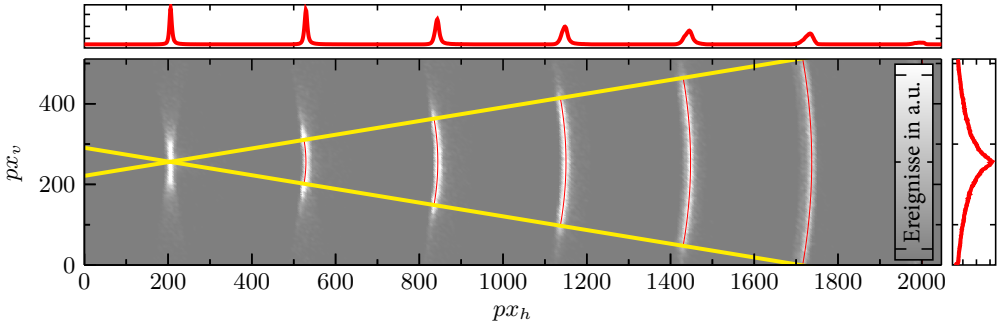


Abbildung 4.7: Kamerabild einer Simulation von Photonenenergien im Abstand von $\Delta E_i = 100\,\mathrm{eV}$. Dabei entsprechen helle Punkte hohen und dunklere Punkte niedrigeren Intensitätswerten. Diese sind über der jeweiligen Pixelposition in horizontale und vertikale Richtung aufgetragen. Zusätzlich sind über das Bild die Begrenzungsgeraden durch die nur anteilig vorliegende Optik nach Gleichung (4.14) und die berechneten Ellipsen nach Gleichung (4.8) gelegt. Beides stimmt sehr gut mit der Simulation überein, wobei das Signal außerhalb der Begrenzungsgerade durch die Mosaiknatur der Kristalle kommt.

eingesetzt und zu

$$f\left(x\right)_{1,2} = \pm px_h \cos\alpha_{B,0} \tan\frac{\omega}{2} \tag{4.14}$$

vereinfacht werden kann. Es ergeben sich also zwei Ursprungsgeraden mit invertierter Steigung, die beide durch den Fokuspunkt laufen, da das lokale Koordinatensystem ja gerade in der Art gewählt wurde, dass der Fokus im Ursprung liegt.

Zum Testen der hier hergeleiteten Voraussagen für die Form der Abbildung sollen diese mit Simulationen verglichen werden. Das der verwendeten Ray–Tracing Software zugrunde liegende Reflektionsmodell ist von Schlesiger et al. [99] beschrieben. Die für die folgende Betrachtung relevanten Parameter sind in Tabelle 4.1 gegeben. Die Simulation wurde dabei mit Energien zwischen $E = 7\,\mathrm{keV}$ und $E = 7.6\,\mathrm{keV}$ in Abständen von $\Delta E = 100\,\mathrm{eV}$ durchgeführt. Die Parameter für die simulierte CCD–Kamera sind derart gewählt, dass die real verwendete reproduziert wird. Diese Simulation stellt die ideale Geometrie nach, dass also die Quelle, eine ideale Punktquelle, auf der Zylinderachse liegt und ebenfalls die CCD–Kamera diese Zylinderachse in dem Punkt schneidet, in dem die gewünschte Energie fokussiert ist. Die Simulationen wurden jeweils mit der gleichen Anzahl an Photonen pro Energie durchgeführt. Zusätzlich zu den durchgeführten Simulationen wurden die begrenzten Ellipsenbögen für alle Energien nach Gleichung (4.8) und die Begrenzung des Reflektionsbereiches nach Gleichung (4.14) mit dem bekannten Fokuspunkt errechnet. In Abbildung 4.7 ist das Ergebnis der Simulation dargestellt. Weiterhin sind über das CCD–Bild die berechneten Ellipsenbögen für die einzelnen Energien (rot) und die beiden Begrenzungsgeraden (gelb) gelegt. Die Übereinstimmung zwischen der Simulation und den berechneten Verläufen ist direkt

Tabelle 4.1: Simulationsparameter

Parameter	Wert
R	150 mm
E_0	7 keV
E	7 keV–7.6 keV
l_C	50 mm
ω	20°

sichtbar. Weiterhin fällt auf, dass es auch ein Signal außerhalb der gelben Begrenzungsgerade gibt, vor allem im Bereich des Fokus. Dies ist der sagittalen Effekte der Mosaizität geschuldet, wodurch die Photonen auch aus der Dispersionsebene heraus reflektiert werden können. Eine genauere Untersuchung der Einflüsse einer Integration entlang von Ellipsen und der Vergleich zur Auswertung entlang von Spalten erfolgt im nächsten Abschnitt, in dem auch besprochen wird, wie genau aus einem solchen CCD–Bild ein Spektrum erzeugt wird. Zunächst soll jedoch ein bisher vernachlässigter Aspekt betrachtet werden. Im Allgemeinen entspricht der reale Aufbau nicht den Anforderungen an eine ideale Justage, besonders sei dabei auf die Verkippung der CCD–Kamera hingewiesen. Die Einflüsse einer solchen nicht idealen Positionierung der CCD–Kamera auf die mathematische Beschreibung sollen nun untersucht werden.

Zwei unterschiedliche Punkte sollen dabei separat betrachtet werden. Zum ersten eine Drehung der Kamera um ihre Normale herum. Dies führt effektiv nur zu einer Drehung des lokalen Koordinatensystems und kann daher auch als solche behandelt werden. Es ist dann nur noch der Drehwinkel herauszufinden. Sei dieser Winkel β, dann lassen sich die Koordinaten der CCD–Kamera $(px_h, px_v)^{\mathrm{T}}$ in die neuen Koordinaten $(px'_h, px'_v)^{\mathrm{T}}$ mit

$$\begin{pmatrix} px'_h \\ px'_v \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \cos\beta & -\sin\beta \\ \sin\beta & \cos\beta \end{pmatrix} \left(\begin{pmatrix} px_h \\ px_v \end{pmatrix} - \begin{pmatrix} x_F \\ y_F \end{pmatrix} \right) \tag{4.15}$$

überführen. Dabei sind (x_F, y_F) die Koordinaten des Fokus und es wird zuerst eine Verschiebung durchgeführt, so dass dieser im Ursprung des Koordinatensystems liegt. Diese verschobenen und gedrehten Koordinaten lassen sich dann wie im nächsten Abschnitt besprochen auswerten.

Als zweites wird eine nicht ideal um den Bragg–Winkel der Fokusenergie relativ zur Zylinderachse verkippte CCD–Kamera betrachtet. In diesem Fall wird in der Drehmatrix aus Gleichung (4.6) der Drehwinkel $\alpha_{B,0}$ ersetzt durch einen beliebigen Drehwinkel α_D. Das hat zur Folge, dass sich der Schnitt der Kegel mit der Detektorebene $\vec{x}^{xy}_{\text{Schnitt}}$ dann neu ergibt zu

$$\vec{x}^{xy}_{\text{Schnitt}} = \boldsymbol{R}_y\left(\alpha_D\right)\left(\vec{x}_{\text{Kegel}} - \vec{p}_{\text{Detektor}}\right) \tag{4.16}$$

$$= \kappa \begin{pmatrix} \cos\varphi \\ \cos\alpha_D \sin\varphi \\ 0 \end{pmatrix} \tag{4.17}$$

mit

$$\kappa = \frac{2R\cot\alpha_{B,0}\left(\tan\alpha_{B,0} - \tan\alpha_B\right)}{\cos\alpha_D + \cos\varphi\sin\alpha_D\tan\alpha_B} \tag{4.18}$$

und weiterhin für die begrenzenden Geraden

$$f\left(x\right)_{1,2} = \pm x\cos\alpha_D\tan\frac{\omega}{2}. \tag{4.19}$$

Durch ersetzen des Drehwinkels $\alpha_D \longrightarrow \alpha_{B,0}$ ergibt sich wieder die gleiche Form wie in den Gleichungen (4.8) und (4.14). Diese Betrachtung ist jedoch weiterhin als ideal anzusehen, da die Kamera in weiteren Freiheitsgraden, z. B. um eine zu ihrer Oberfläche parallel verlaufenden Achse, aber eben nicht der y–Achse, verkippt sein kann. Im Allgemeinen hat eine solche

Verkippung, die ebenfalls betragsmäßig klein durch den Aufbau zu realisieren ist, jedoch einen geringeren Einfluss als zum Beispiel α_D. Dies liegt daran, dass letzterer, im Gegensatz zur vernachlässigten Verkippung, in der Dispersionsrichtung den Aufbau und somit ebenso die Energieachse verändert. Daher werden diese weiteren Effekte hier vernachlässigt.

4.3.2 Implementierung zur Auswertung von Messungen

Die konkrete Umwandlung der bereits um die Dunkelbilder und kosmischen Partikel korrigierten Bilder in Spektren ist in zwei Stufen unterteilt. In der ersten Stufe werden verschiedene Parameter wie z. B. die Verkippung des Bildes und damit der Winkel β aus Gleichung (4.15) und auch die Lage der Begrenzungsgeraden bestimmt. Daraus lässt sich im Idealfall auch explizit der Verkippungswinkel der CCD–Kamera α_D ableiten. Wie an Beispielen gezeigt wird, ist der Einfluss von Inhomogenitäten innerhalb der Kristallstruktur meistens jedoch derart groß, dass eine präzise Bestimmung nicht erfolgen kann. Da alle Bilder innerhalb eines Messzyklus, auch von unterschiedlichen Proben, unter den gleichen geometrischen Bedingungen aufgenommen wurden, lässt sich diese erste Stufe an einem ausgewählten Bild durchführen und die daraus gewonnenen Parameter können dann zur Umwandlung aller Bilder verwendet werden. Aufgrund der höchsten Zählrate unter den Messungen und damit besten Statistik und weiterhin aufgrund der Abwesenheit scharfer spektraler Strukturen, wird hier das Leerbild, also die Messung ohne Probe verwendet. In der zweiten Stufe werden dann mit den zuvor erlangten Parametern die Bilder in Spektren umgewandelt.

Beide Stufen werden nun vorgestellt, wobei eine Simulation und eine Messung miteinander verglichen werden, um zum einen den Idealzustand zu sehen, als auch zum anderen die hinzukommenden Schwierigkeiten bei realen Messungen. In Abbildung 4.8 ist das Ergebnis der Simulation einer Leermessung mit den gleichen geometrischen Parametern wie in Tabelle 4.1 angegeben, ebenso wie eine bereits vorverarbeitete Leermessung gezeigt. Die Messung ist dabei jedoch mit einem Kristall mit Krümmungsradius $R = 300\,\text{mm}$ und einer Fokusenergie von $E = 7050\,\text{eV}$, kurz vor der Eisen K–Absorptionskante, aufgenommen. Zusätzlich hat der Kristall nur einen Öffnungswinkel von $\omega = 9.56°$, was auch direkt daran zu sehen ist, dass der Öffnungswinkel zwischen den Begrenzungsgeraden kleiner ist als in der Simulation.

Durch z. B. Inhomogenitäten in der Kristallstruktur oder auch unsaubere Kanten des Kristalls kommt es zu einem nicht–geraden Verlauf in der Begrenzung des Reflektionsbereiches. Daher ist der erste Schritt die wahren Grenzen dieses Reflektionsbereiches zu finden, um dann durch eine lineare Annäherung den Fokuspunkt zu erhalten. Dies wird erreicht, indem innerhalb eines gewählten Bereiches des Bildes in vertikalen Schnitten das Profil mit einer gewählten Funktion angepasst wird, aus der sich ein vorher definierter Wert ablesen lässt. In diesem Fall wird eine doppelte Arkustangens–Funktion

$$f_{Fit}\left(px_v\right) = A \arctan\left(s_l\left(px_v - c_l\right)\right) \arctan\left(s_r\left(px_v - c_r\right)\right) + c_{offset} \tag{4.20}$$

und deren Wendepunkte c_l und c_r als Maß für das Ende des Reflektionsbereiches gewählt. Die Wahl dieser Fitfunktion ist durchaus berechtigt, wenn bedacht wird, dass diese doppelte Arkustangens–Funktion eine Faltung eines Lorentzprofils mit einer Rechteckfunktion ist, wodurch sie das sagittale Reflektionsprofil eines HAPG–Kristalls widerspiegelt. Aufgrund besserer Statistik werden dabei mindestens vier Spalten vor der Anpassung aufaddiert.

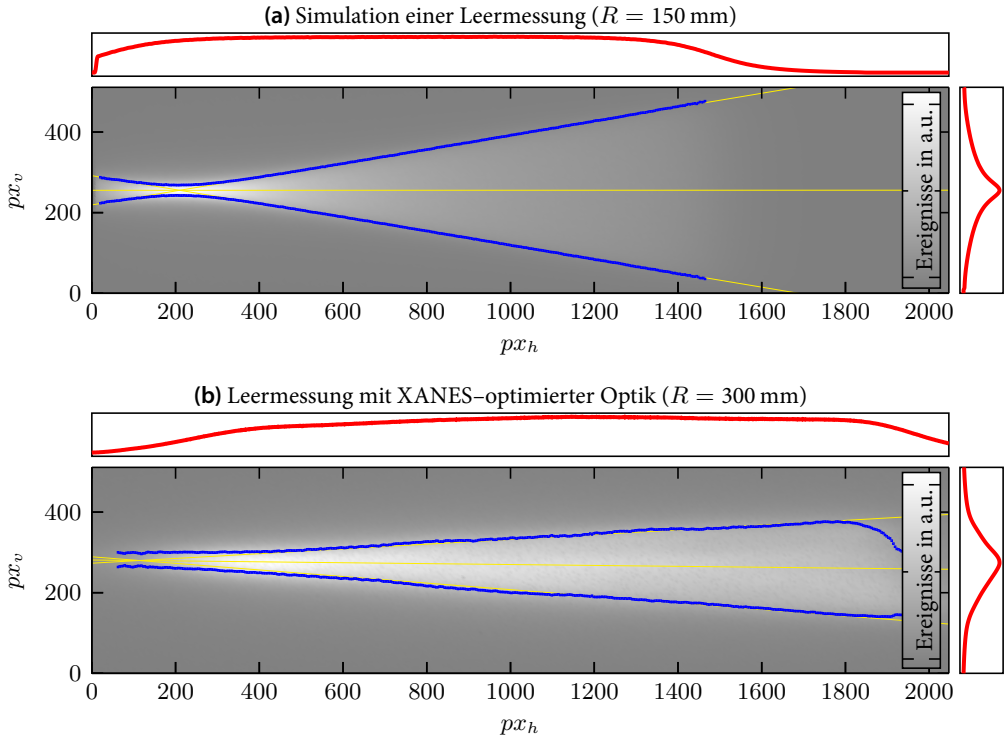


Abbildung 4.8: Kamerabilder einer Simulation und einer Messung ohne Probe analog zu Abbildung 4.7. Zusätzlich sind in blau die Wendepunkte der doppelten Arkustangensfunktionsfits (Gleichung (4.20)) entlang von Spalten, sowie in gelb die in diese Punktmenge gelegten linearen Fits (Gleichung (4.21)) gezeigt.

In Abbildung 4.9 ist für beide zuvor gezeigten Leerbilder, Simulation und Messung und an drei Stellen das jeweilige sagittale Intensitätsprofil mit dem dazugehörigen Fit dargestellt. Sowohl in der Simulation, als auch in der Messung, stimmen die Fits mit den Profilen sehr gut überein. Diese Übereinstimmung ist abhängig von der Homogenität des Kristalls, zeigt jedoch in den meisten Fällen ähnliche Resultate. Dies unterstreicht ebenfalls die Annahme des Verlaufes als doppelte Arkustangens–Funktion. Ebenfalls ist zu erkennen, dass in der realen Messung die Mittelposition, bzw. das Maximum des sagittalen Profils, mit steigender horizontaler Pixel–Position px_h zu niedrigeren Werten von px_v wandert. Dies entspricht dem Effekt der bereits angesprochenen Drehung der Kamera um ihre Normale um einen Winkel β.

Die Ergebnisse der jeweiligen Wendepunkte, zwei pro horizontaler Pixel–Position, sind in Abbildung 4.8 als blaue Punkte über die Bilder gelegt. Dabei ist vor allem zu sehen, dass die Messung und wie erwartet die Simulation ein sehr homogenes Reflektionsbild aufweisen. Die Kanten sind klar und weisen nur wenige Oszillationen auf, was die weitere Auswertung vereinfacht. In diese Punktmengen wird nun jeweils unter Aussparung des Randes der Reflektion (in der Messung im Bereich $px_h \geq 1800$) und des Fokusbereichs (in der Messung und der

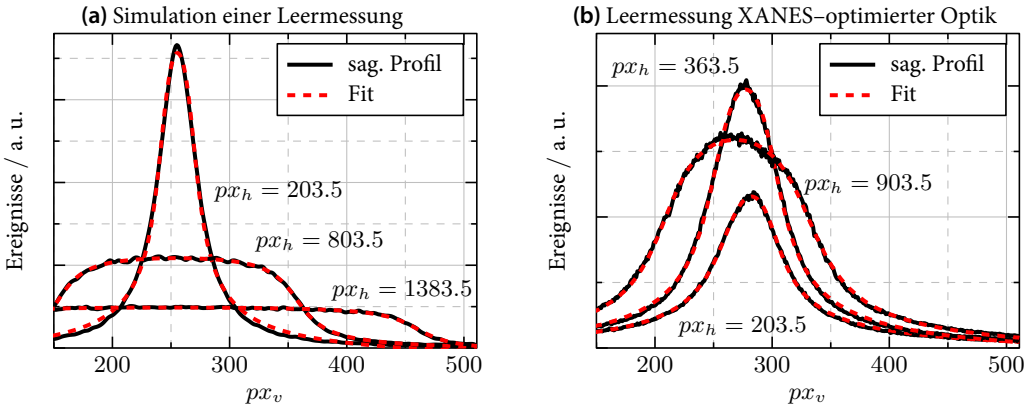


Abbildung 4.9: Doppelter Arkustangensfit in vertikale Bildschnitte von jeweils vier Spalten zur Erlangung der Wendepunkte für die Simulation und die Messung aus Abbildung 4.8. Dargestellt sind dabei die Intensitäten der aufsummierten vier Spalten über der vertikalen Pixelposition px_v für drei Beispielposition entlang der horizontalen Achse px_h und der zugehörige Fit mit einem doppelten Arkustangens.

Simulation im Bereich $px_h \leq 400$) eine lineare Funktion der Form

$$f_{Fit_{o/u}}(px_h) = m_{o/u} \cdot px_h + b_{o/u} \tag{4.21}$$

gefittet. Dabei ist $m_{o/u}$ die Steigung der Geraden und $b_{o/u}$ der Ordinatenschnittpunkt für den oberen (o) und unteren (u) Ast. Aus beiden Geraden wird weiterhin die Winkelhalbierende bestimmt, welche auch eine lineare Funktion ist, wobei sich die Steigung m_m aus den Größen m_i der zugehörigen Geraden des oberen und unteren Astes berechnet.

$$m_m = \tan \frac{\arctan m_o + \arctan m_u}{2} \tag{4.22}$$

Die Steigung m_m ist hier ein wichtiger Parameter, da sie direkt die Verkippung des Intensitätsverlaufs aus der horizontalen Lage heraus angibt. Wie bereits im letzten Abschnitt erwähnt, wird das Bild im ersten Schritt dann um den Winkel β gedreht. Der Zusammenhang zwischen m_m und β ist dabei

$$\beta = -\arctan m_m. \tag{4.23}$$

Das negative Vorzeichen sorgt dafür, dass die Drehung entgegen der Verkippung erfolgt. Weiterhin wird der Fokuspunkt (x_F, y_F) aus dem Schnittpunkt beider Geraden bestimmt. Dabei ergibt sich dann

$$x_F = \frac{b_o - b_u}{m_u - m_o} \tag{4.24}$$

$$y_F = \frac{m_o (b_o - b_u)}{m_u - m_o} + b_o. \tag{4.25}$$

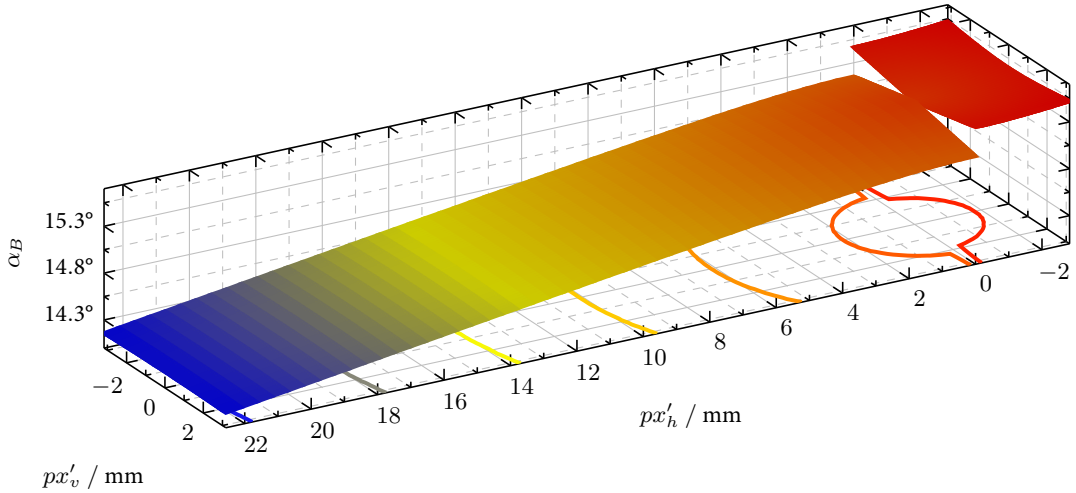


Abbildung 4.10: Bragg–Winkel–Pixel–Zuordnung für das simulierte Leerbild. Der Bragg–Winkel α_B ist über allen Pixelpositionen des simulierten Leerbildes ohne Beachtung des Auswertebereichs dargestellt inklusive einer Projektion einiger Äqui–Energielinien auf die px'_h–px'_v–Ebene. Letzteres verdeutlicht direkt die Ellipsenform der Abbildung, wohingegen in den Bragg–Winkeln der monoton fallende Verlauf zu sehen ist, mit dem erwarteten Sprung an der horizontalen Komponente der Fokusposition x_F.

Insgesamt wird dann das Koordinaten Tripel $(px_h, px_v, N_{xy})^{\mathrm{T}}$, mit der Anzahl der Counts N_{xy} im Pixel (px_h, px_v), überführt in das Tripel $\left(px'_h, px'_v, N_{px'_h px'_v}\right)^{\mathrm{T}}$ mit

$$\begin{pmatrix} px'_h \\ px'_v \\ N_{px'_h px'_v} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} w\left((px_h - x_F)\cos\beta - (px_v - y_F)\sin\beta\right) \\ w\left((px_h - x_F)\sin\beta + (px_v - y_F)\cos\beta\right) \\ N_{xy} \end{pmatrix}. \tag{4.26}$$

Dabei ist w die Pixelgröße, also Breite und Höhe, wobei hier stets von quadratischen Pixeln ausgegangen wird. Ist dies nicht der Fall, lässt sich das auch mit einbeziehen, indem die x– und y–Koordinaten unterschiedliche Vorfaktoren erhalten. Der nächste Schritt ist nun, umgekehrt zum vorherigen Abschnitt, aus den Ortskoordinaten $(px'_h, px'_v)^{\mathrm{T}}$ die zugehörigen Winkelkoordinaten $(\alpha_B, \varphi)^{\mathrm{T}}$ abzuleiten, um so auf die Energieinformation rückschließen zu können. Daher muss als erstes die Umkehrfunktion zu Gleichung (4.17) erstellt werden. Es sei darauf hingewiesen, dass sich dann analog die Lösung auch für Gleichung (4.8) herleiten lässt, wenn $\alpha_D = \alpha_{B,0}$ gesetzt wird.

Durch die periodische Natur der Winkelfunktionen gibt es mehrere Lösungen für die Umkehrfunktion zum Gleichungssystem

$$px'_h = \kappa \cos\varphi \tag{4.27}$$
$$px'_v = \kappa \cos\alpha_D \sin\varphi \tag{4.28}$$

mit κ siehe Gleichung (4.18). Sinnvolle Lösungen müssen dabei folgende Punkte erfüllen

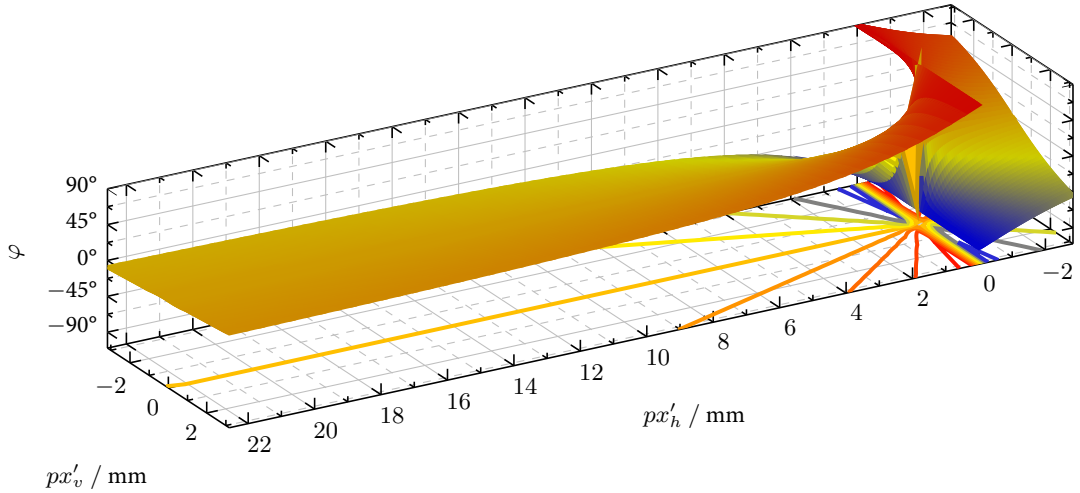


Abbildung 4.11: Parameterwinkel–Pixel–Zuordnung für das simulierte Leerbild. Der Parameterwinkel φ ist über allen Pixelpositionen des simulierten Leerbildes ohne Beachtung des Auswertebereichs dargestellt inklusive einer Projektion einiger Linien mit konstantem φ auf die px'_h–px'_v–Ebene. Letzteres verdeutlicht direkt die Geraden, welche auch für zwei feste φ den Verlauf der Begrenzungsgeraden darstellen. Es ist gut die Invertierung der Ellipsen zwischen vor und hinter der horizontalen Fokusposition x_F zu sehen.

1. Der Bragg–Winkel ist streng monoton fallend (bzw. steigend bei invertiertem Aufbau) mit $\alpha_B = \alpha_{B,0}$ für $px'_h = 0$.

2. Der Parameterwinkel φ ist positiv im ersten und dritten und negativ im zweiten und vierten Quadranten (bzw. umgekehrt bei invertiertem Aufbau) mit $\varphi = 0$ für $px'_v = 0$

Da jedoch für die weitere Auswertung nur der jeweilige Bragg–Winkel von Interesse ist, ist der zweite Punkt eher nebensächlich. Die Lösung lässt sich dann folgendermaßen darstellen:

$$\alpha_B = \arctan\left(\frac{2R - \operatorname{sgn} px'_h \sqrt{px'^2_h \cos^2\alpha_D + px'^2_v}}{2R\cot\alpha_{B,0} + px'_h \sin\alpha_D}\right) \tag{4.29}$$

$$\varphi = \operatorname{sgn} px'_v \operatorname{sgn} px'_h \arccos\left(\frac{|px'_h|}{\sqrt{px'^2_h + px'^2_v \sec^2\alpha_D}}\right). \tag{4.30}$$

Zur Überprüfung der Plausibilität dieser Lösung soll sie beispielhaft auf das Leerbild der Simulation angewandt werden. Dadurch lässt sich testen, dass die oben aufgestellten Bedingungen erfüllt sind. Dazu ist in Abbildung 4.10 der Bragg–Winkel α_B und in 4.11 der Parameterwinkel φ über den Ortskoordinaten der Kamera dargestellt.

Betrachten wir zunächst den Bragg–Winkel α_B. Wie erwartet ist dessen Verlauf monoton fallend mit steigendem px'_h, mit Ausnahme für $px'_h = 0$. Dies liegt daran, dass in diesem Fall gerade der Übergang stattfindet zwischen den Energien, die noch nicht fokussiert sind, zu jenen, die bereits fokussiert waren und wieder auseinanderlaufen. Im Fall von $px'_v \neq 0$ ist dieser

Unterschied dann gerade $\Delta\alpha_B \neq 0$, wobei mit größer werdendem px'_v auch der Unterschied der Bragg–Winkel betragsmäßig steigt. Hier wird deutlich, dass ein Kristall mit Öffnungswinkel von $\omega \geq \pi$ durch einen Überlapp genau dieser Bereiche zu Schwierigkeiten führt, wodurch eine eindeutige Zuordnung der Energie nicht mehr möglich ist. Zusätzlich sind als Konturlinienplot in Projektion auf die px'_h–px'_v–Ebene einige Äqui–Energielinien abgebildet. Dies sind Linien mit gleichem Bragg–Winkel. Dabei ist hier der erwartete elliptische Verlauf dieser Linien gut zu erkennen.

Als nächstes wird der Parameterwinkel der Ellipsendarstellung φ betrachtet. Dafür sollen die vier Quadranten, bezogen auf die px'_h–px'_v–Ebene, in Gruppen betrachtet werden. Im ersten und dritten Quadranten ist $\varphi > 0$, im zweiten und vierten Quadranten $\varphi < 0$. Zusätzlich gilt $\varphi\left(px'_v = 0\right) = 0$ und $\left|\varphi\left(px'_h = 0\right)\right| = \frac{\pi}{2}$. Dies entspricht der Erwartung bzw. den Bedingungen, die an die Lösung für φ gestellt waren. Auch hier sind wieder in die px'_h–px'_v–Ebene Linien projiziert, für die der Parameterwinkel konstant ist. Diese sind in diesem Fall Ursprungsgeraden und entsprechen jenen nach Gleichung (4.19).

Insgesamt ist nun die nötige Information vorhanden, um aus den dreidimensionalen Daten ein zweidimensionales Spektrum zu erzeugen. Pixelweise ist die darauf abgebildete Energie E bzw. der zugehörige Bragg–Winkel α_B bestimmt und weiterhin sind die Grenzen des Reflektions– und damit Auswertungsbereichs definiert.

Zur Erzeugung des Spektrums wird ein gewichtetes Histogramm der Energien aller Pixel bestimmt, wobei als Gewichtung die Intensitäten in den zugehörigen Pixeln N_{xy} genommen wird. Dafür wird eine Energieintervallbreite $\Delta_{In.}E$ bestimmt und die Summe über die Intensitäten aller Pixel gebildet, auf welche eine Energie im zugehörigen Energieintervall abgebildet wird. Natürlich wird dies nur auf den Bereich innerhalb des Reflektionsbereiches, also der Begrenzungsgeraden, angewandt.

$$N_{[E_i, E_i+\Delta_{In.}E[} = \sum_{E_i \leq E\left(\alpha_B\left(px'_h, px'_v\right)\right) < E_i+\Delta_{In.}E} N_{px'_h px'_v} \tag{4.31}$$

Vor einem Vergleich dieser Auswertungsmethode mit einer Integration entlang von Pixelreihen soll noch der Einfluss der Wahl der Energieintervallbreite $\Delta_{In.}E$ untersucht werden, um zu zeigen, welchen Einfluss diese Wahl auf das Spektrum haben wird.

Dazu ist die beschriebene Auswertung auf das CCD–Bild aus Abbildung 4.7 angewendet worden. Das Ergebnis ist für verschiedene $\Delta_{In.}E$ in Abbildung 4.12 dargestellt. Mit schmaler werdender Energieintervallbreite sinkt die integrierte Intensität pro Kanal, da weniger Pixel mit einer Energie innerhalb des Intervalls vorhanden sind. Es ist gut zu sehen, dass die Wahl der Breite nicht entscheidend sein mag für die Intensität, welche in der Summe für alle Spektren gleich ist, jedoch sicherlich die Form des Spektrums stark beeinflusst. Im Fall von Intervallbreiten $\Delta_{In.}E = 10\,\text{eV}$ und $\Delta_{In.}E = 5\,\text{eV}$ sind diese breiter als die erwartete spektrale Verbreiterung des Spektrometers. Letztere wird als Halbwertsbreite der Spektrometerantwortfunktion bestimmt und liegt für den simulierten Kristall bei der hier betrachteten Fokusenergie in der Größenordnung von $\Delta E = 4\,\text{eV}$. Dadurch ist auch zu sehen, dass beide Intervallbreiten das durch das Spektrometer bestimmte spektrale Auflösungsvermögen verschlechtern. Im Allgemeinen sollte $\Delta_{In.}E$ daher kleiner als ΔE sein. Dadurch wird, wie in den beiden anderen Fällen $\Delta_{In.}E = 1\,\text{eV}$ und $\Delta_{In.}E = 0.5\,\text{eV}$, die erwartete Abbildungsform reproduziert und

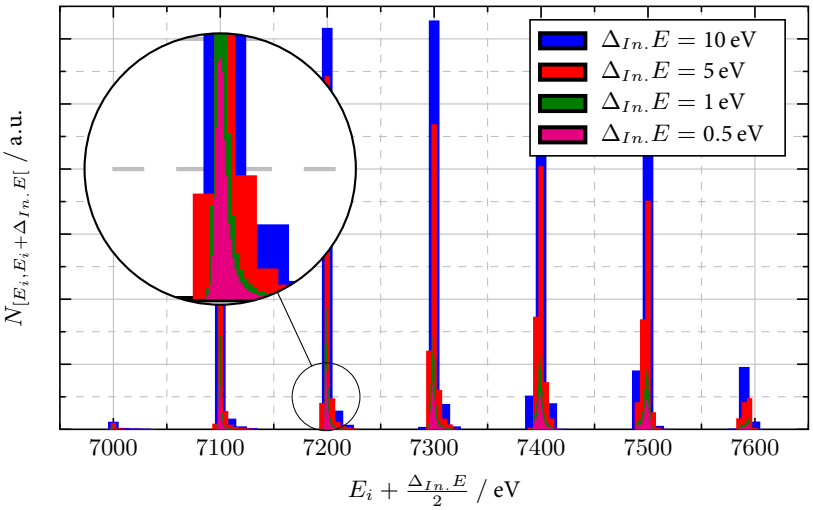


Abbildung 4.12: Gewichtete Histogramme nach Energie–Pixel–Zuordnung vom Kamerabild aus Abbildung 4.7 für verschiedene $\Delta_{In.}E$. Dargestellt ist die gewichtete Häufigkeit N im jeweiligen Energieintervall $[E_i, E_i + \Delta_{In.}E[$ über der Zentrumsenergie des jeweiligen Intervalls. Ein Bereich um $E = 7200$ eV ist vergrößert dargestellt. Gut zu sehen ist, dass die Intervallbreite nicht zu groß gewählt werden darf, da dies sonst zu einer Reduzierung der spektralen Auflösung führt.

das Spektrum nicht zusätzlich verfälscht. Eine zu kleine Wahl der Intervallbreite kann wiederum zu verrauschten Spektren führen, da die Anzahl der zu jedem Intervall beitragenden Pixel, aufgrund deren diskreter Natur, sinkt. Daher wird, ohne auf Spezialfälle einzugehen, ein Wert von $\Delta_{In.}E = 1$ eV bis $\Delta_{In.}E = 2$ eV empfohlen.

Als letztes wird ein Vergleich durchgeführt zwischen der hier vorgestellten Integration entlang von Ellipsenbögen und der Integration entlang von Spalten des CCD–Kamerabildes. Um einen direkten Vergleich zu ermöglichen, wurde für die Integration entlang von Spalten ebenfalls die eben vorgestellte Auswertung verwendet, mit den Ausnahmen, dass zum einen in Gleichung (4.29) $px'_v = 0$ gesetzt wird, wodurch die Energie nur noch von px'_h abhängt und damit in jeder Spalte konstant ist, und zum anderen, dass über die gesamte Bildhöhe integriert wird. Analog wird dann das gewichtete Histogramm gebildet. Das Ergebnis ist für eine Energieintervallbreite von $\Delta_{In.}E = 1$ eV in Abbildung 4.13 für die beiden Linien bei den Energien $E = 7200$ eV und $E = 7500$ eV gezeigt. Zum Vergleich ist ebenfalls die Integration entlang der Ellipsenbögen dargestellt. Direkt sichtbar ist der allgemein breitere Verlauf bei der Spaltenintegration. Dies ist zu erwarten gewesen, da gerade die Bildformung, und damit der elliptische Verlauf der Abbildung, ignoriert wird. An Stelle von einer einfachen Verbreiterung ändert sich jedoch auch die generelle Form der Abbildung. Eine einfache Abschätzung der Halbwertsbreite w ist in der Abbildung 4.13 angegeben. Diese kann als ein Maß für die Verbreiterung angesehen werden, jedoch sollte immer auch die Änderung der Form dabei bedacht werden. Unter Miteinbeziehung der Fläche unter den Graphen zeigen die unterschiedlichen Halbwertsbreiten, dass sich der Aufwand für die Integration entlang von Ellipsen lohnt. Das spektrale Auflösungsvermögen des Spektrometers bleibt erhalten bzw. wird in den Spektren verbessert und der Großteil des Signals wird aufgesammelt, also der Öffnungswinkel maximal

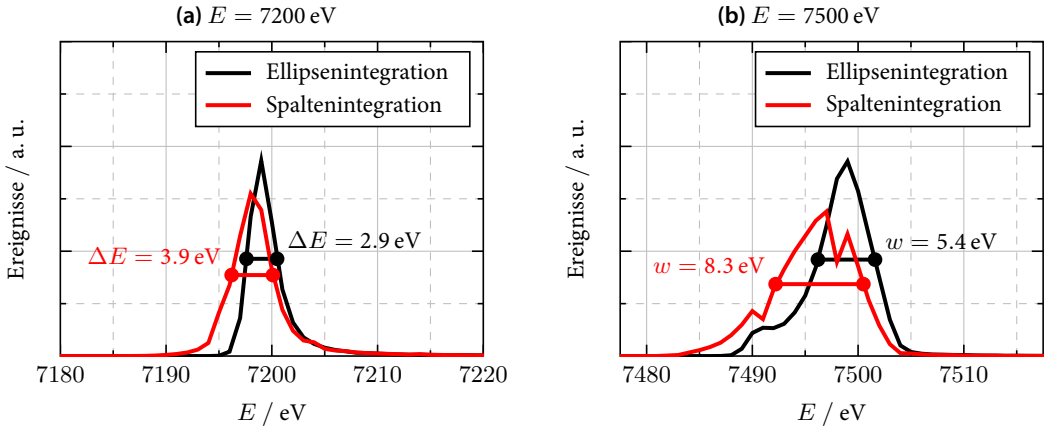


Abbildung 4.13: Vergleich der gewichteten Histogramme bei Integration entlang von Spalten und Ellipsen. Dabei ist wie zuvor die gewichtete Häufigkeit innerhalb der hier konstanten Energieintervalle in einem engeren Energiebereich um $E = 7200\,\mathrm{eV}$ bzw. $E = 7500\,\mathrm{eV}$ gezeigt. Zusätzlich zur beobachtbaren allgemeinen Verformung gibt es allgemein eine Verbreiterung der Spektren bei Integration entlang von Spalten, die zusätzlich größer mit steigendem Abstand zur Fokusenergie wird.

ausgenutzt. Weiterhin ist jedoch auch zu erkennen, dass die Unterschiede in den Halbwertsbreiten stärker sind, je weiter die Energie von der Fokusenergie entfernt ist, da in diesen Fällen das Signal über einen breiteren px'_h–Bereich verteilt ist. Bei $E = 7200\,\mathrm{eV}$ ist die Halbwertsbreite bei der Spaltenintegration um ca. 34 %, bei $E = 7500\,\mathrm{eV}$ um ca. 54 % erhöht. Der Anteil des Reflektionsbereiches als Verhältnis der gesamten Intensität bei Ellipsen– zu Spaltenintegration wird jedoch aufgrund der Eingrenzung des Auswertebereichs vor allem nahe der Fokusenergie geringer und sinkt von ca. 99.9 % bei $E = 7500\,\mathrm{eV}$ auf ca. 85.6 % bei $E = 7200\,\mathrm{eV}$. Eine ähnliche Halbwertsbreite lässt sich bei der Spaltenintegration durch eine starke Eingrenzung der beteiligten Zeilen des Kamerabildes erzeugen. Dies führt jedoch direkt zu einer sehr starken Eingrenzung der erfassten Intensität und wird daher in diesem Schritt nicht betrachtet.

Zu diesem Zeitpunkt soll der aktuelle Stand des Ablaufs der Umwandlung eines Bildes in ein Spektrum zusammengefasst werden. Dazu ist dieser in Abbildung 4.14 als Verlaufsdiagramm dargestellt. Graue Boxen bedeuten dabei Schritte, die durchgeführt werden, rote Boxen sind vorhandene Parameter/Daten, die in einzelnen Schritten verwendet werden. Die Pfeile stehen zum einen für die Ablaufreihenfolge (grau), zum anderen für die Zuführung vorhandener Daten (rot).

Aus einer Messung liegen dunkelbildbereinigt das Leerbild und (die) Probenbild(er) vor. Das Leerbild wird üblicherweise als Grundlage der Korrektur genommen. Der erste Schritt ist das Bestimmen des Auswertebereichs. Dazu wird zuerst in vertikale Querschnittsprofile eine doppelte Arkustangensfunktion nach Gleichung (4.20) gefittet, wonach die sich daraus ergebenen Wendepunkte durch zwei Geraden nach Gleichung (4.21) angepasst werden. Mit Hilfe dieser Geraden und der Fokuspunktkoordinaten kann der Drehwinkel β bestimmt und nach Gleichung (4.26) das lokale Kamerakoordinatensystem transformiert werden, so dass der Fokuspunkt im Ursprung liegt und die Winkelhalbierende des Reflektionsbereiches mit der Abszisse

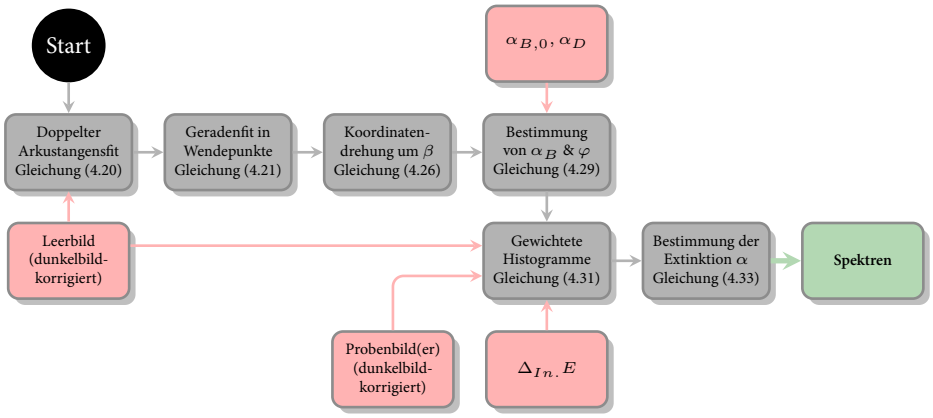


Abbildung 4.14: Verlaufsdiagramm der Bildauswertung. Rot steht dabei für Daten bzw. Parameter, die vorliegen bzw. hinzugefügt werden, grau für einzelne Schritte in der Auswertung und grün für die finalen Absorptionsspektren.

übereinstimmt. Als nächstes lassen sich die kartesischen Koordinaten des soeben bestimmten Koordinatensystems unter Angabe des zur Fokusenergie gehörenden Bragg–Winkels $\alpha_{B,0}$ und des Drehwinkels der Kamera α_D in die zugehörigen Bragg– α_B und Parameterwinkel φ nach Gleichung (4.29) überführen. Diese Pixel–Energie–Zuordnung ist für alle Bilder einer Messreihe identisch und es kann pro Kamerabild ein gewichtetes Histogramm unter Angabe einer Energieintervallbreite $\Delta_{In.}E$ bestimmt werden. Diese Histogramme entsprechen dann den jeweiligen Spektren und über das Lambert–Beer Gesetz lässt sich der Extinktionskoeffizient zur i–ten Probe $\alpha_i = \alpha_i(E) = \mu_i(E)\, Q_i$ aus allen Bestandteilen j der Probe (z. B. Elemente) nach

$$\alpha_i = \sum_j \mu_{i,j} Q_{i,j} \tag{4.32}$$

$$= \ln\left(\frac{I_0}{I_i}\right) \tag{4.33}$$

bestimmen. Dabei sind die Intensitäten des Leer– und der Probenbilder I_0 bzw. I_i.

Final soll ein Vergleich erfolgen zwischen der hier vorgestellten Spektrumserzeugung durch Integration entlang von Ellipsen, mit den bereits angesprochenen Varianten einer einfachen Integration entlang der Bildspalten sowohl über das gesamte Bild, als auch nur in einem kleinen Zeilenbereich um den Fokuspunkt herum. Diese drei Ergebnisse sind in Abbildung 4.15 gezeigt. Dabei wurde eine Messung einer reiner Eisenprobe mit einem Kristall mit Krümmungsradius von $R = 150\,\text{mm}$ genommen. Die Extinktion ist über einem Energiebereich gezeigt, der die Eisen K–Absorptionskante beinhaltet. Die bereits zuvor angesprochenen Effekte sind sehr gut zu erkennen. Dies ist auf der einen Seite das niedrigere spektrale Auflösungsvermögen für die Auswertung entlang von Spalten des Bildes. Dies macht sich insbesondere bei Stellen mit betragsmäßig hoher Steigung bemerkbar, in diesem Fall vor allem direkt an der Absorptionskante. Die erste, kleine Peakstruktur ist hier, wenn überhaupt nur als eine Schulter zu erkennen. Auf der anderen Seite zeigt die Spaltenintegration in nur einem sehr schmalen Bereich von

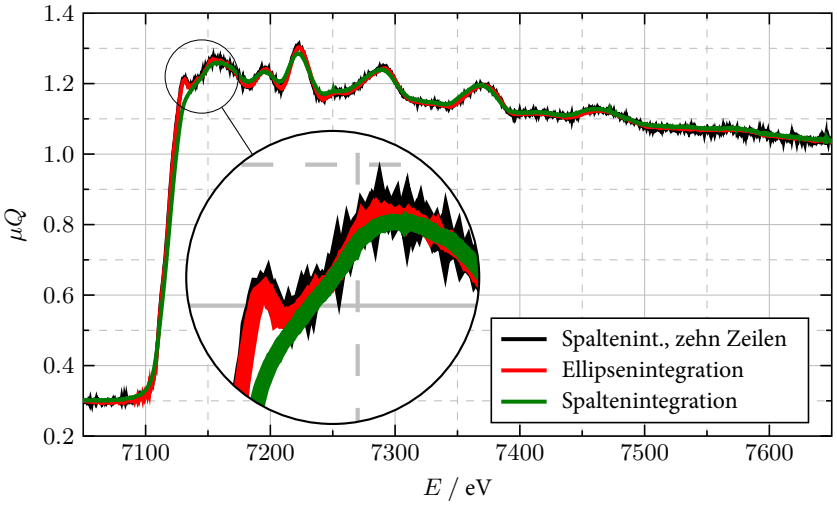


Abbildung 4.15: Vergleich verschieden ausgewerteter Spektren einer Messung an der Eisen K–Absorptionskante einer Eisenfolie. Die absolute Extinktion α ist über der Energie E dargestellt für eine Integration entlang der Ellipsen, entlang von Spalten über das gesamte Bild und entlang von Spalten in nur einem kleinen Zeilenbereich um die vertikale Fokusposition y_F herum. Das Spektrum der Ellipsenintegration kombiniert die hohe spektrale Auflösung und das gute Signal–zu–Rausch–Verhältnis der beiden anderen Auswertemethoden.

zehn Zeilen aufgrund der geringen Anzahl der beteiligten Pixel ein erhöhtes Rauschen über das gesamte Spektrum. Das spektrale Auflösungsvermögen zeigt jedoch nicht die Schwächen, wie wenn das gesamte Bild miteinbezogen wird. Beide Stärken kombiniert das Spektrum, welches durch die Integration entlang von Ellipsen erlangt wurde. In diesem Fall ist also sowohl das spektrale Auflösungsvermögen optimal, als auch das Rauschen des Signals minimal.

4.4 Energieachsenkalibrierung

Im Allgemein ist eine genaue Kenntnis des Drehwinkels der Kamera α_D und des zur Fokusenergie gehörenden Bragg–Winkels $\alpha_{B,0}$ nicht gegeben. Dadurch wird, siehe Abbildung 4.14, die Bestimmung der Bragg–Winkel zu den Pixelkoordinaten (px'_h, px'_v) nicht exakt sein. Als Beispiel sei hier bereits auf Abbildung 4.18 verwiesen, in der sowohl die gemessenen Spektren, aufgenommen mit der XANES–optimierten Optik, für die erwarteten und optimalen Werte von α_D und $\alpha_{B,0}$, als auch das Referenzspektrum für eine reine Eisenfolie gezeigt sind. Für diesen Fall soll ein Verfahren zur optimalen Energieachsenkalibrierung vorgestellt werden. Da eine direkte Bestimmung aufgrund der erwähnten allgemeinen Unkenntnis von angenommen Parametern des Aufbaus, insbesondere wie bereits erwähnt α_D und $\alpha_{B,0}$, nicht möglich ist, wird dafür generell eine Referenz benötigt, also ein bereits bekanntes Referenzspektrum einer Probe/Substanz, die ebenfalls mit dem Laboraufbau gemessen wird. Die Übereinstimmung von Referenz– und Laborspektrum α_{Ref} und α_{Lab}, soll dann als Maß für die Richtigkeit der Energieachse genutzt werden. Das Maß der Übereinstimmung χ^2 wird dabei definiert über die

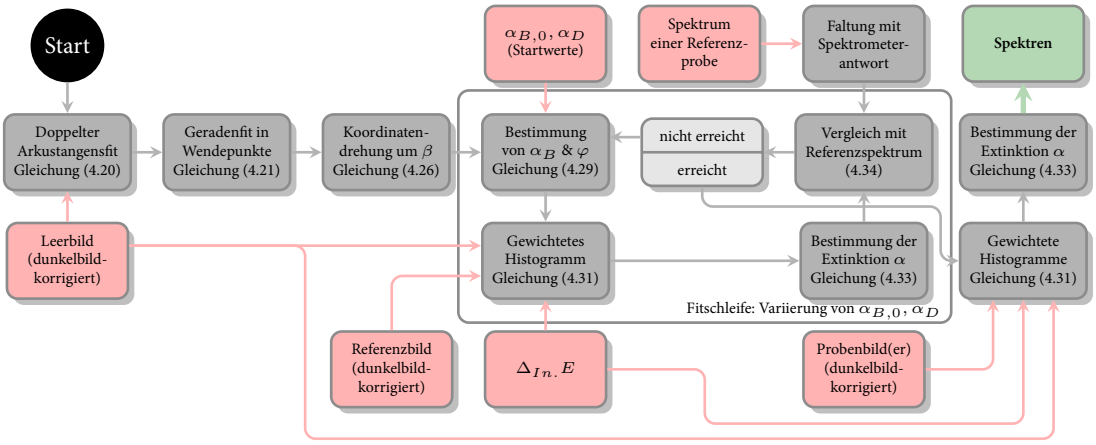


Abbildung 4.16: Verlaufsdiagramm der Bildauswertung mit Energieachsenkalibrierung. Rot steht dabei für Daten bzw. Parameter, die vorliegen bzw. hinzugefügt werden, grau für einzelne Schritte in der Auswertung und grün für die finalen Absorptionsspektren. Hinzugekommen ist die Fitschleife zur Bestimmung der optimalen Werte von $\alpha_{B,0}$ und α_D durch einen Vergleich der Labormessung einer Referenzprobe mit einem Referenzspektrum.

Summe der quadratischen Abstände zwischen Referenz– und Laborspektrum.

$$\chi^2 = \sum_{n=1}^{N} \left(\alpha_{Ref}\left(E\right) - \alpha_{Lab}\left(E\right)\right)^2 \tag{4.34}$$

Ein minimales χ^2 bedeutet dabei die maximale Übereinstimmung. Die somit gewonnene Energieachse ist dadurch direkt abhängig von der Richtigkeit der Energieachse der Referenz. Bei vielen Probensystemen bietet sich das Reinelement als Referenzprobe an, da dieses oft gut untersucht ist und es dementsprechend Referenzmessungen gibt, z. B. von Absorptionsmessungen an Synchrotronstrahlungsquellen.

Das Vorgehen für eine solche Energieachsenkalibrierung soll nun vorgestellt werden. Der Ablauf nach Abbildung 4.14 wird dabei allgemein angepasst werden müssen und ergibt sich dann neu zu dem in Abbildung 4.16 gezeigten Verlauf. Auf die einzelnen Schritte und insbesondere die Unterschiede zum vorherigen Vorgehen soll nun eingegangen werden. Dabei wird eine Messung der Eisen K–Absorptionskante als Beispiel dienen.

Im Allgemeinen wird die benötigte Referenzprobe nicht zugleich an einer Synchrotron–Strahlungsquelle und am Laboraufbau vermessen worden sein, weswegen auch auf Spektren aus Datenbanken ausgewichen werden kann. Auch hier ist jedoch stets zu beachten, dass die sich ergebende Zuordnung der Energien direkt abhängig von der Richtigkeit des Referenzspektrums ist.

Die ersten Schritte, die Bestimmung des Reflektionsbereiches des Bildes und die anschließende Drehung des Koordinatensystems um den Winkel β, sind identisch, da hier nur das Leerbild betrachtet wird. Ab hier wird eine Schleife durchlaufen, in der die Unbekannten $\alpha_{B,0}$ und α_D variiert werden. Mit Startparametern, in diesem Fall den erwarteten Größen für beide Winkel, wird wie zuvor die pixelweise Bestimmung der abgebildeten Energie und anschließend

ein gewichtetes Histogramm für Leer– und Referenzbild erzeugt. Daraus lässt sich die Extinktion α_{Lab} der Labormessung der Referenzsubstanz ableiten. Dafür soll anschließend mit α_{Ref} die Übereinstimmung über χ^2 bestimmt werden.

Wie bereits erwähnt, wird das Referenzspektrum im Allgemeinen nicht von derselben Probe stammen. Im Unterschied zu α_{Lab}, das als absolute Extinktion $\mu_{Lab}Q_{Lab}$ vorliegt, kann α_{Ref} in verschiedenen Formen vorliegen, unter anderem als direkter Massenschwächungskoeffizient μ_{Ref}, als bereits normierte Extinktion $\alpha_{Ref,norm}$ oder auch in beliebig vielen anderen Formen. Zusätzlich wird das spektrale Auflösungsvermögen des Laborspektrometers und des Spektrometers, mit dem die Referenz gemessen wurde, im Allgemeinen unterschiedlich sein. Unter dieser Bedingung ist ein direkter Vergleich wenig sinnvoll, weswegen in diesem Schritt zum einen eine Normierung beider Spektren implementiert und zum anderen das Referenzspektrum künstlich verbreitert wird, um ein geringeres Auflösungsvermögen zu simulieren. Die Normierung kann für das Referenzspektrum einmalig erfolgen, muss jedoch für das Laborspektrum bei jeder neuen Kombination von $\alpha_{B,0}$ und α_D erneut durchgeführt werden. Dabei soll der Bereich vor der Absorptionskante auf $\alpha_{norm} = 0$ und der Bereich hinter der Kante für angenommene atomare Werte (keine Oszillationen) auf $\alpha_{norm} = 1$ gesetzt werden. Die Verbreiterung des Referenzspektrums α_{Ref} wird durch eine Faltung mit der Spektrometerantwortfunktion f_{Saf}, in erster Näherung durch eine Normalverteilung f_{Gauss},

$$\alpha'_{Ref} = \alpha_{Ref} * f_{\text{Gauss}} \tag{4.35}$$

durchgeführt. Zu Vereinfachung wird das gesamte Spektrum mit einer Normalverteilung konstanter Breite gefaltet, auch wenn genau genommen das spektrale Auflösungsvermögen innerhalb eines Spektrums abnimmt, siehe Kapitel 5.4. Daher muss ein effektiver Wert gefunden werden. Dies kann innerhalb einer weiteren Ebene der oben erwähnten Schleife der Kalibrierung für verschiedene Gaußbreiten erfolgen, um dann das minimale χ^2 zusätzlich in Abhängigkeit von der Gaußbreite darzustellen. Bei einer weiteren Verwendung desselben Referenzspektrums kann dieser optimierte Wert dann direkt genutzt werden.

Bevor das weitere Vorgehen beschrieben wird, soll die Funktionsweise der erwähnten Normierung genauer beschrieben werden. Wie in Kapitel 2.1 dargestellt ergibt sich für isolierte Atome ein erwarteter exponentieller Abfall in der Extinktion. Dadurch bietet es sich an, für die Normierung die Bereiche vor und hinter der Kante mit einem solchen exponentiellen Verlauf

$$\alpha_{at.} = Ae^{-\frac{E-c}{t}} + A_0 \tag{4.36}$$

anzupassen, mit $\alpha_{at.,vor}$ und $\alpha_{at.,hinter}$ respektive. Dieser Fit wird über die Methode der kleinsten Quadrate durchgeführt, dessen Ergebnis für ein Spektrum der Eisen K–Absorptionskante einer Eisenfolie in Abbildung 4.17 dargestellt ist. Dabei ist zum einen in Abbildung 4.17a das unnormierte Spektrum der absoluten Extinktion mit den exponentiellen Anpassungen gezeigt, wobei diese auf den gesamten Energiebereich erweitert sind, und zum anderen in 4.17b das nach

$$\alpha_{norm} = \frac{\alpha - \alpha_{at.,vor}}{\alpha_{at.,hinter} - \alpha_{at.,vor}} \tag{4.37}$$

normierte Spektrum. Damit lässt sich dann das Labor– mit dem Referenzspektrum vergleichen, siehe Abbildung 4.16, und bei Bedarf wird die Schleife mit neuen Werten für $\alpha_{B,0}$ und α_D

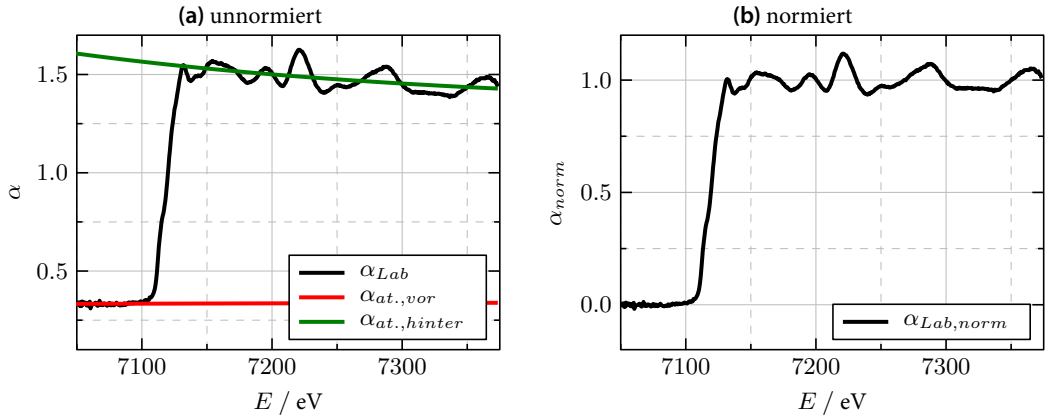


Abbildung 4.17: Normierung eines Eisen K–Kanten Absorptionsspektrums. Dargestellt sind die absolute und normierte Extinktion α bzw. α_{norm} über der Energie für das unnormierte Spektrum mit exponentiellen Fits in die Teile vor und nach der Absorptionskante (links) und das damit nach Gleichung (4.37) normierte Spektrum (rechts).

durchlaufen. Sobald die gewünschte Abweichung erreicht ist, werden mit Hilfe der aktuellen Pixel–Energie–Zuordnung, wie im vorherigen Abschnitt gezeigt, die gewichteten Histogramme für das Leerbild und jetzt zusätzlich die Probenbilder, welche das Referenzbild enthalten können, und daraus dann wiederum die Extinktion jedes einzelnen Probenbildes berechnet. Damit ergeben sich dann die fertigen Spektren, siehe Abbildung 4.18, als Beispiel für die optimale Energieachsenkalibrierung an der Referenzprobe, mit Vergleich des Spektrums mit den Startwerten und mit den optimalen Parametern. Um die Energieachse gut zu kalibrieren, muss einmalig pro Messzyklus eine entsprechende Referenz für jede Einstellung des Aufbaus gemessen werden.

Anhand des hier gezeigten Beispiels soll der Verlauf von χ^2 genauer betrachtet werden, sowohl für verschiedene Werte des Fokus– als auch Drehwinkels, ebenso wie für verschiedene Breiten der Normalverteilung zur Verbreiterung des Referenzspektrums. Für ersteres wird χ^2 in einem Bereich um die Startwerte von $\alpha_{B,0}$ und α_D herum untersucht. Dabei sollen folgende Vorüberlegungen überprüft werden.

Eine Änderung des angenommenen Bragg–Winkels $\alpha_{B,0}$ der Fokusenergie hat vor allem eine Verschiebung des Spektrums zur Folge. Daher wird erwartet, dass es für jeden Drehwinkel der Kamera α_D ein Minimum von χ^2 gibt, mit einer starken Vergrößerung zu beiden Seiten dieses Optimums. Dies kann man sich vorstellen wie bei zwei Stufenfunktionen, als erste Näherung der Absorptionskanten, bei denen der Betrag der Fläche zwischen beiden Graphen bestimmt wird. Diese Fläche ist aufgrund der Stufe gerade dann am geringsten, wenn die Position der Stufe bei beiden Funktionen übereinstimmt. Die insbesondere durch ein nicht optimales α_D auftretende Verzerrung des Spektrums wird dabei durch die geringen Unterschiede innerhalb der Oszillationen (hier $\Delta\alpha_{norm} \leq 0.3$) im Vergleich zu den normierten Absorptionswerten vor ($\alpha_{norm} \approx 0$) und hinter ($\alpha_{norm} \approx 1$) der Kante in seiner Wirkung auf χ^2 begrenzt bleiben.

Bei festem $\alpha_{B,0}$ sorgt eine Variation von α_D um $\alpha_{B,0}$ herum für eine Verzerrung des Spek-

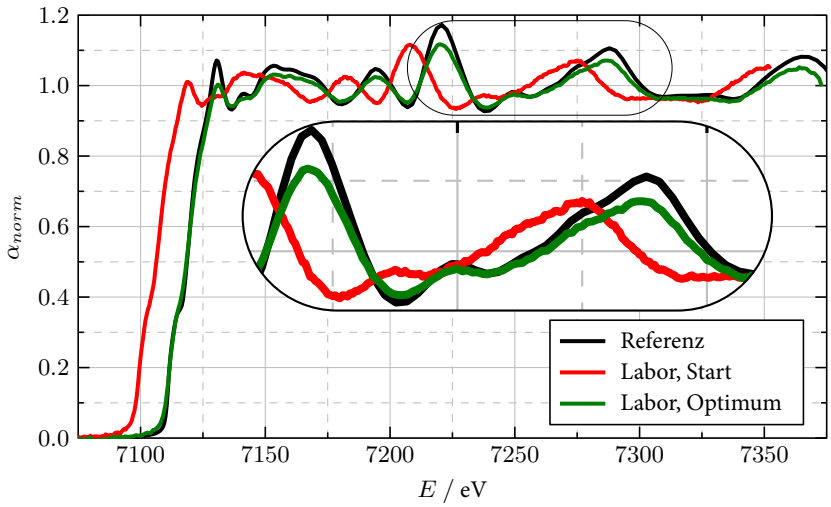


Abbildung 4.18: Vergleich des Referenzspektrums mit den Laborspektren, jeweils mit und ohne Energieachsenkalibrierung. Dargestellt ist die normierte Extinktion α_{norm} für das Referenzspektrum sowie die Laborspektren mit den Start– und optimalen Parametern für $\alpha_{B,0}$ und α_D. Der extreme Unterschied zwischen den Spektren mit den Startparametern und die Übereinstimmung bei den optimalen Parametern ist hier sehr gut zu sehen.

trums. Dies liegt daran, dass die CCD Kamera im Idealfall ($\alpha_D = \alpha_{B,0}$) zur einfallenden Strahlung einen Winkel von ca. 90° hat, wobei der Unterschied größer wird, je weiter die Energie von der Fokusenergie entfernt ist. In erster Näherung findet also eine rechtwinklige Projektion des Kristalls auf die Kameraebene statt. Sobald α_D von $\alpha_{B,0}$ abweicht, findet diese Projektion nicht mehr im rechten Winkel statt und die Entfernung in der Kameraebene einer gegebenen Energie zur Fokusenergie steigt. Andersherum wird dadurch Pixeln mit konstanter Entfernung zum Fokuspunkt mit steigender Differenz von α_D zu $\alpha_{B,0}$ eine immer kleinere Energiedifferenz zur Fokusenergie zugeordnet, bei jedoch gleichbleibender Zuordnung von E_0 zum Fokuspunkt. Dadurch wird bei Bragg–Winkeln, die niedriger sind als der optimale Bragg–Winkel, bei zwei Drehwinkeln, in etwa gleich weit entfernt vom jeweiligen Bragg–Winkel, ein Minimum in χ^2 erreicht. Dies passiert, wie in der vorherigen Ausführung erläutert, dann, wenn die Lage der Kante in beiden Spektren übereinstimmt. Die Stauchung ist jedoch relativ klein, weswegen eine Änderung von α_D bei konstantem $\alpha_{B,0}$ in einer nur kleinen Änderung von χ^2 resultiert und teilweise starke Änderungen in α_D vorgenommen werden müssen um dieses Minimum zu erreichen. Für Bragg–Winkel oberhalb des optimalen Bragg–Winkels ist aufgrund der Verschiebung der Kante zu höheren Energien auch durch eine Stauchung der Achse kein Zusammenführen der beiden Kantenpositionen mehr möglich und daher generell kein Minimum erreichbar.

Zusammenfassend wird also erwartet, dass es zu folgendem Verhalten kommt. Für jeden Drehwinkel α_D gibt es ein Minimum in χ^2 wobei das jeweilige Minimum mit zunehmendem Abstand zum optimalen Drehwinkel bei immer kleineren Bragg–Winkeln $\alpha_{B,0}$ liegt. Dazu ist in Abbildung 4.19 χ^2 über einen Bereich von Bragg–Winkeln und Drehwinkeln als Konturplot dargestellt. Dabei bedeuten blau niedrige und rot hohe Werte von χ^2. Zusätzlich sind die

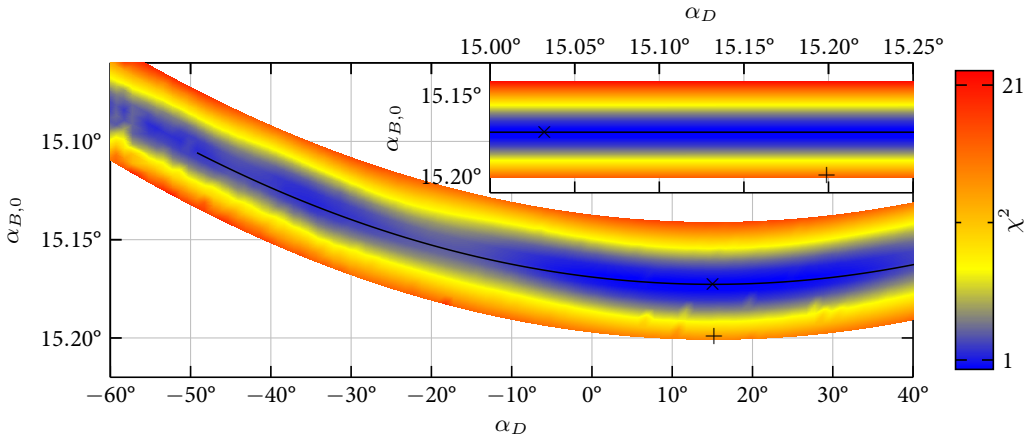


Abbildung 4.19: Die Übereinstimmung χ^2 ist für diverse Kombinationen von α_D und $\alpha_{B,0}$ als Konturplot dargestellt, mit einer Vergrößerung des Bereichs um die Start– und optimalen Parameter herum. Zusätzlich zu den beiden Parameterpaaren ist als Linie der Verlauf der Minima von χ^2 abhängig vom Drehwinkel α_D gezeigt. Dabei ist gut zu sehen, dass die optimalen Parameter mit der Extremalstelle dieses Verlaufs übereinstimmen.

Startparameter (+) und optimalen Parameter (×) von α_D und $\alpha_{B,0}$ markiert. Allgemein ist zu sehen, dass es bei festem Drehwinkel ein eindeutiges Minimum in χ^2 für ein bestimmtes $\alpha_{B,0}$ mit schnell ansteigenden Werten in beide Richtungen gibt. Für die Positionen dieser Minima ergibt sich in Abhängigkeit von α_D der als schwarze Linie dargestellte, annähernd quadratische Verlauf, wobei die optimalen Werte von α_D und $\alpha_{B,0}$ (×) wie erwartet direkt mit den Werten der Extremalstelle dieses Verlaufs übereinstimmen. Zu beachten ist dabei insbesondere, dass die beiden Winkel nicht übereinstimmen, die Kamera in diesem Fall also nicht der optimalen Orientierung zufolge aufgestellt ist, auch wenn diese Abweichung hier nur sehr klein ausfällt.

Die Krümmung des Verlaufs von χ^2_{min} als Funktion des Drehwinkels der Kamera α_D ist sehr gering. Daher ist auch das Minimum in diesem Verlauf sehr breit. Möglicherweise werden dabei also bei komplett freilaufenden Fitparametern und abhängig von den Startwerten unterschiedliche Ergebnisse geliefert. Daher sollte im Zweifel, oder auch generell, wie hier beschrieben der dreidimensionale Verlauf von $\chi^2\,(\alpha_{B,0}, \alpha_D)$ abgerastert werden, um zumindest die Startwerte besser eingrenzen zu können.

Als letztes soll die Abhängigkeit von der Breite der Normalverteilung zur Verbreiterung des Referenzspektrums gezeigt werden. Dabei werden jeweils, wie zuvor beschrieben, die optimalen Winkel für jede Gaußbreite bestimmt, in dem zuvor das Referenzspektrum mit einer Normalverteilung der gegebenen Gaußbreite gefaltet wird. Für diese optimale Winkelkombination wird die Übereinstimmung χ^2_{min} bestimmt. Dieser Verlauf und die dazugehörigen Verläufe beider Winkel sind in Abbildung 4.20 dargestellt.

Direkt ist ein Minimum im Verlauf von χ^2_{min} zu sehen. Dieses entspricht der optimalen Übereinstimmung des verbreiterten Referenzspektrums mit dem Laborspektrum. Die beiden Winkel haben ein gegensätzliches Verhalten. Wo der bestmögliche Fokuswinkel $\alpha_{B,0,min}$ mit der Gaußbreite steigt, steigt ebenfalls der Abstand des Drehwinkels $\alpha_{D,min}$ zum ursprünglichen Fokuswinkel. Dieses Verhalten lässt sich ebenfalls wie zuvor erklären, wenn bedacht wird,

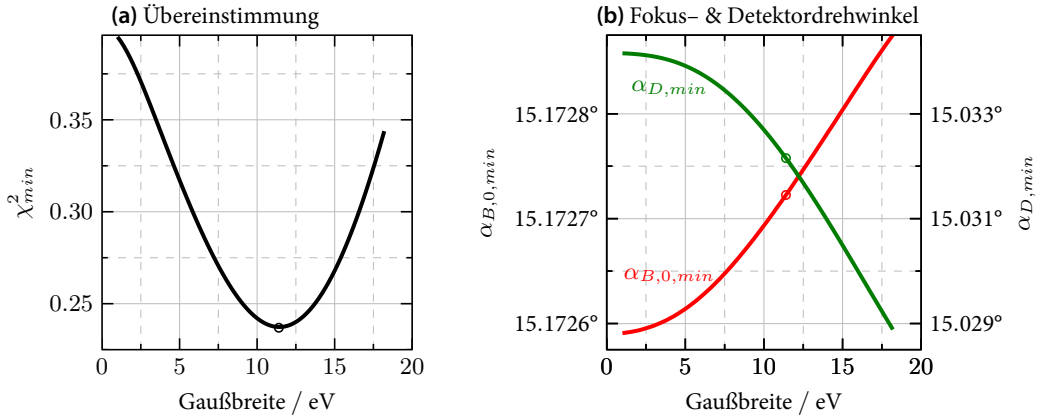


Abbildung 4.20: Übereinstimmung χ^2_{min} sowie Fokus– & Drehwinkel $\alpha_{B,0,min}$ & $\alpha_{D,min}$ in Abhängigkeit von der Gaußbreite. Es ist ein Optimum, entsprechend dem markierten Minimum im linken Verlauf, zu sehen, welches eine bestmögliche Übereinstimmung des Proben– mit dem Referenzspektrum liefert. Die dazugehörigen optimalen Fokus– und Drehwinkel sind ebenfalls markiert.

dass eine stärkere Verbreiterung den Anstieg der Absorptionskante abflacht, wodurch das Probenspektrum effektiv weiter zu niedrigeren Energien verschoben werden muss, entsprechend einer Verschiebung des Fokuswinkels zu größeren Werten. Dem entgegenwirkend, muss der Drehwinkel weitergehend abgeflacht werden, um eine stärker werdende Streckung des Spektrums zu erzeugen, welches dann wiederum dafür sorgt, dass eine bestmögliche Übereinstimmung erzeugt wird.

4.5 Zusammenfassung

Es wurde ein Verfahren vorgestellt, mit dem sich aus Messbildern des vorgestellten Aufbaus nahezu artefaktfrei Spektren erzeugen lassen. Dieses Verfahren ist dabei optimiert unter Einbeziehung der speziell verwendeten Geometrie des Spektrometers. Die Vorbereitung der Bilder beinhaltet eine Korrektur der komischen Partikel. Zusätzlich wurde beschrieben, wie mehrere Bilder zu einem einzelnen Bild zusammengeführt werden. Dieses wird dann weiterhin noch um Dunkelbildaufnahmen korrigiert.

Anschließend wurde zuerst die generelle Form, auf die Energien in der Detektorebene abgebildet werden, qualitativ zu Ellipsen bestimmt. Diese Ellipsen wurden im nächsten Schritt in Koordinaten der Detektorebene berechnet und allgemein, von fokussierter Energie und Drehwinkel der Kamera abhängig, pixelweise die Energiezuordnung definiert. Das Verfahren zur Umwandlung der Bilder in Spektren besteht dann aus der Bildung gewichteter Histogramme der Energie–Pixel–Zuordnung mit den Intensitäten der jeweiligen Pixel als Gewichtungsfaktoren. Aus diesen gewonnenen Intensitätsspektren lässt sich danach die jeweilige Probenextinktion berechnen.

Falls eine akkurate Energieachse nötig ist, müssen die oben genannten Schritte angepasst werden. Die in die Pixel–Energie–Zuordnung eingesetzten Bragg– und Drehwinkel werden bis

zu einer bestmöglichen Übereinstimmung zwischen einem normierten, im Bedarf mit einer Verbreitungsfunktion gefalteten Referenzspektrum und einem ebenfalls normierten Laborspektrum einer gleichen Probe verändert. Die dadurch optimierte Energie–Pixel–Zuordnung kann dann auf alle Proben, die in derselben Konfiguration gemessen wurden, angewendet werden und es ist somit auf diese Art möglich, artefaktfrei Spektren mit der bestmöglichen spektralen Auflösung und dem bestmöglichen Signal–zu–Rausch Verhältnis zu erzeugen. Eine Energieachsenkalibrierung mit einer Referenzprobe wird unnötig, wenn die räumliche Position aller Komponenten bekannt ist, wodurch sich die nötigen Informationen des Bragg– und Drehwinkels automatisch ergeben. Im Allgemeinen lässt sich dies jedoch nur durch präzisere und damit teurere Positionierungsmotoren realisieren.

Kapitel 5

Charakterisierung des Spektrometers

Die Charakterisierung des Spektrometers bezüglich verschiedener Größen ist von immenser Bedeutung, sowohl bei der Interpretation als auch der Planung von Messungen. Insbesondere für zweiteres ist es wichtig, Eigenschaften, wie z. B. den allgemeinen Energiebereich des Spektrometers, den simultan während einer Messung erfassbaren spektralen Bereich, das spektrale Auflösungsvermögen, aber auch die nötige Messzeit zum Erreichen eines bestimmten Signal–Rausch–Verhältnisses zu kennen. Dadurch kann z. B. bestimmt werden, welche Absorptionskanten von welchen Elementen generell als Gegenstand von Untersuchungen dienen können, in wie weit sich eine gegebene Probendicke auf das Signal–Rausch–Verhältnis auswirkt, aber auch entschieden werden, welche Optik in Bezug auf den Raumwinkel und das spektrale Auflösungsvermögen optimal für die gegebene Fragestellung ist.

In den nächsten Abschnitten werden die einzelnen charakteristischen Größen des Spektrometers sowohl theoretisch über den gesamten Spektralbereich von Interesse, als auch so weit möglich experimentell beschrieben. Vor allem zur theoretischen Beschreibung sei allgemein auf Details der Spektrometerkomponenten in Kapitel 3.3, soweit hier nicht explizit erwähnt, verwiesen.

Die theoretischen Betrachtungen basieren im Allgemeinen auf Ray–Tracing–Simulationen der beiden charakterisierten Kristalloptiken, welche als Grundlage das in [99] dargestellte Reflektionsmodell nutzen. Dabei werden sowohl die Dicken, Krümmungsradien, lateralen Dimensionen, als auch die Mosaizitäten bzw. Mosaic Spreads der Optiken verwendet. Ebenfalls fließen die speziellen Gegebenheiten des CCD–Systems inklusive der indirekten Detektion der Röntgenphotonen als auch die Hochspannungs– und Anodenstromabhängige Emissionscharakteristik der Mikrofokus–Kleinleistungsröntgenröhre mit ein.

Um sowohl den effektiven Raumwinkel, als auch den integralen effektiven Raumwinkel und das spektrale Auflösungsvermögen abschätzen zu können, wurden folgende Simulationen für eine monochromatische Abstrahlung der simulierten Quelle ausgeführt. Durch die Fokusenergie $E_0 \in [3\,\mathrm{keV}, 13\,\mathrm{keV}]$ in Schritten von $\Delta E_0 = 100\,\mathrm{eV}$ wird die jeweilige Geometrie nach Kapitel 3.1 gegeben und es wird dann jeweils eine Simulation für Energien $E_i \in [E_0 - 1\,\mathrm{keV}, E_0 + 1\,\mathrm{keV}]$ in Schritten von $\Delta E_i = 5\,\mathrm{eV}$ vorgenommen.

Der Emissionsraumwinkel Ω_E der Quelle innerhalb der Simulation ist dabei festgelegt, genauso wie die Anzahl der emittierten Photonen. Die Detektoreffizienz und die Transmission durch Komponenten in Strahlrichtung und eine eventuell vorhandene Probe wird erst nachträglich in Abschnitt 5.5 miteinbezogen, wenn es wichtig wird für absolute detektierte Photonenzahlen. Im Rahmen der Simulation hat das Detektionssystem also eine Quanteneffizienz von $\eta = 100\,\%$.

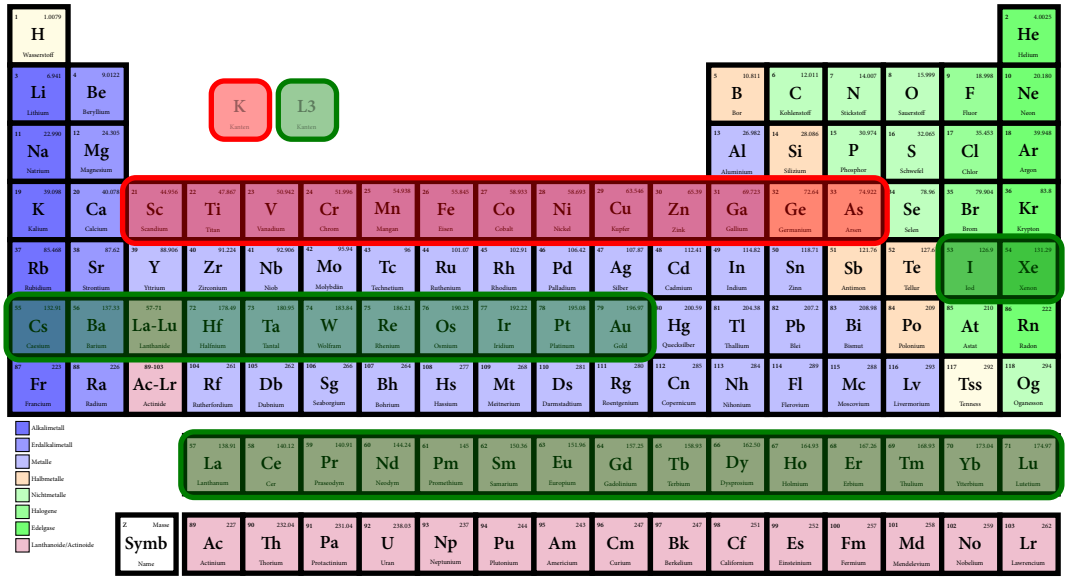


Abbildung 5.1: Periodensystem der Elemente. Es sind die untersuchbaren K– und L3–Absorptionskanten innerhalb des Energieintervalls $E \in [4.5\,\mathrm{keV}, 12\,\mathrm{keV}]$ rot und grün markiert. Es ergibt sich der Bereich von Scandium bis Arsen und von Iod bis Gold inklusive der Lanthanoide.

5.1 Allgemeine Betrachtungen

Zunächst sollen zwei allgemeine Charakterisierungen betrachtet werden. Dies ist zum einen der gesamte Energiebereich des Spektrometers und zum anderen die Effizienz der Umwandlung von Photonen in Elektronen innerhalb des Detektionssystems. Da XAFS eine Standardmethode an Synchrotronstrahlungsquellen ist, sollen weiterhin dort aufgenommene Spektren mit solchen des Laborspektrometers verglichen werden.

5.1.1 Energiebereich & messbare Elemente

Die prinzipielle, physikalische untere Grenze der reflektierten Energie ist durch den Gitterebenenabstand des Kristalls gegeben. In diesem Fall heißt das, dass Diffraktion nur für Energien größer als $E = 1847.2\,\mathrm{eV}$ stattfinden kann. Bei dieser Energie ist der Bragg–Winkel $\alpha_\mathrm{B} = 90°$. Aufgrund der Dimensionen der einzelnen Spektrometerkomponenten, aber auch der Emissionscharakteristik der verwendeten Röntgenröhre, welche erst ab ca. $E = 4.5\,\mathrm{keV}$ einen nennenswerten Photonenfluss liefert, wird als untere Grenze des nutzbaren spektralen Bereiches $E_\mathrm{uG} = 4.5\,\mathrm{keV}$ genommen. Bei hohen Energien gibt es keine physikalische Grenze. Zu beachten ist jedoch ebenfalls die Abnahme des aus der Röntgenröhre emittierten Photonenflusses und der geringer werdende effektive Raumwinkel der Optik (siehe Abschnitt 5.2). Daher wird als obere Grenze $E_\mathrm{oG} = 12\,\mathrm{keV}$ als ein Kompromiss aus den zuvor aufgezählten Gegebenheiten bei den vorhandenen Optiken gewählt. Dies ist jedoch keine harte Grenze und im Zweifel muss für jede Fragestellung separat betrachtet werden, ob eine Untersuchung mit diesem Labor–Röntgenabsorptionsspektrometer sinnvoll ist.

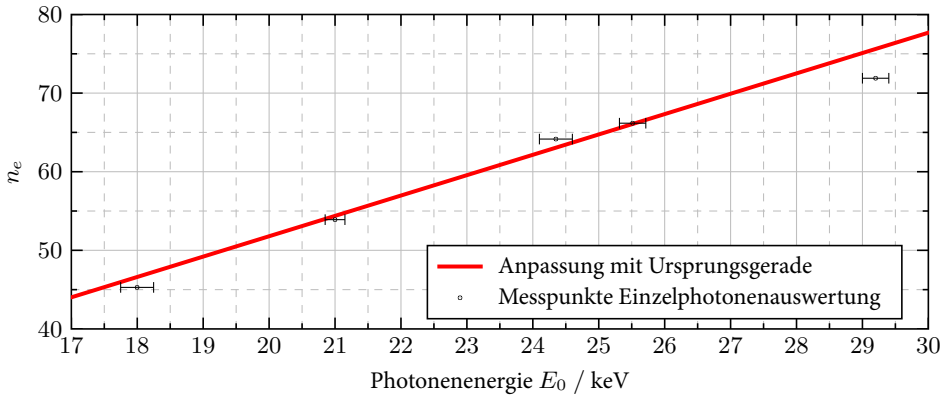


Abbildung 5.2: Bestimmung des Konversionsfaktors des Detektors über Bestrahlung mit fast monochromatischen Photonen und Einzelphotonenauswertung. So lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen der erzeugten Anzahl an Counts pro Energieeinheit des Röntgenphotons erzeugen. Vergleichsweise hohe Photonenenergien mussten gewählt werden, damit sich die Anzahl der Counts pro Photon signifikant vom Rauschuntergrund abhebt.

In Abbildung 5.1 ist ein Periodensystem der Elemente abgebildet. Dabei sind in rot und grün die Elemente markiert, deren K– bzw. L3–Absorptionskanten innerhalb des Energieintervalls liegen. Es lassen sich also die K–Kanten von Scandium bis Arsen und die L3–Kanten von Iod bis Gold inklusive der Lanthanoide untersuchen. Die genaue Probenzusammensetzung und –dicke setzt dann weitere Grenzen bezüglich der zu untersuchenden Proben. Für weitere Information siehe Kapitel 5.5 und 6.1.

5.1.2 Umwandlungseffizienz des Detektionssystems

Ein weiterer Parameter, der bestimmt wird, ist die Anzahl an erzeugten Counts pro einfallendem Röntgenphoton. Die Anzahl an Counts ist direkt proportional zur Anzahl der erzeugten Elektronen, wobei der Umrechnungsfaktor dem Kehrwert des Vorverstärkerfaktors $1/\kappa_g$ entspricht. In direkt detektierenden CCD–Kameras für Röntgenstrahlung ist dieser Prozess proportional zur Energie des einfallenden Photons. In dem hier vorliegenden Detektor mit Fluoreszenzschirm ist der Zwischenschritt der Erzeugung von Photonen im sichtbaren Bereich miteinzubeziehen. Da jedoch auch die Anzahl an erzeugten Photonen pro Röntgenphoton direkt proportional von der Energie des Röntgenphotons abhängt und der Transport– und Absorptionsprozess der Photonen im grünen Spektralbereich als unabhängig von der Röntgenphotonenenergie angesehen werden kann, ist auch hier die Anzahl an Elektronen pro Röntgenphoton $n_e = pE$ direkt proportional zur Energie. Ohne exakte Kenntnis der beschriebenen Prozesse ist eine quantitative Berechnung jedoch sehr schwierig. Daher soll ein experimenteller Ansatz gewählt werden, um den Proportionalitätsfaktor p zu bestimmen.

Dazu werden Einzelphotonenmessungen in der üblichen Absorptionsgeometrie nach Kapitel 3 durchgeführt, wobei der Aufbau aufgrund des begrenzten Platzes stark defokussiert, hier mit verkürzten Komponentenabständen, eingestellt wird. Das heißt, die CCD–Kamera wird mit kurzer Belichtungszeit und womöglich verringertem Fluss betrieben. Die normale

Geometrie sorgt für ein relativ kleines Energiefenster $\Delta E_{\mathrm{Sp,K}} \approx 10^2\,\mathrm{eV}$ der auf den Detektor fallenden Photonen. Mit einem Algorithmus [8] werden dann Cluster von Events identifiziert, gezählt und ihre jeweilige Anzahl an erzeugten Counts registriert. Ein Histogramm der gefundenen Cluster liefert dann eine Aussage über die im Mittel vorhandene Anzahl an Counts $n_c = n_e/\kappa_g$ pro Cluster. Allgemein wird für κ_g der vom Hersteller gegebene Wert übernommen. Damit gilt dann

$$n_c = \frac{pE}{\kappa_g}. \tag{5.1}$$

In Abbildung 5.2 ist für einige Energien die mittlere erzeugte Anzahl an Elektronen pro Röntgenphoton aufgetragen. Die Photonenenergie wurde dabei im Vergleich zu den üblichen Energien relativ hoch gewählt, da die mittlere Anzahl an Counts ansonsten durch den geringen Unterschied zum Rauschen schwer zu identifizieren ist. Diese Messpunkte wurden dann mit einer Ursprungsgerade angepasst, um aus der Steigung p zu erhalten.

$$p = (2.59 \pm 0.02)\,\mathrm{keV}^{-1} \tag{5.2}$$

Es werden also im Mittel (2.59 ± 0.02) Elektronen pro Kiloelektronenvolt Photonenenergie erzeugt. Anzumerken ist, dass rückwärts betrachtet prinzipiell mit diesem Wert berechnet werden kann, wie viele Röntgenphotonen innerhalb des Szintillationsschirmes absorbiert wurden, diese Anzahl jedoch nur mit der Anzahl der auftreffenden Röntgenphotonen übereinstimmt, solange die Absorption konstant und genähert 100 % beträgt. Dies ist im betrachteten Energiebereich von $E = 4\,\mathrm{keV}$ bis $E = 12\,\mathrm{keV}$ so, für Energien ab $E = 15\,\mathrm{keV}$ jedoch nicht mehr der Fall. Im Vergleich zu normalen CCD–Kameras ist diese Ausbeute sehr gering. Ein Betrieb mit einer Standard–CCD–Kamera hat jedoch schnell zu hohen Einbrenneffekten geführt.

5.1.3 Vergleich mit Synchrotronstrahlungsmessung

Eine reine Kupferfolie mit einer Dicke von $D = 10\,\mu\mathrm{m}$ wurde mit beiden verfügbaren Optiken vermessen. Die Messzeiten betrugen jeweils insgesamt $t = 15\,\mathrm{min}$. Die Messung an der Synchrotronstrahlungsquelle stammt von der Beamline *13–ID–E* an der *Advanced Photon Source* am Argonne National Laboratory, Lemont, Illinois, Vereinigte Staaten von Amerika [63], und ist der *XAFS database** entnommen. Es kam dabei ein Si (111) Monochromator zum Einsatz. Das entspricht einem spektralen Auflösungsvermögen von ca. $E/\Delta E \approx 8000$.

Alle drei Spektren sind in Abbildung 5.3 dargestellt. Dabei fallen mehrere Dinge auf, die in den folgenden Abschnitten diskutiert werden. Als erstes der simultan messbare Spektralbereich, dieser ist bei den Laborspektrometermessungen durch die meridionale Länge des Kristalls und auch seinen Krümmungsradius gegeben, wohingegen bei der synchrotronbasierten Messung die Anzahl der Messpunkte entscheidend ist, da hier einzelne Energien nacheinander eingestellt werden müssen. Bei gleicher Länger, aber doppeltem Krümmungsradius zeigt die XANES–optimierte– einen etwa halb so großen spektralen Bereich wie die Multifunktionsoptik. Zusätzlich weist er ein erhöhtes Rauschen bei gleicher Messzeit durch den geringen

*`http://cars.uchicago.edu/xaslib/search`

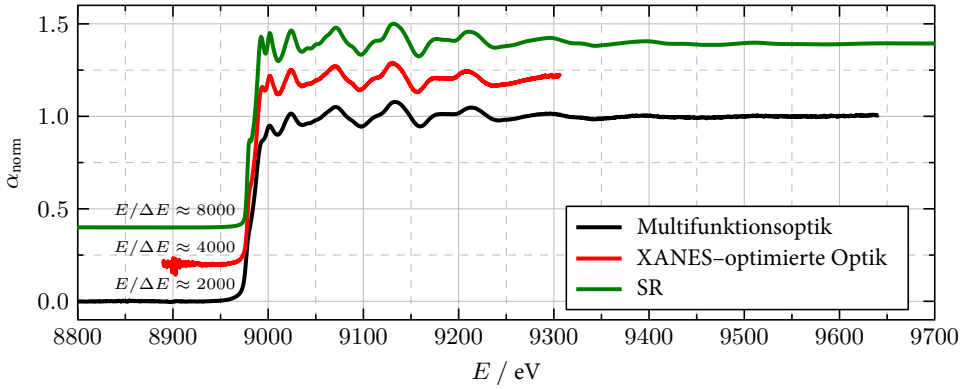


Abbildung 5.3: Vergleich von normierten K–Absortionskantenspektren einer $d = 10\,\mu\mathrm{m}$ dicken Kupferfolie gemessen an der *APS* Synchrotronstrahlungsquelle und mit beiden Optiken des Labor–Absorptionsspektrometers. Unterschiede lassen sich sowohl im spektralen Auflösungsvermögen an der Absorptionskante, als auch im Signal–Rausch–Verhältnis und dem spektralen Bereich ausmachen.

effektiven Raumwinkel auf. Als Vorteil hat er jedoch ein erhöhtes spektrales Auflösungsvermögen, das jedoch seine Wirkung nur nahe der Absorptionskante bei den energetisch schmaleren Oszillationen bzw. auch Vorkantenpeaks, zur Entfaltung bringen kann. Hier zeigt die synchrotronbasierte Messung auch noch eine weitere Steigerung des spektralen Auflösungsvermögens. Gerade jedoch bei höheren Energien, also im EXAFS–Bereich ist zu sehen, dass dieses erhöhte Auflösungsvermögen durch die allgemeine Breite der Oszillationen keinen Vorteil bringt.

5.2 Effektiver Raumwinkel

Der Raumwinkel Ω ist eine geometrische Konstruktion. Er wird häufig zum Vergleich verschiedener Spektrometer oder Spektrometertypen (energie– und wellenlängendispersiv) genutzt. Hier wird insbesondere auf die Definition bei wellenlängendispersiven Spektrometern eingegangen. Als Gegenstück zum Winkel in der Ebene, beschreibt er welcher Anteil des Raums, in den isotrope Strahlung emittiert wird, durch ein Spektrometer aufgefangen wird. Unter Einbeziehung der monochromatischen integralen Reflektivität R_{int} des Kristalls als Gewichtungsfaktor, welche der Integration der Reflektivität über den vom Kristall aufgespannten Winkelbereich entspricht,

$$R_{\mathrm{int}} = \int_{\alpha_{\mathrm{min}}}^{\alpha_{\mathrm{max}}} \mathrm{d}\alpha \frac{I}{I_0} \tag{5.3}$$

ergibt sich damit ein effektiver Raumwinkel Ω_{eff}. Bei gegebener Abstrahlcharakteristik ϕ_0 einer Quelle, mit $[\phi_0] = \text{Photonen}\,\mathrm{s}^{-1}\,\mathrm{eV}^{-1}\,\mathrm{sr}^{-1}$, und der Effizienz der anderen Komponenten wie dem Detektor lässt sich somit die Anzahl der erfassten Photonen eines Spektrometers Φ_0, mit $[\Phi_0] = \text{Photonen}\,\mathrm{s}^{-1}\,\mathrm{eV}^{-1}$, bestimmen.

In der genutzten Ray–Tracing–Simulation ist der Emissionsraumwinkel Ω_{Em} fest und gegeben. Er wird festgelegt über die Fokusenergie und die Dimensionen der Optik. In diesen

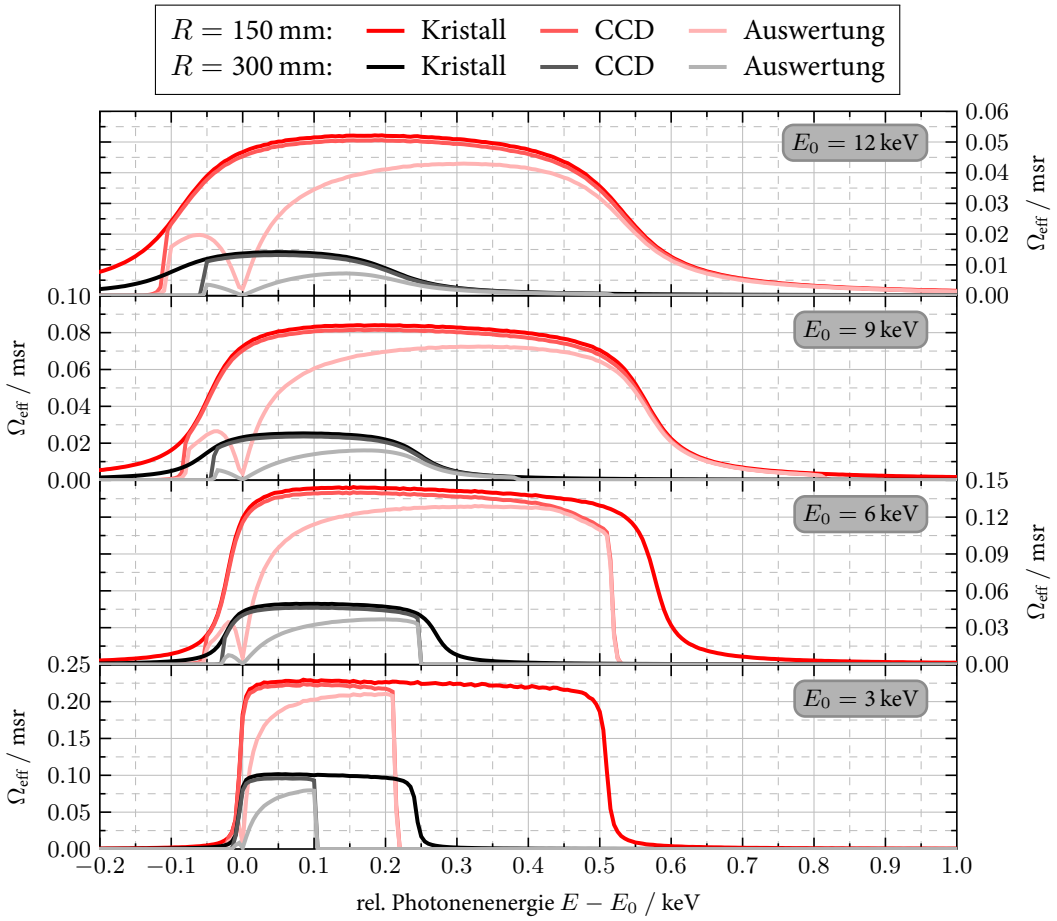


Abbildung 5.4: Simulierte effektive Raumwinkel des Kristalls, Detektors und Auswertungsbereiches für beide Optiken in Abhängigkeit von der relativen Photonenenergie für vier verschiedene Fokusenergien. Sowohl der verschwindende Auswertebereich an der Fokusenergie, als auch bei niedrigen Energien der Abbruch durch die begrenzte Detektorlänge sind zu sehen.

Raumwinkel werden $N_{\mathrm{Ph},0}$ Photonen emittiert. Über die Simulation lässt sich dann zusätzlich zum Bild des CCD–Detektors die Anzahl der Photonen, die den Kristall getroffen haben und reflektiert wurden $N_{\mathrm{Ph,Kr}}$ und die den Detektor getroffen haben $N_{\mathrm{Ph,Det}}$, ausgeben. Bei all diesen Schritten werden zunächst noch die Absorption entlang der Luftstrecke oder auch eine sich womöglich von $\eta_{\mathrm{Det}} = 1$ unterscheidende Detektionseffizienz vernachlässigt.

Insgesamt lassen sich dann dementsprechende Raumwinkel der Simulation definieren und wie folgt bestimmen:

$$\Omega_{\mathrm{eff,Kr}} = \Omega_{\mathrm{Em}} \frac{N_{\mathrm{Ph,Kr}}}{N_{\mathrm{Ph},0}} \tag{5.4}$$

$$\Omega_{\mathrm{eff,Det}} = \Omega_{\mathrm{Em}} \frac{N_{\mathrm{Ph,Det}}}{N_{\mathrm{Ph},0}}. \tag{5.5}$$

Zusätzlich kann noch mit der Auswertung nach Kapitel 4 eine Anzahl an Photonen $N_{\mathrm{Ph,Aus}}$

definiert werden, die innerhalb des Auswertebereiches liegen. Damit lässt sich dann auch ein effektiver Raumwinkel der Auswertung

$$\Omega_{\text{eff,Aus}} = \Omega_{\text{Em}} \frac{N_{\text{Ph,Ausr}}}{N_{\text{Ph,0}}} \tag{5.6}$$

bestimmen. Die Raumwinkel sind dabei sowohl von der Optik, als auch von der Fokusenergie E_0 und jeweiligen Photonenenergie E abhängig. Diese drei Raumwinkel charakterisieren das Spektrometer auf verschiedene Weisen. Wo $\Omega_{\text{eff,Kr}}$ ein Maß für die vom Kristall reflektierten Photonen ist, beinhaltet $\Omega_{\text{eff,Det}}$ zusätzlich, dass möglicherweise nur ein Bruchteil dieser Photonen den Detektor trifft. Davon wird weiterhin nur ein gewisser Anteil durch den Auswertealgorithmus verwendet, was durch $\Omega_{\text{eff,Aus}}$ ausgedrückt wird. Letztendlich ist damit $\Omega_{\text{eff,Aus}}$ entscheidend für die Performance des Spektrometers.

In Abbildung 5.4 sind für vier Beispielfokusenergien $E_0 = 3\,\text{keV}$, $6\,\text{keV}$, $9\,\text{keV}$ und $12\,\text{keV}$ die drei effektiven Raumwinkel in Abhängigkeit von der relativen Photonenenergie dargestellt. Dabei sind mehrere Gegebenheiten zu beobachten. Zum einen nimmt der effektive Raumwinkel wie erwartet generell mit steigender Energie ab. Dies liegt sowohl am abnehmenden geometrischen Raumwinkel, als auch an der kleiner werdenden integralen Reflektivität. Zum anderen ist der effektive Raumwinkel stets kleiner für die Optik mit dem doppelten Krümmungsradius, was hier zum größten Teil an der Änderung des geometrischen Raumwinkels liegt. Zur Erinnerung, bei gleicher Grundfläche hat diese Optik durch den doppelten Krümmungsradius generell einen doppelt so hohen Fokusabstand wie die Multifunktionsoptik. Da beide Optiken die gleiche absolute Höhe haben ist also durch die Verdopplung des Abstandes in die sagittale Richtung der Winkel um einen Faktor zwei verringert. Dies schlägt sich direkt in einer Halbierung des Raumwinkels nieder. Durch die gleiche Ausdehnung in meridionale Richtung und ebenfalls den verdoppelten Abstand ist auch hier der vom Kristall abgedeckte Winkelbereich halbiert. Aufgrund der Dispersion und der Mosaikeigenschaften ist hier jedoch keine direkte Übertragung dieses Faktors anzuwenden und es kommt vielmehr auf das Verhältnis von abgedecktem Winkelintervall zur Mosaizität an. Ist dieses Verhältnis sehr groß, wird ein großer Teil der Mosaizitätskurve abgedeckt und es wird kaum einen Unterschied geben. Ist der Kristall hingegen kurz und der abgedeckte Winkelbereich klein im Vergleich zur Mosaizität, dann wird im Extremfall das Verhältnis der beiden Winkelbereiche zweier Optiken direkt in den erreichbaren Raumwinkel übertragen, also hier wiederum einen Faktor von ungefähr zwei. Weiterhin kommt hinzu, dass aufgrund der Dispersion, jedoch konstant bleibender Mosaizität gerade für hohe Energien das Verhältnis von Breite der Mosaizitätskurve zu abgedecktem Winkelbereich immer größer wird. Dadurch wird der Faktor der erreichbaren Raumwinkel also zusätzlich noch mit steigender Energie kleiner. Insgesamt erwarten wir hier also, dass der Raumwinkel der XANES–optimierten Optik im Vergleich zur Multifunktionsoptik stets um mindestens einen Faktor von zwei kleiner ist, dieser Faktor jedoch größer wird mit steigender Fokusenergie. Das wird hier auch in Abbildung 5.4 beobachtet, für eine Fokusenergie von $E_0 = 3\,\text{keV}$ ist das Verhältnis p der Raumwinkel in etwas bei $p = 2.1$, wohingegen er mit der Fokusenergie steigt und bei $E_0 = 12\,\text{keV}$ in etwa bei $p = 3.7$ liegt.

Wo bei niedrigen Energien der Abfall des Raumwinkels zu den Rändern des Profils hin eine betragsmäßig sehr hohe Steigung hat, weitet sich dieser Abfall zu hohen Fokusenergien immer weiter auf. Dies liegt hier allein an der integralen Reflektivität, da die Dispersion immer kleiner

wird und somit gleiche Winkelintervalle, z. B. des Mosaic Spreads, immer breiteren Energieintervallen entsprechen. Wie im nächsten Abschnitt näher betrachtet wird, ist auch direkt zu sehen, dass die gegebene Detektorlänge vor allem bei niedrigen Fokusenergien einen Einfluss auf das Spektrum hat, da hier der effektive Raumwinkel weit vor dem effektiven Raumwinkel des Kristalls auf Null abfällt. Selbst bei höheren Fokusenergien, wie $E_0 = 9\,\mathrm{keV}$ sieht man noch im auslaufenden Anteil bei einer relativen Energie von ca. $E - E_0 = 815\,\mathrm{eV}$ diesen Abbruch. Durch die Wahl der Positionierung des Detektors ist dieser Abbruch bei niedrigeren relativen Energien stets sichtbar. Der effektive Raumwinkel der Auswertung verschwindet wie erwartet bei allen Beispielen für die Fokusenergie und nähert sich für betragsmäßig steigende relative Photonenenergien dann dem des Detektors an. Dies liegt daran, dass nach dem in Kapitel 4 vorgestellten Auswertealgorithmus nur Photonen innerhalb zweier Begrenzungsgeraden genutzt werden, die den Verlauf des Signals bei einem idealen Kristall ohne Mosaizität beschreiben würden und sich eben jene Begrenzungsgeraden bei der Fokusenergie schneiden.

Der Raumwinkel der Auswertung lässt sich ebenfalls aus Messungen und nur mit Hilfe von Messgrößen abschätzen. Dafür wird eine Leermessung mit der in Kapitel 4 beschriebenen Methode ausgewertet. Mit Hilfe einiger, teilweise experimentell bestimmter, Größen lässt sich dann im Vergleich zur Emissionscharakteristik der Röntgenröhre ϕ_0 der Messungen aus Kapitel 3.3 der effektive Raumwinkel zu

$$\Omega_{\mathrm{eff,Aus}} = \frac{I_0}{\phi_0 t T_{\mathrm{Luft}} T_{\mathrm{Be}} n_c} \tag{5.7}$$

bestimmen. Dabei ist I_0 die Intensität der Leermessung in counts pro eV, n_c der im vorherigen Abschnitt bestimmte Umrechnungsfaktor zwischen counts und Anzahl der Röntgenphotonen, t die Messzeit, T_{Luft} und T_{Be} die Transmissionen der Röntgenstrahlung durch die Luftstrecke bzw. anderer Komponenten im Strahlengang und durch das Berylliumfenster des Detektors. Die Absorptionswahrscheinlichkeit des Szintillationsschirmes, also seine Quanteneffizienz, wird nicht miteinbezogen, da sie über den gesamten hier betrachteten Energiebereich als vollständig angesehen werden kann.

Für drei Beispielmessungen mit verschiedenen Optiken an den Fe und Mn K–Absorptionskanten sind die daraus resultierenden effektiven Raumwinkel mit den simulierten in Abbildung 5.5 verglichen. Die generelle Größenordnung stimmt dabei bereits gut überein. Direkt zu sehen ist der nicht homogene Verlauf, insbesondere bei der Multifunktionsoptik. Dieser ist gegeben durch Inhomogenitäten im Kristallmaterial. Diese können sich sowohl auf einen lateral variierenden Mosaic Spread, aber auch eine nicht vollständige Belegung des Kristallsubstrates beziehen. Die Breite der Kurven ist ebenfalls übereinstimmend, wobei jedoch auffällt, dass insbesondere bei der XANES–optimierten Optik der Verlauf auf der Energieachse verschoben ist. Für die Fe K–Absorptionskante ist der Verlauf zu höheren, bei der Mn K–Absorptionskante zu niedrigeren Energien hin verschoben. Dies liegt an einer nicht optimalen Positionierung der Optik. Eine laterale Verschiebung dieser Komponente resultiert direkt in der beobachteten Verschiebung des Verlaufs des effektiven Raumwinkels. Insgesamt beschreibt die Simulation also die Effizienz der Optiken hinreichend genug.

Final soll noch untersucht werden, welcher Anteil des gesamten Signals durch die Auswer-

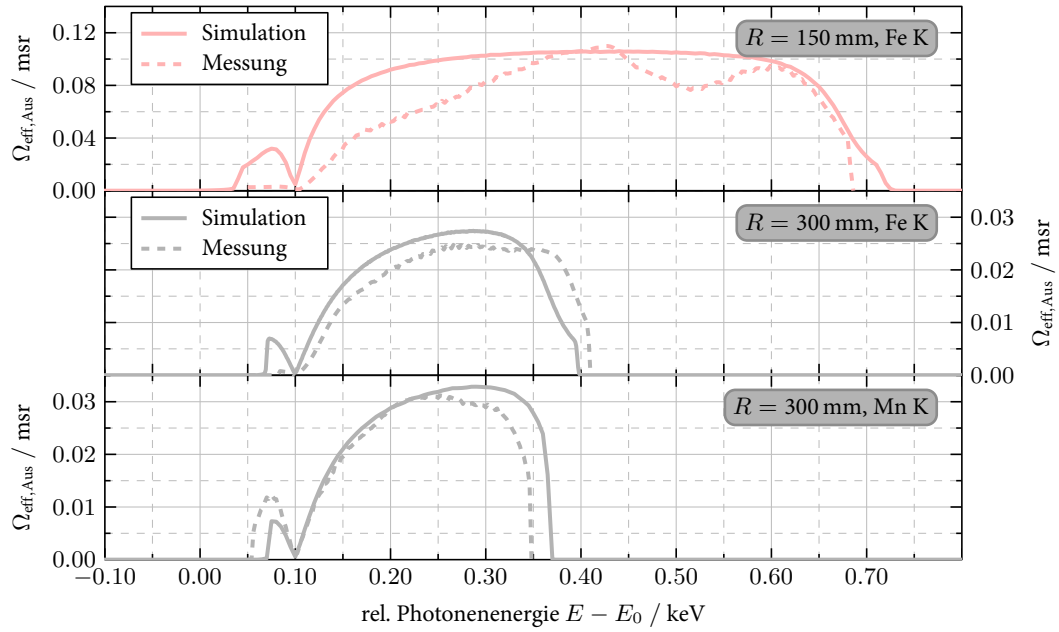


Abbildung 5.5: Vergleich des simulierten und experimentell bestimmten effektiven Raumwinkels für drei Beispielkonfigurationen. Dabei sind sowohl beide Optiken, als auch verschiedene Fokusenergien abgedeckt. Eine generell gute Übereinstimmung steht nur einer Verschiebung der Funktion aufgrund einer lateralen Verschiebung von der Optik im Vergleich zur idealen Positionierung gegenüber. Bei der Multifunktionsoptik sind die größeren Inhomogenitäten im Kristallmaterial zu beobachten.

teprozedur genutzt wird. Dazu wird der integrale Raumwinkel

$$\Omega_{\mathrm{eff,int},i} = \int \mathrm{d}E\, \Omega_{\mathrm{eff},i} \tag{5.8}$$

wie in Abbildung 5.6a illustriert, genutzt. Der Anteil des ausgewerteten Signals ist dann definiert über das Verhältnis der effektiven Raumwinkel des Kristalls bzw. der CCD–Kamera und des Auswertungsbereiches.

$$\eta_{\Omega,\mathrm{Det}} = \frac{\Omega_{\mathrm{eff,int,Aus}}}{\Omega_{\mathrm{eff,int,Det}}} \qquad \text{bzw.} \qquad \eta_{\Omega,\mathrm{Kr}} = \frac{\Omega_{\mathrm{eff,int,Aus}}}{\Omega_{\mathrm{eff,int,Kr}}} \tag{5.9}$$

Diese Anteile sind für beide Optiken in Abbildung 5.6b dargestellt. Bei jeder Interpretation ist dabei zu beachten, dass der so definierte Anteil eine mittlere Größe über den simultan gemessenen Energiebereich ist und diese lokal, wie in Abbildung 5.4 zu sehen ist, stark unterschiedlich ausfallen kann. Zum Beispiel verschwindet der Anteil des ausgewerteten Signals bei der Fokusenergie, wohingegen er mit steigendem energetischem Abstand zunimmt. Hier ist zu sehen, dass der Anteil des ausgewerteten Signals generell höher für die Multifunktionsoptik ist. Der Anteil der Auswertung am vom Detektor erfassten Signal ist bis zu einer Energie von ca. $E = 6\,\mathrm{keV}$ für beide Optiken konstant bei ca. $\eta_{\Omega,\mathrm{Det}} = 85\,\%$ (Multifunktionsoptik) bzw. $\eta_{\Omega,\mathrm{Det}} = 65\,\%$ (XANES–optimierte Optik), um danach linear bis zu einem Wert von ungefähr

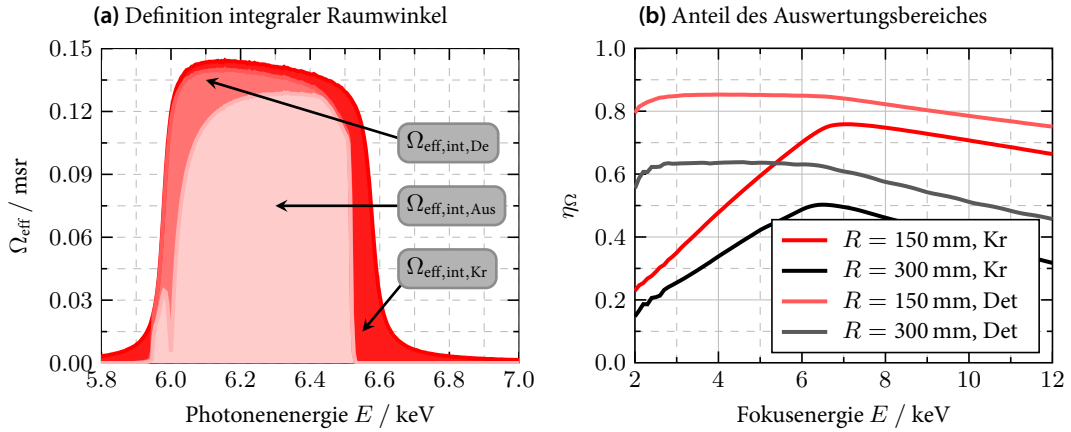


Abbildung 5.6: Definition des integralen effektiven Raumwinkels anhand des energieabhängigen Verlaufs der verschiedenen effektiven Raumwinkel und Anteil des integralen effektiven Raumwinkels der Auswertung an demjenigen des Kristalls bzw. Detektors. Generell ist der Anteil des nutzbaren Photonenflusses höher für die Multifunktionsoptik. Im Vergleich zum Kristall steigt der Anteil erst durch die Länge des Detektors, um dann wieder abzunehmen, sobald die Detektorlänge nicht mehr der bestimmende Parameter ist.

$\eta_{\Omega,\mathrm{Det}} = 75\,\%$ bzw. $\eta_{\Omega,\mathrm{Det}} = 45\,\%$ bei einer Fokusenergie von $E = 12\,\mathrm{keV}$ abzufallen. Zu niedrigeren Energien nimmt der Anteil der Auswertung am generellen Raumwinkel des Kristalls hingegen ab. Dieser Abfall ist bedingt durch die begrenzte Länge des Detektors, die ab dieser Energie den Bereich des abgebildeten Spektrums signifikant im Vergleich zum von der Optik reflektierten Teil verringert. Die generelle Abnahme zu höheren Fokusenergien liegt an der Auswertung. Durch die höheren Abstände und die abnehmende Schrägstellung des Detektors in Kombination mit den Abbildungseigenschaften eines Mosaikkristalls liegt ein immer größer werdender Anteil des Signals außerhalb des Auswertungsbereiches.

5.3 Energiebereich

Der simultan messbare spektrale Bereich ΔE_{Sp} wird für eine gegebene Geometrie definiert als die 80 %–Breite des energieabhängigen Verlaufs des effektiven Raumwinkels $\Omega_{\mathrm{eff}}(E)$, siehe Abbildung 5.7a. Eine alternative Definition ist über die 80 %–Breite eines Spektrums einer Messung ohne Probe für die gleiche Geometrie. Diese beiden werden als äquivalent angesehen, da die Intensität des Bremsstrahlungsspektrums innerhalb dieses spektralen Bereiches als konstant angenommen werden kann. Anhand der hier gezeigten Werte ist ersichtlich, dass man mehrere solcher Breiten, vor allem an den Ergebnissen der Simulationen, definieren kann. Da ist der spektrale Bereich, welcher durch den Kristall gegeben ist, dann derjenige unter Einbeziehung des „Sichtfeldes“ des Detektors und zuletzt dann der spektrale Bereich, der durch den Auswertebereich des Detektorbildes gegeben ist. Letzterer ist besonders wichtig, da er die spektrale Breite des finalen Spektrums definiert. Daher ist er auch der einzige der angegebenen Bereiche, der direkt mit Messungen verglichen werden kann.

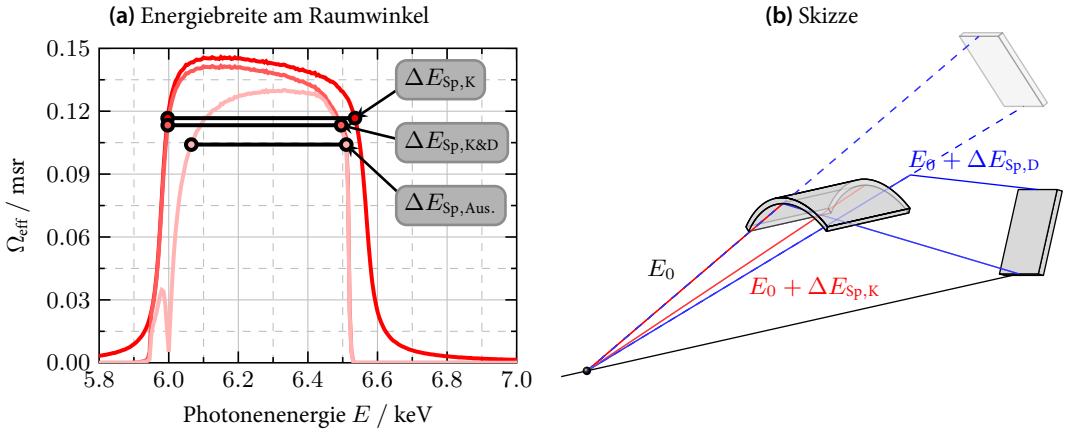


Abbildung 5.7: Veranschaulichung der als 80 %–Breite definierten simultan messbaren Energiebereiche anhand der verschiedenen Verläufe des effektiven Raumwinkels am Beispiel einer Fokusenergie $E_0 = 6\,\text{keV}$ für die Multifunktionsoptik. Weiterhin ist eine Skizze zur Abschätzung der durch die Optik (rote Verläufe) und den Detektor (blaue Verläufe) gegebenen Energiebereiche über die dazugehörigen Bragg–Winkel dargestellt.

Dieser spektrale Bereich wird also, abgesehen vom Auswertebereich, durch zwei Effekte maßgeblich bestimmt. Zum einen erlaubt der Kristall durch seine endliche Länge und seines Abstandes zur Quelle nur ein bestimmtes Auftreffwinkelintervall und damit werden abhängig von der Breite der Mosaizitätskurve nur dementsprechende Energien reflektiert. Zum anderen kann der positionssensitive Detektor wiederum durch seine ebenfalls begrenzte Länge und auch abhängig vom Abstand zum Kristall nur ein begrenztes Energieintervall „sehen“, siehe Abbildung 5.7b. Diese Anteile sollen nun einzeln betrachtet und abgeschätzt werden.

Dazu wird, vor allem auch zur Betrachtung der Abhängigkeit vom Krümmungsradius R, folgender Sachverhalt angenommen: Der nominelle Bragg–Winkel zur Fokusenergie E_0 sei in dieser vereinfachten Vorstellung am vorderen Rand des Kristalls erfüllt. Die maximale Energie sei dann durch den Bragg–Winkel gegeben, welcher am hinteren Ende des Kristalls mit der Länge l_C erfüllt wird. Da in beiden Fällen die Mosaizitätskurve jeweils nur zur Hälfte auf dem Kristall liegt, wird die so abgeschätzte Energiebreite im Vergleich zur 80 %–Breite im Allgemeinen überschätzt. Diese Überschätzung steigt weiterhin mit zunehmender Energie, da dort die gleiche Winkelbreite der Mosaizitätskurve durch die größer werdende Dispersion in immer größere Energieintervalle übersetzt wird.

Es wird sowohl die Bragg–Bedingung, Gleichung (2.19), als Zusammenhang zwischen dem Bragg–Winkel und der Energie als auch die von Hámos Bedingung, Gleichung (3.1), welche den Komponentenabstand abhängig vom Krümmungsradius angibt, genutzt. Der messbare spektrale Bereich, gegeben durch den Kristall, ist dann gerade die Differenz dieser beiden Energien und ergibt sich in dieser Näherung zu

$$\Delta E_{\text{Sp,K}} = \sqrt{\left(E_{\text{min}} \frac{l_C}{R} + \sqrt{E_0^2 - E_{\text{min}}^2}\right)^2 + E_{\text{min}}^2} - E_0. \tag{5.10}$$

Dabei lassen sich nun die zwei Grenzfälle betrachten, dass zum einen die Fokusenergie der minimalen reflektierbaren Energie entspricht $E_0 = E_{\text{min}}$ und zum anderen für sehr hohe Fokusenergien $E_0 \to \infty$ gilt. Dafür ergeben sich dann folgende Werte:

$$E_0 = E_{\text{min}} \quad \Rightarrow \quad \Delta E_{\text{Sp,K}} = E_{\text{min}} \left(\sqrt{1 + \frac{l_C^2}{R^2}} - 1 \right) \tag{5.11}$$

$$E_0 \to \infty \quad \Rightarrow \quad \Delta E_{\text{Sp,K}} = E_{\text{min}} \frac{l_C}{R} \tag{5.12}$$

Für hohe Fokusenergien ergibt sich also ein konstanter Verlauf mit antiproportionaler Abhängigkeit von R. Demnach führt eine Verdopplung des Radius R zu einer Halbierung des spektralen Bereichs $\Delta E_{\text{Sp,K}}$, in diesem Fall von ca. $\Delta E_{\text{Sp,K}} = 600\,\text{eV}$ auf ca. $\Delta E_{\text{Sp,K}} = 300\,\text{eV}$. Für niedrige Energien ergibt sich ein kleinerer Wert, denn es gilt für alle $x > 0$ stets $x > \sqrt{1 + x^2} - 1$. Der Energiebereich steigt also mit der Energie.

Als nächstes soll noch der Energiebereich durch den Detektor $\Delta E_{\text{Sp,D}}$ abgeschätzt werden. Wiederum wird angenommen, dass an einem Ende des Detektors die Fokusenergie E_0 liegt und diese wie in Kapitel 3.1 beschrieben senkrecht auf den Detektor fällt. Dann lässt sich ebenfalls mit den oben genannten Bedingungen für die Geometrie und die Bragg–Reflektion der Bragg–Winkel herausfinden, welcher auf die hinterste Position des Detektors fällt. Aus der Differenz zu den beiden Energien ergibt sich dann

$$\Delta E_{\text{Sp,D}} = \frac{E_{\text{min}} \sqrt{\frac{l^2}{4R^2} - \frac{E_0^2}{E_{\text{min}}^2}}}{1 - \sqrt{\frac{l^2}{4R^2} \left(1 - \frac{E_0^2}{E_{\text{min}}^2} \right)}} - E_0 \tag{5.13}$$

Analog zu oben lassen sich die zwei Grenzfälle $E_0 = E_{\text{min}}$ und $E_0 \to \infty$ zu

$$E_0 = E_{\text{min}} \quad \Rightarrow \quad \Delta E_{\text{Sp,D}} = E_{\text{min}} \left(\sqrt{1 + \frac{l_{\text{D}}^2}{4R^2}} - 1 \right) \tag{5.14}$$

$$E_0 \to \infty \quad \Rightarrow \quad \Delta E_{\text{Sp,D}} = E_0 \frac{l_{\text{D}}}{2R - l_{\text{D}}} \tag{5.15}$$

bestimmen. Es fällt sofort die Ähnlichkeit des minimalen Wertes im Vergleich zum spektralen Bereich des Kristalls auf, jedoch auch der Unterschied zum Wert bei hohen Energien. Hier ergibt sich in diesem Fall eine lineare Abhängigkeit von der Fokusenergie, der Bereich steigt also ständig an, wobei die Steigung abhängig sowohl vom Krümmungsradius als auch von der Detektorlänge ist. Und auch hier gilt wieder, dass eine Verlängerung des Detektors bzw. eine Verringerung des Krümmungsradius zu einem größeren spektralen Bereich führt.

Zusammenfassend lässt sich also der Verlauf folgendermaßen beschreiben. Der spektrale Bereich $\Delta E_{\text{Sp,K}}$ des Kristalls steigt mit der Kristalllänge l_C, jedoch auch mit kleiner werdendem Krümmungsradius R. Mit der Fokusenergie E_0 steigt der Bereich zwar auch im Allgemeinen, diese Steigung sättigt aber in einem konstanten Wert. Für den Flächendetektor wiederum steigt $\Delta E_{\text{Sp,D}}$ generell an, in Näherung linear für hohe Fokusenergien. Zusätzlich wird ein ähnliches

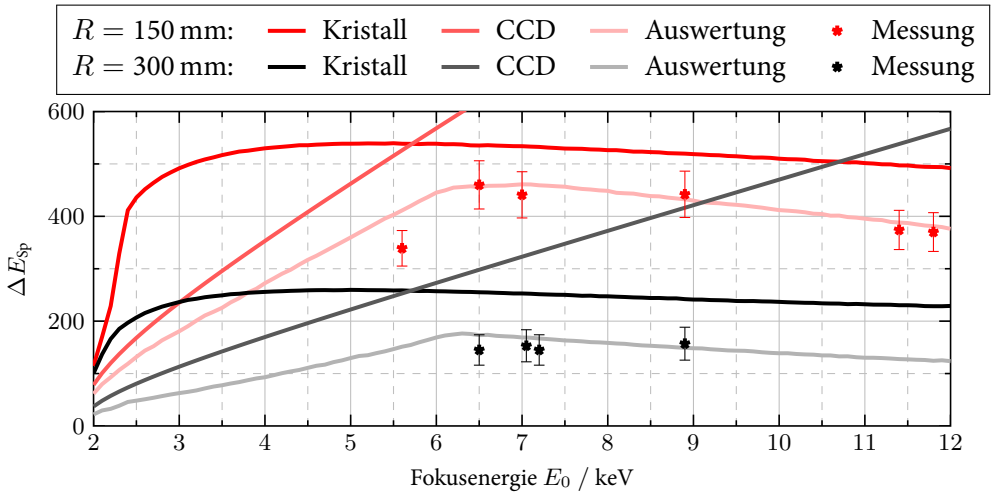


Abbildung 5.8: Es sind zum einen die durch die Optik, den Detektor und zuletzt den Auswertungsbereich definierten, simulierten 80 %–Breiten des energieabhängigen Verlaufs des effektiven Raumwinkels für beide Optiken dargestellt. Zum anderen sind aus Messungen bestimmte Breiten an verschiedenen Fokusenergien eingetragen. Diese entsprechen dann der Breite des Auswertungsbereiches und stimmen größtenteils innerhalb der Unsicherheiten auch mit den simulierten Werten überein.

Verhalten gezeigt, dass eine Vergrößerung der Detektorlänge l_{D} und eine Verringerung des Krümmungsradius R zu eine Vergrößerung von $\Delta E_{\mathrm{Sp,D}}$ führen. Da im Allgemeinen gilt, dass die Detektorlänge kleiner ist als das Doppelte der Kristalllänge $l_{\mathrm{D}} < 2l_C$, ist für diesen Fall auch der spektrale Bereich des Detektors bei der minimal reflektierbaren Energie E_{min} kleiner als derjenige des Kristalls $\Delta E_{\mathrm{Sp,D}} < \Delta E_{\mathrm{Sp,K}}$. Für genügend hohe Energien ist dieser Umstand jedoch stets umgekehrt, so dass $\Delta E_{\mathrm{Sp,D}} > \Delta E_{\mathrm{Sp,K}}$ gilt. Daher gibt es in diesen Fällen sowohl einen Bereich an Fokusenergien, für den der Detektor den spektralen Bereich definiert, als auch einen Bereich, in dem der Kristall bestimmend ist. Dieser Übergang ist in dieser Näherung gegeben über den Schnittpunkt der beiden Verläufe und kann für die meisten Fälle genähert werden durch das Gleichsetzen der Gleichungen (5.12) und (5.15).

In Abbildung 5.8 sind nun sowohl die Ergebnisse der Simulationen über den kompletten Energiebereich an Fokusenergien von $E_0 \in [2\,\mathrm{keV}, 12\,\mathrm{keV}]$, als auch Resultate aus verschiedenen realen Messungen für beide Standardoptiken. Zuerst einmal ist hervorzuheben, dass der Verlauf der Simulationen die Erwartung durch die oben durchgeführte Abschätzung komplett erfüllt. Bei hohen Fokusenergien sättigt der spektrale Bereich des Kristalls mit jedoch leicht vorhandener negativer Steigung, was durch den bereits beschriebenen Fakt kommt, dass bei höheren Energien durch die veränderte Dispersion mehr Energien innerhalb der Mosaizitätskurve liegen und die Grundlage der Abschätzung der Bragg–Winkel am Rand des Kristalls ist, jedoch für den wahren Vergleich die 80 %–Breite genommen wird. Der durch die Detektorlänge begrenzte Bereich steigt ebenfalls wie erwartet linear an und ist nur für niedrige Energien ein begrenzender Faktor. Weiterhin ist wie erwartet der spektrale Bereich für den doppelten Krümmungsradius ebenfalls um ca. einen Faktor Zwei größer.

Für die Messungen wurden die jeweiligen Leerspektren nach der Bildauswertung, siehe Ka-

pitel 4, genommen und ebenfalls die 80 %–Breite bestimmt. Für einige Messungen sind die Ergebnisse ebenfalls in Abbildung 5.8 eingetragen. Erhöhte Fehlerbalken von mindestens 10 % wurden angenommen, da die Bestimmung dieser Breite durch einige Effekte beeinflusst wird. Dabei spielen vor allem zwei Effekte eine Rolle. Zum einen wird durch Inhomogenitäten der Dicke, Mosaizität und Reflektivität der Optiken, vor allem der Multifunktionsoptik, der erwartete Verlauf des effektiven Raumwinkels mehr oder weniger stark durch Oszillationen überlagert, welche dann zu Verfälschungen in der Bestimmung des Maximums und der dazugehörigen 80 %–Breite führen. Zum anderen ist in diesem Aufbau die relative Lage der Fokusenergie zum Verlauf des effektiven Raumwinkels des Kristalls nicht immer konstant. Das heißt, dass diese Fokusenergie innerhalb dieses Verlaufs, siehe z. B. Auswertungsbereich in Abbildung 5.7a, zu niedrigeren, aber auch höheren Energien wandern kann. Durch den Einbruch des effektiven Raumwinkels an der Fokusenergie, jedoch konstant bleibender oberer und unterer Grenze des Verlaufs gegeben durch die Kristall– bzw. Detektorlänge, ist ersichtlich, dass eine relative Verschiebung der Fokusenergie in den meisten Fällen zu einer Verringerung der 80 %–Breite führen wird. Nichtsdestotrotz gibt es eine gute Übereinstimmung der spektralen Bereiche aller Messungen mit den theoretischen Vorhersagen, da der simulierte Verlauf überwiegend innerhalb der Unsicherheiten der Werte aus realen Messungen liegt.

5.4 Spektrales Auflösungsvermögen

Das spektrale Auflösungsvermögen eines Spektrometers ist definiert als Quotient der Energie E und der Halbwertsbreite der dazu gehörenden Spektrometerantwortfunktion ΔE. Letztere beschreibt dabei die Antwort eines Systems auf ein monochromatisches Signal.

Aufgrund der vielfältigen Einflüsse durch z. B. Fokussierungsfehler, Quellgrößeneffekte und der intrinsischen Reflektionsverbreiterung auf die Form und Breite der Spektrometerantwort, ist es aufwändig eine quantitative Abschätzung des erwarteten spektralen Auflösungsvermögens durchzuführen. Vor der Betrachtung der Ergebnisse der Ray–tracing–Simulationen lassen sich jedoch einige qualitative Überlegungen zu dem erwarteten Verlauf in Abhängigkeit der Fokusenergie und der dazu relativen Photonenenergie betrachten. Nicht mehr soll dabei generell der Einfluss des Mosaic Spreads, der Kristalldicke und des Abstandes bzw. Krümmungsradius beachtet werden, da jene Effekte nur zwischen verschiedenen Optiken variieren und für eine Optik nicht mehr veränderbar sind. Daher können diese Effekte ganz allgemein betrachtet werden.

Zwei Effekte lassen sich insgesamt separat betrachten. Das ist zum einen die Nichterfüllung der Johansson–Geometrie, also der Mosaikfokussierung, für Energien ungleich der Fokusenergie durch das Schrägstellen des Detektors und zum anderen die unterschiedliche „Auslastung" der Mosaizitätskurve in Abhängigkeit von der zur Fokusenergie relativ betrachteten Photonenenergie unter Beachtung der endlichen Länge und der Position des Mosaikkristalls. Beide Effekte sollen nun genauer beschrieben werden.

Die Bedingungen zur Mosaikfokussierung, also die Johansson–Geometrie, sind gerade erfüllt, wenn der Detektor auf der optischen Achse des Systems liegt, siehe Kapitel 2.4.2. Da der Detektor jedoch wie in Kapitel 3.1 beschrieben und in Abbildung 5.9 gezeigt senkrecht zur einfallenden Strahlung der Fokusenergie ausgerichtet ist, wird für alle Energien außer der Fo-

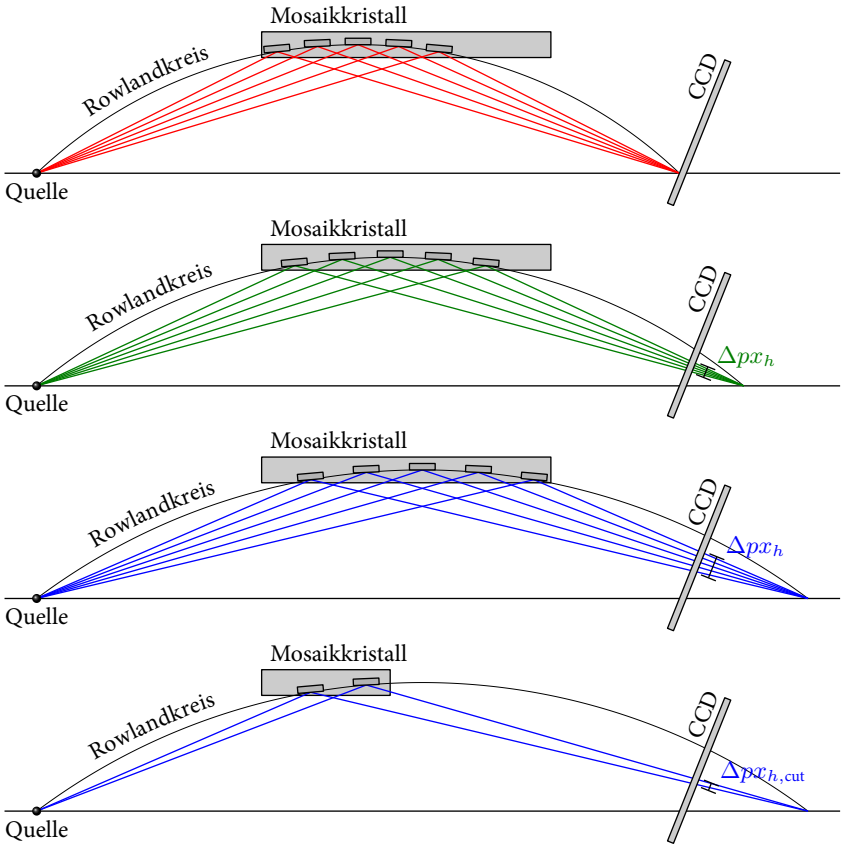


Abbildung 5.9: Von oben nach unten ist in den ersten drei Skizzen die Mosaikfokussierung für steigende Energien relativ zur Fokusenergie gezeigt. Durch die Nichterfüllung der Johansson–Geometrie nimmt das spektrale Auflösungsvermögen mit zunehmender Energie immer stärker ab. Dem entgegen wirkt, dass bei Energien, deren Bragg–Winkel zum Rand der Optik hin erfüllt ist, nur für einen Teil der gesamten Mosaizitätskurve die Bragg–Bedingung erfüllt sein kann, was wiederum in einem steigenden spektralen Auflösungsvermögen resultiert. Letzteres ist in der vierten Skizze ganz unten dargestellt.

kusenergie diese Bedingung nicht erfüllt. Für drei verschiedene Energien, der Fokusenergie und zwei Energien höher als die Fokusenergie ist jeweils für fünf Kristallite, mit jeweils den gleichen Verkippungswinkeln, die die Johansson-Geometrie erfüllen, in den ersten drei Skizzen beispielhaft der Strahlenverlauf gezeigt. Es ist die Fokussierung in der meridionalen Ebene gezeigt; der Abstand des Fokuspunktes steigt mit der Energie. Intuitiv erkennbar ist, dass die räumliche Ausdehnung der noch nicht fokussierten Strahlung in der Detektorebene mit zunehmender Energie steigt. Dazu muss dann noch überprüft werden wie sich diese Änderung in energetischen Koordinaten übersetzt. Dazu sei auf die Bragg–Bedingung Gleichung (2.19) in Kapitel 2.4, welche den Zusammenhang zwischen Winkel und Energie definiert, und Gleichung (4.29) in Kapitel 4.3, die den Zusammenhang zwischen Bragg–Winkel und Position in der Detektorebene herstellt, verwiesen. Daraus lässt sich dann ein Zusammenhang zwischen der Energie E und der Pixelposition px_h in der Detektorebene herstellen, deren erste Ablei-

tung aussagt, ob die Energie mit px_h steigt oder fällt, wohingegen die zweite Ableitung eine Aussage erlaubt, in wie weit ein konstantes Positionsintervall Δpx_h einem Energieintervall ΔE entspricht. Mit den oben genannten Gleichungen lässt sich zeigen, dass

$$\frac{\mathrm{d}^2 E}{\mathrm{d}px_h^2} > 0 \qquad \text{und damit} \qquad (\Delta px_h = \text{const.} \wedge px_h \uparrow) \Rightarrow \mathrm{d}E_{\Delta px_h} \uparrow \tag{5.16}$$

gilt. Eine dann auch noch mit zunehmender Energie steigende räumliche Ausdehnung entspricht dann also einem immer stärker steigenden energetischen Intervall, was in einer Reduktion des spektralen Auflösungsvermögens resultiert.

Der zweite Effekt ist teilweise in der vierten Skizze in Abbildung 5.9 dargestellt. Sobald ein signifikanter Teil der Mosaizitätskurve durch die begrenzte Länge des Kristalls nicht mehr durch die fehlenden Auftreffwinkel abgedeckt wird, also man zum Rand des simultan messbaren Bereiches, siehe Abschnitt 5.3, kommt, werden Teile der nicht fokussierten Strahlung der Mosaikfokussierung, aber auch andere Fokussierungsfehler, abgeschnitten, vergleiche dazu die dritte und vierte Skizze in Abbildung 5.9. Dadurch wiederum wird das Positionsintervall Δpx_h verringert, was wiederum auch zu einer Verkleinerung des entsprechenden energetischen Intervalls führt und damit auch einem größeren spektralen Auflösungsvermögen entspricht. Zu beachten ist jedoch, dass dieser Effekt, wie bereits erwähnt am Rand des simultan messbaren spektralen Bereichs liegt und größer wird, je weiter außen die jeweilige Energie liegt. Damit sinken jedoch auch der jeweilige effektive Raumwinkel und dadurch die Nützlichkeit im Rahmen eines aufgenommenen Spektrums.

Insgesamt wird also erwartet, dass das spektrale Auflösungsvermögen mit steigender Energiedifferenz zur Fokusenergie E_0 immer weiter abnimmt bis zu einem gewissen Punkt, an dem der zweite beschriebene Effekt anfängt zu überwiegen und das spektrale Auflösungsvermögen bei stark vermindertem effektivem Raumwinkel beginnt wieder zu steigen. Abhängig von der Fokusenergie ist es schwierig das Verhalten des spektralen Auflösungsvermögens für eine gleiche Energiedifferenz zur jeweiligen Fokusenergie abzuschätzen, da hier besonders beide Effekte einen Einfluss haben. Vermutlich wird durch die hohe Dispersion bei kleinen Energien der Effekt der nicht erfüllten Johansson–Geometrie überwiegen und das Auflösungsvermögen abnehmen. Bei höheren Energien hingegen wird durch die konstante Breite der Mosaizitätskurve und die verringerte Dispersion in Kombination mit dem geringer werdenden Winkelintervall, welches durch die begrenzte Kristalllänge gegeben ist, der Effekt des Gewinns an Auflösungsvermögen überwiegen.

In Abbildung 5.10 ist für beide Kristalle das Ergebnis der Simulationen dargestellt. Dabei ist abhängig von der Fokusenergie für Schritte von $\Delta E_i = 50\,\mathrm{eV}$ bzw. $\Delta E_i = 100\,\mathrm{eV}$, für respektive die XANES–optimierte– bzw. Multifunktionsoptik, das sich ergebende spektrale Auflösungsvermögen gezeigt. Die unterschiedlichen Schrittbreiten wurden gewählt, da durch den doppelten Abstand, die Mosaizität ignorierend, so in etwa gleiche räumliche Schritte auf dem Kristall bezüglich des relativen Auftreffpunktes abgerastert werden. Dabei ist generell die höhere Auflösung mit höherem Abstand bzw. Krümmungsradius im Vergleich beider Kristalle zu sehen. Während für die Multifunktionsoptik ein Auflösungsvermögen von $\frac{E}{\Delta E} = 2000 - 4000$ für den ersten relativen Energieschritt zu beobachten ist, hat jenes einen Wert von $\frac{E}{\Delta E} = 4000 - 6000$ für die XANES–optimierte Optik. Wie erwartet wurde, ist

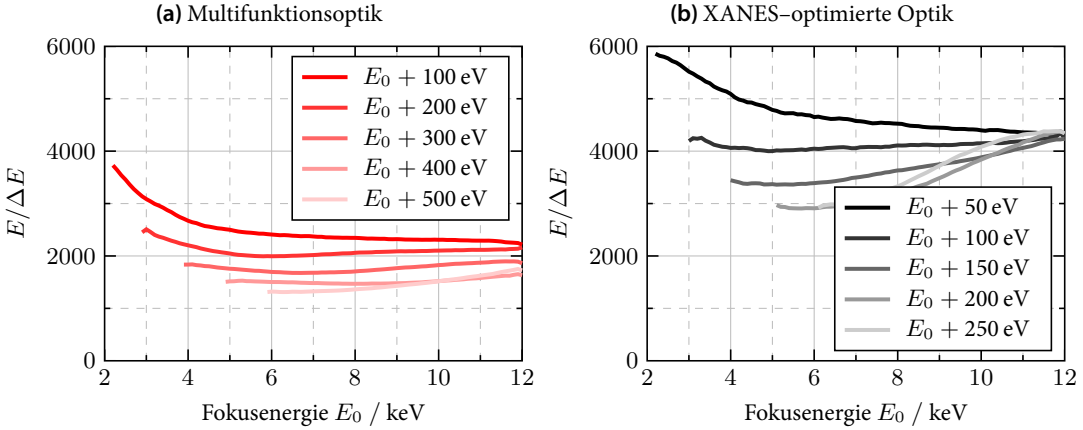


Abbildung 5.10: Fokusenergieabhängiges spektrales Auflösungsvermögen für beide Optiken. Für eine Fokusenergie E_0 ist das Auflösungsvermögen dabei für verschiedene Photonenenergien E in Schritten von 100 eV bzw. 50 eV bestimmt worden.

mit zunehmender Energiedifferenz zur Fokusenergie im Allgemeinen ein Abnehmen des Auflösungsvermögens zu beobachten, wobei die Differenz mit steigender Fokusenergie abnimmt, bzw. wie ebenfalls erwartet sich teilweise umkehrt. Dies tritt jedoch nur für den Fall ein, dass die betrachtete Energie auf jeden Fall außerhalb der 80 %–Breite des Verlaufs des effektiven Raumwinkels liegt. Für die Multifunktionsoptik ist das Verhalten ab einer Fokusenergie von ca. $E_0 = 6\,\text{keV}$ bis $E_0 = 12\,\text{keV}$ relativ konstant, wohingegen bei der XANES–optimierten Optik in diesem Intervall ein zunehmender Anstieg des Auflösungsvermögen mit steigender Fokusenergie auftritt, so dass bei den höheren Fokusenergien eben jenes Auflösungsvermögen fast gleich für alle relativ betrachteten Energien ist.

Aufgrund der Natur der Röntgenabsorptionsmessungen unter der Nutzung des Bremsstrahlungsspektrums ist es in der Art der Simulationen nicht möglich Charakterisierungsmessungen mit monochromatischer Strahlung durchzuführen. Dadurch ist auch das spektrale Auflösungsvermögen nicht derartig bestimmbar. Das entwickelte sequentielle analytische Multi–Reflektionsmodell, auf dem die Simulation basiert, reproduziert jedoch ein gemessenes Spektrum wie in [99] gezeigt sehr genau. Daher kann davon ausgegangen werden, dass auch hier in diesem Fall die Spektren und damit das daraus resultierende spektrale Auflösungsvermögen, hinreichend gut wiedergegeben werden.

5.5 Messzeiten und Signal–Rausch–Verhältnis

Vor allem EXAFS Untersuchungen haben besondere Anforderungen an das Signal–Rausch–Verhältnis S/N. Dies liegt an den vor allem bei hohen k–Werten auftretenden niedrigen Amplituden der Oszillationen, siehe EXAFS Formel Gleichung (2.15). Um diese noch als Oszillationen zu erkennen, sollte daher das Rauschen einen gewissen Betrag nicht übersteigen. Es soll zunächst bestimmt werden, welches Signal–Rausch–Verhältnis S/N nötig ist, um gewünschte Oszillationen noch vom Rauschen trennen zu können. Es sei δ_{rel} die relative Amplitudenhöhe

der Oszillationen zur Höhe des Kantensprunges $\Delta\alpha$ mit der dazugehörigen absoluten Höhe der Absorption α. Es gilt dann für die absolute Amplitude der Oszillationen $\delta = \delta_{\text{rel}}\Delta\alpha$. Das Rauschen des Extinktionsverlaufes σ_α sei jetzt gerade um den beliebig wählbaren Faktor m kleiner als diese Amplituden $\sigma\alpha = m\delta$, sodass sich die Oszillationen jedoch signifikant vom Rauschen absetzen. Üblicherweise wird hier ein Wert von $m = 0.1$, entsprechend einem Verhältnis des Rauschens zu den zu messenden Amplituden von 10 %, gewählt. Insgesamt lässt sich dann also für das nötige Signal–Rausch–Verhältnis $S/N = \frac{\alpha}{\sigma_\alpha}$ schreiben

$$S/N = \frac{\alpha}{m\delta_{\text{rel}}\Delta\alpha}. \tag{5.17}$$

Beispielhaft soll dies anhand einer gut geeigneten, also reinen Probe mit Dicke im optimalen Bereich, gezeigt werden. Für diese Probe gelte, dass der Kantensprung $\Delta\alpha = 1$ und die absolute Kantenhöhe $\alpha = 1.1$ ist. Dann ergibt sich für relative Oszillationsamplituden von $\delta_{\text{rel}} = 0.01$, entsprechend 1 % des Kantensprunges, ein benötigtes Signal–Rausch–Verhältnis von $S/N = 1100$.

Als allgemeine untere Grenze sollte $S/N \geq 10^3$ gelten [18]. Daher soll im Folgenden das Ziel sein, die nötige Messzeit zu bestimmen, um dieses bzw. im Prinzip jedes andere, beliebige Signal–Rausch–Verhältnis S/N zu erreichen. Dabei soll sowohl das erhaltene Rauschen aus der Photonenstatistik inklusive aller bekannten Effekte des Detektorrauschens und unter Einbeziehung der in Kapitel 4 beschriebenen Bildauswertung genutzt werden, als auch im Vergleich dazu, das sich ergebene Rauschen aus der reinen Photonenstatistik. Letzteres ist als minimaler Wert zu betrachten, da diese eine untere physikalische Grenze für das Rauschen darstellt und nicht unterschritten werden kann.

Das Signal bezieht sich in diesem Fall auf die Extinktion $\alpha_i = \mu_i Q_i$. Das Rauschen wird als Standardabweichung σ_{α_i} vom idealen Signalverlauf definiert und somit $S/N = \alpha_i/\sigma_{\alpha_i}$. Die entscheidende Messgröße sind die Elektronen in den Pixeln der CCD–Kamera. Aus diesem Grund werden alle Größen auf diese Messgröße zurückgeführt. Da die Extinktion α_i abhängig von anderen Größen berechnet wird, muss dieser Prozess ihrer Berechnung miteinbezogen werden. Insgesamt müssen daher für die Unsicherheit die quadrierten Beiträge der Einzelunsicherheiten addiert werden.

$$\sigma^2_{\alpha_i}(E) = \left(\frac{\partial\alpha_i(E)}{\partial I_{0,\text{corr}}(E)}\sigma_{I_{0,\text{corr}}}(E)\right)^2 + \left(\frac{\partial\alpha_i(E)}{\partial I_{i,\text{corr}}(E)}\sigma_{I_{i,\text{corr}}}(E)\right)^2 \tag{5.18}$$

Die Anwendung des Lambert–Beer–Gesetzes $\alpha_i = -\ln(I_{i,\text{corr}}/I_{0,\text{corr}})$ bzw. auch $I_{i,\text{corr}} = I_{0,\text{corr}}\exp(-\alpha_i)$ führt dann zu

$$\sigma^2_{\alpha_i}(E) = \frac{1}{I^2_{0,\text{corr}}(E)}\left(\frac{1}{e^{-2\alpha_i(E)}}\sigma^2_{I_{i,\text{corr}}}(E) + \sigma^2_{I_{0,\text{corr}}}(E)\right). \tag{5.19}$$

Als nächstes wird der Übergang von der Energie E zur Pixelkoordinate $px = px(E)$ vollzogen. Dabei sei im Allgemeinen auf die Auswerteprozedur in Kapitel 4.3 verwiesen. Die Intensität einer Energie berechnet sich dabei als die Summe aller Intensitäten der Pixel, die zu eben jener Energie zugeordnet werden können. Innerhalb des zur jeweiligen Energie E gehörenden Auswertebereiches soll dabei die Intensität pro Pixel als konstant angenommen werden. Weiterhin

sei $n_\mathrm{P} = n_\mathrm{P}(E)$ die Anzahl an beitragenden Pixeln, welche in Proben– und Leerbild identisch ist. Dann gilt

$$I_{0,\mathrm{corr}}(E) = \sum_{px(E)=1}^{n_\mathrm{P}} I_{0,\mathrm{corr}}(px) = n_\mathrm{P} I_{0,\mathrm{corr}}(px) \tag{5.20}$$

$$I_{i,\mathrm{corr}}(E) = \sum_{px(E)=1}^{n_\mathrm{P}} I_{i,\mathrm{corr}}(px) = n_\mathrm{P} I_{i,\mathrm{corr}}(px) \tag{5.21}$$

Auch hier müssen über die einzelnen Pixel die einzelnen Unsicherheiten quadratisch addiert werden. Unter der Annahme, dass die Photonenanzahl pro Pixel für eine feste Energie konstant ist und ebenso die anderen Rauschanteile pro Pixel konstant sind, lässt sich die Unsicherheit wieder aus der quadratischen Addition der Einzelunsicherheiten berechnen.

$$\sigma^2_{I_{0,\mathrm{corr}}}(E) = \sum_{px(E)=1}^{n_\mathrm{P}} \sigma^2_{I_{0,\mathrm{corr}}}(px) = n_\mathrm{P} \sigma^2_{I_{0,\mathrm{corr}}}(px) \tag{5.22}$$

$$\sigma^2_{I_{i,\mathrm{corr}}}(E) = \sum_{px(E)=1}^{n_\mathrm{P}} \sigma^2_{I_{i,\mathrm{corr}}}(px) = n_\mathrm{P} \sigma^2_{I_{i,\mathrm{corr}}}(px) \tag{5.23}$$

Als nächsten Schritt muss die Bestimmung der korrigierten Intensitäten in Leer– und Probenbild miteinbezogen werden. Dabei ist zu beachten, dass jeweils drei Dunkelbilder vor und nach einer Messung durchgeführt werden. Deren gemittelte Mediane werden dann von der jeweiligen gemittelten Probenmessung mit N_i und der gemittelten Leermessung mit N_0 jeweiligen Bildern abgezogen. Es lässt sich also schreiben

$$I_{0,\mathrm{corr}}(px) = I_0(px) - D_0(px) \tag{5.24}$$

$$I_{i,\mathrm{corr}}(px) = I_i(px) - D_i(px) \tag{5.25}$$

mit den dazugehörigen Unsicherheiten

$$\sigma^2_{I_{0,\mathrm{corr}}}(px) = \sigma^2_{I_0}(px) + \sigma^2_{D_0}(px) \tag{5.26}$$

$$\sigma^2_{I_{i,\mathrm{corr}}}(px) = \sigma^2_{I_i}(px) + \sigma^2_{D_i}(px) \tag{5.27}$$

und unter der Bedingung, dass der Mittelwert der Zählrate in jedem Bild einer Messreihe (Dunkel–, Proben– und Leermessung) pixelweise konstant ist. Die mittleren Zählraten seien dann d, i_i und i_0 und damit

$$I_0(px) = \frac{1}{N_0} \sum_j^{N_0} i_{0_j}(px) = i_0(px) \tag{5.28}$$

$$I_i(px) = \frac{1}{N_i} \sum_j^{N_i} i_{i_j}(px) = i_i(px) \tag{5.29}$$

$$D_i(px) = D_0(px) = \frac{\widetilde{d_{0_1}}(px) + \widetilde{d_{0_2}}(px)}{2} = d(px)\,. \tag{5.30}$$

Wie zuvor lassen sich die Unsicherheiten aus der Summe der quadratischen Teilunsicherheiten berechnen.

$$\sigma_{I_0}^2\left(px\right) = \frac{1}{N_0^2}\sum_j^{N_0}\sigma_{0_j}^2\left(px\right) = \frac{1}{N_0}\sigma_0^2\left(px\right) \tag{5.31}$$

$$\sigma_{I_i}^2\left(px\right) = \frac{1}{N_i^2}\sum_j^{N_i}\sigma_{i_j}^2\left(px\right) = \frac{1}{N_i}\sigma_i^2\left(px\right) \tag{5.32}$$

$$\sigma_{D_i}^2\left(px\right) = \sigma_{D_0}^2\left(px\right) = \frac{1}{6}\sigma_d^2\left(px\right) \tag{5.33}$$

Rückwärts lassen sich diese Ergebnisse wiederum in Gleichung (5.19) einsetzen

$$\sigma_{\alpha_i}^2\left(E\right) = \frac{n_\mathrm{P}}{I_{0,\mathrm{corr}}^2\left(E\right)} \left(\frac{1}{e^{-2\alpha_i(E)}}\left(\frac{\sigma_i^2\left(px\right)}{N_i} + \frac{\sigma_d^2\left(px\right)}{6}\right) + \left(\frac{\sigma_0^2\left(px\right)}{N_0} + \frac{\sigma_d^2\left(px\right)}{6}\right)\right) \tag{5.34}$$

Für die weitergehende Betrachtung müssen nun die einzelnen Rauschanteile untersucht werden. Dabei ist zu beachten, dass es mehrere, teilweise gleiche Anteile in den jeweiligen Unsicherheiten gibt. Darunter sind zum Beispiel zu nennen: das Schrotrauschen der durch die Photonenstatistik erzeugten Elektronen $\sigma_{\mathrm{Ph.e.}_j}$, das Detektorrauschen durch elektronische und thermische Einflüsse, $\sigma_{\mathrm{D,el.}}$ und $\sigma_{\mathrm{D,th.}}$ respektive, aber auch Veränderungen des Signals durch Inhomogenitätseffekte durch die Probe. Letztere sollen bei den folgenden Untersuchungen ausgeblendet werden, da im Idealfall die Homogenität gut genug ist, um das Signal nicht zu verzerren und weiterhin insbesondere der Einfluss der Akkumulationszeit, der Probenextinktion und der jeweiligen Anzahl an Aufnahmen betrachtet werden sollen. Allen Bildern gemein sind die Rauschanteile des Detektionssystems, namentlich das Dunkelstromrauschen und das Ausleserauschen. Bei den eigentlichen Messungen kommt das Photonenrauschen hinzu. Wenn die einzelnen Rauschanteile unkorreliert sind, was hier gilt, lässt sich das gesamte Rauschen aus der quadratischen Addition der einzelnen Anteile bestimmen.

$$\sigma_0^2 = \sigma_{\mathrm{Ph.e.}_0}^2 + \sigma_{\mathrm{D,el.}}^2 + \sigma_{\mathrm{D,th.}}^2 \tag{5.35}$$

$$\sigma_i^2 = \sigma_{\mathrm{Ph.e.}_i}^2 + \sigma_{\mathrm{D,el.}}^2 + \sigma_{\mathrm{D,th.}}^2 \tag{5.36}$$

$$\sigma_d^2 = \sigma_{\mathrm{D,el.}}^2 + \sigma_{\mathrm{D,th.}}^2 \tag{5.37}$$

Das elektronische Rauschen hat einen auslesefrequenzabhängigen Anteil, wohingegen das thermische Rauschen messzeit– und temperaturabhängig ist. Der Dunkelstrom einer CCD–Kamera folgt einer Poissonverteilung, wodurch sich die Standardabweichung aus der Wurzel des Erwartungswertes ergibt. Vergleiche hierzu die Angaben der CCD–Kamera in Kapitel 3.3.

$$\sigma_{\mathrm{D,el.}} = \sigma_{f_{\mathrm{A/D}}} \tag{5.38}$$

$$\sigma_{\mathrm{D,th.}} = \sqrt{I_\mathrm{T} t} \tag{5.39}$$

Das Photonenrauschen erfordert einige tiefergehende Überlegungen unter Einbeziehung der Funktionsweise der CCD–Kamera inklusive des Fluoreszenzschirmes. Dabei ist die folgende zweistufige Umwandlung zu beachten: Ein im Fluoreszenzschirm absorbiertes Röntgenphoton erzeugt im Mittel $n_{\text{grün}}(E)$ Photonen mit einer Wellenlänge von $\lambda = 550\,\text{nm}$. Ein dann wiederum im CCD–Detektor absorbiertes Photon mit Wellenlänge im grünen sichtbaren Bereich erzeugt ein Elektron–Loch–Paar, wobei das Elektron als Ladung bis zum Ausleseprozess gespeichert wird. Weiterhin zu beachten ist, dass die einzelnen Absorptionsprozesse eine endliche Wahrscheinlichkeit haben, wobei im gesamten spektralen Bereich des Spektrometers die Wahrscheinlichkeit ein Röntgenphoton zu absorbieren als 100 % gesetzt werden kann. Beim Absorptionsprozess des sichtbaren Lichts ist weiterhin zu beachten, dass nur ein gewisser Anteil der zuvor erzeugten Photonen überhaupt durch die Fiberglasoptik den CCD–Schirm erreicht, von dem dann wiederum nur ein bestimmter Anteil auch absorbiert wird. Diese Wahrscheinlichkeit sei mit P gekennzeichnet. Später werden zur Bestimmung von P weitere Überlegungen und Experimente aufgeführt. Wenn die einzelnen Prozesse jeweils einer Poisson– oder auch Bernoulliverteilung folgen, dann lässt sich die Unsicherheit des finalen Signals $\sigma_{\text{Ph.e.}_j}$ aus der Unsicherheit des ursprünglichen Signals σ_{Ph_j} und den Gain–Faktoren g_i der einzelnen Prozesse nach der folgenden Formel berechnen [70, 90].

$$\sigma_{\text{Ph.e.}_j} = \sigma_{\text{Ph}_j}\sqrt{1 + \frac{1}{g_1(E)} + \frac{1}{g_1(E)\,g_2}}\,g_1 g_2 \tag{5.40}$$

$$= \sigma_{\text{Ph}_j}\varepsilon(E)\,g_1 g_2 \tag{5.41}$$

Die Gainfaktoren geben jeweils die Anzahl der erzeugten Ereignisse pro vorhergehendem Ereignis an und lassen sich damit zu $g_1(E) = E\,54\,\text{keV}^{-1}$ und $g_2 = P$ berechnen. Die reine Photonenstatistik folgt nun einer Poissonverteilung, wodurch sich die Unsicherheit aus der Wurzel des Erwartungswertes der Photonenzahl bestimmen lässt. Pixelweise ergibt sich dann mit dem Photonenfluss $\Phi_j(E)$, der Akkumulationszeit pro Bild t und $\eta = \eta(E)$ dem Anteil der ausgewerteten Photonen nach Kapitel 5.2

$$\sigma_{\text{Ph}_j} = \sqrt{\frac{\Phi_j(E)\,t\eta}{n_{\text{P}}}}. \tag{5.42}$$

Mit Hilfe des Lambert–Beer–Gesetzes lässt sich dann wieder die Photonenanzahl durch die Extinktion und die Photonenzahl im Leerbild ausdrücken.

$$\sigma_{\text{Ph.e.}_0} = \varepsilon(E)\sqrt{\frac{\Phi_0(E)\,t\eta}{n_{\text{P}}}} \tag{5.43}$$

$$\sigma_{\text{Ph.e.}_i} = \varepsilon(E)\sqrt{\frac{\Phi_0(E)\,t\eta e^{-\alpha_i(E)}}{n_{\text{P}}}} \tag{5.44}$$

All dies lässt sich nun wiederum in Gleichung (5.34) einsetzen und folgendermaßen zusammenfassen. Dabei wird auf die explizite Nennung der Abhängigkeit von der Energie verzichtet,

Tabelle 5.1: Parameter und deren Eigenschaften in Bezug auf das Signal–Rausch–Verhältnis. Dargestellt ist, inwieweit die Parameter während einer Messreihe konstant, ob sie prinzipiell einstellbar, ob sie abhängig von der Photonenenergie sind und weiterhin ob mit steigendem Wert des Parameters das Rauschen größer oder kleiner wird. Zuletzt sind weitere Abhängigkeiten, sofern vorhanden, aufgelistet.

Par.	konstant	einstellbar	$f(E)$	σ'_{α_i}	Weitere Abhängigkeiten
Φ_0	×	×	×	−	Optik, Hochspannung, Anodenstrom
n_P	×		×	+	Optik, Schrägstellung des Detektors
t	×	×		−	
η	×		×	−	Optik
g_1	×		×		
g_2	×				
$\sigma_{f_{\mathrm{A/D}}}$	×	×			Auslesefrequenz
I_T	×				Temperatur
N_0		×		−	
N_i		×		−	
α_i		×	×	+	Probendicke & –zusammensetzung

da alle noch generell abhängigen Größen nun nur noch von der Photonenenergie abhängen.

$$\sigma^2_{\alpha_i} = \frac{n_\mathrm{P}}{(\Phi_0 t\eta g_1 g_2)^2}\left(\left(\sigma^2_{f_{\mathrm{A/D}}} + I_\mathrm{T} t\right)\left(\frac{1}{N_i e^{-2\alpha_i}} + \frac{1}{6e^{-2\alpha_i}} + \frac{1}{N_0} + \frac{1}{6}\right) + \varepsilon^2 \frac{\Phi_0 t\eta}{n} g_1^2 g_2^2 \left(\frac{1}{N_i e^{-\alpha_i}} + \frac{1}{N_0}\right)\right) \tag{5.45}$$

Im Gegensatz dazu fallen die Anteile durch das Detektorrauschen und die Rauschverstärkung durch den Detektionsmechanismus gegeben durch ε weg, wenn nur der Einfluss des Schrotrauschens mit einbezogen werden soll

$$\sigma^2_{\alpha_i,\mathrm{ideal}} = \frac{1}{\Phi_0 t\eta}\left(\frac{1}{N_i e^{-\alpha_i}} + \frac{1}{N_0}\right) \tag{5.46}$$

Die Parameter dieser Gleichungen lassen sich jetzt nach verschiedenen Kriterien unterscheiden, darunter vor allem, ob sie während einer Messreihe konstant, generell zu verstellen oder abhängig von der Photonenenergie sind und ob mit einer Zunahme des Wertes eines nicht konstanten Aufbauparameters das Rauschen σ_{α_i} zu– oder abnimmt, wenn die anderen Parameter konstant bleiben. In Tabelle 5.1 sind die Kriterien und weitere Abhängigkeiten dargestellt. Unter letzteres fällt z. B. die Abhängigkeit des Photonenflusses von der Optik (Raumwinkel), aber auch der Hochspannungs– und Anodenstromeinstellung der Röntgenröhre. Zu beachten ist dabei, dass die Parameter n und η nicht beliebig wählbar sind, da sie von der sagittalen Kristall– aber auch Pixelgröße des Detektors abhängen. Φ_0 ist ebenfalls nicht komplett frei festzulegen, da die Röntgenröhre nur gewisse Strom–/Spannungswertepaare zulässt. Weiterhin hängt Φ_0 vom effektiven Raumwinkel des Kristalls ab. Die Akkumulationszeit t ist dahingehend begrenzt, dass in Kombination mit dem Photonenfluss irgendwann die Sättigungsladung

eines Pixels erreicht werden kann, wodurch die Signalwiedergabe verfälscht wird. Hervorzuheben ist, dass bis auf die Extinktion und die Anzahl beitragender Pixel, alle nicht konstanten Parameter bei Vergrößerung das Rauschen verringern.

Nun werden wie zuvor die sich daraus ergebenen Werte mit experimentellen Ergebnissen verglichen. Dies ist hier nicht uneingeschränkt möglich, da nicht alle Größen in theoretischer Form vorliegen. Es fehlt z. B. eine Angabe von g_2, wobei direkt eingeschränkt werden kann, dass $0 \leq g_2 \leq 1$ gelten muss. Weiterhin gibt es eine Diskrepanz zwischen gerechnetem [31] und gemessenem Photonenfluss der Röntgenröhre ϕ_0, wobei

$$\Phi_0 \eta = \phi_0 \Omega_{\text{eff,Kr}} \eta = \phi_0 \Omega_{\text{eff,Aus}} \tag{5.47}$$

gilt. Diese Diskrepanz liegt vor allem daran, dass die Berechnungsalgorithmen für hohe Spannungen von z. B. $U \geq 30\,\text{kV}$ entwickelt wurden.

Für den Photonenfluss der Röntgenröhre wird demnach, falls nicht anders erwähnt, der gemessene Wert aus Kapitel 3.3 genommen. Für eine bessere Einordnungen wird zunächst für verschiedene Energien und Röhrenparameter die Anzahl an Photonen pro Zeit– und Energieintervall im Auswertebereich der Detektorebene $\Phi_{0,\text{Aus}}$ abgeschätzt. Dies lässt sich dabei unter Miteinbeziehung der Luft– (in diesen Betrachtungen sind keine evakuierten Röhren im Strahlengang) und Berylliumtransmission, T_{Luft} und T_{Be}, aus

$$\Phi_{0,\text{Aus}} = \phi_0 \Omega_{\text{eff,Aus}} T_{\text{Luft}} T_{\text{Be}} \tag{5.48}$$

bestimmen. Dabei wird auf den in Abschnitt 5.2 bestimmten Raumwinkel $\Omega_{\text{eff,Aus}}$ verwiesen. Die Transmission entlang der Luftstrecke wird analog zu Kapitel 3.3 bestimmt, ebenso wie die Transmission durch das Berylliumfenster des CCD–Detektors. Es kann also somit die Anzahl an Photonen in der Leermessung abhängig von der relativen Photonenenergie, die für die Auswertung genutzt werden können, abgeschätzt werden. In Abbildung 5.11 ist das Ergebnis für dieselben Spannungs– und Stromwerte wie in Abbildung 3.3b für drei verschiedene Fokusenergien von $E_0 = 3\,\text{keV}$, $E_0 = 6\,\text{keV}$ und $E_0 = 9\,\text{keV}$ für die Multifunktionsoptik dargestellt. Die kleinste Energie liegt bereits außerhalb des nutzbaren Energiebereichs nach Abschnitt 5.1. Das ist sehr gut daran zu sehen, dass der Photonenfluss in der Größenordnung von $\Phi_{0,\text{Aus}} \approx 10^{-1}\,\text{Phot}\,\text{s}^{-1}\,\text{eV}^{-1}$ sehr gering ist. Dies liegt sowohl am geringen Photonenfluss der Röntgenröhre ϕ_0, aber auch an der geringen Transmission an Luft T_{Luft} und durch das Berylliumfenster T_{Be} für diese niedrige Energie. $\Phi_{0,\text{Aus}}$ ist dabei auch so gut wie unabhängig von der Wahl der Röntgenröhrenparameter. Für höhere Fokusenergien von $E_0 = 6\,\text{keV}$ und $E_0 = 9\,\text{keV}$ ergibt sich bereits ein anderes Bild. Die Photonenzahlen liegen im Bereich von $\Phi_{0,\text{Aus}} \approx 5 \times 10^2\,\text{Phot}\,\text{s}^{-1}\,\text{eV}^{-1}$ bis $\Phi_{0,\text{Aus}} \approx 3 \times 10^3\,\text{Phot}\,\text{s}^{-1}\,\text{eV}^{-1}$ je nach Spannungswert. Allgemein lässt sich sagen, dass der Verlauf in Abhängigkeit der relativen Photonenenergie hauptsächlich vorgegeben ist durch die Form des Verlaufs von $\Omega_{\text{eff,Aus}}$. Hervorzuheben ist dabei auch, dass die Anzahl an Photonen nicht monoton mit der Spannung steigt. Für die ersten drei Spannungswerte scheint die Anzahl der Photonen relativ proportional mit der Spannung zu steigen. Jedoch bereits bei einer Spannung von $U = 29.9\,\text{kV}$ ist dieser Anstieg zum vorherigen Spannungswert nicht mehr ganz so stark wie erwartet. Und bei einer noch höheren Spannung von $U = 47.5\,\text{kV}$ ist sogar ein signifikant niedriger Photonenfluss zu beobachten. Der Abfall ist dabei bei einer Fokusenergie von $E_0 = 6\,\text{keV}$ stärker als für $E_0 = 9\,\text{keV}$. Die Gründe dafür sind, dass zum einen das Maximum des von der Röntgenröhre emittierten Flusses

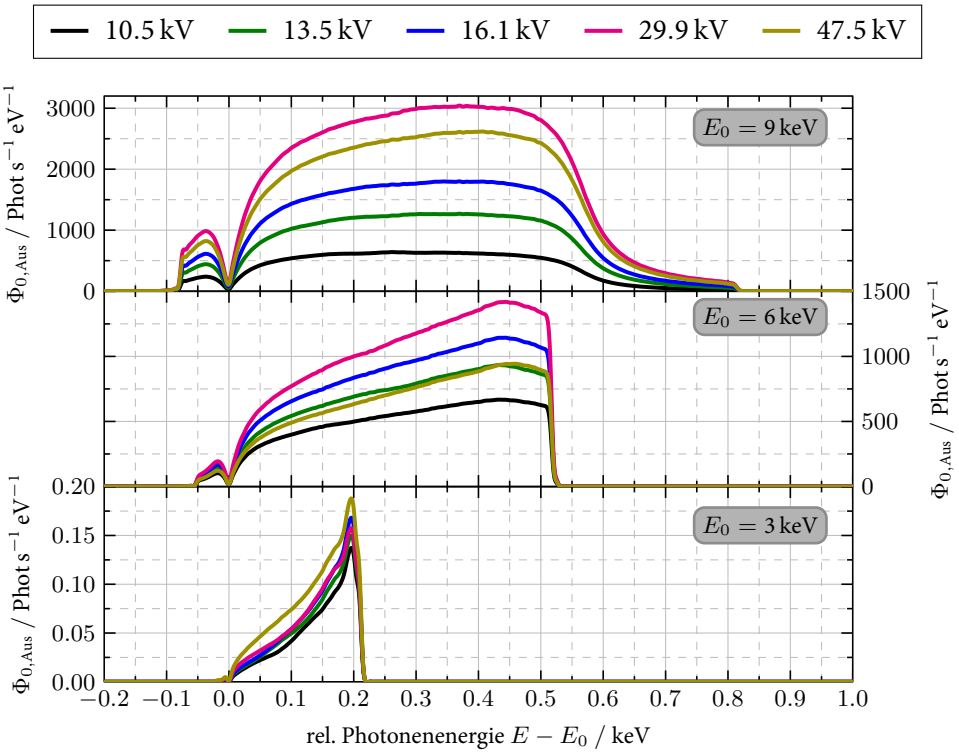


Abbildung 5.11: Photonenfluss $\Phi_{0,\mathrm{Aus}}$ innerhalb des Auswertebereiches in der CCD–Ebene für verschiedene Fokusenergien und Röhrenparameter anhand der Multifunktionsoptik. Der eff. Raumwinkel ist miteinbezogen, genauso wie die Transmission durch die dementsprechende Luftstrecke und das Berylliumfenster des Detektors. Für kleine Fokusenergien ist der Photonenfluss sehr gering. Dies liegt an der geringen Emission der Röhre genauso wie an der hohen Absorption der niedrigen Photonenenergien an Luft. Allgemein liegt für höhere Energien der Photonenfluss im Bereich von $\Phi_{0,\mathrm{Aus}} \approx 5 \times 10^2$ Phot s^{-1} eV^{-1} bis $\Phi_{0,\mathrm{Aus}} \approx 3 \times 10^3$ Phot s^{-1} eV^{-1}, wobei eine durchaus starke Abhängigkeit von den Röhrenparametern zu beobachten ist. Für die hohen Spannung muss der Anodenstrom reduziert werden, was sich direkt in einer Verringerung der emittierten Photonen niederschlägt.

mit steigender Hochspannung zu höheren Energien wandert und für den höchsten Hochspannungswert bereits über der Fokusenergie liegt und somit die Anzahl an emittierten Photonen wieder niedriger wird. Zum anderen kann bei den beiden höchsten Hochspannungswerten nicht der maximale und gleiche Anodenstrom wie bei den drei niedrigeren Spannungswerten eingestellt werden. Diese Reduzierung des Anodenstroms geht direkt proportional in eine Verringerung des Photonenflusses ein. Durch die Erhöhung der Spannung ist also ein Faktor von ca. bis zu zwei bzw. fünf für Fokusenergien von $E_0 = 6\,\mathrm{keV}$ und $E_0 = 9\,\mathrm{keV}$ respektive zu erreichen. Das Einfügen von Vakuumröhren kann die Photonenanzahl dann noch um einen Faktor g, siehe Gleichung (3.6) Kapitel 3.3, erhöhen. Dieser hat z. B. für die Multifunktionsoptik in 002 Reflektion bei $E_0 = 6\,\mathrm{keV}$ einen Wert von $g \approx 5$ und bei $E_0 = 9\,\mathrm{keV}$ von $g \approx 3$. Es ist jedoch noch zu beachten, dass es dann unter Umständen zu einer Überlagerung mit höheren Reflektionsordnungen kommen kann. In diesem Zusammenhang sei auf die Überlegungen

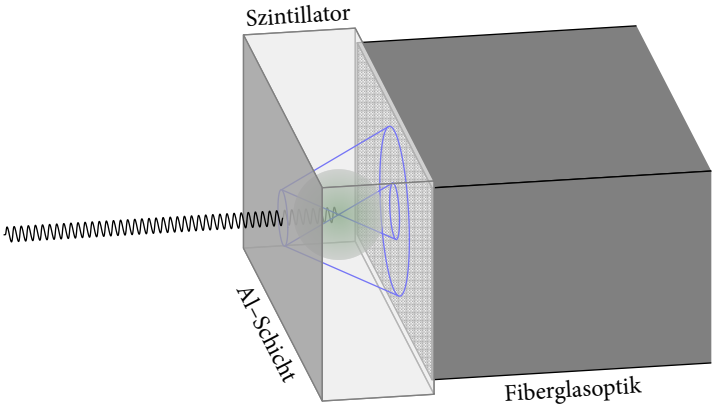


Abbildung 5.12: Skizze zur Funktionsweise des Fluoreszenzschirms. Dabei ist zum Szintillator auch noch der Aluminiumschirm und die Fiberglasoptik gezeigt. Ein einfallendes Röntgenphoton erzeugt bei Absorption eine gewissen Anzahl Photonen im grünen Spektralbereich, mit isotroper Abstrahlcharakteristik. Nur ein gewisser Anteil, hier blaue Kegel, sorgen für eine Einkopplung der Photonen in die Fiberglasoptik.

und Betrachtungen in Kapitel 6.2 verwiesen.

Für die Bestimmung von g_2 werden einige weitere Überlegungen durchgeführt. Dabei ist zu beachten, dass beide Gain–Faktoren derart definiert sind, dass im Mittel pro Photon $n_e = g_1 g_2$ Elektronen bzw. $n_c = g_1 g_2 / \kappa_g$ Counts erzeugt werden. Da g_1 bekannt ist, nach Abschnitt 5.1 aber auch der lineare Zusammenhang $n_e = pE$ aus einem Experiment bestimmt werden konnte, lässt sich somit durch die Kenntnis von p die gesuchte Größe

$$g_2 = \kappa_g \frac{pE}{g_1} \tag{5.49}$$

$$= 0.048 \tag{5.50}$$

bestimmen. Durch die lineare Abhängigkeit von g_1 bezüglich E ist g_2 konstant.

Zunächst soll, durch eine Betrachtung des von g_2 beschriebenen Prozesses, das aus den oben beschriebenen Überlegungen erhaltene Ergebnis auf seine Plausibilität untersucht werden. Dafür wird versucht die einzelnen zugrunde liegenden Prozesse soweit möglich abzuschätzen und somit eine obere, vielleicht auch eine untere Grenze zu erhalten. Wie bereits zuvor beschrieben, ist g_2 die mittlere Anzahl an erzeugten Elektronen im Detektor pro im Szintillator erzeugten Photon. Da ein absorbiertes Photon ein Elektron erzeugt, entspricht dieser Prozess also der Wahrscheinlichkeit für ein Photon vom Entstehungsort zum Detektor zu gelangen und absorbiert zu werden. Die Wahrscheinlichkeit im Detektor absorbiert zu werden ist dabei durch dessen Quanteneffizienz $\eta_{\mathrm{QE}} = 0.95$ gegeben. Die Wahrscheinlichkeit den Detektor zu erreichen hat wiederum zwei Anteile. Zum einen den geometrischen Anteil, da die Photonen über Totalreflektion in der Fiberglasoptik zum Detektor transportiert werden müssen $\eta_{\mathrm{geom.}}$. Zum anderen können Photonen entlang dieses Weges absorbiert werden η_{FO}. Für den geometrischen Anteil wird angenommen, dass die Fiberglasoptik einen Brechungsindex von $n \approx 1.5$ hat und im Vakuum ist. Daraus lässt sich dann der kritische Winkel für Totalreflektion zu $\alpha_{\mathrm{T}} \approx 42°$

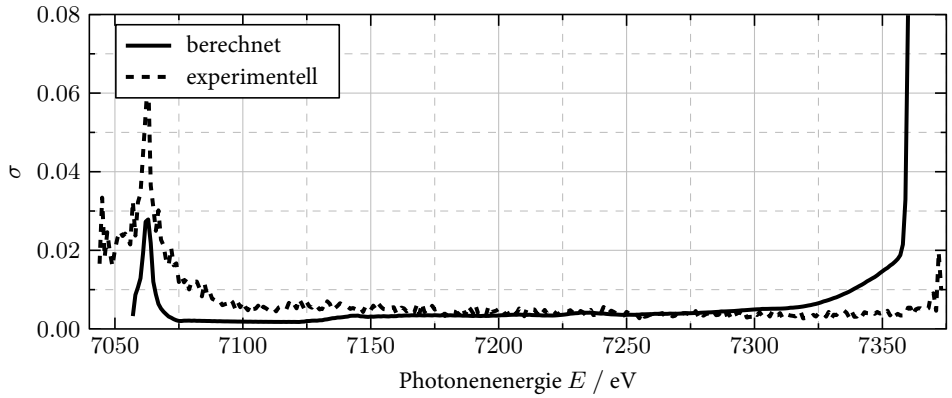


Abbildung 5.13: Berechnetes und experimentell bestimmtes, energieabhängiges Rauschen für eine Fe K–Absorptionskantenmessung mit der XANES–optimierten Optik. Der Peak bei kleinen Energien liegt genau bei der Fokusenergie, bei welcher durch den verschwindenden effektiven Auswertungsraumwinkel das Rauschen stark steigt. Bei hohen Energien nimmt der effektive Raumwinkel wieder ab, wodurch das Rauschen wiederum stark steigt. Die experimentellen Werte stimmen mit den berechneten innerhalb der erwarteten Ungenauigkeiten überein.

bestimmen. Der Raumwinkel, der erfasst werden kann, ist also durch einen Kegel gegeben, siehe Abbildung 5.12. Da der Fluoreszenzschirm zusätzlich mit Aluminium beschichtet ist, wird ebenfalls der zurückgeworfene Anteil der Photonen zum Teil derart am Aluminium reflektiert, dass Totalreflektion in der Fiberglasoptik stattfinden kann. Da bei einer Reflektion der Einfalls– dem Reflektionswinkel entspricht, haben beide Kegel denselben Öffnungswinkel. Da prinzipiell die Photonen isotrop emittiert werden ist der gesamte Raumwinkel 4π als Referenz anzusehen und es ergibt sich

$$\eta_{\text{geom.}} \approx 2 \sin^2 \frac{\alpha_{\text{T}}}{2} \tag{5.51}$$

$$\approx 0.25 \tag{5.52}$$

Wie viele Photonen entlang des Weges absorbiert werden, das schließt eine endliche Reflektionswahrscheinlichkeit am Aluminiumschirm mit ein, lässt sich schwer abschätzen. Insgesamt lässt sich jedoch sagen, dass damit $g_2 \lesssim \eta_{\text{geom.}}\eta_{\text{QE}} = 0.238$ gelten muss. Der oben erhaltene Wert liegt innerhalb dieser gegebenen Grenzen, ist somit plausibel. Durch den Vergleich der beiden Werte lässt sich schlussfolgern, dass ca. 80 % der erzeugten grünen Photonen, die innerhalb des Bereiches für Totalreflektion in der Glasfaseroptik liegen, keine Elektronen im Detektor erzeugen.

Vor einer generellen Untersuchung der Abhängigkeitsverhältnisse wird nun das Signal–Rausch–Verhältnis S/N berechnet und ebenso experimentell bestimmt, um dies dann exemplarisch zu vergleichen. Für die Extraktion aus den Messungen wird folgendes Vorgehen gewählt: Es werden zu einer Eisenprobe jeweils 37 Proben– und Leermessungen mit derselben Akkumulationszeit an der Fe K-Absorptionskante unter Benutzung der XANES–optimierten Optik durchgeführt. Für jede Kombination dieser Messungen, insgesamt $37 \times 37 = 1369$, wird das daraus resultierende Absorptionsspektrum bestimmt. Mit dem Savitzky–Golay Filter aus dem

scipy.signal–Paket wird jedes der Spektren mit einer Fensterbreite von 9 und dritter Ordnung geglättet. Die Differenz aus geglättetem und ursprünglichem Spektrum stellt dann das Rauschen dar. Über all die möglichen Kombinationen lässt sich jetzt das Rauschen als Standabweichung dieser Werte an einer Photonenenergie bestimmen. Für die berechneten Werte wird Gleichung (5.45) unter Verwendung der gegebenen Größen genutzt. In Abbildung 5.13 ist das Rauschen sowohl experimentell als auch berechnet dargestellt. Das tendenzielle Verhalten ist für beide Varianten ähnlich. Vor allem zu beiden Seiten hin nimmt das Rauschen stark zu, wohingegen es im Bereich dazwischen weitestgehend konstant ist. Während das berechnete Rauschen konstant verläuft, nimmt das experimentell bestimmte Rauschen zu höheren Energien hin leicht ab. Nichtsdestotrotz ist das berechnete Rauschen also gut durch die Berechnung abgebildet.

Insbesondere die Abhängigkeit von der jeweiligen Anzahl an Bildern N_0 und N_i sowie der Extinktion α_i soll im Weiteren betrachtet werden. Beides dient dazu, die optimalen Messparameter zu definieren. Da nicht das Rauschen an sich, sondern das Signal–Rausch–Verhältnis der entscheidende Parameter ist, soll für die folgenden Überlegungen dieser Parameter genutzt werden. In Abhängigkeit des benötigten Signal–Rausch–Verhältnisses S/N, der Extinktion α_i und dem Zusammenhang $S/N = \alpha_i/\sigma_{\alpha_i}$ kann bestimmt werden, welche Anzahl an Probenmessungen N_i für eine gegebene Anzahl an Leermessungen N_0 nötig ist um diesen Wert von S/N zu erreichen. Dabei ist zu beachten, dass $N_0, N_i \in \mathbb{N}$ gilt, die Anzahl der Messungen also jeweils eine natürliche Zahl sein muss. Es ergibt sich

$$N_i = \left\lceil \frac{-6e^{\alpha_i} N_0\, S/N^2 \left(n_\mathrm{P} e^{\alpha_i} \sigma^2_\mathrm{Dark} + t\varepsilon^2 \phi_{0,\mathrm{T}}\right) g_1^2 g_2^2}{n_\mathrm{P}\, S/N^2 \left(6 + N_0 \left(1 + e^{2\alpha_i}\right)\right) \sigma^2_\mathrm{Dark} + 6t\phi_{0,\mathrm{T}} g_1^2 g_2^2 \left(S/N^2 \varepsilon^2 - N_0 t \alpha_i^2 \phi_{0,\mathrm{T}}\right)} \right\rceil , \tag{5.53}$$

mit $\phi_{0,\mathrm{T}} = \phi_0 \Omega_{\mathrm{eff,Aus}} T_\mathrm{Luft} T_\mathrm{Be}$ und $\sigma^2_\mathrm{Dark} = \sigma^2_\mathrm{AD} + I_\mathrm{T} t$. Für eine alleinige Betrachtung der Photonenstatistik ergibt sich dann analog ein Verlauf ohne die Anteile des Detektorrauschens und der Rauschverstärkung

$$N_{i,\mathrm{ideal}} = \left\lceil \frac{e^{\alpha_i}\, S/N^2 N_0}{N_0 \alpha_i^2 \phi_{0,\mathrm{T}} - S/N^2} \right\rceil . \tag{5.54}$$

Insgesamt lässt sich mit den Gleichungen (5.53) und (5.54) also je nach Fragestellung die nötige Anzahl an Leer– und Probenmessungen abschätzen. Allgemein gibt es meist mehr als eine Probe. Es ist also ein Extremalproblem, um die minimale Gesamtanzahl an Messungen zu ermitteln. Hierfür kann jedoch keine allgemeine Lösung angegeben werden, da sie stets von der individuellen Problemstellung abhängig ist. Die gesamte Messzeit t_ges ergibt sich dann in Abhängigkeit von der Akkumulationszeit t, der Auslesezeit t_Aus und der Anzahl an Proben– und Leerbildern N_i bzw. N_0 zu

$$t_\mathrm{ges} = (t + t_\mathrm{Aus}) \left(3 + N_0 + 3 + \sum_i (N_i + 3)\right) . \tag{5.55}$$

Beispielhaft soll für eine einzelne fiktive Eisenprobe, gemessen mit der Multifunktionsoptik und Röntgenröhrenparametern von $U = 13.5\,\mathrm{kV}$ und $I_\mathrm{A} = 0.87\,\mathrm{mA}$ an der Fe K–Absorptionskante, die benötigte Messzeit bestimmt werden, um wie gewünscht im EXAFS–Bereich ein

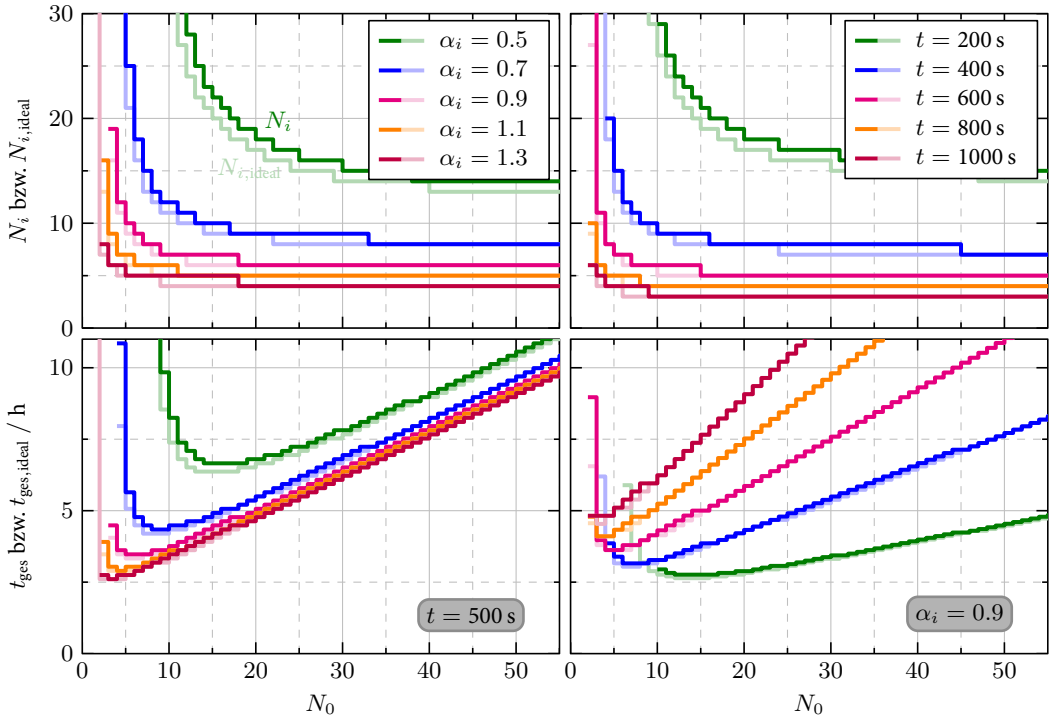


Abbildung 5.14: Benötigte Anzahl an Probemessungen N_i und gesamte sich daraus ergebene Messzeit t_{ges} in Abhängigkeit von der Anzahl der Leermessungen als Funktionsschar für verschiedene Extinktionen einer reinen Probe bzw. Akkumulationszeiten zum Erreichen von $S/N = 1000$. Heller dargestellt sind jeweils die idealen Varianten unter Einbeziehung nur der Photonenstatistik, welche jedoch nur leicht abweichen. Von der Akkumulationszeit hängt die minimal nötige gesamte Messzeit vor allem durch die Dunkelbilder ab und steigt mit zunehmender Akkumulationszeit, wohingegen in dem hier gezeigten Bereich mit steigender Extinktion die Messzeit sinkt.

Signal–Rausch–Verhältnis von ca. $S/N = 1000$ zu erreichen. Dieses kann hier auch in Abhängigkeit von der Extinktion nach Gleichung (5.17) als konstant angesehen werden, da für eine hier betrachtete reine Probe das Verhältnis $\alpha_i/\Delta\alpha$ ebenfalls konstant ist. Es wird die Energie $E = 7300\,\mathrm{eV}$, also ca. $\Delta E = 200\,\mathrm{eV}$ oberhalb der Absorptionskante, als Basis genommen. Es soll sowohl der Einfluss der Akkumulationszeit t als auch der Probenextinktion α_i miteinbezogen werden.

In Abbildung 5.14 sind oben beispielhaft die nötigen Probenbilder N_i bzw. $N_{i,\mathrm{ideal}}$ und unten die gesamte nötige Messzeit t_{ges} bzw. $t_{\mathrm{ges,ideal}}$ jeweils als Funktionsschar für wenige, verschiedene Extinktionen (links) bzw. Akkumulationszeiten (rechts) in Abhängigkeit der Anzahl an Leerbildern N_0 dargestellt. In der jeweils helleren Variante sind die idealen Werte dargestellt, wobei zu sehen ist, dass es nur geringe Unterschiede gibt, also das Detektorrauschen und die Rauschverstärkung nur einen geringen Anteil haben. Allgemein ist zu beobachten, dass die Anzahl an nötigen Messbildern mit steigender Anzahl an Leerbildern sinkt, was in einem lokalen Minimum der gesamten nötigen Messzeit resultiert. Es gibt also eine optimale und zugleich minimale Anzahl an jeweiligen Bildern, die das benötigte Signal–Rausch–Verhältnis erzeugen.

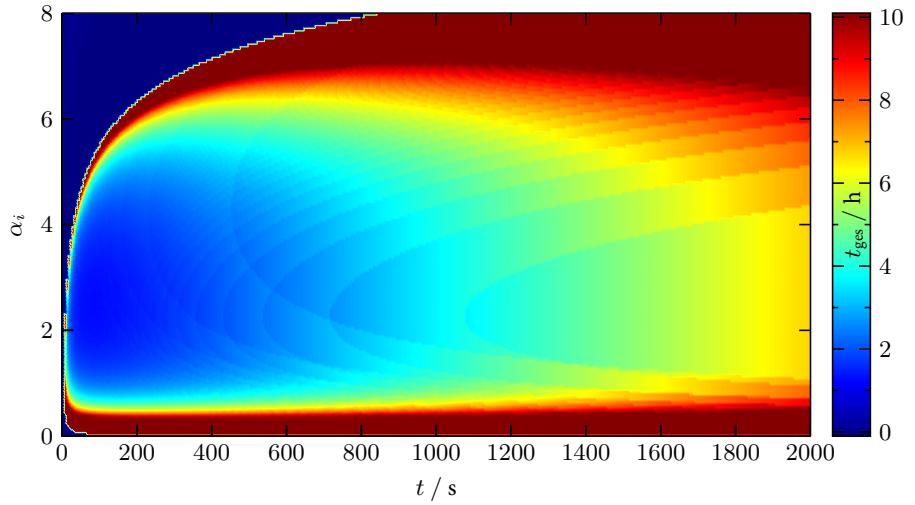


Abbildung 5.15: Minimal nötige Messzeit in Abhängigkeit von Akkumulationszeit und Extinktion zum Erreichen von $S/N = 1000$. Die Messzeit steigt stark an für Extinktionen unter $\alpha_i = 0.5$ und oberhalb von $\alpha_i = 6$. Dazwischen liegt die Messzeit im Bereich von $t_{\mathrm{ges}} = 1.5\,\mathrm{h}$. Für sehr niedrige Akkumulationszeiten und sehr niedrige bzw. hohe Extinktionen ist es durch das zusätzliche Detektorrauschen nicht mehr möglich das gewünschte Signal–Rausch–Verhältnis zu erreichen.

Speziell ist zu beobachten, dass in dem betrachteten Bereich in Abhängigkeit der Extinktion α_i die nötige Anzahl an Bildern und damit auch die nötige gesamte Messzeit sinkt und im hier gezeigten Bereich zwischen $t_{\mathrm{ges}} = 2.5\,\mathrm{h}$ und $t_{\mathrm{ges}} = 6\,\mathrm{h}$ liegt. Die Unterschiede in der Messzeit für unterschiedliche Akkumulationszeiten sind hauptsächlich durch die unterschiedliche Akkumulationszeit in den Dunkelbildern gegeben, deren Anzahl ja konstant über alle Parameterkombinationen ist. Dass die minimal nötige Messzeit abzüglich des zuvor genannten Effekts so gut wie unabhängig von der Akkumulationszeit t ist, unterstreicht ebenfalls, dass das Rauschen bzw. die Rauschverstärkung nur einen sehr geringen Einfluss haben. Daher ergibt sich hier, wie bereits dargestellt, nur die Einschränkung, dass die Akkumulationszeit eher klein gewählt werden sollte.

Für jegliche Kombination an Akkumulationszeiten t und Extinktionen α_i soll nun die minimal nötige Gesamtmesszeit bestimmt werden. Das Ergebnis ist in einem Konturplot in Abbildung 5.15 gezeigt. Dabei wurde sich auf einen Bereich von $t_{\mathrm{ges}} = 1\,\mathrm{h}$ bis $t_{\mathrm{ges}} = 10\,\mathrm{h}$ beschränkt. Höhere Werte haben die gleiche Farbdarstellung wie das Maximum von $t_{\mathrm{ges}} = 10\,\mathrm{h}$. Für Kombinationen, bei denen es keinerlei Lösung gibt, also ein Signal–Rausch–Verhältnis von $S/N = 1000$ nicht erreichbar ist, wird die Farbdarstellung von $t_{\mathrm{ges}} = 0\,\mathrm{h}$ gewählt. Wie zu erwarten ist allgemein die Messzeit hoch für sehr niedrige Extinktionen im Bereich $\alpha_i < 0.5$ und ebenso oberhalb von $\alpha_i > 6$. Dazwischen gibt es einen weiten Bereich, in dem die Messzeit relativ klein im Bereich um ca. $t_{\mathrm{ges}} = 1.5\,\mathrm{h}$ liegt, wobei für hohe Akkumulationszeiten die nötige Gesamtzeit durch die Dunkelbilder stetig steigt. Dadurch ergibt sich für dieses Beispiel ein optimaler Bereich an Akkumulationszeiten bis ca. $t = 500\,\mathrm{s}$. Für hohe Extinktionen und niedrige Akkumulationszeiten bzw. ebenso für sehr niedrige Werte beider Größen ist es in diesem Fall gar nicht möglich $S/N = 1000$ zu erreichen. Dabei ist insgesamt noch einmal zu betonen,

dass diese Werte nur für den hier angenommenen Photonenfluss ebenso wie für das gegebene Detektorrauschen für eine einzelne Photonenenergie gegeben sind. Innerhalb der spektralen Energiebreite gibt es darauf bezogen jedoch geringe Unterschiede, wohingegen niedrige bzw. höhere Photonenflüsse die nötigen Messzeiten signifikant verändern können.

Es kann also insgesamt festgestellt werden, dass es je nach Probe und Aufbauparametern optimale Messeinstellungen gibt, die für EXAFS–Messungen zum gewünschten Signal–Rausch–Verhältnis führen. Übliche Messzeiten für die Fe K–Absorptionskante liegen dabei im Bereich weniger Stunden oder darunter, wobei die vorliegende Optik es nötig macht, in zwei konsekutiven Messungen den nötigen spektralen Bereich abzudecken, wodurch sich die Messzeit für EXAFS–Messungen noch verdoppelt.

Das Vorgehen zum Bestimmen der optimalen Messzeit ist zusammengefasst das folgende. Die Extinktion der Probe(n) α_i und der Kantensprung $\Delta\alpha_i$ wird abgeschätzt, vorzugsweise über eine Probemessung in dem vorliegende Laboraufbau. Andere Möglichkeiten sind eine Berechnung aus der Zusammensetzung oder auch einfache Transmissionsmessungen mit z. B. einem energiedispersiven SDD–Detektor. Dabei wird also die gesamte Transmission miteinbezogen, also des Analyten, aber auch aller Matrixkomponenten. Dies ist wichtig, da diese Bestandteile zur gesamten Absorption, auch wenn nicht erwünscht, beitragen. Dann kann mit Hilfe des vorher festgelegten, gewünschten Signal–Rausch–Verhältnisses S/N nach den Gleichungen (5.53) und (5.55) die benötigte Probenbildanzahl N_i und die sich daraus ergebende gesamte Messzeit t_{ges} in Abhängigkeit von der Leerbildanzahl N_0 und der Akkumulationszeit t bestimmt werden. Es ergeben sich also Verläufe wie in Abbildung 5.14, woraus dann die optimale Leerbildanzahl als Minimum des Verlaufs bestimmt werden kann. Damit können dann wiederum explizit die benötigten Probenbilder je Probe extrahiert werden. Wie bereits zuvor besprochen, ist es aufgrund der Leerbilder am besten eine relativ kurze Akkumulationszeit zu wählen. Diese ist dann vor allem limitiert durch softwareseitige Begrenzungen, dass z. B. nur eine maximale Anzahl an Bildern aufgenommen werden kann.

5.6 Zusammenfassung

Im vorliegenden Kapitel wurde der Laboraufbau für Röntgenabsorptionsspektroskopie basierend auf HAPG–Optiken in von Hámos Geometrie auf verschiedene charakterisierende Parameter hin untersucht. Dabei wurden sowohl experimentelle Methoden als auch theoretische Überlegungen inklusive Simulationen kombiniert, um einen umfassenden Überblick zu erhalten.

Der untersuchbare Elementbereich erstreckt sich über die K–Absorptionskanten von Scandium bis Arsen bzw. die L3–Absorptionskanten von Jod bis Gold inklusiver aller Lanthanoide.

Der effektive Raumwinkel der HAPG–Optiken als Maß für die Effizienz des Spektrometers wurde bestimmt. Dabei ist es wichtig auch den speziellen Auswertealgorithmus miteinzubeziehen. Dieser sorgt z. B. für einen verschwindenden Raumwinkel an der Fokusenergie. Allgemein nimmt er mit der Fokusenergie ab und liegt für die Multifunktionsoptik bei einer Fokusenergie von $E_0 = 3\,\text{keV}$ um $\Omega_{\text{eff,Aus}} \approx 0.2\,\text{msr}$ und sinkt auf ca. $\Omega_{\text{eff,Aus}} \approx 0.04\,\text{msr}$ bei $E_0 = 12\,\text{keV}$. Die XANES–optimierte Optik hat bei doppelten Komponentenabständen ca. einen halbierten effektiven Raumwinkel. Bei beiden Parametern ist eine mögliche Absorption entlang der

Luftstrecke noch nicht mitberechnet.

Der spektrale Energiebereich, der simultan gemessen werden kann, ist sowohl durch die Länge des Detektors in Dispersionsrichtung, als auch die Länge des Kristalls gegeben und liegt für die Multifunktionsoptik im Bereich von $\Delta E_{\mathrm{Sp}} = 400\,\mathrm{eV}$ oberhalb einer Fokusenergie von $E_0 = 6\,\mathrm{keV}$ und fällt annähernd linear zu niedrigeren Energien ab. Für die XANES–optimierte Optik ist dieser wiederum um annähernd einen Faktor zwei verringert. Das spektrale Auflösungsvermögen liegt in der Größenordnung von $E/\Delta E = 2000$ bzw. $E/\Delta E = 4000$ für beide Optiken, wobei es im Allgemeinen mit zunehmender Distanz einer Energie relativ zur Fokusenergie innerhalb einer Messung abnimmt.

Über ein benötigtes Signal–Rausch–Verhältnis lassen sich die optimalen Messparameter inkl. der optimalen Probenextinktion bestimmen, um dieses Verhältnis zu erreichen. Für EXAFS Messungen einer reinen Eisenprobe mit der Multifunktionsoptik und einem gewünschten Signal–Rausch–Verhältnis von $S/N = 1000$ ergeben sich dabei Messzeiten im Bereich von knapp unter zwei Stunden, wobei beachtet werden muss, dass durch den zu kleinen spektralen Bereich zwei konsekutive Messungen mit verschobenem spektralen Bereich gemessen werden müssen. Effizient lassen sich Fe–Proben an der K–Absorptionskante im Bereich von Extinktionen $0.5 < \alpha_i < 6$ messen.

Allgemein optimale Werte lassen sich dabei nicht angeben. Beliebige Probenzusammensetzung müssen einzeln unter Berücksichtigung des gewünschten Signal–Rausch–Verhältnisses auf optimale Messparameter hin untersucht werden, was jedoch mit dem hier dargestellten Mechanismus möglich ist.

Kapitel 6

Probenpräparation & Überlagerung von Diffraktionsordnungen

Im folgenden Kapitel sollen vor allem zwei Punkte betrachtet werden, die zu optimalen Messbedingungen führen.

Wie bereits erwähnt, ist die Dickenhomogenität und allgemein die Dicke der Probe in Abhängigkeit von deren Zusammensetzung eine kritische Größe. Daher sollen die wichtigsten Methoden zur Präparation und deren Einfluss auf z. B. die Homogenität untersucht werden.

Die Bragg–Bedingung ist in der Winkel–Energie–Zuordnung nicht eindeutig. Dadurch gibt es Überlagerungseffekte verschiedener Diffraktionsordnungen, die einen erheblichen Einfluss auf das erhaltene Spektrum haben, wenn sie nicht beachtet werden. Eine genaue Beschreibung des Problems wird durchgeführt ebenso wie eine hier entworfene Lösungsstrategie diskutiert wird.

6.1 Probenpräparation

Um abschätzen zu können, ob es sinnvoll ist eine Fragestellung mit Labor–XAS anzugehen, ist nicht nur die Frage zu beantworten, ob die Effizienz und das spektrale Auflösungsvermögen des Spektrometers ausreichend sind, sondern insbesondere auch, ob die zu untersuchenden Proben die Anforderungen für dieses spezielle Spektrometer erfüllen. Daher soll im folgenden Abschnitt insbesondere auf die Proben näher eingegangen werden. Der erreichbare Elementbereich ist in Kapitel 5.1 bereits besprochen worden und soll daher hier nicht Gegenstand der Betrachtungen sein.

Insbesondere der Umstand, dass eine Messung nur in Transmission durch die Probe möglich ist, ist dabei zu beachten. Zunächst werden sich daraus ergebene Überlegungen zur Abschätzung der benötigten Probenmenge je nach Konzentration des Analyten und Zusammensetzung der Matrix präsentiert. Bisher untersuchte Proben waren in flüssiger oder fester Form vorliegend, daher sollen kurz die für beide Fälle vorliegenden Probenumgebungen und auch Probenpräparationsmechanismen vorgestellt werden.

Die Inhomogenität kann einen hohen Einfluss auf die bestimmte Extinktion haben. Diese Effekte sollen beschrieben und abgeschätzt werden.

6.1.1 Abschätzung der benötigten Probenmenge

Die Bestimmung der idealen Probenmenge für Transmissions–XAS–Messungen soll hier zur vollständigen Beschreibung des Vorgehens zur Probenpräparation gezeigt werden. Aus der Wahl des Elementes und/oder der Spezies und der Lage der zu untersuchenden Absorptionskante lässt sich aus Datenbankwerten der Verlauf des atomaren Massenschwächungskoeffizienten des Elementes bzw. der Spezies herausfinden. Aus den Werten direkt vor und hinter der Absorptionskante lässt sich der Sprung $\Delta\mu_{\text{at}}$ bestimmen. Idealerweise sollte der Sprung in der Extinktion dann den Wert eins annehmen [18].

$$\Delta\mu_{\text{at}} Q_{\text{El/Sp}} = 1 \tag{6.1}$$

Es lässt sich daraus also die benötigte Massenbelegung $Q_{\text{El/Sp}}$ des Elementes bzw. der Spezies bestimmen. Über den relativen Massenanteil des Analyten (Spezies) $w_{\text{El/Sp}}$ und den Massenanteilen aller anderen Probenbestandteile w_i kann die gesamte, max. Extinktion der Probe α (direkt hinter der Kante) mit

$$\alpha = \mu_{\text{at}} Q_{\text{El/Sp}} + \sum_i \mu_i Q_{\text{El/Sp}} \frac{w_i}{w_{\text{El/Sp}}} \tag{6.2}$$

abgeschätzt werden. Diese sollte im Idealfall auch einen Wert von drei nicht überschreiten, da mit zunehmender Extinktion die Transmission exponentiell kleiner wird. Jedoch ist auch dies keine feste Grenze. Es ist im Einzelfall die Transmission zu betrachten, die gesamte benötigte Messzeit abzuschätzen/anzupassen und bei Bedarf auch die Massenbelegung anzupassen. Dies kann auch eine (nach unten) abweichende Massenbelegung des Analyten bedeuten, um die gesamte Extinktion nicht zu groß werden zu lassen. In der Praxis bedeutet dieses Vorgehen, dass es jedoch eine untere Grenze der zu untersuchbaren Probenkonzentrationen $w_{\text{El/Sp}}$ gibt. Für diese kann jedoch keine absolute Grenze festgelegt werden, da diese von Element und auch Zusammensetzung der Matrix abhängt. Sie liegt jedoch üblicherweise im niedrigen, einstelligen Prozentbereich.

6.1.2 Probenpräparation und –umgebung

Es werden kurz die Probenumgebungen und –präparationsarten für flüssige und feste Proben vorgestellt. Dies sind im Fall von Festkörpern gepresste Pellets oder Klebestreifen [89, 100] und für Flüssigkeiten eine Zelle für statische Messungen [106].

Festkörper

Festkörper liegen zumeist in Pulverform vor, Folien oder Dünnschliffe können direkt gemessen werden. Generell sollte die Partikelgröße kleiner als die Absorptionslänge sein [24], um Inhomogenitätseffekte zu minimieren, aber auch Probendicken im gewünschten Bereich herstellen zu können. Die Klebestreifenmethode eignet sich insbesondere für dünne Proben und damit solche mit hoher Konzentration des Analyten. Die Pelletmethode eignet sich hingegen zum einen für Proben mit geringer Analytkonzentration, oder aber auch zum anderen für Proben mit sehr kleinen Partikelgrößen. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass u. U. ein Bindemittel und damit eine zusätzliche Matrix eingebracht werden muss.

Ein expliziter Vergleich der Homogenität der Probenpräparationsmethoden ist in Unterabschnitt 6.1.3 aufgeführt. Beide Probenarten können dann in den Kapitel 3.3 beschriebenen achtfachen Probenhalter eingebracht werden.

Klebestreifen Wie bereits erwähnt, eignet sich die Klebestreifenmethode insbesondere zum Herstellen von dünnen Proben und damit für Proben mit hoher Analytkonzentration. Das Prinzip ist dabei die Probe in Pulverform auf ein selbstklebendes Trägermaterial aufzubringen und gegebenenfalls abzuschließen. Es ist vor allem auf eine homogene Verteilung des Probenmaterials zu achten.

Aufgrund von hoher Materialreinheit, einem guten Kompromiss zwischen Dicke und Festigkeit, und guten Klebeeigenschaften hat sich *tesafilm® kristall–klar* als beste Option für das Trägermaterial bewiesen. Auf dessen klebende Seite wird dann das Pulver aufgetragen und mit einem Rosshaar– oder Chinaborstenringpinsel (Größe Nr. 2, $D = 20\,\mathrm{mm}$) verteilt. Diese Pinsel sorgen durch ihr Material dafür, dass das Probenmaterial beim Auftragen nicht elektrostatisch aufgeladen wird und somit eine Agglomeration verhindert wird. Dadurch ist eine homogene Probenverteilung wahrscheinlicher.

Die so einseitig bestrichenen Proben werden sowohl zur Abschätzung der Massenbelegung als auch der Homogenität mittels 2D–μXRF, z. B. mit einem Fischerscope XDV® SDD der *Helmut Fischer GmbH*, untersucht. Die Massenbelegung wird dabei direkt über die quantitative Analyse bestimmt, wohingegen die Homogenität über eine Messung an verschiedenen Probenpositionen abgeschätzt werden kann. Dabei ist jedoch zu bedenken, dass mittels μXRF nur der Elementgehalt, jedoch nicht unterschieden nach den Spezies, bestimmt wird. Eine inhomogene Verteilung der Spezies lässt sich damit also nicht direkt bestimmen. Der Klebestreifen kann dann mit einem weiteren Klebestreifen abgedeckt werden. Dies sorgt für einen Schutz vor Abtragen der Probe, bietet aber auch einen gewissen Schutz vor weiteren Umwelteinflüssen. Zugeschnitten auf die benötigte Probenfläche können mehrere Probenlagen auch bei Bedarf gestapelt werden, um die benötigte Probenmenge zu erreichen. Dabei ist zu beachten, dass pro Probenlage zwei Trägerschichten vorhanden sind und diese ebenso zur Absorption beitragen.

Pellets Bei zu geringer Analytkonzentration ist die Klebestreifenmethode nicht anwendbar, da durch die geringe Probenmenge pro Lage eine hohe Extinktion durch die vielen benötigten Trägerstreifen induziert wird. In diesen Fällen ist es sinnvoller dazu überzugehen Pellets zu pressen. Hier wird eine 10 Tonnen hydraulische Presse des Unternehmens *Perkin Elmer* verwendet. Diese kann Proben mit einem für Labor–XAS idealen Durchmesser von bis zu $d = 13\,\mathrm{mm}$ mit einem maximalen Anpressdruck von $P_{\mathrm{Press}} = 10\,\mathrm{t\,mm^{-2}}$ erstellen. Sie wird freundlicherweise von der Arbeitsgruppe „Anorganische Chemie/Festkörperchemie“, Prof. Dr. Lerch, TU Berlin zur Verfügung gestellt. Mit dem gegebenen Pelletdurchmesser und der gewünschten Massenbelegung lässt sich die benötigte Probenmasse abschätzen und damit kann die Presse gefüllt werden.

Üblicherweise wird dann eine Anpresskraft entsprechend von $F = 5\,\mathrm{t}$ bis zu $F = 7\,\mathrm{t}$ über einen Zeitraum von $t = 1\,\mathrm{min}$ gehalten. Aus der Erfahrung hat sich gezeigt, dass es sinnvoll ist zwischen zwei Probenpellets einen Dummy aus Hoechst Wachs C Mikropulver (Bis–stearoyl–ethylendiamin) zu pressen. Dieses Bindemittel sorgt für eine erhöhte Erfolgsquote bezüglich

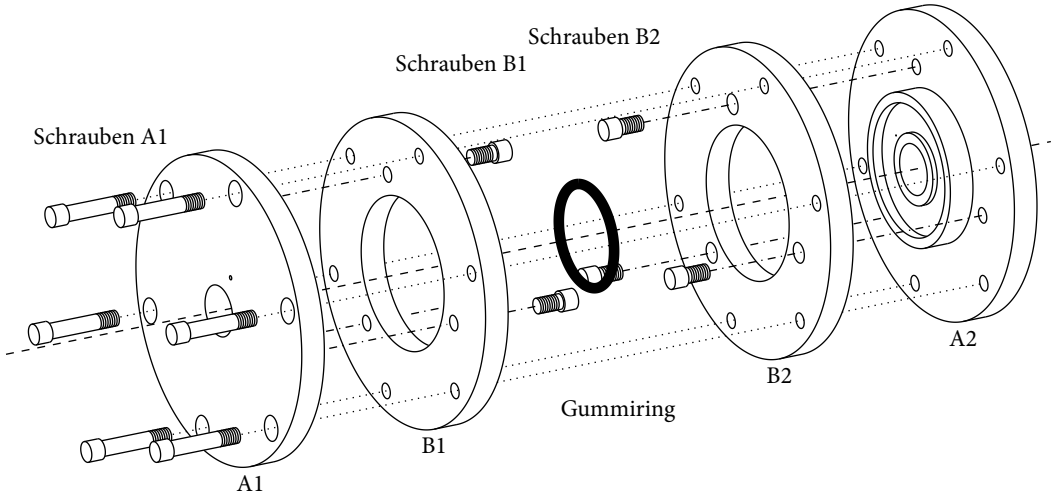


Abbildung 6.1: Explosionszeichnung der Flüssigkeitszelle. Diese besteht aus zwei Hälften, jeweils aus den Teilen A1 und B1 bzw. A2 und B2. Nicht eingezeichnet sind die Kaptonfolien, zwischen A1 und B1 bzw. zwischen A2 und B2, die durch das Zusammenführen der Einzelteile gespannt werden und mit dem Gummiring das Probenvolumen definieren. Über ebenfalls nicht eingezeichnete Unterlegscheiben lässt sich der Abstand zwischen den Teilen 1 und 2 definieren und somit die Probendicke festlegen. Das Fenster, also die lichte Probenfläche, hat einen Durchmesser von $D = 1$ cm. Die Probe kann über kleine Kanülengänge in A1 bzw A2 eingefüllt werden.

der Ablösung des Presslings vom Presswerkzeug.

Bei einigen Materialien war es nicht direkt möglich einen stabilen Pressling herzustellen. In diesem Fall konnte die Stabilität durch das Hinzufügen und vorherige Mörsern von Hoechst Wachs C Mikropulver zusammen mit der Probe erhöht werden. Hierbei ist jedoch zu beachten, dass das Bindemittel die Extinktion u. U. die Inhomogenität weiter erhöht. Dies kann dann als weitere Matrixkomponente gesehen werden.

Flüssigkeiten

Auch wenn bisher Flüssigkeiten mit Labor–XAS seltener untersucht wurden als Festkörper, ist es generell interessant eine Möglichkeit zu haben diese zu messen. Offensichtlich ist eine Präparation als Pellet bzw. durch Auftragen auf *tesafilm® kristall–klar* für Flüssigkeiten nicht möglich. Daher wird eine andere Probenumgebung benötigt. Wie bereits erwähnt und im nächsten Unterabschnitt ausgeführt wird, ist eine homogene Dickenverteilung der Probe nötig. Um dies sicherzustellen, wurde eine spezielle Flüssigkeitszelle entwickelt, die somit statische Messungen von Flüssigkeiten mit einstellbarer Dicke von $d = 0.1$ mm bis $d = 3$ mm ermöglicht [106].

In Abbildung 6.1 ist eine Explosionszeichnung jener Flüssigkeitszelle gezeigt. Sie ist dabei aus den vier Hauptkomponenten A1, B1, B2 und A2 aufgebaut. Entlang der gestrichelten Linie ist die optische Achse, also der Bereich, der von der Röntgenstrahlung durchstrahlt wird. Das Fenster hat dabei, festgelegt durch die Öffnung in A1 bzw. A2, einen Durchmesser von $D = 1$ cm. Nicht in die Zeichnung eingebracht sind die Kaptonfolien variierender Dicke als Eintrittsfenster und die Unterlegscheiben zur Einstellung der Dicke des Probenvolumens. Der

Zusammenbau bzw. das Bereitstellen der Probe erfolgt dabei folgendermaßen. Zunächst werden die zwei Hälften 1 und 2 jeweils zusammengebaut. Dies soll am Beispiel von 2 aufgezeigt werden und kann analog für 1 erfolgen. Zwischen die Teile A2 und B2 wird die Kaptonfolie gelegt und die beiden Teile werden zusammengefügt. Dabei passt der auf Teil A2 vorstehende Teil direkt in die Öffnung von Teil B2. Dadurch wird die Kaptonfolie über eben jenen hervorstehenden Teil gespannt. Durch die drei inneren Schraubenlöcher in B2 wird die Kaptonfolie punktiert und mittels dreier Schrauben A2 an B2 fixiert. Die Schrauben werden dabei vollkommen in der Vertiefung in B2 versenkt. Als letztes werden die beiden Teile 1 und 2 über sechs Schrauben in den äußeren Löchern der Außenseite von A1 zusammengefügt. Dabei werden zuerst beide Kaptonfolien jeweils in allen sechs Löchern punktiert. Je nach gewünschter Probendicke werden zwischen beide Teile über die Schrauben Unterlegscheiben geführt, die somit den Abstand zwischen den Teilen 1 und 2 definieren. Ein angepasster Nitril Kautschuk Ring (inert gegenüber üblichen Lösungsmitteln wie z. B. Wasser und Alkohol) wird ebenfalls zwischen beide Teile gelegt und sorgt für eine Abdichtung des Probenvolumens bei Festziehen der Schrauben A1. Bevor diese jedoch festgezogen werden, sollte die Kaptonfolie ebenfalls über kleine Kanülengänge punktiert werden. Diese sind sowohl in Teil A1 als auch A2 vorhanden und liegen innerhalb des Gummirings, also damit auch innerhalb des Probenvolumens. Über diese Kanülengänge kann zum einen das Probenvolumen befüllt werden, zum anderen erfolgt aber auch ein Druckausgleich und somit wird ein Aufwölben der Fensterfolien bei abgedichtetem Probenvolumen vermieden, wenn dann die Schrauben festgezogen werden.

Die Probenumgebung ist also statisch. Dies ist zu beachten, wenn zum Beispiel Schwebstoffe in Flüssigkeiten gemessen werden sollen, die sich mit der Zeit absetzen. Dies ist dementsprechend nur möglich, wenn die Messzeit kurz im Vergleich zu der Zeit ist, die die Stoffe benötigen, um abzusinken. Über viele Messungen kann die zeitliche Entwicklung des Spektrums verfolgt werden und somit eine Änderung detektiert werden.

6.1.3 Homogenitätseinflüsse

Dass inhomogene Verteilungen auf der Probe einen Einfluss auf Spektrum haben, ist nicht unbekannt [85, 109]. Da der Einfluss bei diesem Spektrometer jedoch größer sein kann als bei Messungen mit monochromatischer Anregung an z. B. Synchrotronstrahlungseinrichtungen, sollen im Folgenden einige Überlegungen präsentiert werden, die den Einfluss von Inhomogenitäten verdeutlichen. Dazu soll zunächst der Einfluss beschrieben werden, insbesondere in Bezug auf Messungen an Synchrotronstrahlungseinrichtungen und mit dem Laboraufbau, um dann anhand eines Beispiels die Unterschiede zu verdeutlichen und zu diskutieren.

Anhand von Messungen mit 2D–µRFA soll die Homogenität insbesondere von Festkörperproben, hergestellt nach den beiden oben präsentierten Methoden, dargestellt und überprüft werden.

Grundlegende Überlegungen

Egal ob an Synchrotronstrahlungsquellen oder mit Laborspektrometern, die Strahlprofile haben unabhängig von der Quelle immer eine gewisse Ausdehnung. Dabei ist es egal, dass Synchrotronstrahlungsquellen zumeist parallele und Laborquellen wie Röntgenröhren divergente

Strahlung liefern. Da für das hier präsentierte, dispersive Spektrometer nun jeder Teil des Anregungsstrahls an verschiedenen Stellen durch eine Probe geht, muss miteinbezogen werden, dass die Massenbelegung an verschiedenen Stellen einer Probe möglicherweise variiert, es also Inhomogenitäten gibt.

Ausgehend von der hier verwendeten Geometrie soll dieser Effekt nun beschrieben werden. Dazu ist der gesamte Aufbau mit Probe in Abbildung 6.2a und mit einer nicht maßstabgetreuen Vergrößerung der Proben– und Quellenumgebung in Abbildung 6.2b in der x–z–Ebene dargestellt. Dabei ist sowohl eine angenommene Inhomogenitätsverteilung der Massenbelegung in lateraler Richtung $Q = Q(l)$ dargestellt, als auch der Akzeptanzwinkel jeder Energie. Dieser ist unter Vernachlässigung der endlichen meridionalen Ausdehnung insbesondere durch die Mosaizität gegeben. Dadurch wird der zentrale, dem Bragg–Winkel zur Kristalloberfläche entsprechende Teil maximal reflektiert und unter leicht anderen Winkeln auftreffende Strahlen mit geringer werdender Wahrscheinlichkeit. Ohne Beschränkung der Allgemeinheit sollen die folgenden Untersuchungen nur in dieser einen Ebene erfolgen, Überlegungen für eine zweidimensionale Verteilung können analog erfolgen.

Es ist direkt ersichtlich, dass die durchstrahlte Massenbelegung von der Position l abhängt. Für die weiteren Betrachtungen sei hier nun angenommen, dass der Auftreffwinkel unabhängig von der Energie ist und stets senkrecht auf der Probe steht. Für kleine Winkelintervalle von hier weniger als $\Delta\alpha_\mathrm{B} \leq 2°$ ist diese Annahme gerechtfertigt. Der einfache Zusammenhang für die Transmission T

$$T = e^{-\mu Q} \tag{6.3}$$

muss dabei also zu einem Integral umgeformt werden, dass die laterale Verteilung der Massenbelegung miteinbezieht.

$$T = \int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} \Gamma(E, l)\, e^{-\mu Q(l)}\, \mathrm{d}l \tag{6.4}$$

wobei a der insgesamt ausgeleuchteten Probenbreite entspricht und daher die Grenzen des Integrals definiert. Diese ist also z. B. bei SR–Quellen ohne fokussierende Optik die Strahlbreite und im Labor durch den gesamten Akzeptanzwinkel des Kristalls gegeben. Die Verteilungsfunktion Γ muss dabei notwendigerweise eingeführt werden. Für diese gilt, dass sie normiert sein muss

$$\int_{-\frac{a}{2}}^{\frac{a}{2}} \Gamma(E, l)\, \mathrm{d}l = 1. \tag{6.5}$$

Sie ist mindestens von der Photonenenergie und der Position auf der Probe abhängig (wobei die Abhängigkeit auch konstant sein kann), kann jedoch auch von weiteren Parametern, wie z. B. der Breite des Akzeptanzwinkels, abhängen. Diese Verteilungsfunktion ist also eine Wahrscheinlichkeitsdichte, die angibt wie stark der Beitrag an einer bestimmten Stelle l für eine gegebene Energie E zur gesamten Transmission ist. Einige Spezialfälle sollen für die weiteren Überlegungen betrachtet werden.

Wie bereits angesprochen wird an SR–Quellen der anregende Strahl monochromatisiert. Die Fläche, die ausgestrahlt wird, entspricht dabei also ohne fokussierenden Optik der gesamten

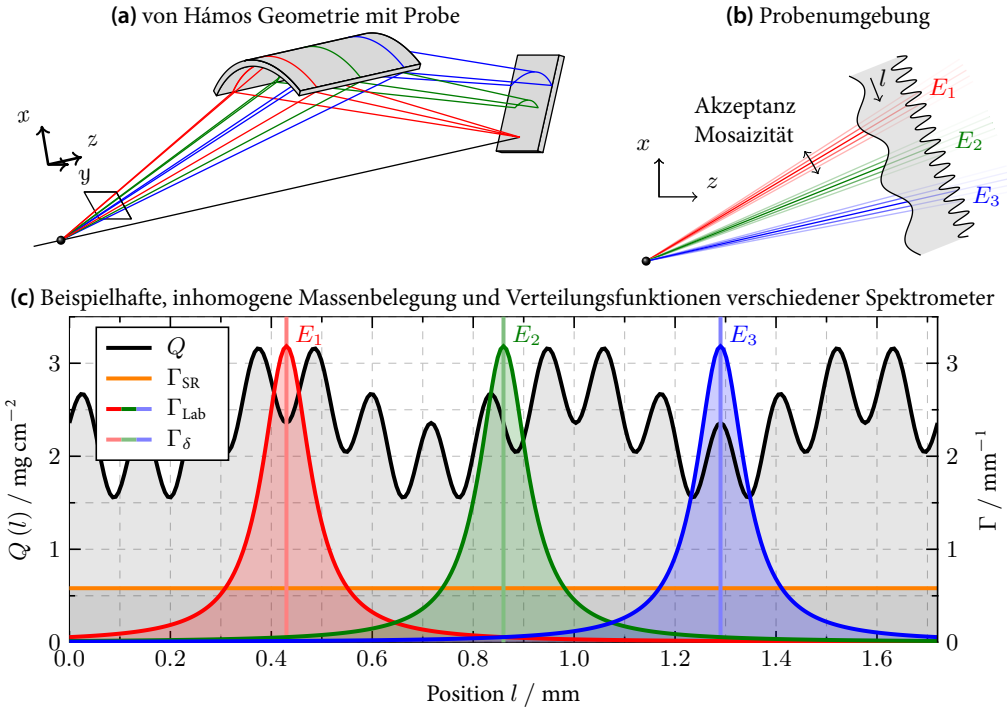


Abbildung 6.2: Gezeigt sind die geometrischen Überlegungen, die den Einfluss einer lateral inhomogenen Massenbelegung der Probe auf ein Absorptionsspektrum beschreiben. Die Probenumgebung ist ebenfalls vergrößert, nicht maßstabsgerecht dargestellt. Es ist zu sehen, dass innerhalb der Akzeptanzwinkel der HAPG–Optik verschiedene Energien durch verschiedene Stellen der Probe hindurchgehen. Weiterhin sind für eine explizite Beispielprobe aus reinem Eisen eine simulierte, lateral inhomogene Massenbelegung und dazu die eingeführten Verteilungsfunktionen für Synchrotronstrahlungsquellen, und die Photonenenergien $E_1 = 7150\,\mathrm{eV}$, $E_2 = 7300\,\mathrm{eV}$ und $E_3 = 7450\,\mathrm{eV}$ am Laborspektrometer gezeigt. Diese stellen dar, welcher Teil der Probe welchen Einfluss auf eine einzelnen Photonenenergie hat. Die Abmessungen sind dabei für einen Probenabstand von $d = 8\,\mathrm{cm}$ berechnet.

Breite des Strahls, die in diesem Fall dann a entspricht. Jeder Teil der Probe trägt also für alle Energien zur gesamten Transmission gleich bei. Die Verteilungsfunktion muss daher angenähert konstant sein. Damit weiterhin Gleichung (6.5) erfüllt ist, muss gelten

$$\Gamma_{\mathrm{SR}}\,(E, l) = \frac{1}{a}. \tag{6.6}$$

Für das Laborspektrometer entspricht die Verteilungsfunktion, wie oben angesprochen, dem Akzeptanzwinkel, also i. A. der Lorentz–Verteilung der Mosaizität

$$\Gamma_{\mathrm{Lab}}\,(E, l) = A_{w,a,E} \cdot \frac{1}{\pi}\frac{w}{w^2 + (l - l_0)^2}. \tag{6.7}$$

Der Faktor $A_{w,a,E}$ ist ein Normierungsfaktor. Dieser muss hier eingeführt werden, da die Lorentz–Verteilung zwar im Prinzip flächennormiert ist, hier jedoch die Fläche nur innerhalb

des Intervalls $\left[-\frac{a}{2}, \frac{a}{2}\right]$ betrachtet wird, diese jedoch ebenfalls von der Breite der Verteilung w und der Maximumsposition l_0 abhängt. Letztere ist in diesem Fall abhängig von der Energie E und damit dem dazugehörigen Bragg–Winkel. Als letztes soll noch der Extremfall einer Punktquelle und eines idealen Kristalls in von Hámos Geometrie ohne intrinsische Reflektionsverbreiterung betrachtet werden. In diesem Fall wird eine Energie also nur unter exakt einem Winkel reflektiert und damit auch nur ein Pfad innerhalb der Probe zu dieser einen Energie beitragen. Daher ergibt sich

$$\Gamma_\delta\left(E, l\right) = \delta\left(l - l_0\right). \tag{6.8}$$

Die Normierung ist hier durch die Eigenschaften der Delta–Distribution direkt erfüllt.

An einem Beispiel sollen nun die Einflüsse auf ein Absorptionsspektrum abgeschätzt werden. In Abbildung 6.2c ist die Massenbelegung für eine hypothetische Eisenprobe angegeben. Diese hat zwei Inhomogenitätsgrößenordnungen. Zum einen eine Schwingung mit einer Periodenlänge von ca. $P_1 = 570\,\mu\text{m}$ und zum anderen eine Schwingung mit Periodenlänge von ca. $P_2 = 114\,\mu\text{m}$. Die mittlere Massenbelegung entspricht dabei der Nullauslenkung der gesamten Schwingung und hat hier einen Wert von ca. $Q_m = 2.3\,\text{mg}\,\text{cm}^{-2}$. Dies entspricht in etwa der einfachen Absorptionslänge hinter der Absorptionskante, es gilt also für solche Energien in etwa $\mu_{\text{Fe}} Q_m \approx 1$. Für ein aufgenommenes Spektrum von $E = 7000\,\text{eV}$ bis $E = 7600\,\text{eV}$ ist für das Labor–HAPG–Spektrometer, mit einem Probehalter in einem Abstand zur Quelle von $d = 8\,\text{cm}$, die ausgeleuchtete Länge auf der Probe dann in etwa $a = 1.72\,\text{mm}$. In Abbildung 6.2c sind dann weiterhin die Verteilungsfunktionen für die drei oben diskutierten Fälle eingezeichnet. Dabei sind folgende Vereinfachungen angenommen worden. Für Γ_{SR} ist die Strahlbreite a gleich der oben bestimmten für das Laborspektrometer. Für drei Energien sind dann Γ_δ und Γ_{Lab} eingetragen. Diese Energien sollen äquidistant über das gesamte Spektrum verteilt sein. Durch die Winkeldispersion müsste die örtliche Verteilung der Energien jedoch dann gerade nicht äquidistant sein. Dies soll doch zur Vereinfachung hier angenommen sein, die Änderung in einem solch kleinen Energiebereich ist mit $\Delta\alpha_{\text{B}} \leq 0.05°$ zumeist auch sehr klein. Als Breite der Lorentz–Verteilung, also dem Mosaic Spread sind hier $\gamma = 0.08°$ angenommen.

Zur besseren Sichtbarkeit des Einflusses wird als Schwächungskoeffizient der atomare Verlauf nach [22] genommen und mit einer einzelnen, gedämpften Sinusschwingung mit einer Periode von ca $P_E = 30\,\text{eV}$ intensitätsmoduliert. Nach Gleichung (6.4) können nun für alle drei oben definierten Fälle die somit simuliert gemessenen Spektren betrachtet werden. Diese sind zusammen mit dem Referenzspektrum $\mu_{\text{Fe}}\left(E\right) Q_m$ in Abbildung 6.3 dargestellt. Zusätzlich zu den Spektren sind die Lagen der drei Energien E_1, E_2 und E_3 markiert, ebenso wie die absoluten Differenzen für die nach Kapitel 4.4 normierten Extinktionsverläufe zum mittleren Verlauf, also

$$\Delta\alpha_{\text{norm}} = \alpha_{i,\text{norm}} - \left(\mu_{\text{Fe}}\left(E\right) Q_m\right)_{\text{norm}} \tag{6.9}$$

gezeigt sind. Die Extinktionen schwingen dabei alle um einen ähnlichen Mittelwert. Es sind jedoch direkt große Unterschiede zu beobachten. Das Spektrum von der Synchrotronstrahlungsquelle weist dabei vor allem eine allgemeine Dämpfung des Spektrums auf, wohingegen die Spektren des Labor–Spektrometers und mit der Delta–Verteilung sichtbare Oszillationen

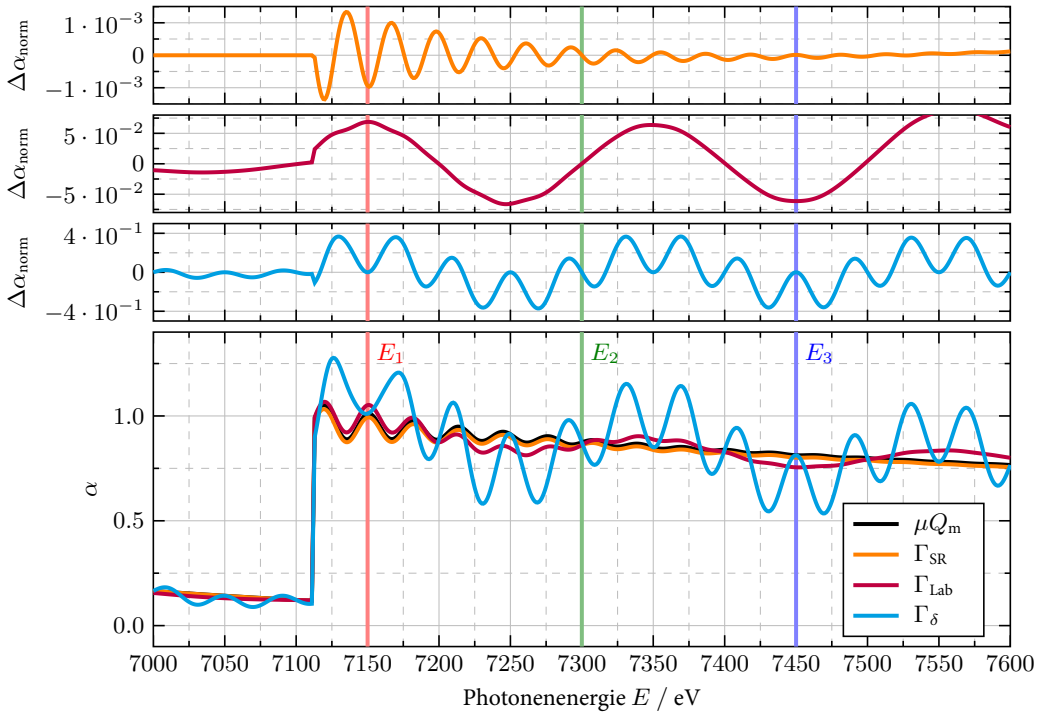


Abbildung 6.3: Gerechneter Einfluss von lateraler Inhomogenität und den Verteilungsfunktionen nach Abbildung 6.2c auf das K–Absorptionsspektrum der definierten Fe Probe. Dabei sind ebenfalls die absoluten Abweichungen der normierten, gestörten Spektren zum normierten, ungestörten Spektrum gezeigt. Für die Delta–Distribution sind die laterale Inhomogenitäten der Probe direkt zu sehen, wohingegen für den vorliegenden Laboraufbau vor allem die großflächige Oszillation einen maßgeblichen Einfluss hat. Für die simulierte Verteilungsfunktion eines Spektrometers an einer Synchrotronstrahlungsquelle haben die Inhomogenitäten nur einen allgemeinen Dämpfungseffekt auf die spektralen Oszillationen.

aufweisen. In den Differenzen für die normierten Spektren sind diese Effekte genauer zu sehen. Allgemein ist zu beobachten, dass die absolute Differenz um jeweils eine Größenordnung von der Delta–Distribution zum Laboraufbau und vom Laboraufbau zur SR–Quelle abnimmt. Wo bei der Delta–Verteilung direkt die Schwingungen der Inhomogenitäten auf das Spektrum übertragen werden, ist bei dem Laborspektrum hauptsächlich noch die Oszillation mit der größeren Periodenlänge P_1 zu sehen. Leichte Oszillationen sind noch auszumachen, jedoch sind die nicht von gleicher Periodenlänge wie P_2. Außerdem sind diese Oszillationen schwäche ausgeprägt je höher die Energie wird. Diese Oszillation sind ebenso bei der Verteilung für eine SR–Quelle auszumachen. In diesem Fall sind gar keine Schwingungen mehr von den Oszillationen der Massenbelegung wahrzunehmen. Die hier beobachteten Schwingungen haben dabei die Periodenlänge des Schwächungskoeffizienten P_E jedoch um eine halbe Periodenlänge verschoben. Dies entspricht einer Dämpfung der Oszillationen.

Es lässt sich also daraus schließen, dass der Einfluss von Inhomogenitäten kleiner wird, je größer die ausgeleuchtete Fläche auf der Probe in Relation zu der Periodenlänge der Inhomo-

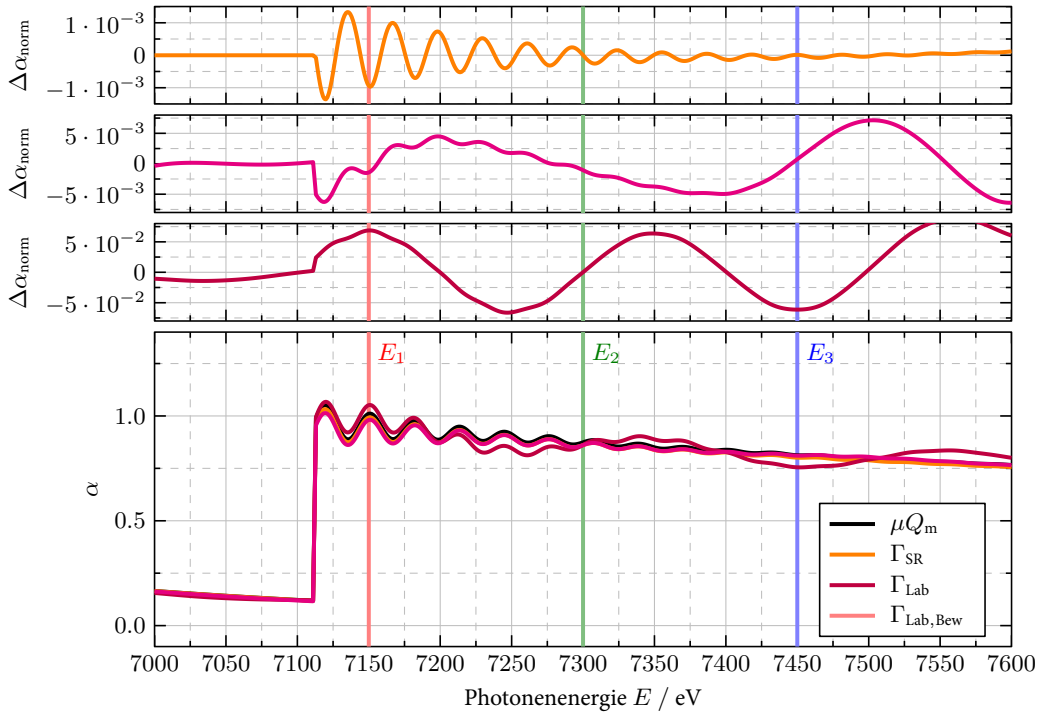


Abbildung 6.4: Gerechneter Einfluss von lateraler Inhomogenität und den Verteilungsfunktionen nach Abbildung 6.2c auf das K–Absorptionsspektrum der definierten Fe Probe, insbesondere als Vergleich zwischen dem Spektrum bei während der Messung stillstehender und sich bewegender Probe. Wieder sind die absoluten Abweichungen der normierten, gestörten Spektren zum normierten, ungestörten Spektrum dargestellt. Die Bewegung dämpft die Oszillation sehr stark und signifikant taucht dann der Effekt der reinen Dämpfung analog zur Synchrotronstrahlungsquelle auf.

genitäten wird. Die benötigte Längenverteilung der Inhomogenitäten muss also stets die gegebene Verteilungsfunktion Γ miteinbeziehen. Es bleibt jedoch ein Resteinfluss, der vor allem zu einer Dämpfung der Oszillationen führt.

Durch eine einfache Idee lässt sich jedoch der Einfluss von diesen Inhomogenitäten verringern. Die Probe soll kontinuierlich während einer Messung bewegt werden. Angenommen die Bewegung ist derartig, dass alle Positionen innerhalb des Bewegungsradius b gleich vertreten sind. Dann ergibt sich die angepasste Verteilungsfunktion $\Gamma_{\mathrm{Lab,Bew}}$ aus der Faltung der einfachen Γ_{Lab} mit der Rechteckfunktion zu

$$\Gamma_{\mathrm{Lab,Bew}}\left(E,l\right) = \Gamma_{\mathrm{Lab}}\left(E,l\right) * \frac{1}{\min\left(a,b\right)} \mathrm{rect}\left(\frac{l}{b}\right). \tag{6.10}$$

Das Ergebnis ist in Abbildung 6.4 gezeigt. Es ist das Spektrum mit und ohne Bewegung ($b = 1.1$ mm) sowie mit der SR–Quellenverteilungsfunktion abgebildet. Für alle drei Varianten sind ebenfalls die absoluten Differenzen für die normierten Extinktionen gezeigt. Anhand letzterer ist zu sehen, dass die großräumige Oszillation mit P_1 weiterhin einen Einfluss hat. Die absolute Differenz ist jedoch jetzt um eine Größenordnung kleiner geworden und liegt nun im Bereich

der Differenz für Γ_{SR}. Es sind nun auch trotz des noch vorhandenen Einflusses des P_1–Anteils die Oszillationen mit P_E stärker ausgeprägt, was wiederum auf die allgemeine Dämpfung hindeutet.

Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass Inhomogenitäten je nach ihrer Größe relativ zur energieabhängigen Ausleuchtungsfläche auf der Probe einen mehr oder weniger starken Einfluss haben. Durch eine Bewegung der Probe sollte dieser Einfluss jedoch minimiert werden. Auch wenn dies geschehen ist, bleibt jedoch stets eine Dämpfung der Oszillationen. Diese kann nicht durch eine Bewegung der Probe o. ä. verhindert werden und beeinflusst in dieser Form auch Messungen an Synchrotronstrahlungsquellen.

Abschätzung der Homogenität für Festkörperproben

Zunächst soll an einem Beispielsystem die Homogenität der Verteilung auf einer Probe insbesondere für die beiden präsentierten Präparationsarten für Festkörperproben betrachtet werden. Dafür liegen Pulver vor von Fe_2O_3, zum einen als Nanopartikel und zum anderen als Mikropartikel. Beide Varianten wurden sowohl als Pellet gepresst, als auch mit der Klebestreifenmethode präpariert.

Zur Überprüfung der Homogenität wird ein *Bruker* M4 Tornado 2D-µRFA Spektrometer verwendet, das ebenfalls eine konfokale Geometrie ermöglicht. Mit diesem RFA Spektrometer sind 2D–Mappings beliebiger Proben möglich, wobei an jedem Messpunkt ein komplettes RFA–Spektrum aufgenommen wird. Die räumliche Auflösung des Spektrometers ist dabei durch die Fokusgröße der verwendeten Polykapillaroptik definiert und liegt für die Eisen Kα–Strahlung bei ca. 25 µm×25 µm. Für beliebige Fluoreszenzlinien können dann mit Hilfe einer Spektrenentfaltung die Nettopeakflächen bestimmt werden. Diese sind bei ansonsten gleichen Bedingungen für nicht sättigungsdicke Proben mit zumindest homogener Tiefenverteilung proportional zur Massenbelegung des untersuchten Elementes. Für eine absolute Bestimmung muss eine Quantifizierung durchgeführt werden, um von den Nettopeakflächen zu den Massenbelegungen zu kommen. Für eine einfache relative Betrachtung der Inhomogenität reichen jedoch die Nettopeakflächen und darauf soll sich hier beschränkt werden. In Abbildung 6.5 sind zunächst die Elementmaps aller vier Proben für Eisen dargestellt. Ein Pixel entspricht dabei einem Quadrat mit Kantenlänge $D = 20$ µm. Es ist also insgesamt eine Fläche von $A \approx 13\,\text{mm} \times 13\,\text{mm}$ und damit weit größer als die üblichen Untersuchungsflächen, siehe Kapitel 3.3, vermessen worden. Die absolute Skalierung ist in jedem Bild unterschiedlich und wurde gewählt, um einen maximalen Kontrast in der Darstellung zu wählen. Die Bilder lassen sich also in dieser Darstellung nicht in Hinblick auf ihre absolute oder auch zueinander relative Massenbelegung vergleichen. Rote Stellen entsprechen dabei einer hohen Nettopeakfläche der Fe Kα Strahlung und weiße Stellen dementsprechend einer niedrigen Nettopeakfläche. Es geht hier also nicht um einen direkten Vergleich zwischen den Proben, sondern vor allem um einen ersten Eindruck der Verteilung von Eisen. Dabei ist insbesondere zu beobachten, dass die beiden Pelletproben unter den gewählten Kontrasteinstellungen ein relativ homogenes Muster aufweisen, wohingegen bei beiden Klebestreifen größere Inhomogenitäten zu beobachten sind. Bei dem Mikropulver sind vor allem strichartige Muster zu erkennen, die vermutlich von der Auftragungsmethode mit den Pinseln kommen. Das Nanopulver zeigt hingegen sehr lokal stärkere Eisensignale. Dies kann auf die Bildung von Agglomerationen oder auch auf einzel-

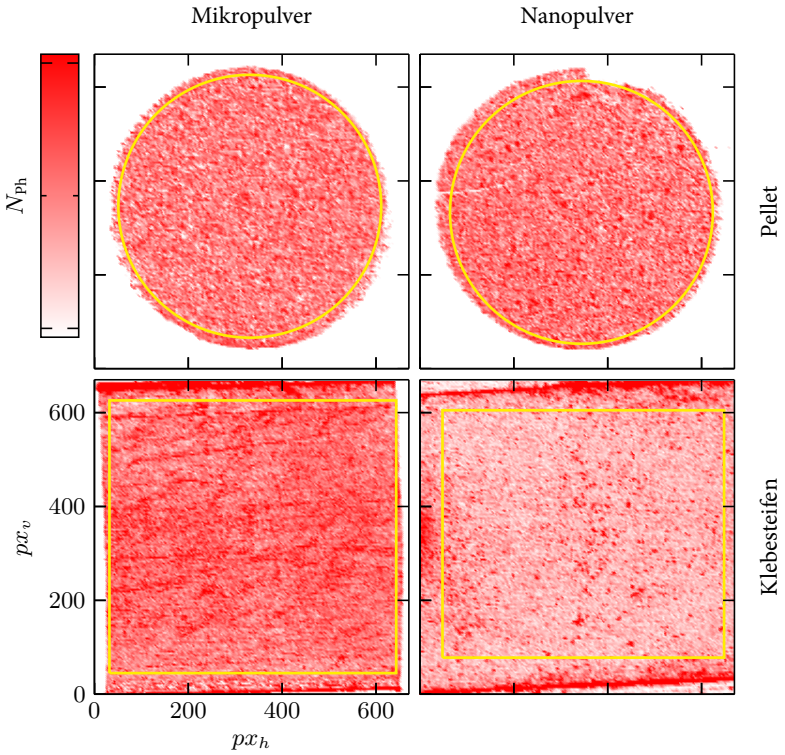


Abbildung 6.5: 2D–Elementmaps der Eisenbelegung verschiedener Eisen(III)–Oxid–Proben, (Mikro– & Nanopulver, Pellets & Klebestreifen). Diese wurden mit einem *Bruker* M4 Tornado 2D-µRFA Spektrometer aufgenommen. Je dunkler das rot, desto höher die Nettopeakfläche der Fe Kα Emissionsline, die ein Maß für die Menge an Eisen ist. Die Kontraste sind in allen vier Proben unterschiedlich gesetzt, es kann also kein Vergleich der absoluten Werte zwischen den einzelnen Proben erfolgen. Wo die Pelletproben ein relativ symmetrisches, aber auch homogenes Verhalten zeigen, weist die Mikropulver Klebestreifenprobe linienartige Muster auf, die vermutlich von der Auftragungsmethode mit einem Borstenpinsel herrühren. Die Nanopulver Klebestreifenprobe bildet Agglomerate aus oder hat wenige besonders große Partikel.

ne größere Partikel schließen lassen. Das Signal am linken Rand kommt dabei von einer im Probenhalter integrierten Schraube, die gerade am Rand auch mit angeregt wurde.

Als Ansatz für eine grobe Quantifizierung der Homogenität werden Histogramme in den jeweils gelb markierten Bereichen der Bilder gebildet, siehe Abbildung 6.6. Die Histogramme sind dabei als relative Häufigkeit dargestellt, um zwischen ihnen direkt vergleichen zu können. Dazu wurde das Histogramm auf die Anzahl an beteiligten Pixeln normiert. Schön zu sehen ist, dass wie erwartet, die Pelletproben im Mittel eine höhere Massenbelegung haben als die Klebestreifen und für letztere insbesondere auch das Mikropulver als das Nanopulver. Da die Pellets mit quasi beliebiger Dicke produziert werden können, gab es hier keinerlei Erwartung, wie sich die mittleren Massenbelegungen zueinander verhalten.

Die Breite dieser Histogramme ist jedoch noch nicht direkt mit der Inhomogenität der Probe zu assoziieren. Miteinbezogen werden muss noch die Zählstatistik der Photonen. Diese folgt

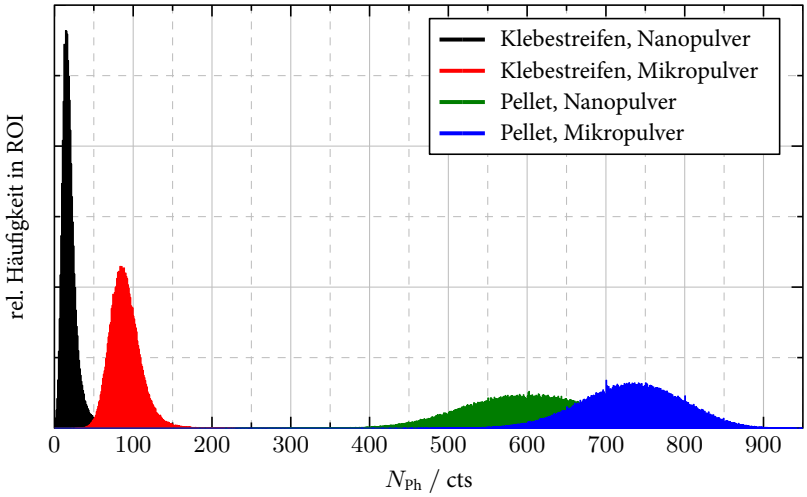


Abbildung 6.6: Histogramme der 2D–Elementmaps verschiedener Eisen(III)–Oxid–Proben innerhalb der in Abbildung 6.5 gelb markierten Bereiche. Über die Mittelwerte lassen sich hier Vergleiche der absoluten Massenbelegungen zwischen den vier Proben ziehen. Dabei zeigt sich wie erwartet, dass die Pelletproben eine höhere Massenbelegung aufweisen als die Klebestreifenproben und für letztere auch die Massenbelegung für die Mikropulverprobe höher ausfällt als für die Nanopulverprobe. Die Breite der Verteilung setzt sich zusammen aus der Photonenstatistik und der Inhomogenitätsverteilung der Probe. Umgekehrt lässt sich somit also auf die relative Inhomogenität der Probe zurückschließen. Die dazugehörigen Daten sind in Tabelle 6.1 zusammengefasst.

einer Poissonverteilung, die für Mittelwerte über $c \approx 10$ für die hier durchgeführte Abschätzung durch eine Gaußverteilung mit Mittelwert c und Standardabweichung $\sqrt{c}$ angenähert werden kann. Damit kann dann unter Annahme einer normalverteilten Inhomogenität das Histogramm auch als normalverteilt angesehen werden. Dies liegt daran, dass das Histogramm einer Faltung der Inhomogenitäts– mit der Poissonverteilung entspricht. Sei also σ^2_{Hist} die gesamte Varianz der Verteilung im Histogramm und σ^2_{Ph} die Varianz der Photonenzählstatistik, dann gilt für die Varianz σ^2_{Inh} der Inhomogenität

$$\sigma^2_{\mathrm{Inh}} = \sigma^2_{\mathrm{Hist}} - \sigma^2_{\mathrm{Ph}}. \tag{6.11}$$

Wie bereits angerissen, gelten für diese vereinfachte Darstellung jedoch zwei Voraussetzungen. Zum einen muss die Inhomogenitätsverteilung hinreichend gut durch eine Normalverteilung beschrieben werden können, insbesondere also einer symmetrischen Verteilung folgen, und zum anderen muss das gleiche für die Zählstatistik gelten, es müssen also genug Photonen im Mittel detektiert werden, so dass die Näherung angewendet werden kann. Die Mittelwerte der Verteilungen $\overline{N}_{\mathrm{Ph}}$ sind in Tabelle 6.1 gezeigt. Alle vier Histogramme erfüllen also die zweite Bedingung. Dadurch lässt sich dann die erste Bedingung direkt aus der Symmetrie der hier vorliegenden Histogramme abschätzen. Diese sollen sowohl optisch abgeschätzt werden, als auch über einen Vergleich von Modus $N_{\mathrm{Ph,Mo}}$ und arithmetischem Mittelwert $\overline{N}_{\mathrm{Ph}}$ erfolgen, siehe ebenfalls Tabelle 6.1. Im Fall einer symmetrischen Verteilung sind beide Größen gleich

Tabelle 6.1: Parameter der Histogramme aus Abbildung 6.6 zur Abschätzung der Inhomogenitäten aller vier Proben. Es sind sowohl arithmetischer Mittelwert und Modus zur Abschätzung der Asymmetrie, als auch Standardabweichung des jeweiligen Histogramms und der aus dem arithmetischen Mittel bestimmten Standardabweichung der Photonenstatistik gegeben. Aus diesen Größen lässt sich dann die übrigbleibende Standardabweichung, die direkt mit der Inhomogenität assoziiert werden kann, bestimmen. In Bezug zur mittleren Photonenzahl gesetzt ist diese relative Standardabweichung dann ein Maß, das auch direkt auf die Massenbelegung bezogen werden kann. Hierbei zeigt sich, dass insbesondere die Pellet– im Vergleich zur Klebestreifenprobe, aber jeweils dann auch die Mikro– im Vergleich zu den Nanopulverproben die geringere Inhomogenität aufweisen.

	Fe_2O_3 Mikropulver		Fe_2O_3 Nanopulver	
Par.	Klebestreifen	Pellet	Klebestreifen	Pellet
$\overline{N}_{\mathrm{Ph}}$ / cts	89.0	732.0	19.1	609.5
$N_{\mathrm{Ph,Mo}}$ / cts	83.0	729.0	14.0	540.0
σ_{Hist} / cts	18.6	63.8	11.8	83.4
σ_{Ph} / cts	9.4	27.0	4.4	24.7
σ_{Inh} / cts	16.0	57.8	11.0	79.7
σ_{rel} / %	18.0	7.9	57.0	13.0

bzw. der Unterschied sollte klein gegenüber der Breite der Verteilung sein.

$$\left|\overline{N}_{\mathrm{Ph}} - N_{\mathrm{Ph,Mo}}\right| \ll \sigma_{\mathrm{Hist}} \tag{6.12}$$

Auch diese Bedingung ist für alle vier Proben erfüllt. Gerade jedoch die beiden Klebestreifenproben weisen optisch eine Asymmetrie auf. Daher sind für diese beide Proben die folgenden Betrachtungen stärker fehlerbehaftet als für die Pelletproben. Aus den dann berechneten Werten für σ_{Inh} lässt sich dann eine relative Inhomogenität angeben über

$$\sigma_{\mathrm{rel}} = \frac{\sigma_{\mathrm{Inh}}}{\overline{N}_{\mathrm{Ph}}}. \tag{6.13}$$

Diese spiegelt dann ebenso die relative Standardabweichung für die Massenbelegung wider und ist ebenfalls in Tabelle 6.1 angegeben. Dabei ist gut zu sehen, dass mit $\sigma_{\mathrm{rel,MP}} = 7.9\,\%$ und $\sigma_{\mathrm{rel,NP}} = 13\,\%$ die Pelletpressmethode generell homogenere Proben herstellt als die Klebestreifenmethode mit $\sigma_{\mathrm{rel,MK}} = 18\,\%$ und $\sigma_{\mathrm{rel,NK}} = 57\,\%$, aber auch das Mikropulver generell weniger inhomogen ist als das Nanopulver. Besonders sticht dabei das Nanopulver auf dem Klebestreifen hervor.

Diese Analyse über Histogramme von 2D–Elementmaps ermöglicht jedoch nur eine Aussage über die Inhomogenität was ihre Stärke angeht, also analog zur Amplitude der Schwingungen der Überlegungen aus Unterabschnitt 6.1.3. Um jedoch auch eine Aussage über die Längenskalen, auf denen diese Schwingungen passieren, treffen zu können, kann die 2D–Fouriertransformation der Elementmaps betrachtet werden, siehe Abbildung 6.7. Auf die Theorie zur Fourieranalyse von Bildern soll hier nicht tiefer eingegangen werden und es sei verwiesen auf [55, 72]. Kurz gesagt zerlegt diese ein Bild in die dazugehörigen räumlichen Frequenzen von Sinusschwingungen in jede beliebige Richtung. Es kann also an der Amplitude $\mathcal{F}_{\mathrm{Amp}}(\nu_{\mathrm{v}}, \nu_{\mathrm{h}})$

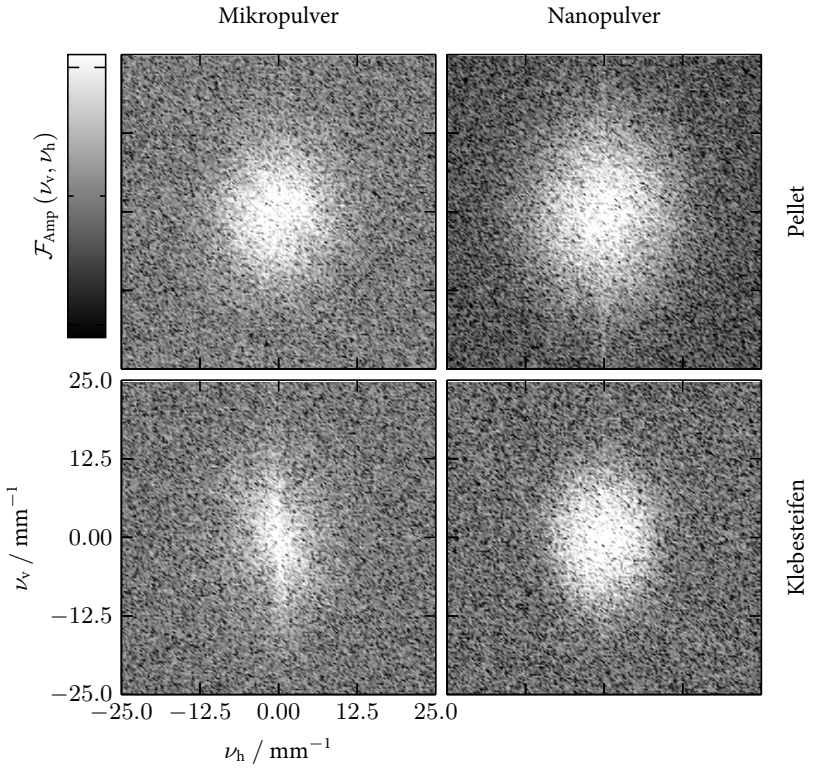


Abbildung 6.7: Amplituden der Fouriertransformation der 2D–Elementmaps aus Abbildung 6.5 zur Abschätzung der lateralen Größenordnung von Inhomogenitäten. Nicht–rotationssymmetrische Fouriertransformationen bedeuten nicht isotrope Inhomogenitätsverteilungen. Dies lässt sich insbesondere bei der Mikropulver Klebestreifenprobe ablesen, da diese ein streifenartiges Muster mit horizontaler Ausrichtung aufweist. Die minimal beobachtbaren Wellenlängen sind durch das Abtasttheorem zu $\lambda_{\mathrm{AT}} = 40\,\mu\mathrm{m}$ gegeben, für kleinere Wellenlängen lassen sich also keinerlei Aussagen treffen. Es zeigt sich, dass das Mikropulver i. A. großflächigere Strukturen als das Nanopulver aufweist.

abgelesen werden, wie stark die jeweiligen Frequenzen ν_h und ν_v vertreten sind. Die Frequenzen sind dabei das Inverse der dazugehörigen Wellenlängen λ_h und λ_v. Wichtig ist hierbei noch das Abtasttheorem zu beachten. Dies besagt, dass in Abhängigkeit von der Pixelgröße des Bildes, also hier $D = 20\,\mu\mathrm{m}$, nur Frequenzen beobachtet werden können, die die Ungleichung

$$\nu_{\mathrm{AT_{h,v}}} \leq \frac{1}{2D} \tag{6.14}$$

$$= 25\,\mathrm{mm}^{-1} \tag{6.15}$$

erfüllen.

Unter der Annahme einer isotropen Inhomogenität wäre der gewählte Probenausschnitt, auf den die Fouriertransformation angewendet wurde, rotationssymmetrisch. Da nach dem zweidimensionalen Rotationstheorem die Fouriertransformation einer rotationssymmetrischen Funktion ebenfalls rotationssymmetrisch sein muss, folgt im Umkehrschluss, dass eine vor-

handene Asymmetrie der Fouriertransformation bezogen auf die Rotation auf eine anisotrope Verteilung der Probe zurückgeführt werden kann. Insbesondere die beiden Klebestreifenproben weisen eine nicht–rotationssymmetrische Fouriertransformation auf. Diese Beobachtung stimmt auch mit der bereits getroffenen Aussage überein, dass diese beiden Proben besondere Muster aufweisen. Wo es bei der Mikropulverprobe Streifen in horizontaler Orientierung, also Streichrichtung des Pinsels gibt, zeigt die Nanopulverprobe lokal stark begrenzte Erhöhungen des Signals, die auf eine Agglomeration der Nanopartikel, oder aber auch einzelne weit größere Partikel zurückzuführen sind. Dies zeigt sich dann darin, dass das Fourierspektrum der Mikropulver Klebestreifen–Probe vor allem niederfrequente horizontale Anteile hat, wohingegen die vertikalen Anteile ähnliche Frequenzen aufweisen wie für die Nanopulver Klebestreifenprobe. Dahingegen zeigen die Pelletproben relativ symmetrische Verteilungen mit jedoch höheren Anteilen größerer Frequenzen, insbesondere für die Nanopulverprobe.

Es soll jetzt keine vollständige Analyse des Fourierspektrums erfolgen, jedoch eine kleine quantitative Abschätzung anhand optisch abgelesener Werte. Wie bereits erwähnt sind die Inhomogenitäten der Pelletproben relativ isotrop verteilt. Die maximalen räumlichen Frequenzen sind dabei ca. $\nu_{\mathrm{max,MP}} \approx 6.25\,\mathrm{mm}^{-1}$ und $\nu_{\mathrm{max,NP}} \approx 12.5\,\mathrm{mm}^{-1}$ für die Mikro– und Nanopulverprobe, respektive. Dabei ist jedoch nochmal zu beachten, dass generell nur maximale Raumfrequenzen von $\nu_{\mathrm{AT_{h,v}}} = \nu_{\mathrm{AT}}$ beobachtet werden können. In Wellenlängen entsprechen diese Frequenzen den folgenden Werten.

$$\lambda_{\mathrm{min,MP}} = 160\,\mu\mathrm{m} \tag{6.16}$$

$$\lambda_{\mathrm{min,NP}} = 80\,\mu\mathrm{m} \tag{6.17}$$

$$\lambda_{\mathrm{AT}} = 40\,\mu\mathrm{m} \tag{6.18}$$

Die beobachtete kurzwellige Grenze, also die untere Grenze für die Wellenlängen, liegt dabei also um einen Faktor Zwei höher bei den Mikropartikeln. Dies war durchaus zu erwarten, da diese Teilchen ja gerade mehrere Größenordnungen größer sind als die Nanopartikel. Der relativ kleine Unterschied von einem Faktor Zwei lässt sich dann durch eine mögliche Agglomeration der Partikel erklären. Weiterhin ist jedoch nochmal hervorzuheben, dass Schwingungen mit räumlichen Wellenlängen von kleiner als $\lambda_{\mathrm{AT}} = 40\,\mu\mathrm{m}$ nicht beobachtet werden können. Daher ist keinerlei Aussage über diese kleinen Wellenlängen möglich und möglicherweise haben hier die Nanopartikel noch einen signifikanten Beitrag, wohingegen die Mikropartikel dann gerade bei den niedrigen Frequenzen und somit weitläufigen Oszillationen ihren Hauptanteil haben. Gerade der Anteil der niedrigen Wellenlängen ist jedoch durch eine Bewegung der Probe nicht mehr kritisch wie im folgenden Unterabschnitt vorgestellt wird.

Für beide Klebestreifenproben gilt zumindest in vertikale Richtung eine ähnliche Betrachtung wie für die Mikropulver Pelletprobe. In horizontale Richtung ähnlich ist dann ebenfalls die Nanopulver Klebestreifenprobe, wohingegen die Mikropulver–Probe hier eine noch geringere Maximalfrequenz und damit größere Wellenlänge aufweist. Diese Beobachtung spiegelt sich dann gerade in den Streifen in Abbildung 6.5 wider.

Insgesamt lässt sich also sagen, dass wie erwartet die Mikropulverproben Oszillationen auf großen Längenskalen zeigen, wohingegen bei den Nanopulverproben diese eher auf kleineren Skalen stattfinden. Über Längenskalen unter $\lambda_{\mathrm{AT}} = 40\,\mu\mathrm{m}$ kaum, wie bereits erwähnt, keinerlei Aussage getroffen werden.

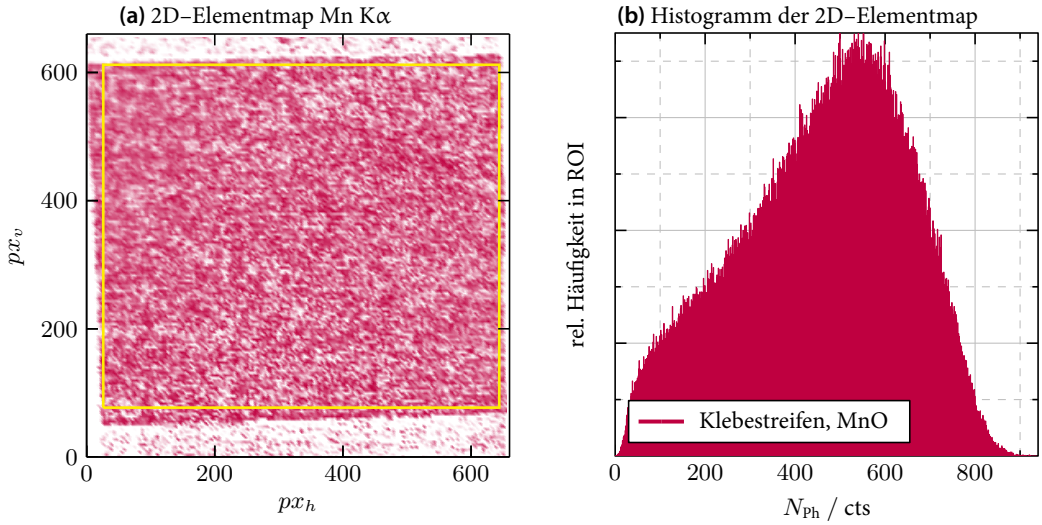


Abbildung 6.8: 2D–Elementmap & zugehöriges Histogramm der Manganbelegung einer Klebestreifenprobe. Die starke Asymmetrie des Histogramms deutet auf eine große Inhomogenität hin. Insbesondere lässt sich dieses asymmetrische Histogramm auch mit den wie Löcher erscheinenden helleren Stellen in der 2D–Elementmap erklären. Aufgrund der starken Asymmetrie lässt sich hier die einfache, im vorherigen Unterabschnitt durchgeführte Abschätzung für die Inhomogenität nicht anwenden.

Reduktion von Inhomogenitätseinflüssen durch Bewegen der Probe

Als letztes soll noch der oben beschrieben Effekt des Bewegens einer Probe während der Messung untersucht werden, bzw. inwieweit Einflüsse von Inhomogenitäten dadurch reduziert werden können. Dazu wurde eine Mangan(II)–Oxid Probe mit Hilfe der Klebestreifenmethode hergestellt. Von dieser Probe wurde ebenfalls wie in Unterabschnitt 6.1.3 eine 2D–Elementmap mit identischen Parametern für die Mn Kα–Linie erstellt. Das Ergebnis und das dazugehörige Histogramm des gelb eingegrenzten Bereiches sind in Abbildung 6.8 gezeigt. Direkt in der Elementmap, lila steht für eine hohe Nettopeakfläche, also eine hohe Manganmassenbelegung, und weiß analog für eine niedrige Massenbelegung, ist schon die anscheinend löchrige Verteilung zu erkennen. Diese sehr inhomogene Verteilung wird durch das Histogramm bestätigt, da jenes eine sehr asymmetrische Form aufweist. Daher ist dieses eine ideale Probe, um die Effekte der Inhomogenitäten auf die Messung zu zeigen. Es wurden Messungen an dieser Probe an der Mn K–Absorptionskante sowohl mit als auch ohne Bewegung durchgeführt. Dabei sei bereits auf Abbildung 6.10a verwiesen, in der die Absorptionsspektren jener Probe mit und ohne Bewegung zeigen. Für die Bewegung wurde der Probenteller in einem Bereich von $\Delta\phi = \pm 0.5°$ verfahren, was bei dem gegebenen Radius der Probenposition um den Drehpunkt herum einem Verfahrweg von ca. $l = \pm 0.5\,\mathrm{mm}$, bei einer untersuchten Probenfläche von ca. $A \approx 3\,\mathrm{mm}^2$, entspricht.

In Abbildung 6.9 sind die Bilder der Extinktionen für beide Fälle gezeigt. Das heißt, hier wurde jeweils pixelweise die Extinktion α aus korrigiertem Leer– und Probenbild bestimmt.

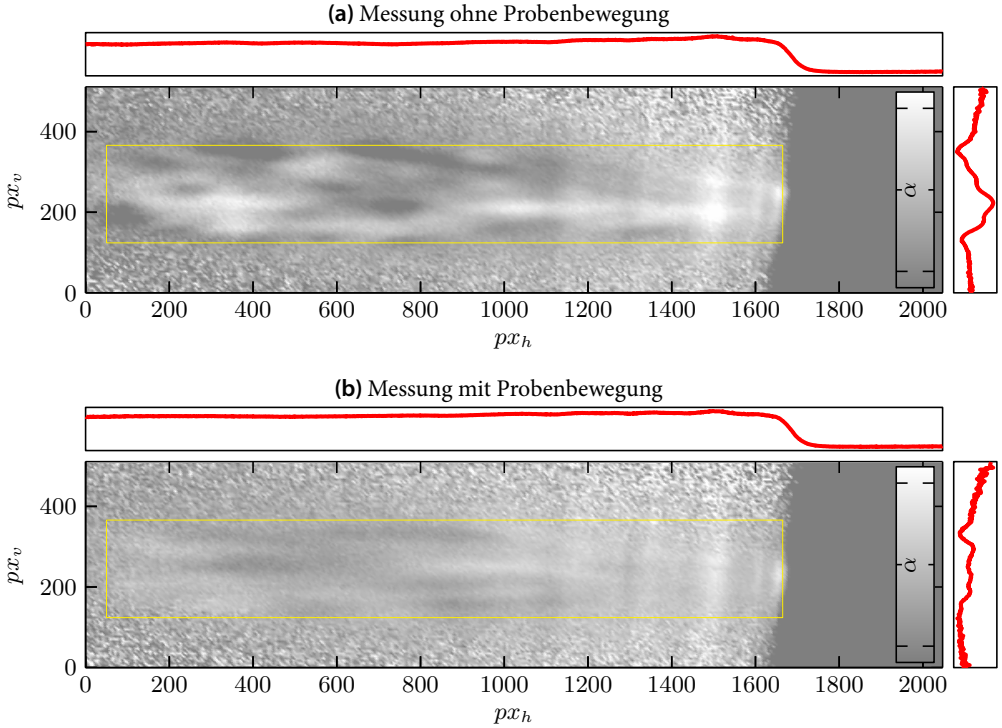


Abbildung 6.9: Extinktionsbilder für Messungen ohne und mit Bewegung der MnO Klebestreifenprobe. Dabei wurden die korrigierten Bilder der Proben– und Leermessung direkt mit einander verrechnet. Somit ist hier direkt pixelweise die Extinktion α aufgetragen. Der Kontrast wurde für beide Bilder gleich und derartig gewählt, dass die Inhomogenitätseffekte gut sichtbar sind. Der Vergleich zwischen Messung mit und ohne Bewegung der Probe zeigt ein inhomogeneres Verhalten bei der Messung ohne Bewegung. Da die Extinktion jedoch nur von der Photonenenergie abhängen sollte, wird erwartet, dass entlang der Ellipsenbögen, die Äqui–Energielinien darstellen, ein konstanter Verlauf der Extinktion erfolgt. Um diesen Effekt besser zu erfassen, sind in Abbildung 6.10b die zu beiden markierten Bereichen bestimmten Histogramme dargestellt.

Dabei sinkt die Energie tendenziell mit steigender horizontaler Pixelkomponente. Dies ist auch anhand des Überganges von dunkel nach hell zu sehen, der gerade dem Sprung der Absorptionskante entspricht. Vor allem direkt hinter dieser Kante, also bei niedrigeren Pixelwerten, sind auch zum Teil die XAFS–Oszillationen zu sehen.

Aufgrund der Bildentstehung, siehe Kapitel 4, sollen Energien ja gerade auf Ellipsen abgebildet werden. Da hier nun die Extinktion dargestellt ist und diese im Prinzip nur von der Energie abhängen sollte, sollte entlang dieser Ellipsenbögen in den Extinktionsbildern das Profil konstant bleiben. Gerade im Bild der Messung ohne Bewegung sind jedoch direkt Schwankungen entlang dieser Ellipsenbahnen zu sehen. Im Gegensatz dazu sind in der Messung mit bewegter Probe diese Effekte nur noch marginal wahrzunehmen. Diese Schwankungen müssen dann direkt von lokal unterschiedlichen Massenbelegungen kommen. In Abbildung 6.10b sind Histogramme der gelb umrandeten Bereiche beider Messungen abgebildet. Diese sollen noch einmal verdeutlichen, dass das Bild ohne Probenbewegung eine sehr viel höhere Inhomo-

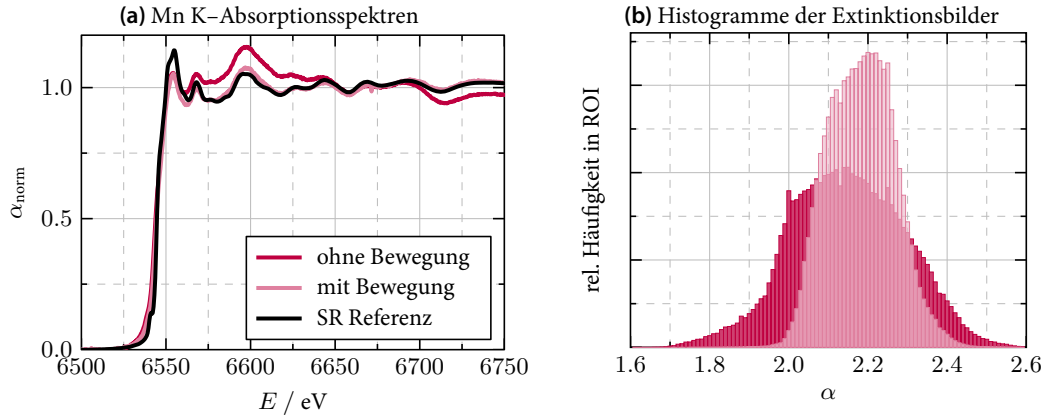


Abbildung 6.10: Normierte Mn K–Röntgenabsorptionsspektren und Histogramme der Extinktionsbilder ohne und mit Probenbewegung. Anhand der beiden Absorptionsspektren im Vergleich zu einem Referenzspektrum einer Messung an einer Synchrotronstrahlungsquelle ist sehr gut der zuvor auch theoretisch beschriebene Einfluss auf die Extinktion zu sehen. Diese ist abhängig von der Photonenenergie teilweise überhöht und teilweise verringert. Die Histogramme zu den gelb markierten Bereichen der Extinktionsbilder aus Abbildung 6.9 zeigen gut, dass die Verteilung der Extinktion bei der Messung ohne Bewegung sehr viel inhomogener ist als bei der Messung mit Bewegung.

genität, hier zu sehen an der größeren Breite und Asymmetrie der Verteilung, aufweist. Zum einen ist es nachteilig diese Effekte überhaupt zu haben, die damit eine möglicherweise höhere Anforderung an die Probenpräparation stellen, zum anderen hat man jedoch durch den hier gezeigten Vorgang der Betrachtung des Extinktionsbildes ein gutes Maß, um zu beurteilen, ob die Probe zu inhomogen ist oder nicht. Dies gilt natürlich auch für die Identifizierung Proben, die so inhomogen sind, dass eine Bewegung wie sie hier maximal möglich ist, nicht ausreicht, um den Effekt auf das Spektrum vernachlässigbar werden zu lassen.

In Abbildung 6.10a sind nun die normierten Absorptionsspektren beider Messungen dargestellt. Zusätzlich ist als Referenz das Spektrum einer Messung an einer Synchrotronstrahlungsquelle dargestellt. Wie in den theoretischen Überlegungen gezeigt, sieht man hier schön die Überhöhungen bzw. die Reduzierung des Extinktionskoeffizienten abhängig von der Energie. Das Absorptionsspektrum der Messung ohne Bewegung kreuzt dabei dreimal jenes der Messung mit Probenbewegung. Das Spektrum der bei der Messung bewegten Probe stimmt dabei auch nicht komplett mit der Referenzmessung überein. Dies mag an einem Resteinfluss der Inhomogenitäten liegen, kann seinen Ursprung zu einem Teil aber auch in der verminderten spektralen Auflösung haben. Insgesamt ist jedoch eine viel höhere Übereinstimmung vorhanden im Vergleich zur Messung ohne Bewegen der Probe. Es ist hier also noch einmal zu sehen wie wichtig die Probenpräparation, die Kontrolle der Homogenität einer Probe, aber auch deren Bewegung während einer Messung, für die Messung eines unverzerrten Absorptionsspektrums ist. Die hier an diesen Beispielen gezeigten Effekte, insbesondere die Lage der Überhöhung und der Reduzierung der Extinktion in verschiedenen Energiebereichen, sind natürlich nicht komplett allgemein gültig, da sie ja gerade direkt von der Probe abhängen. Dabei sollte generell, aber zumindest im Zweifel, die Inhomogenität über das Extinktionsbild über-

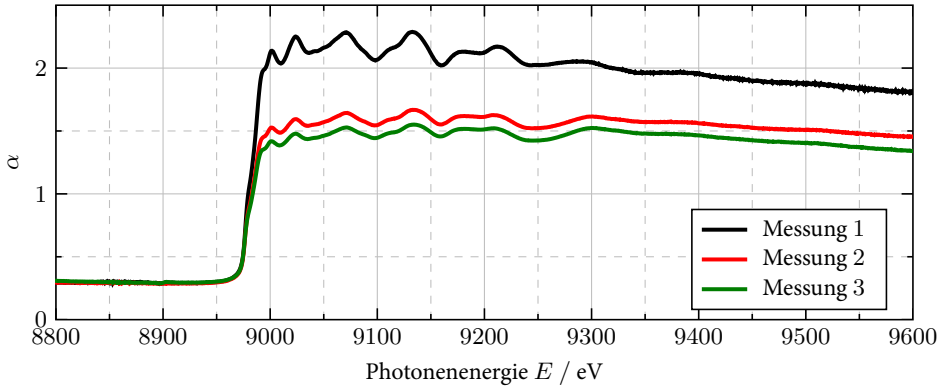


Abbildung 6.11: Einfluss verschiedener Reflektionsordnungen auf aus Messungen bestimmte Extinktion. Die Messungen 1, 2 und 3 stellen dabei Messungen ohne Überlagerung höherer Ordnungen und mit Überlagerung der zweiten und der zweiten und dritten Ordnung dar. Der Einfluss ist allgemein in einer Dämpfung der gesamten Extinktion, aber auch einer energieabhängigen Veränderung zu sehen. Letzteres lässt sich z. B. gut im Energiebereich von $E = 9200\,\text{eV}$ bis $E = 9300\,\text{eV}$ beobachten.

prüft und beurteilt werden. Trotz des hier verschärften Einflusses der Inhomogenität im Vergleich z. B. zu Messungen an Synchrotronstrahlungsquellen, konnte gezeigt werden, dass durch eine simple Bewegung der Probe während der Messung, die Qualität der Absorptionsspektren durch eine Minimierung der Inhomogenitätseinflüsse stark erhöht werden konnte.

6.2 Überlagerung von Diffraktionsordnungen

Wellenlängendispersive Spektrometer basieren auf Diffraktion an Kristalloptiken. Dabei werden durch Interferenzeffekte verschiedene Energien in unterschiedliche Winkel gebeugt. Die Bragg–Bedingung

$$n\lambda = 2d \sin \alpha_\text{B} \tag{6.19}$$

beschreibt die Winkel–Energie–Zuordnung. Direkt ersichtlich ist, dass diese Zuordnung auf Grund der verschiedenen Reflektionsordnungen nicht eindeutig ist. Wenn als Referenz die erste Reflektionsordnung angenommen wird, dann wird in den Winkel α_B ebenfalls die zweite Reflektionsordnung der doppelten, die dritte Reflektionsordnung der dreifachen Energie usw. gebeugt. Im Allgemeinen lassen sich die Intensitäten des Detektors nicht nach der Diffraktionsordnung sortieren. Dadurch wird die Intensität in Leer– und Probenbild verfälscht, da die übliche Auswertung auf der Annahme beruht, dass alle Intensität aus der ersten bzw. einer einzelnen Diffraktionsordnung kommt.

In Abbildung 6.11 ist der Einfluss dieser Reflektionsordnungen anhand einer Messung an der Cu K–Absorptionskante einer reinen Kupferfolie gezeigt. Die Selektion der beinhaltenden Reflektionsordnungen wurde durch die Wahl der Hochspannung U der Röntgenröhre realisiert, da diese die maximal emittierte Energie und somit die möglichen Überlagerungen bestimmt. Da die Messung an der Cu K–Absorptionskante stattfindet, also in einem Energiefenster von ca. $E \in [8.8\,\text{keV}, 9.6\,\text{keV}]$, muss für keine Überlagerung die Spannung zwischen $U = 10\,\text{kV}$ und

$U = 17.6\,\mathrm{kV}$, für Überlagerung mit der zweiten Diffraktionsordnung zwischen $U = 19.2\,\mathrm{kV}$ und $U = 26.4\,\mathrm{kV}$ und letztendlich für eine zusätzliche Überlagerung mit der dritten Ordnung zwischen $U = 28.8\,\mathrm{kV}$ und $U = 35.2\,\mathrm{kV}$ eingestellt werden. Die Messungen beziehen sich dabei auf die drei folgenden Hochspannungs– und Anodenstromwertepaare.

- Messung 1: $U = 13.5\,\mathrm{kV}$, $I_\mathrm{A} = 0.87\,\mathrm{mA}$ und $P = 11.7\,\mathrm{W}$
- Messung 2: $U = 22.7\,\mathrm{kV}$, $I_\mathrm{A} = 0.87\,\mathrm{mA}$ und $P = 19.7\,\mathrm{W}$
- Messung 3: $U = 32.7\,\mathrm{kV}$, $I_\mathrm{A} = 0.71\,\mathrm{mA}$ und $P = 23.2\,\mathrm{W}$

Direkt ersichtlich ist der Einfluss der höheren Ordnungen insbesondere in der allgemeinen Dämpfung im Bereich hinter der Absorptionskante. Messung 2 erfährt dabei im Vergleich zu Messung 1 eine Reduktion um ca. ein Drittel, wohingegen die Änderung zur Messung 3 dann nur noch weniger als 10 % beträgt. Eine solche Reduzierung tritt im Allgemeinen auf, wie die folgenden Überlegungen zeigen. Die Intensität der Leer– und Probenmessungen setzen sich als Summe aus den einzelnen Ordnungen i

$$I_0 = \sum_i I_{0,i}\,(iE) \tag{6.20}$$

$$I_\mathrm{P} = \sum_i I_{0,i}\,(iE)\,e^{-\alpha_i(iE)} \tag{6.21}$$

zusammen. Da im Allgemeinen der Schwächungskoeffizient mit der Energie abnimmt, gilt

$$e^{-\alpha(iE)} < e^{-\alpha((i+1)E)}. \tag{6.22}$$

Damit lässt sich dann Gleichung (6.21) in die Ungleichung

$$I_\mathrm{P} > e^{-\alpha_1(E)} \sum_i I_{0,i}\,(iE) \tag{6.23}$$

$$= I_0 e^{-\alpha_1(E)} \tag{6.24}$$

überführen. Da $\alpha = -\ln I_\mathrm{P}/I_0$ dem negativen natürlichen Logarithmus des Quotienten aus Proben– und Leermessung entspricht und dieser streng monoton fallend ist, lässt sich abschätzen

$$\alpha = -\ln \frac{I_\mathrm{P}}{I_0} \tag{6.25}$$

$$< -\ln e^{-\alpha(E)} \tag{6.26}$$

$$= \alpha\,(E)\,. \tag{6.27}$$

Unter diesen Bedingungen wird der Schwächungskoeffizient also stets als zu niedrig bestimmt. Die Stärke der Dämpfung hängt von verschiedenen Faktoren ab. Da ist zum einen das Verhältnis der Photonenflüsse $\Phi_{0,i}$, was sowohl den unterschiedlichen Fluss der Röntgenröhre $\phi_{0,i}$ als

auch die unterschiedlichen effektiven Raumwinkel $\Omega_{\text{eff,Aus},i}$ und die unterschiedliche Transmission $T_{\text{Luft},i}$ entlang der Luftstrecke beinhaltet. Weiterhin ist auch die Effizienz des Detektionssystems von der Energie abhängig, bzw. allgemein die Signalerzeugung, da die Anzahl an erzeugten Counts ebenfalls von der Photonenenergie abhängt.

Wo die Transmission entlang der Luftstrecke und die Anzahl an erzeugten Counts pro Photon mit der Energie und damit Diffraktionsordnung zunehmen, wird die Detektoreffizienz und der effektive Raumwinkel abnehmen. Nicht pauschal sagen lässt sich, wie sich der von der Röntgenquelle emittierte Photonenfluss verhält. Die Bremsstrahlung hat im Allgemeinen ein Maximum mit abfallenden Flanken zu niedrigeren und höheren Energien. Die energetische Lage des Maximums hängt dabei vor allem von der Wahl der Hochspannung ab und daher ist von dieser Wahl dann auch abhängig, wie sich die Photonenflüsse in den einzelnen Ordnungen zueinander verhalten. Sobald dieses Maximum jedoch überschritten ist, wird $\phi_{0,i}$ stetig kleiner. Für immer höhere Energien ist der Unterschied der Transmission durch Luft auch immer geringer. Dadurch steht als Signalzuwachs nur noch die erhöhte Anzahl an Counts pro Photon allen anderen reduzierenden Effekten gegenüber. Dadurch wird tendenziell der Einfluss der höheren Ordnungen immer geringer, was auch die Beobachtungen in Abbildung 6.11 erklärt.

Es existieren verschiedene Möglichkeiten mit diesem Problem umzugehen. An Synchrotronstrahlungsquellen verwendete Doppelmonochromatoren können zur effektiven Unterdrückung höherer Diffraktionsordnungen leicht dejustiert werden. Eine Möglichkeit in der von Hámos Geometrie ist die Wahl eines Detektionssystems, das die ortsauflösenden Eigenschaften eines Pixeldetektors mit der Energiedispersivität z. B. eines Silizium–Drift–Detektors vereint. Durch die Energiebestimmung eines jeden einzelnen Photons lässt sich somit ein Energiefenster setzen und nur der Anteil dieser detektierten Photonen herausfiltern. Die Anforderungen an das spektrale Auflösungsvermögen sind dabei moderat, da ja nur verschiedene, zumeist weit getrennte Energiebereiche voneinander unterschieden werden müssen. Prinzipiell lässt sich jede CCD–Kamera in einem solchen Modus betreiben, speziell angepasste Systeme sind z. B. die *SLcam* der Firma *Fischer* [14, 81]. Neuerdings kommen auch strahlenschädenresistente, rauscharme CMOS basierte oder auch Hybrid–Detektoren auf den Markt [3]. Diese bilden eine, jedoch auch teurere Alternative zu CCD–Detektoren. Zusätzlich kommt bei den Hybrid–CMOS–Detektoren hinzu, dass diese für die messbaren Energien eine untere Grenze im Bereich von $E = 4.5\,\text{keV}$ haben.

Eine weitere Möglichkeit im Laboreinsatz ist dadurch gegeben, gar nicht erst Photonen mit den Energien der höheren Ordnungen zu erzeugen. Dazu kann die Hochspannung der Röntgenröhre derart verändert werden, dass sie wie bei obiger Messung 1 maximal Photonen mit der doppelten Energie der Absorptionskante erzeugt. Der Vorteil ist, dass es erst gar keine anderen Reflektionsordnungen gibt. Dem steht jedoch gegenüber, dass die Röntgenquelle bei einer nicht maximalen Leistung betrieben wird, wodurch ϕ_0 im gewünschten Energiebereich reduziert ist im Vergleich zum maximal möglichen Betrag. Effektiv führt das zu einer längeren notwendigen Messzeit.

6.2.1 Mathematische Beschreibung

Zunächst soll eine Methode vorgestellt werden, mit der die höheren Ordnungen durch Referenzmessungen herausgerechnet werden können, um dann in den folgenden Unterabschnitten

zwei Konzepte für den Einsatz dieser Methode vorzustellen.

Als Basis gelten die Gleichungen (6.20) und (6.21). Sei n die Anzahl an Ordnungen, die sich überlagern, dann gilt für die Leermessung und Probenmessung einer einzelnen Probe

$$I_0 = \sum_{i=1}^{n} I_{0,i}\,(iE) \tag{6.28}$$

$$I_\mathrm{P} = \sum_{i=1}^{n} I_{0,i}\,(iE)\,e^{-\alpha_i(iE)}. \tag{6.29}$$

Dieses Gleichungssystem hat prinzipiell $2n$ Unbekannte, nämlich die n Intensitäten aller Ordnungen und die zu den Ordnungen gehörenden ebenfalls n Extinktionen α_i. Das Ziel ist es im Allgemeinen eines der $\alpha_i\,(iE)$ zu erhalten. Ohne weitere Reduzierung der Variablenanzahl oder Erhöhung der Anzahl an Gleichungen oder eine Kombination aus beidem ist dieses System also unterbestimmt und nicht lösbar.

Die direkten Anteile der Intensitäten der einzelnen Reflektionsordnungen sind im Allgemeinen, im Gegensatz zu den Schwächungskoeffizienten, nicht zugänglich. Das System ist also im Idealfall auf ein Minimum von $(n+1)$ Variablen reduzierbar. Zwei verschiedene Herangehensweisen sollen nun diskutiert werden: zum einen eine Kombination aus Reduzierung von Variablen und Erhöhung der Gleichungen und zum anderen eine reine Erhöhung der Anzahl an Gleichungen mit einhergehender Erhöhung der Anzahl an Variablen.

Im ersten Fall ist das Ziel eine maximal mögliche Reduzierung der Anzahl an nötigen Variablen. Wie bereits erwähnt sind die Intensitäten der einzelnen Ordnungen im Allgemeinen nicht zugänglich. Daher soll hier auf die Extinktionen in den höheren Ordnungen eingegangen werden. Solange keine weiteren Absorptionskanten desselben oder anderer Elemente der Probe in anderen Reflektionsordnungen liegen, hat die Extinktion der Probe in diesen anderen Ordnungen einen streng monoton fallenden Verlauf, im Allgemeinen exponentiell abnehmend. In diesem Fall ist es möglich auf andere Weise an die Extinktion in diesen Ordnungen zu kommen. Bei bekannter elementarer Zusammensetzung lassen sich z. B. atomare Werte mit der stöchiometrischen Zusammensetzung kombinieren. Eine weitere Möglichkeit ist hinter die Probe einen energiedispersiven Detektor zu stellen und ebenfalls eine Messung mit und eine ohne Probe durchzuführen. Über diese einfache Transmissionsmessung kann dann die Extinktion aller höheren Ordnungen bestimmt werden. Die niedrigere Auflösung ist dabei durch die vorausgesetzte Abwesenheit von Absorptionskanten ohne Belang. In diesem Fall sind für alle Ordnungen i außer der gesuchten Ordnung j die Extinktionen bekannt. Daher ist hier das Problem wie oben bereits erwähnt auf $(n+1)$ Variablen reduziert. Es ist dann das Ziel zu den oben bereits vorhanden zwei Gleichungen (Messung mit und ohne Probe) weitere $(n-1)$ Gleichungen hinzuzufügen. Dies lässt sich nun durch die Messung $(n-1)$ weiterer Proben, hier Referenzen genannt, vollziehen, unter der Bedingung, dass keine neuen Variablen eingeführt werden. Dies lässt sich z. B. durch Reinelementfolien/–proben k mit bekannter, variierender Massenbelegung realisieren, die als einzige Bedingung nur erfüllen müssen, dass sie ebenfalls keinerlei Absorptionskanten in den überlagerten Reflektionsordnungen aufweisen dürfen. Durch die Abhängigkeit der Kantenlage von der Kernladungszahl ist es jedoch leicht hier eine adäquate Lösung zu finden. Durch Datenbankenwerte lassen sich mit der bekannten Massenbelegung dann wiederum die Extinktionen jeder einzelnen Referenz zu $\alpha_{\mathrm{R}_k,i}\,(iE)$ bestimmen.

Insgesamt ergibt sich dann folgendes Gleichungssystem in vektorieller Schreibweise

$$\vec{I}_{\mathrm{T}} = \underline{\boldsymbol{T}} \cdot \vec{I}_0. \tag{6.30}$$

Die Vektoren der transmittierten $\vec{I}_{\mathrm{T}}$ und der einfallenden $\vec{I}_0$ Intensität haben die Dimensionen $(n+1) \times 1$ und $n \times 1$, respektive. Dadurch ergibt sich auch die Dimension der Transmissionsmatrix $\underline{\boldsymbol{T}}$ als $(n+1) \times n$. Während der Vektor der transmittierten Intensität sich aus der gemessenen Intensität der Proben–, Leer– und aller Referenzmessungen zusammensetzt

$$\vec{I}_{\mathrm{T}} = \left(I_0, I_{\mathrm{P}}, I_{\mathrm{R}_1}, \ldots, I_{\mathrm{R}_{n-1}}\right)^T, \tag{6.31}$$

besteht der Vektor der einfallenden Intensität aus den Leerintensitäten der einzelnen Ordnungen

$$\vec{I}_0 = \left(I_{0,1}, \ldots, I_{0,n}\right)^T. \tag{6.32}$$

Jede dieser Einzelintensitäten ist dabei strenggenommen als ein ganzes Spektrum auch nochmal ein Vektor mit Einträgen für die jeweiligen Energien. Die Transmissionsmatrix wird dann folgendermaßen dargestellt.

$$\underline{\boldsymbol{T}} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & \cdots & 1 \\ e^{-\alpha_1} & e^{-\alpha_2} & \cdots & e^{-\alpha_n} \\ e^{-\alpha_{\mathrm{R}_1,1}} & e^{-\alpha_{\mathrm{R}_1,2}} & \cdots & e^{-\alpha_{\mathrm{R}_1,n}} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ e^{-\alpha_{\mathrm{R}_{n-1},1}} & e^{-\alpha_{\mathrm{R}_{n-1},2}} & \cdots & e^{-\alpha_{\mathrm{R}_{n-1},n}} \end{pmatrix} \tag{6.33}$$

Dieses Gleichungssystem ist eindeutig lösbar und die Lösung soll exemplarisch für $n = 2$ gezeigt werden, um die prinzipielle Struktur darzustellen. Dabei sei hier angenommen, dass die Extinktion in der ersten Ordnung gesucht wird. Damit ergibt sich dann

$$\alpha_1 = \alpha_2 + \ln\left(\frac{\left(I_0 - I_{\mathrm{R}_1} e^{\alpha_{\mathrm{R}_1,2}}\right) e^{\alpha_{\mathrm{R}_1,1}}}{I_0 e^{\alpha_{\mathrm{R}_1,2}} + I_{\mathrm{P}} e^{\alpha_2}\left(e^{\alpha_{\mathrm{R}_1,1}} - e^{\alpha_{\mathrm{R}_1,2}}\right) - I_{\mathrm{R}_1} e^{\alpha_{\mathrm{R}_1,1}+\alpha_{\mathrm{R}_1,2}}}\right). \tag{6.34}$$

Die Abhängigkeit besteht also zu allen gemessenen, bzw. gegebenen Größen. Zu sehen ist auch, da in jedem einzelnen Term eine gemessene Intensität vorkommt, dass bei der Fokusenergie durch den verschwindenden Auswertebereich und noch vorhandenes Rauschen möglicherweise negative Argumente auftauchen können, wofür der Logarithmus nicht definiert ist. Möglicherweise geht das Argument insgesamt auch gegen Null, wodurch eine Singularität auftritt. Im Allgemeinen sollte daher hier insbesondere darauf geachtet werden, dass der Fokuspunkt nicht innerhalb interessanter spektraler Bereiche liegt.

Im zweiten Fall sei als Voraussetzung wie bereits erwähnt angenommen, dass keinerlei Information über die Extinktionen der eigentlichen Probe in den anderen Ordnungen vorhanden ist. Zur Erzeugung weiterer Bedingungen soll nun überlegt werden die Messungen bei verschiedenen Spannungsparametern der Röntgenröhre durchzuführen. Dadurch wird effektiv das Verhältnis der Intensitäten in den einzelnen Diffraktionsordnungen verändert. Für die Proben– und Leermessung gibt es dann eine weitere Gleichung pro Hochspannungseinstellung

U_l, jedoch erhöht sich auch die Anzahl an Variablen um n. Sei m die Anzahl an Spannungswerten, für die Spektren aufgenommen werden, dann ergeben sich $2m$ Gleichungen, die $(m+1)\,n$ Variablen gegenüberstehen. Im Allgemeinen lässt sich m nicht derart wählen, dass die Anzahl an Gleichungen der Anzahl an Variablen entspricht. Daher müssen auch hier Messungen von Referenzproben hinzugefügt werden. Wenn n_R die Anzahl an Referenzproben ist, dann ergeben sich somit $n_\mathrm{R}m$ zusätzliche Gleichungen. Damit die sich dann ergebene gesamte Anzahl der Gleichungen $(2+n_\mathrm{R})\,m$ der Anzahl an Variablen $(m+1)\,n$ entspricht, muss

$$n_\mathrm{R} = n + \frac{n}{m} - 2 \tag{6.35}$$

gelten. Dies hat nur eine ganzzahlige Lösung, wenn n ein ganzzahliges Vielfaches von m ist. Da m zusätzlich minimal sein soll, um möglichst wenige Messungen durchführen zu müssen, folgt, dass $m = n$ gelten muss und damit

$$n_\mathrm{R} = n - 1. \tag{6.36}$$

Ebenfalls lässt sich das Gleichungssystem in vektorieller Schreibweise nach Gleichung (6.30) schreiben. Hier gilt jedoch für die Vektoren der transmittierten und einfallenden Intensität

$$\vec{I_\mathrm{T}} = \left(I_{0_1}, \ldots, I_{0_n}, I_{\mathrm{P}_1}, \ldots, I_{\mathrm{P}_n}, I_{\mathrm{R}_{1,1}}, \ldots, I_{\mathrm{R}_{1,n}}, \ldots, I_{\mathrm{R}_{n-1,1}}, \ldots, I_{\mathrm{R}_{n-1,n}}\right)^T, \tag{6.37}$$

bzw.

$$\vec{I_0} = \left(I_{0,1_1}, \ldots, I_{0,n_1}, I_{0,1_2}, \ldots, I_{0,n_2}, \ldots, I_{0,n_1}, \ldots, I_{0,n_n}\right)^T. \tag{6.38}$$

Dabei steht der letzte Index für die l–te Hochspannungseinstellung. Die Dimensionen der Vektoren der transmittierten $\vec{I_\mathrm{T}}$ und der einfallenden $\vec{I_0}$ Intensität sind dabei $n\,(n+1) \times 1$ und $n^2 \times 1$. Die Transmissionsmatrix hat die Dimension $n\,(n+1) \times n^2$ und soll hier in Form ihrer Einträge $\underline{\boldsymbol{T}}_{xy}$ angegeben werden, wobei sich

$$\underline{\boldsymbol{T}}_{x,y} = \begin{cases} 1 - \mathrm{sgn}^2\left(\lfloor (y-1)/n \rfloor - (x-1)\right), & x \leq n \\ 1 - \mathrm{sgn}^2\left(\lfloor (y-1)/n \rfloor - (x-n-1)\right) & \\ \qquad e^{-\alpha_{y-n(x-n-1)}}, & n < x \leq 2n \\ 1 - \mathrm{sgn}^2\left(\lfloor (y-1)/n \rfloor - ((x-2n-1) \bmod n)\right) & \\ \qquad e^{-\alpha_{\mathrm{R}_{\lfloor (x-2n-1)/n \rfloor + 1, y-n((x-2n) \bmod n)}}}, & 2n < x \leq (n+1)\,n \end{cases} \tag{6.39}$$

ergibt. Zur besseren Vorstellung sei das gesamte Gleichungssystem für $n = 2$

$$\begin{pmatrix} I_{0_1} \\ I_{0_2} \\ I_{\mathrm{P}_1} \\ I_{\mathrm{P}_2} \\ I_{\mathrm{R}_{1,1}} \\ I_{\mathrm{R}_{1,2}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 \\ e^{-\alpha_1} & e^{-\alpha_2} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-\alpha_1} & e^{-\alpha_2} \\ e^{-\alpha_{\mathrm{R}_1,1}} & e^{-\alpha_{\mathrm{R}_1,2}} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e^{-\alpha_{\mathrm{R}_1,1}} & e^{-\alpha_{\mathrm{R}_1,2}} \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} I_{0,1_1} \\ I_{0,2_1} \\ I_{0,1_2} \\ I_{0,2_2} \end{pmatrix} \tag{6.40}$$

und ebenfalls die dazugehörige Lösung, wieder nur für α_1, dargestellt.

$$\alpha_1 = \ln\left(\frac{\left(I_{0_2} I_{\mathrm{R}_{1,1}} - I_{0_1} I_{\mathrm{R}_{1,2}}\right) e^{\alpha_{\mathrm{R}_{1,1}}}}{I_{0_2} I_{\mathrm{P}_1} - I_{0_1} I_{\mathrm{P}_2} + \left(I_{\mathrm{R}_{1,1}} I_{\mathrm{P}_2} - I_{\mathrm{R}_{1,2}} I_{\mathrm{P}_1}\right) e^{\alpha_{\mathrm{R}_{1,1}}}}\right) \tag{6.41}$$

Ebenfalls wie oben tritt hier möglicherweise eine Singularität oder auch ein negatives Argument auf. Auch hier sollte daher insbesondere darauf geachtet werden, dass der Fokusbereich in genügendem energetischem Abstand zur Absorptionskante gelegen ist.

Wie zuvor beschrieben werden in den folgenden Abschnitten zwei Demonstrationsexperimente die Leistungsfähigkeit dieser Herangehensweise gezeigt.

6.2.2 Höheres Auflösungsvermögen in zweiter Diffraktionsordnung

Durch die höhere Dispersion, also die höhere Aufspaltung der Wellenlängen nach dem Winkel, ist im Allgemeinen bei idealen Kristallen das spektrale Auflösungsvermögen aufgrund der Dispersion in höheren Diffraktionsordnungen höher. Aus bisherigen Erfahrungen trifft dies jedoch für Mosaikkristalle in von Hámos Geometrie nicht zu. Dabei sind insbesondere die Abbildungseffekte aus Kapitel 2.4.2 zu nennen, deren Einfluss mit steigendem Komponentenabstand abnimmt, letzterer jedoch bei Wechsel in eine höhere Beugungsordnung um einen Faktor von Zwei pro Ordnung kleiner wird. Hinzu kommt noch, dass mit zunehmender Ordnung auch die integrale Reflektivität der Kristalle abnimmt.

Es soll nun überprüft werden, in wie weit insgesamt überhaupt noch ein Gewinn an spektralem Auflösungsvermögen auszumachen ist. Da dieses mit zunehmendem energetischem Abstand zur Fokusenergie abnimmt, jedoch wie in Abbildung 5.3 zu sehen das spektrale Auflösungsvermögen bereits ausreicht um die EXAFS–Oszillationen vollständig zu erfassen, wird eine signifikante Änderung des Spektrums nur in der energetischen Region an der Absorptionskante, also in der Nähe der Fokusenergie, erwartet.

Für ein Demonstrationsexperiment wurde eine Kupferfolie der nominellen Dicke $d = 10\,\mu\mathrm{m}$ (*Koch Chemicals Ltd.*) und Aluminium–Referenzproben in drei verschiedenen, nominellen Dicken d =125 µm, 250 µm und 375 µm (*Goodfellow*) gemessen. Eine Überprüfung mit der Röntgenfluoreszenzanalyse lieferte dabei Dicken der Aluminiumproben von d =135 µm, 270 µm und 405 µm. Damit wurde die Kupfer K–Absorptionskante in zweiter Diffraktionsordnung mit der XANES–optimierten Optik gemessen. Es ergaben sich Komponentenabstände und der Bragg–Winkel zu $d_{\mathrm{K}} = 72.23\,\mathrm{cm}$ und $\alpha_{\mathrm{B}} = 24.54°$. Als Vergleich wird die bereits in Abbildung 6.11 gezeigte Messung derselben Folie in erster Reflektionsordnung verwendet. Da hier sowohl die Referenzproben, als auch die Probe an sich gut bekannt ist, soll die oben zuerst besprochene Lösungsstrategie angewandt werden. Das heißt, die unbekannten Extinktionen in erster bzw. zweiter Diffraktionsordnung werden aus Datenbankwerten für die linearen Schwächungskoeffizienten [22] und den nominellen bzw. bestimmten Dicken von Referenz und Probe bestimmt.

Analog zu Gleichung (6.41) ergibt sich eine Lösung, wenn die Probenextinktion in zweiter Diffraktionsordnung gesucht ist.

$$\alpha_2 = \alpha_1 + \ln\left(\frac{\left(I_0 - I_{\mathrm{R}_1} e^{\alpha_{\mathrm{R}_{1,1}}}\right) e^{\alpha_{\mathrm{R}_{1,2}}}}{I_0 e^{\alpha_{\mathrm{R}_{1,1}}} + I_{\mathrm{P}} e^{\alpha_1}\left(e^{\alpha_{\mathrm{R}_{1,2}}} - e^{\alpha_{\mathrm{R}_{1,1}}}\right) - I_{\mathrm{R}_1} e^{\alpha_{\mathrm{R}_{1,1}} + \alpha_{\mathrm{R}_{1,2}}}}\right) \tag{6.42}$$

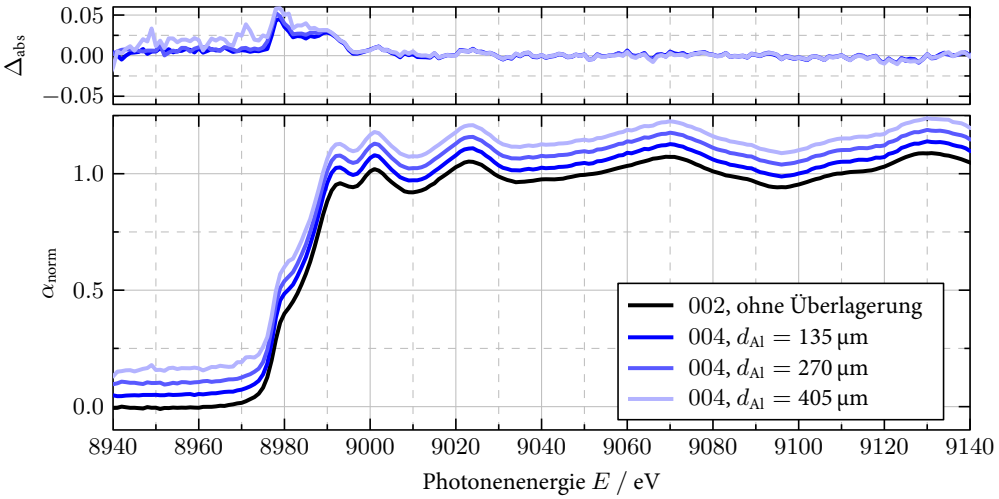


Abbildung 6.12: K–Absorptionsspektren einer $d = 10\,\mu\mathrm{m}$ dicken Cu–Folie bei Messung in zweiter Reflektionsordnung mit verschiedenen Referenzproben und Vergleich zu einer Messung in erster Reflektionsordnung. Weiterhin ist die absolute Abweichung zur Messung in erster Reflektionsordnung dargestellt. Einen Unterschied gibt es hier nur im Bereich der Absorptionskante, wobei der Verlauf der Abweichung auf schmalere Peaks und damit ein möglicherweise leicht erhöhtes spektrales Auflösungsvermögen hindeutet. Für höhere Energien gibt es jedoch keinerlei Unterschiede mehr.

Diese Gleichung wird in dem in Kapitel 4.4 und Abbildung 4.16 dargestellten Auswertungsverfahren genutzt, um die Bilder zu Spektren auszuwerten. Als Referenz für die Energieachse wird dabei hier das mit diesem Spektrometer ohne Ordnungsüberlagerung gemessene Spektrum derselben Kupferfolie verwendet. In jedem Iterationsschritt wird also das Intensitätsspektrum sowohl der Probe, als auch der Aluminiumreferenz berechnet und dann mit der hier gezeigten Formel verrechnet. Dieses Spektrum wird dann normiert und mit der Kupferreferenz verglichen.

Das Spektrum gemessen in erster Diffraktionsordnung und die normierten Ergebnisse sind unter Verwendung aller drei Referenzmessungen in Abbildung 6.12 inklusive der absoluten Differenzen dargestellt. Eine sehr gute Übereinstimmung der Spektren ist zu beobachten. Dies gilt jedoch nicht im Bereich der Absorptionskante, an der es signifikante Unterschiede gibt. Dabei zeigen die Rekonstruktionen mit den einzelnen Aluminiumreferenzen ein sehr ähnliches Verhalten bis auf ein erhöhtes Rauschen bei der dicksten Aluminiumreferenz. Dass die Differenz stets positiv ist und in der Form von Peaks vorliegt, zeigt, dass das spektrale Auflösungsvermögen in diesem Bereich erhöht ist. Eine quantitative Abschätzung dieser Erhöhung ist jedoch durch solche Absorptionsmessungen nicht möglich. Im Weiteren sei auf den Energiebereich hinter der Absorptionskante hingewiesen. Die Abweichung ist quasi identisch für alle drei Referenzen, auch was das vorhandene Rauschen angeht.

Die Hochspannung ist im Vergleich zur Messung in erster Diffraktionsordnung von $U = 13.5\,\mathrm{kV}$ auf $U = 12\,\mathrm{kV}$ bei gleichbleibendem Anodenstrom reduziert. Die Leistung beträgt also nur noch knapp 90 % der ursprünglichen Leistung. Beide Messungen wurden weiterhin mit der gleichen Messzeit durchgeführt. Da das vorhandene Rauschen in der Differenz zum

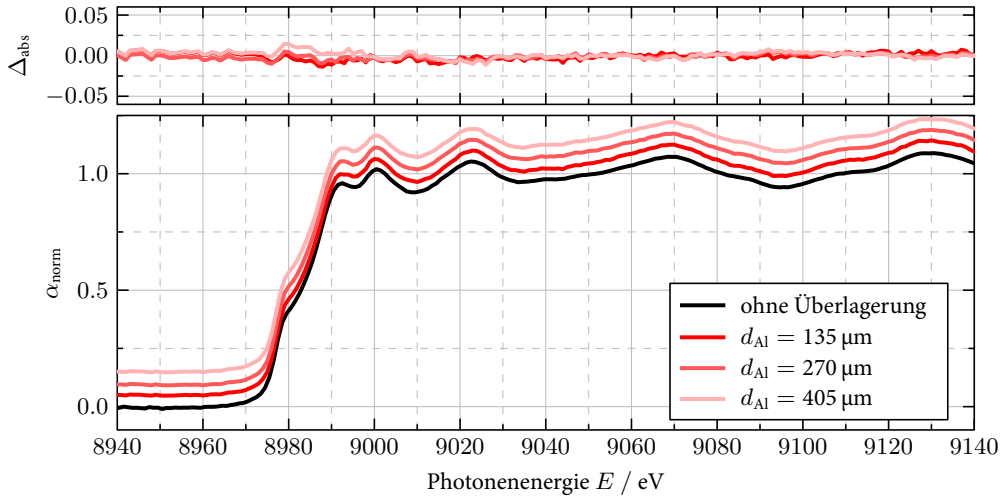


Abbildung 6.13: K–Absorptionsspektren einer $d = 10\,\mu m$ dicken Cu–Folie nach Herausrechnen der zweiten Reflektionsordnung mit verschiedenen Referenzproben. Die absolute Differenz ist nahezu konstant und geringer als zwei Prozent. Das Herausrechnen der zweiten Reflektionsordnung war hier also sehr erfolgreich.

größten Teil unabhängig von der Dicke der Aluminiumreferenz ist, lässt sich daraus schließen, dass hier der größte Anteil des Rauschens durch die verringerte Leistung und den verminderten effektiven Raumwinkel in der zweiten Diffraktionsordnung kommt. Eine allgemeingültige Aussage ist hier jedoch nicht möglich.

6.2.3 Herausrechnen höherer Diffraktionsordnungen zur Ausnutzung der vollen Röhrenleistung

Eine Erhöhung der Leistung der Röntgenröhre führt in den meisten Fällen zu einer Erhöhung des Photonenflusses. Dies führt nach Kapitel 5.5 direkt zu einer kürzeren, nötigen Messzeit, um ein erwünschtes Signal–Rausch–Verhältnis zu erhalten. Eine Erhöhung der Beschleunigungsspannung trägt jedoch zum Vorkommen höherer Diffraktionsordnungen bei. Durch die Verwendung eines Detektors, der keine Energiediskriminierung zur Aussortierung höherer Ordnungen vornehmen kann, wird der hier vorgestellte Mechanismus zum Herausrechnen höherer Diffraktionsordnungen notwendig. Durch das Verrechnen mehrerer Messungen wird wiederum eine Verschlechterung des Signal–Rausch–Verhältnisses erwartet. Dieser Zusammenhang soll ohne Allgemeingültigkeit anhand der bereits in Abbildung 6.11 gezeigten Messungen untersucht werden. Dafür soll dies anhand der Messungen experimentell abgeschätzt werden. Bevor dies angegangen wird, soll allgemein gezeigt werden, inwieweit die Spektren rekonstruiert werden können.

Bei den oben beschriebenen Spannungen von $U_1 = 13.5\,kV$, $U_2 = 22.7\,kV$ und $U_3 = 32.7\,kV$ mit Leistungen von $P_1 = 11.7\,W$, $P_2 = 19.7\,W$ und $P_3 = 23.2\,W$ wurden Messungen an der $d = 10\,\mu m$ dicken Kupferfolie durchgeführt. Als Referenzproben dienten ebenfalls die Aluminiumfolien mit Dicken von d =135 µm, 270 µm und 405 µm. Ebenfalls sollen hier wie

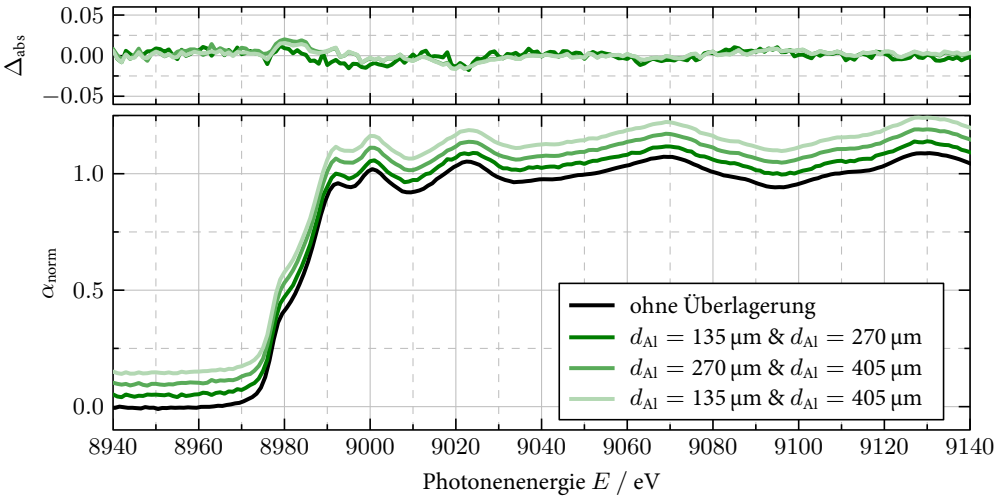


Abbildung 6.14: K–Absorptionsspektren einer $d = 10\,\mu\mathrm{m}$ dicken Cu–Folie nach Herausrechnen der zweiten und dritten Reflektionsordnung mit verschiedenen Referenzproben. Die absolute Differenz ist nahezu konstant und geringer als zwei Prozent. Das Herausrechnen der zweiten und dritten Reflektionsordnung war hier also sehr erfolgreich.

im vorherigen Abschnitt die Dicken, und auch die nicht zu bestimmenden Extinktionen als gesetzt gesehen werden. Im Fall von U_1 gibt es keine Überlagerung, für U_2 und U_3 sind zwei bzw. drei Diffraktionsordnungen überlagert. Daher werden in diesen Fällen eine bzw. zwei Referenzen, in diesem Fall die Aluminiumschichten, benötigt. Für jegliche mögliche Kombination an Aluminiumreferenzen, in beiden Fällen also drei Möglichkeiten, soll dann das Spektrum bestimmt werden. Dazu wird wie im vorherigen Abschnitt beschrieben der Auswerteprozess aus Kapitel 4.4 angepasst mit Gleichung (6.41) bzw. der äquivalenten Lösung für drei Ordnungen. In den Abbildungen 6.13 und 6.14 sind die Ergebnisse der normierten Extinktion der Kupferfolie mit den Differenzen zum Referenzspektrum abgebildet. Es ist für beide Kombinationen die hier, im Gegensatz zur Messung in zweiter Reflektionsordnung, siehe Abbildung 6.12, gute Übereinstimmung aller Spektren über den gesamten spektralen Bereich zu sehen. Das spricht sowohl für eine gute Übereinstimmung des spektralen Auflösungsvermögens, als auch keine vorhandene Dämpfung der Oszillationen. Auf den ersten Blick erscheint es so, als würde das Signal mit dünner werdenden Aluminiumreferenzen stärker verrauscht sein.

Für eine genauere Betrachtung soll analog zu Kapitel 5.5 das Rauschen für diese Messungen bestimmt werden. Sowohl bei den Messungen mit Überlagerung von zwei, als auch mit drei Ordnungen wurden für die Probe, alle Referenzen und auch die Leermessung $N = 50$ Einzelaufnahmen mit einer jeweiligen Akkumulationszeit von $t = 600\,\mathrm{s}$ gemacht. Für jegliche mögliche Kombination an korrigierten Bildern wurde dann das Absorptionsspektrum bestimmt und die Abweichung zum geglätteten Spektrum bestimmt. Dies wird als Rauschen angesehen und es kann über alle Kombinationen die Standardabweichung dieser Differenz bestimmt werden. Da jedoch damit in jedem Spektrum nicht nur Proben– und Leerbild, sondern auch die Referenzbilder alle die gleiche Messzeit haben, soll als Vergleich noch die obige Rauschbestimmung ebenso durchgeführt werden, jedoch nur mit einem, über alle $N = 50$ ge-

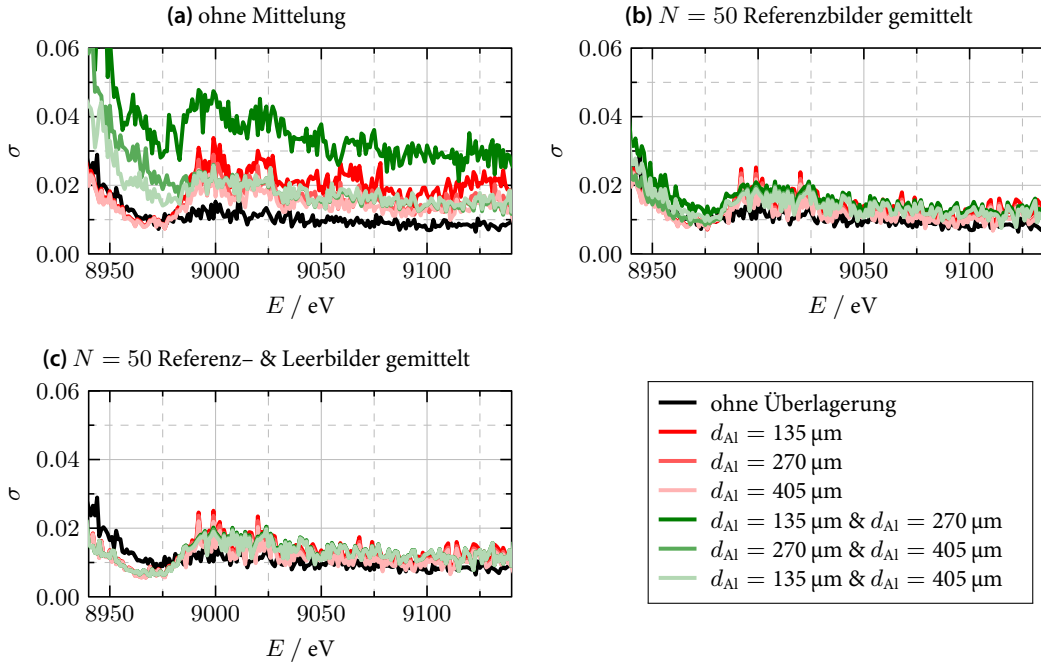


Abbildung 6.15: Energieabhängiges Rauschen für die Rekonstruktion aus Messungen einer Cu–Folie an der K–Absorptionskante mit Überlagerung verschiedener Reflektionsordnungen. Das Rauschen ist dabei jeweils für verschiedene Referenzen in Überlagerung mit zwei (rot) und drei (grün) Ordnungen abgebildet. Dabei sind die Ergebnisse mit gleich langer Messzeit in Proben–, Leer– und Referenzmessung (a) dargestellt, mit über $N = 50$ gemittelten Bildern als Referenzmessung (b) und zusätzlich mit sowohl der Referenz– als auch der Leermessung gemittelt über $N = 50$ jeweilige Bilder (c). Insbesondere für (b) und (c) sind die Ergebnisse sehr ähnlich und scheinbar unabhängig von der Anzahl der überlagerten Ordnungen und auch der Wahl der Referenzprobe(n). Der Wert ist auch nur marginal größer als für eine Messung ohne Überlagerung höherer Ordnungen. In (a) ist jedoch nicht nur ein allgemein stärkeres Rauschen für die Rekonstruktion zu sehen, sondern vor allem auch eine größere Abhängigkeit von der Referenzprobe und der Anzahl überlagerter Ordnungen.

mittelten, Referenzbild. Dieses hat also eine höhere Zählstatistik und somit wird auch erwartet, dass das Ergebnisspektrum ein geringeres Rauschen aufweist. Zusätzlich wurde auch noch das Rauschen bestimmt, wenn sowohl Leer– als auch Referenzmessungen über alle $N = 50$ Bilder gemittelt und somit nur noch das Probenbild mit einer kurzen Messzeit aufgenommen wurde.

In Abbildung 6.15 ist nun sowohl für die Überlagerung mit zwei als auch mit drei Ordnungen das energieabhängige Rauschen σ im gleichen Energiebereich der Abbildungen 6.13 und 6.14 dargestellt. Dabei wurde die gleiche Farbkodierung wie in den angegebenen Abbildungen verwendet, d. h. die roten Graphen stehen für die Messung mit Überlagerung von zwei und die grünen mit drei Reflektionsordnungen. Es wurde dabei für alle drei Abbildungen dieselbe Skalierung zur besseren Vergleichbarkeit gewählt. In der Abbildung oben links ist dabei das Ergebnis ohne Mittelung einer Messung (a), oben rechts mit gemittelten Referenz– (b) und unten links dann schließlich mit gemittelten Referenz– und Leermessungen (c) dargestellt. Wie erwartet zeigt sich das größte Rauschen mit insgesamt kürzester Messzeit, also komplett ohne

Mittelung. Allgemein ist für (b) und (c) das Rauschen so gut wie unabhängig von der gewählten Referenzmessung, und auch ob zwei oder drei Reflektionsordnungen überlagert sind, zeigt nur eine marginale Vergrößerung des Rauschens bei drei überlagerten Ordnungen. Und auch allgemein ist das Rauschen für (b) und (c) sehr ähnlich. Einen Unterschied gibt es hauptsächlich im Energiebereich vor der Absorptionskante. Da dieser jedoch für das Rauschen nicht von großem Interesse ist, können diese beiden Optionen als gleichwertig angesehen werden. Das Rauschen in (a) zeigt neben einem allgemein hohen Wert eine Abhängigkeit von der/den verwendeten Referenzmessung(en) und in geringerem Umfang auch, ob zwei oder drei Reflektionsordnungen überlagert sind. Was jedoch im Allgemeinen auch hervorzuheben ist, ist, dass das Rauschen bei allen verwendeten Kombinationen der Auswertung stets größer, wenn auch nur marginal, als das Rauschen in der Messung ohne Überlagerung von Reflektionsordnungen ist. In diesem speziellen Fall ist also kein Gewinn an Messzeit dadurch zu erlangen die Röhrenhochspannung und –leistung zu verändern und dadurch in Kauf zu nehmen eine Überlagerung verschiedener Reflektionsordnungen zu haben. Dabei ist ja insbesondere hervorzuheben, dass die Messung ohne Überlagerung nur aus jeweils einer Proben– und Leermessung besteht, wohingegen in Fall (a) eine bzw. zwei weitere, gleich lange Referenzmessungen gemacht werden müssen. In Fall (b) sind dies sogar jeweils $N = 50$ Messungen für jede verwendete Referenzprobe und in (c) noch zusätzlich $N = 50$ für die Leermessung.

Wie bereits erwähnt, hat das hier präsentierte Ergebnis keine Allgemeingültigkeit, sondern ist stets im Kontext der verwendeten Probe, Referenzproben und Röntgenquelle zu sehen. Es ist zu erwähnen, dass im Rahmen dieser Arbeit vor allem gezeigt wird, dass das Herausrechnen höherer und niedrigerer Reflektionsordnungen funktioniert und keine direkt optimale Lösung für ein gegebenes Problem gefunden werden sollte. Weiterhin muss zur Einordnung der obigen Ergebnisse ebenfalls miteinbezogen werden, wie der Photonenfluss aus der Röntgenröhre für die jeweiligen Röhrenparameter ist. Die hier verwendete Röntgenröhre kann auch bei niedrigen Spannungswerten mit maximalen Strömen betrieben werden, siehe Abbildung 3.3b in Kapitel 3.3. Mit steigender Röhrenspannung muss jedoch der Anodenstrom reduziert werden. Dies hat zur Folge, dass der Zuwachs an Photonenfluss bei höheren Spannungen, vergleiche hierzu Abbildung 5.11, nicht so stark ist wie für Röntgenröhren, die bei niedrigen Spannungen mit ebenfalls niedrigeren Strömen betrieben werden müssen. Gerade für solche Fälle mag es sinnvoll sein zu testen, inwieweit eine höhere Leistung der Röntgenröhre noch einen Vorteil bringt.

Ebenfalls ist zu bedenken, dass es möglicherweise besser geeignete Referenzproben gibt, die z. B. stärkere Unterschiede in der Transmission in den einzelnen Reflektionsordnungen aufweisen und somit ein Herausrechnen der einzelnen Ordnungen vereinfachen. Daher muss für jede Proben– und wie oben bereits geschrieben Quellenkonfiguration, aber auch abhängig von dem beobachteten Energiebereich getestet werden, inwieweit der Einsatz dieser Methode nützlich ist.

Zuletzt soll noch einmal hervorgehoben werden, dass ein Herausrechnen der höheren Reflektionsordnungen nur notwendig ist, solange ein Detektionssystem verwendet wird, mit dem eine Diskriminierung der Photonenenergie nicht möglich ist, wie es in dem vorliegenden Fall mit der indirekt detektierenden CCD–Kamera der Fall ist. Direkt detektierende CCD–Systeme können zumeist über die photonenenergieabhängige Anzahl der erzeugten Ladungsträger eine ausreichende Energiediskriminierung der verschiedenen Ordnungen sicherstellen. Das dabei

nötige spektrale Auflösungsvermögen ist zumeist ausreichend, da sich die zu diskriminierenden Energiebereiche ja um einen Faktor von mindestens zwei unterscheiden. Das Problem ist hier jedoch, dass CCD–Kameras üblicherweise eine zu geringe Auslesefrequenz haben, jedoch sichergestellt werden muss, dass nicht mehr als ein Photon pro Pixel und Auslesezyklus auftrifft. Bei Photonenflüssen im Bereich von $N_{\mathrm{Ph}} \approx 10^3$ Photonen $\mathrm{eV}^{-1}\,\mathrm{s}^{-1}$ müsste in der Nähe der Fokusenergie, wo das Signal auf wenige Pixel verteilt wird, die Ausleserate der CCD–Kamera im Bereich von Tausend Bildern pro Sekunde liegen. Eine Lösung für dieses Problem ist z. B. die Verwendung von Hybrid–CMOS Detektoren, die pro Pixel eine Ausleseelektronik haben und somit sehr schnelle Auslesezyklen haben. Zumeist ist eine Möglichkeit zur Diskriminierung verschiedener Energiebereiche in diese bereits eingebaut.

6.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde die Wichtigkeit der Probenpräparation, aber auch der Röntgenröhrenbetriebsparameter aufgezeigt. Da im vorliegenden Labor–XAS Spektrometer die Energieselektion im Detektionskanal vollzogen wird, ist es nur möglich Proben in Transmission zu messen. Häufig genutzte Probenpräparationsmechanismen wie das Pressen von Pellets und das Auftragen auf ein selbstklebendes Trägermaterial für Festkörper sowie eine Transmissionszelle für Flüssigkeiten wurden vorgestellt. Insbesondere auch durch die Wahl der Geometrie und dass die Probe in einem bereits aufgefächerten Teil des Strahls platziert ist, kann eine lateral inhomogene Probenverteilung einen hohen Einfluss auf das erzeugte Spektrum haben. Dieser Einfluss wurde durch einfache theoretische Überlegungen beschrieben und ein Mechanismus präsentiert, mit dem abgeschätzt werden kann, welche Inhomogenitäten in der Probe erlaubt sein können, um den Einfluss auf das Spektrum minimal zu halten. Anhand des gezeigten Beispiels einer K–Absorptionskante einer Eisenprobe mit Oszillationen der Massenbelegung auf zwei Größenskalen, hatte im Laboraufbau die kleinere Wellenlänge der Oszillation mit $P_2 = 114\,\mu\mathrm{m}$ so gut wie keinen Einfluss mehr auf das Spektrum, die längere Schwingung mit $P_1 = 570\,\mu\mathrm{m}$ jedoch noch einen merklichen. Es ist also zumeist das Ziel, Inhomogenitäten möglichst nur auf kleinen lateralen Skalen zu haben. Der Einfluss dieser Inhomogenitäten kann jedoch durch ein einfaches Bewegen der Probe während der Messung stark reduziert werden, da somit über eine größere Probenfläche gemittelt wird. Allgemein wird jede Inhomogenität jedoch stets eine Dämpfung der Oszillationen zur Folge haben. Dies ist auch an Synchrotronstrahlungsquellen der Fall, an denen die Anregung meist monochromatisch erfolgt und somit jede Energie die gleiche Stelle der Probe „sieht“.

Mithilfe von 2D–µRFA wurde die Inhomogenität von Proben abgeschätzt, die mit beiden vorgestellten Präparationsmethoden für Festkörper hergestellt wurden. Die Pelletmethode hat dabei in diesem Beispiel Proben mit geringerer Inhomogenität geliefert. Die Längenskala, die beobachtet werden konnte, lag im Bereich mehrerer zehn Mikrometer. Eine mit der Klebestreifenmethode präpariert MnO Probe wurde ebenfalls so charakterisiert und zeigte dabei ein stark inhomogenes Verhalten, vor allem mit größeren Löchern in der Probe. Anhand dieser Probe wurde dann der Effekt des Bewegens der Probe während einer Messung gezeigt. Während ohne Bewegen der Probe eine starke Veränderung der Oszillation mit energieabhängiger Erhöhung und Verringerung der Extinktion zu beobachten ist, sind diese Effekte nicht mehr

vorhanden bei einer Messung mit Bewegen der Probe. Die Extinktionsbilder, also pixelweise, unintegriert die Extinktion, liefern ein gutes Hilfsmittel, um zu sehen, ob es eine starke Inhomogenität gibt, da hier die Inhomogenitäten einen starken, sichtbaren Einfluss haben.

Durch die Uneindeutigkeit der Bragg–Bedingung kann es zur Überlagerung von verschiedenen Reflektionsordnungen kommen. Da jedoch ein Detektor verwendet wurde, der keinerlei Energieinformation liefert, ist es nicht möglich die Anteile der einzelnen Reflektionsordnungen intrinsisch zu trennen. Daher wurde ein Verfahren entwickelt, das unter Einsatz von Referenzproben gerade dieses Trennen der einzelnen Reflektionsordnungen ermöglicht. Die mathematische Beschreibung wurde gezeigt ebenso wie zwei Beispiele an einer einfachen Cu–Folie. Als erste wurde in einer höheren Reflektionsordnung die K–Absorptionskante gemessen, da hier möglicherweise ein erhöhtes spektrales Auflösungsvermögen geliefert wird. Das Ziel war also das Herausrechnen einer niedrigeren, in diesem Fall der ersten Reflektionsordnung. Ein marginal erhöhtes spektrales Auflösungsvermögen wurde direkt an der Absorptionskante beobachtet. Für höhere Energie ist die Abweichung zum Spektrum, gemessen in erster Reflektionsordnung, vernachlässigbar. Die erwartete höhere Auflösung in höheren Reflektionsordnungen wird vor allem durch den größeren Einfluss der Fokussierungsfehler bei dem geringer werdenden Abstand verringert, was in dem beobachteten Ergebnis mündet.

Das Herausrechnen höherer Reflektionsordnungen funktioniert ebenfalls sehr gut, was anhand von Messungen an der gleichen Probe bei verschiedenen Beschleunigungsspannungen der Röntgenröhre zur Überlagerung mit einer und zwei Reflektionsordnungen gezeigt werden konnte. Ein verringertes Rauschen, erwartet aufgrund des höheren Photonenflusses bei höheren Leistungen, konnte hier nicht nachgewiesen werden, dies kann jedoch nicht im Allgemeinen ausgeschlossen werden. Röhren mit anderen Leistungskurven liefern möglicherweise einen höheren Gewinn an Photonenfluss bei höheren Spannungen, was dann wiederum in Kombination mit optimierten Referenzproben zu einer effektiven Verringerung des Rauschens führen kann. Dies muss also im Einzelfall überprüft werden.

Kapitel 7

Demonstrationsexperimente & Anwendungsbeispiele der Katalyseforschung

Um die Möglichkeiten der Labor–Röntgenabsorptionsspektroskopie aufzuzeigen, werden sowohl Demonstrationsexperimente, als auch Anwendungsbeispiele, hier aus der heterogenen Katalyse, gezeigt.

Die Demonstrationsexperimente sollen allgemeine Möglichkeiten aufzeigen, an denen jedoch auch die Vor– und Nachteile bzw. offenen Fragestellungen in diesen Bereichen diskutiert werden sollen. Da es sich um Demonstrationsexperimente handelt, gibt es keine wissenschaftliche Fragestellung dahinter, sie sind reine Modellsysteme, um die Leistungsfähigkeit darzulegen. In diesem Fall sollen dabei zwei Punkte gezeigt werden. Dies ist zum ersten die quantitative Analyse von Mischungsverhältnissen an einem binären Fe–basierten Modellsystem und zum zweiten die Bestimmung von Bindungsabständen einer Fe–Folie mithilfe von EXAFS Untersuchungen. In beiden Fällen werden die Modellsysteme, sowie die Herangehensweise dargestellt. Die Ergebnisse werden jeweils dargestellt und diskutiert.

Die Anwendungsbeispiele hingegen sollen zwei konkrete Fälle zeigen, in denen die Labor–Röntgenabsorptionsspektroskopie zur Beantwortung einer wissenschaftlichen Frage beisteuern konnte. In diesen Fällen wird der Fokus vor allem auf eine Darstellung des Beitrags von Labor–XAS gelegt. Es werden also die Hintergründe und Vorgeschichte kurz präsentiert, die speziellen Proben, Referenzen und deren Messungen gezeigt und in den Kontext der wissenschaftlichen Fragestellung eingebettet. Dabei werden andere Details der Arbeiten nicht ausgeführt, sie können jedoch in den jeweiligen Veröffentlichungen nachgelesen werden.

7.1 Demonstrationsexperimente

Zwei Demonstrationsexperimente sollen die generelle Leistungsfähigkeit des Laborspektrometers zeigen [100]. Dabei soll sowohl eine Möglichkeit zur Quantifizierung aufgezeigt werden, als auch ein Vergleich einer Bindungslängenbestimmung mit Hilfe von EXAFS–Messungen an derselben Probe zwischen dem Laborspektrometer und einer Synchrotronstrahlungsquelle. In beiden Fällen soll sowohl auf Vor– und Nachteile als auch Perspektiven der jeweiligen Möglichkeiten eingegangen werden.

Es soll hier besonders hervorgehoben werden, dass die beiden Methoden nicht neu sind und auch teilweise routinemäßig an Synchrotronstrahlungseinrichtungen durchgeführt wer-

den. Die Neuheit dies jedoch erstmals effizient im Labor durchführen zu können, eröffnet ganz neue Möglichkeiten insbesondere im Hinblick auf die Analytik. Sowohl Mikroanalyse als auch die erreichbaren Zeitauflösungen von Messungen an Synchrotronstrahlrohren werden mittel– bis langfristig im harten Röntgenbereich kaum mit Laborspektrometern zu erreichen sein [111]. Jedoch ist ein Vorteil des Vorhandenseins eines Laborspektrometers die durchgängige Verfügbarkeit, wodurch XAFS das Potential hat eine Standardmethode zu sein, die sich in das Repertoire vorhandener Standardanalytik wie z. B. IR– aber auch Massenspektroskopie oder Röntgendiffraktion eingliedert und so zur vollständigen Analyse unbekannter Proben beitragen kann.

7.1.1 Mischungsverhältnisbestimmung verschiedener chemischer Spezies

Das Ziel ist die Bestimmung des Mischungsverhältnisses bzw. der Massenbelegungen in einem einfachen binären System aus reinem Eisen (Fe) und Eisen(III)–oxid (α–Fe_2O_3) mit Speziesanteilen der Reinsubstanzen von jeweils mehr als 99 %. Ein solches System ist durch die Bekanntheit und weit verbreitete Verwendung von Eisen ein idealer Kandidat für einen Test. Durch diesen Umstand sind hoch reine Proben in guter Verfügbarkeit zu bekommen. Weiterhin ist Eisen ebenfalls ein Element, das sowohl in organischen als auch anorganischen, natürlichen und künstlichen Verbindungen weit verbreitet ist. Daher ist ein Interesse daran in vielen Fachgebieten vorhanden. Das Demonstrationsexperiment soll dabei die generelle Leistungsfähigkeit der Methode zur quantitativen Bestimmung von Speziesmischungen zeigen.

Zunächst soll das Probensystem beschrieben werden, darauffolgend die Herangehensweise an die quantitative Mischungsbestimmung und zuletzt die Ergebnisse für dieses einfache Modellsystem gezeigt und diskutiert werden.

Es wurden einzelne, reine Probenschichten beider Spezies auf *tesafilm® kristall–klar* hergestellt. Dieses auf Polypropylen basierende Klebeband eignet sich hervorragend durch seine Reinheit und geringe Dicke als Trägermaterial. Die einzelnen Schichten wurden in Bezug auf die Massenbelegung mit Hilfe von Röntgenfluoreszenzanalyse in einem *XDV–SDD* des Unternehmens *Fischer®* quantifiziert, welche jedoch i. A. nicht zwischen verschiedenen Spezies unterscheiden kann. Diese Messungen gelten als Vergleichsreferenz für die Quantifizierung mit Labor–XAS Messungen.

Aufgrund der so bestimmten Massenbelegungen $Q_{\mathrm{Fe},i}$ und $Q_{\mathrm{Fe_2O_3},j}$ der einzelnen Schichten lassen sich beinahe beliebige Massenbelegungsanteile von Fe

$$r = \frac{Q_{\mathrm{Fe}}}{Q_{\mathrm{Fe}} + Q_{\mathrm{Fe_2O_3}}} \tag{7.1}$$

durch Stapeln der jeweiligen Schichten, siehe Tabelle 7.1, erzeugen. Die gesamten Extinktion der Analyten α_x ergibt sich dann zu

$$\alpha_x = \mu_{\mathrm{Fe}} \sum_i Q_{\mathrm{Fe},i} + \mu_{\mathrm{Fe_2O_3}} \sum_j Q_{\mathrm{Fe_2O_3},j} + \mu_{\textit{tesafilm®}} \sum_k Q_{\textit{tesafilm®}} \tag{7.2}$$

$$= \mu_{\mathrm{Fe}} Q_{\mathrm{Fe}} + \mu_{\mathrm{Fe_2O_3}} Q_{\mathrm{Fe_2O_3}} + n \mu_{\textit{tesafilm®}} Q_{\textit{tesafilm®}}. \tag{7.3}$$

Hinzu kommt also noch die Extinktion der n Streifen *tesafilm® kristall–klar*, die zumeist zwei pro Probenschicht sind. In Tabelle 7.1 sind die so erstellten Proben mit ihren Fe–Anteilen von

$r = 30\,\%$ bis $r = 90\,\%$ aufgelistet. Die Unsicherheiten kommen hier zum größten Teil durch die Inhomogenitäten der Proben, siehe Kapitel 6.1.3, aber auch durch die Unsicherheiten der XRF–Analyse.

Die Bestimmung der gesamten Probenextinktion mit Hilfe von Röntgenabsorptionsspektroskopie ist dann auch die Herangehensweise für die Analyse der Mischungsverhältnisse. Es wird ein Fit durchgeführt an das gesamte erhaltene Spektrum einer Probe mit den Spektren der reinen Spezies und des Probenträgermaterials als Referenzen. Die unbekannten Fitparameter sind dann direkt die Massenbelegungen Q_{Fe} und $Q_{\mathrm{Fe_2O_3}}$. Die Unsicherheiten dieser Massenbelegungen und damit auch des bestimmten Massenanteils von Eisen r ergeben sich dann sowohl aus den Unsicherheiten des Fits, als auch aus allen Unsicherheiten der Spektren der beiden Referenzmaterialen und des Trägermaterials.

Das Vorgehen wird zunächst noch einmal zusammengefasst dargestellt

1. Erstellen von Proben durch Auftragen von reinen Spezies auf *tesafilm® kristall–klar* als Trägermaterial

2. Quantifizierung der einzelnen Massenbelegungen $Q_{\mathrm{Fe},i}$ und $Q_{\mathrm{Fe_2O_3},j}$ mit XRF

3. Mischproben verschiedener Eisenanteile r durch Stapeln einzelner Proben

4. XAS–Messung der reinen Speziesproben und des Trägermaterials zum Erhalt der Massenschwächungskoeffizienten μ_{Fe}, $\mu_{\mathrm{Fe_2O_3}}$ und $\mu_{\mathit{tesafilm®}}$

5. XAS–Messung der Mischproben ergibt α_x

6. Fit von α_x mit Linearkombination der Massenschwächungskoeffizienten von Referenzen und Trägermaterial mit bekannter Massenbelegung des Trägermaterials (bekannte Schichtanzahl n)

7. Faktoren der einzelnen Anteile entsprechen den Massenbelegungen, wodurch sich der Anteil reinen Eisens r bestimmen lässt

In Abbildung 7.1a sind die mittels Labor–XAS gemessenen, zum besseren Vergleich normierten, Spektren gezeigt. Dabei ist schön zu sehen, wie sich je nach Anteil der jeweiligen Spezies die spektralen Besonderheiten hervorheben. Hierbei sei vor allem auf den starken Peak von Eisen(III)–oxid direkt an der Kante und den kleineren Peak von Eisen bei ca. $E = 7225\,\mathrm{eV}$ verwiesen. Ersterer ist besonders stark ausgebildet bei reinem Fe_2O_3 und wird schwächer mit steigendem Fe–Anteil, wohingegen bei zweiterem umgekehrtes gilt.

Als Beispiel für einen Fit ist in Abbildung 7.1b die Messung und der dazugehörige Fit für die Probe mit einem Eisenanteil von $r = 40\,\%$ gezeigt. Dieser besteht hier also wie bereits gesagt anteilig aus der Extinktion des Trägermaterials und der beiden Probenanteile Eisen und Eisen(III)–oxid. Die relativen Abweichungen liegen im Bereich ab der Absorptionskante bei unter einem Prozent. Wie man sieht, gibt es auch keine systematischen Abweichungen, was darauf schließen lässt, dass hier die Inhomogenitäten der einzelnen Anteile, sowohl Probe als auch Referenzen, eine dominierende Rolle spielen. Nichtsdestotrotz lässt sich sagen, dass der

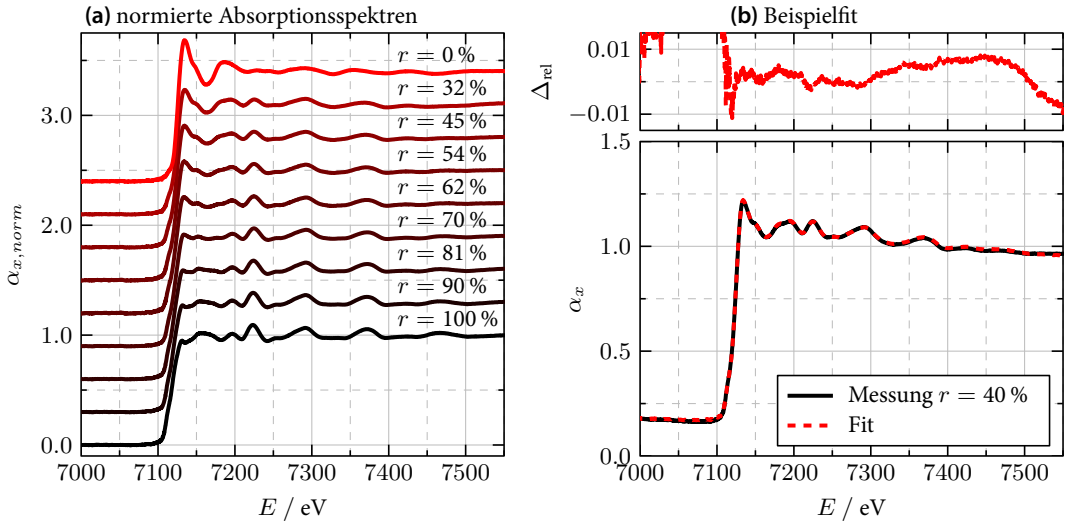


Abbildung 7.1: Normierte Absorptionsspektren von Mischungen und Beispielfit. Anhand der normierten Absorptionsspektren für verschiedene Eisenmassenanteile ist sehr gut zu sehen, dass das Spektrum der Mischprobe gewichtet mit den Anteilen der beiden Spezies aus deren Referenzspektren besteht. Anhand der Probe mit $r = 45\,\%$ ist beispielhaft ein Vergleich des gemessenen Spektrums mit einem Fit gezeigt. Dieser beinhaltet sowohl die Spektren der beiden Spezies, als auch des Trägermaterials und liefert als Fitfaktoren die Massenbelegungen und damit –anteile der beiden Spezies. Der Fit hat dabei eine relative Abweichung von der Messung von weniger als 1 %.

Fit über den gesamten spektralen Bereich das gemessene Probenspektrum sehr gut wiedergibt. Es ist jedoch, insbesondere für weitergehende Überlegungen der Anwendung dieses Verfahrens, zu beachten, dass die jeweiligen Spezies in den Mischproben exakt ihren Referenzen entsprechen. Das bedeutet, dass in allgemeinen Fällen, in denen das nicht gegeben ist, weitere Punkte, wie z. B. mögliche Einflüsse von Partikelgrößenverteilungen usw., miteinbezogen werden müssen, bzw. zu einer Vergrößerung der Unsicherheiten führen.

Die Ergebnisse der Auswertung für alle gemessenen Proben inkl. der zuvor stattgefundenen Quantifizierung mittels Röntgenfluoreszenzanalyse ist in Tabelle 7.1 gezeigt. Dabei sind sowohl die Ergebnisse für Messungen mit einer Messzeit von $t = 5\,\text{min}$ je Probe und Leerbild, als auch für eine Messzeit von jeweils $t = 30\,\text{min}$ aufgelistet. Die Unsicherheiten sind in absoluten Massenprozent angegeben und sind wie bereits erwähnt hauptsächlich durch die Inhomogenitäten der Proben, aber auch der Referenzmessungen der isolierten Spezies gegeben. Es ist zusätzlich nicht zu vergessen, dass die Massenbelegung der Reinproben, die gerade durch Röntgenfluoreszenzanalyse bestimmt wurde, direkt in den Fit und damit die Bestimmung der Mischverhältnisse mit eingeht. Eine andere Herangehensweise ist es, sowohl die Referenzspektren, als auch die Mischspektren zu normieren. Als Ergebnis erhält man dann nur den relativen Anteil und keine absolute Massenbelegung, man benötigt jedoch auch kein Vorwissen der genauen Massenbelegung der Referenzproben. Nichtsdestotrotz gibt es eine sehr gute Übereinstimmung zwischen den Referenzwerten und den mit Labor–XAS ermittelten Werten und das sowohl mit der kürzeren als auch mit der längeren Messzeit. Dabei ist hervorzuheben, dass

Tabelle 7.1: Vergleich XRF und Labor–XAS zur Quantifizierung von Mischungsverhältnissen. Für die Labor–Messungen ist das Ergebnis sowohl nach $t = 5\,\text{min}$ als auch $t = 30\,\text{min}$ gezeigt.

Fe–Massenanteil r/%		
XRF	Labor–XAS ($t = 5\,\text{min}$)	Labor–XAS ($t = 30\,\text{min}$)
90 ± 1	92 ± 2	90 ± 1
81 ± 1	84 ± 3	82 ± 2
70 ± 1	71 ± 2	70 ± 1
62 ± 1	61 ± 2	60 ± 1
54 ± 1	52 ± 2	52 ± 1
45 ± 1	44 ± 1	42 ± 1
32 ± 1	31 ± 2	31 ± 1

eine Versechsfachung der Messzeit nur eine geringfügig geringere Unsicherheit der Ergebnisse liefert.

Insgesamt lässt sich also sagen, dass Labor–XAS das Potential hat eine solide Methode für quantitative Analytik von Mischungsverhältnissen verschiedener Spezies im Labor zu werden. Hervorzuheben ist dabei die Selektivität der untersuchten Absorptionskantenenergie, die zu einer elementspezifischen Analyse führt, wodurch gezielt Elementverbindungen von Interesse untersucht werden können. Weiterhin zu beachten ist jedoch, dass es eine gewichtige Voraussetzung gibt: Die Absorptionsspektren der einzelnen Spezies müssen sich hinreichend unterscheiden, um einen Fit möglich zu machen. Weitergehende Fragen, die in diesem Demonstrationsexperiment nicht beachtet wurden, jedoch einen großen Einfluss auf die praktische Einsetzbarkeit der Methode haben, sollen im Folgenden diskutiert werden.

Wie bereits erwähnt ist ein Einfluss verschiedener Partikelgrößen auf die Form des Spektrums nicht auszuschließen [32]. Daher ist es nötig weitergehende Messungen voranzutreiben, die genau diesen Effekt untersuchen. Dabei ist sowohl die Partikelgröße selbst als Parameter in Bezug auf unterschiedliche Größenverteilungen in Referenzprobe und Probe zu beachten, als auch eine mögliche Ausbildung einer Struktur in Mischproben mit Spezies verschiedener Partikelgrößenverteilungen.

Weiterhin ist das hier gezeigte Demonstrationsexperiment ein bewusst simpel gehaltenes, binäres System mit bekannten Spezies, das bis auf die beiden chemischen Spezies nur das Trägermaterial beinhaltet. In Proben realer Fragestellungen gibt es jedoch zumeist neben einer Vielzahl an möglicherweise unbekannten Spezies des untersuchten Elementes ebenso Komponenten der Probe, welche jenes Element überhaupt nicht beinhalten und im Allgemeinen als Matrix bezeichnet werden. Hier sind mehrere Folgerungen beinhaltet, wobei die oben angeführte Problematik der Partikelgrößen ebenfalls zutrifft, jedoch nicht explizit ausgeführt werden soll. Da ein Absorptionsspektrum in gewissen Grenzen eindeutig für jegliche Verbindung ist, ist es hilfreich Vermutungen oder ein Vorwissen über die in der Probe vorhanden Spezies zu haben, damit diese als Referenzmaterialien zur Verfügung gestellt werden können. Ist jedoch kein Vorwissen vorhanden, stellt sich die Frage nach dem weiteren Vorgehen. Hier ist z. B. eine Methode, deren Nützlichkeit überprüft werden müsste, die Berechnung von Spektren mittels Theorie [94]. Dies könnte zu einer Eingrenzung der möglicherweise vorhandenen Spezies füh-

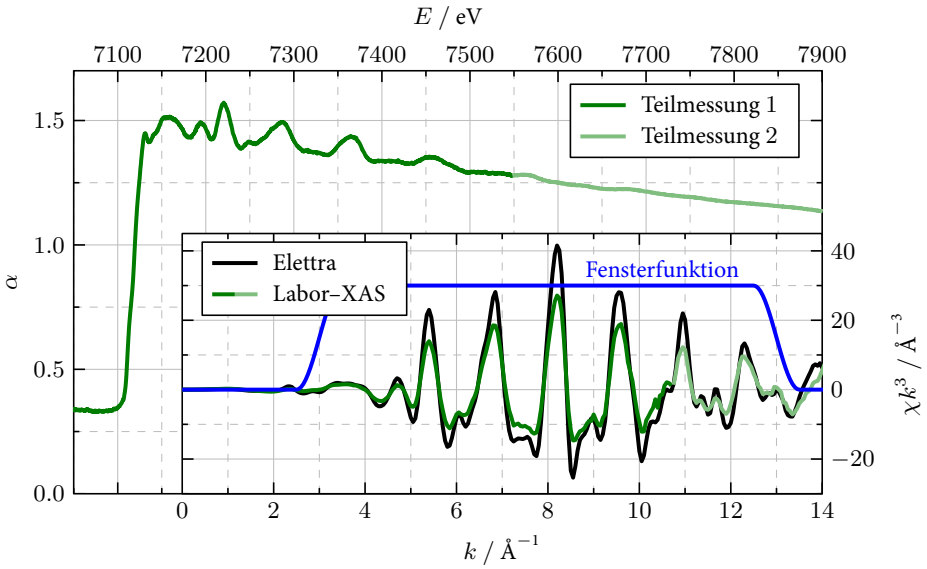


Abbildung 7.2: EXAFS–Spektrum und –Oszillationen einer $d = 4.5\,\mu\text{m}$ dicken Eisenfolie. Markiert in unterschiedlichen Grüntönen sind die beiden Teilmessungen mit dem Laboraufbau. Diese sind nötig durch den Einsatz einer nicht optimierten Optik mit zu kleinem simultan messbarem spektralem Bereich. Für die EXAFS–Oszillationen ist zusätzlich das Ergebnis der Messung derselben Folien bei Elettra dargestellt und ebenfalls die Fensterfunktion zur Auswertung dieser Oszillationen.

ren. Insbesondere solche mit nur niedrigem Anteil oder sehr ähnlichen Absorptionsspektren zu anderen Spezies werden somit möglicherweise nicht entdeckt oder falsch identifiziert.

Letztgenannter Punkt führt zu einer weiteren offenen Fragestellung: Was ist die niedrigste nachweisbare Menge einer Spezies (Limit of Detection, LoD)? Diese wird sicherlich von vielen Parametern abhängen, wie um welches Element, aber auch speziell welche Spezies es sich handelt und auch in welcher Matrix die Probe vorliegt. Zuletzt ist ebenfalls eine weitergehende Untersuchung der Unsicherheiten dieser Methode und auch möglicherweise Maßnahmen zu deren Verringerung von großem Interesse.

Das große Potential dieses Ansatzes zur quantitativen Bestimmung von Mischungsverhältnissen ist gezeigt werden. Offene Fragen für den Einsatz in z. B. der industriellen Prozesskontrolle sind noch die zuvor diskutierten Punkte.

7.1.2 Bindungslängen mittels EXAFS Analyse

Wie bereits erwähnt, ist die Bestimmung von Bindungslängen mittels EXAFS Analyse, siehe Kapitel 2.1, eine weitere generelle Anwendung von Röntgenabsorptionsspektroskopie. Als weiteres Demonstrationsexperiment soll die Messung einer $d = 4.5\,\mu\text{m}$ dicken Fe–Folie gezeigt werden. Die Messungen und Auswertungen fanden mit freundlicher Unterstützung und in Zusammenarbeit mit Iztok Arčon von der Universität Nova Gorica, Slowenien, statt. Die Folie wurde ebenfalls an der Synchrotronstrahlungsquelle Elettra in Trieste, Italien, vermessen, wodurch ein direkter Vergleich möglich ist.

Da keine optimierte, HAPG–basierte Optik für EXAFS Untersuchungen vorhanden ist, wurde die Multifunktionsoptik verwendet, um das Ziel zu erreichen insgesamt einen spektralen Bereich von ca. 1 keV oberhalb der Absorptionskannte abzudecken. Da der simultan messbare spektrale Bereich der verwendeten Optik mit etwa $\Delta E_{\mathrm{Sp}} = 400\,\mathrm{eV}$ jedoch zu niedrig ist, wurden zwei Messungen mit unterschiedlichen Fokusenergien E_0 zu einem Spektrum kombiniert. Die Fokusenergie der zweiten Messung ist dabei derartig verschoben eingestellt, dass sie am Rand des spektralen Bereichs der ersten Messung liegt. Nach der Energieachsenkalibrierung beider Einzelmessungen lassen sich diese dann zusammenführen. Der Übergang lässt sich relativ beliebig wählen. Es kann ein fließender Übergang zwischen beiden Spektren gewählt werden oder wie hier ein abrupter bei ca. der 80 %–Breite der ersten Teilmessung. Die gesamte Messzeit inkl. Dunkelbildern und Messung ohne Probe betrug jeweils ca. $t = 6\,\mathrm{h}$, wobei hier auch keine Optimierung bzw. Minimierung der Messzeit vorgenommen wurde. Das Ergebnis ist in Abbildung 7.2 mit den daraus extrahierten EXAFS–Oszillation in χk^3 Darstellung gezeigt. Bei letzterem sind ebenfalls die Ergebnisse der Messung an der Synchrotronstrahlungsquelle sowie die für die Auswertung genutzte Fensterfunktion dargestellt. Bei der Labormessung sind zusätzlich durch unterschiedliche Farbgebung die beiden Teilmessungen hervorgehoben. Dadurch ist zu sehen, dass der Übergang bei einer Energie von ca. $E = 7550\,\mathrm{eV}$ bzw. einem Wellenvektor von $k = 10.75\,\mathrm{Å}^{-1}$ liegt.

Zunächst ist festzuhalten, dass die beiden Teilmessungen sich sehr gut ergänzen, die zweite Teilmessung also wie erwartet den Verlauf der ersten Teilmessung fortführt. Dabei sind weder große Unterschiede in der Steigung, noch in der Auflösung zu erkennen. Der Vergleich der EXAFS–Oszillationen zwischen Labor– und Synchrotronstrahlungsquellenmessung, hier wie üblich zur besseren Sichtbarkeit mit k^3 gewichtet, zeigt einen gut übereinstimmenden, wenn auch bei der Labormessung gedämpften Verlauf. Die Dämpfung liegt an der verminderten Auflösung des Laborspektrometers.

Zusätzlich ist ebenfalls die Fensterfunktion dargestellt, die den im nächsten Schritt auszuwertenden Teil dieser Oszillationen angibt. Bereiche außerhalb des Fensters werden also auf Null gesetzt und nicht beachtet. Dieses Vorgehen wird standardmäßig verwendet. Es tragen dadurch sowohl Bereiche mit niedrigem k aufgrund der dort dominierenden Mehrfachstreuung der Elektronenwellen als auch welche mit hohem k und dem dort zumeist stärkeren Rauschen nicht zur weiteren Auswertung bei.

Über eine Fourieranalyse wird dann in den Ortsraum übergegangen. Dies ist jedoch noch keine reale Abstandverteilung von Nachbarn. Für die Interpretation und Auswertung muss ebenfalls die Art der Nachbarn und die Struktur miteinbezogen werden, da hierdurch Phasenverschiebungen und Amplitudenänderungen der Elektronenwellen stattfinden, siehe Gleichung (2.15). Durch die vollständige Kenntnis der Struktur und der Art der Nachbarn, in diesem Fall eine bcc–Struktur mit nur Eisenatomen als Nachbarn ergeben sich also folgende Koordinationen: acht direkte Nachbarn, sechs Nachbarn zweiter Ordnung, zwölf Nachbarn dritter, 24 Nachbarn vierter und wiederum acht Nachbarn in fünfter Ordnung. Weitere Nachbarordnungen sollen nicht einbezogen werden, da diese einen Abstand größer als $d = 5\,\mathrm{nm}$ haben und dies hier in etwa die erwartete Reichweite des EXAFS Messung ist. Mit dieser Struktur kann der in Abbildung 7.3 gezeigte Verlauf im Realraum angefittet werden, um den genauen Abstand zum Zentralatom zu erlangen. Die Ergebnisse sind für beide Messungen in Tabelle 7.2 aufgelistet. Man sieht eine sehr gute Übereinstimmung aller Wertepaare innerhalb ihrer Un-

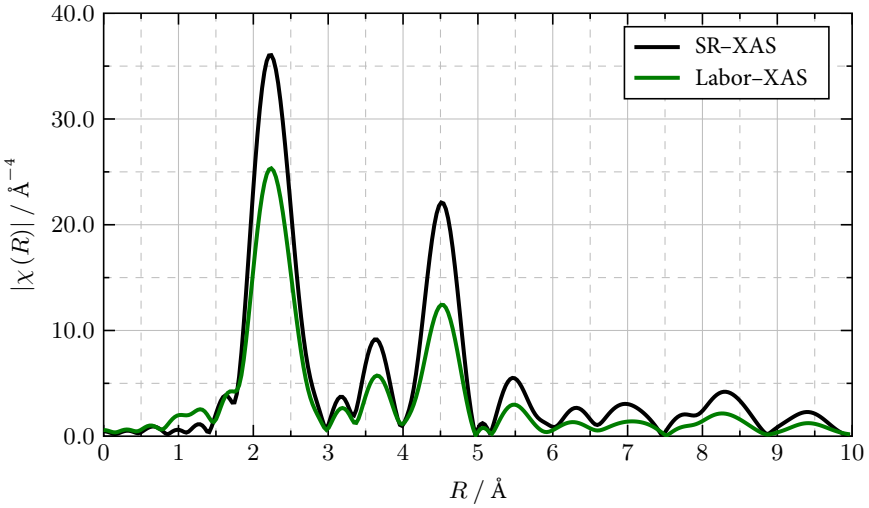


Abbildung 7.3: Betrag der Fouriertransformation der EXAFS Oszillationen im Vergleich zwischen den Messungen an der Synchrotronstrahlungsquelle und im Labor. Eine gute Übereinstimmung des Verlaufs ist nur eingeschränkt durch die Dämpfung der Labormessung.

sicherheiten. Die Differenz zwischen dem Ergebnis beider Messungen ist stets kleiner als die angegebenen Unsicherheiten.

Tabelle 7.2: Bindungslängen einer $d = 4.5\,\mu m$ dicken Eisenfolie.

Atom	N	R/Å	
		SR	Labor
Fe	8	2.469(5)	2.471(5)
Fe	6	2.846(5)	2.844(5)
Fe	12	4.049(5)	4.052(5)
Fe	24	4.748(5)	4.751(5)
Fe	8	4.959(5)	4.963(5)

Zur Bewertung dieser Ergebnisse ist vor allem noch einmal hervorzuheben, dass keine optimierte Optik verwendet wurde. Dies resultierte in der Notwendigkeit zur Messung mehrerer Teilmessungen, um den gewünschten spektralen Bereich zu erreichen. Dies führt zu weiteren Quellen von Unsicherheiten, aber auch zu einem erhöhten Aufwand für die Bildverarbeitung und auch –umwandlung in ein Spektrum. Weiterhin führen mehrere Teilmessungen selbstverständlich zu einer Erhöhung der Messzeit, da für jeden Bereich separat Proben– und Leermessungen gemacht werden müssen. Nichtsdestotrotz zeigt das Ergebnis die generelle Machbarkeit von EXAFS–Untersuchungen mit dem Labor–Röntgenabsorptionsspektrometer. Dass das gewünschte Signal–Rausch–Verhältnis von mindestens $S/N = 10^3$ erreicht werden kann und die dafür notwendigen Messzeiten lassen sich mit den Überlegungen aus Kapitel 5.5 zeigen bzw. bestimmen. Im Gegensatz zu der hier sehr gut bekannten Probe ist üblicherweise die Koordinationszahl (Anzahl der Nachbarn in Koordinationsschale) aus der EXAFS–Gleichung (2.15) nicht direkt bekannt. Da diese jedoch ein Proportionalitätsfaktor in der EXAFS–Gleichung ist, bestimmt sie die Amplitude der einzelnen Frequenzen. Diese ist hier jedoch, wie in Abbildung 7.3 zu sehen ist, im Vergleich zur Messung an der Synchrotronstrahlungsquelle vermindert. Dies wird also im Falle unbekannter Proben ohne genaue Kenntnis dieses Effektes zu einer fehlerhaften Bestimmung, genauer einer Un-

terschätzung der Koordinationszahl führen. Daher sollten hier noch weitere Untersuchungen folgen, die diesen Effekt sowohl element– als auch energie– und speziesabhängig betrachten, um somit möglicherweise eine generelle Aussage über die Dämpfung treffen zu können.

7.2 Anwendungsbeispiele in der Katalyseforschung

Katalysatoren sind chemische Stoffe, die den Ablauf einer chemischen Reaktion verändern, am Ende der Reaktion jedoch wieder in der Ursprungsform vorliegen. Sie können Reaktionen dabei beschleunigen, die Selektivität verändern, oder aber auch dafür sorgen, dass eine Reaktion überhaupt erst stattfinden kann.

In der heterogenen Katalyse liegen der Katalysator und die Reaktanten in unterschiedlicher Phase vor. In vielen Fällen ist dabei der Katalysator ein Feststoff und die Reaktanten liegen als Flüssigkeiten oder in Gasform vor. Die Wichtigkeit solcher Prozesse ist anhand von Beispielen wie dem Haber–Bosch–Verfahren zur Ammoniaksynthese [41] oder dem Doppelkontaktverfahren zur Herstellung von Schwefelsäure insbesondere also in der Produktion von Grundchemikalien gegeben.

Zwei Untersuchungen von Katalysatoren, zum einen Rh–Nanopartikel zur Hydrierung von Synthesegas zu höheren Alkoholen [26] und zum anderen Cu/Mordenit zur Konversion von Methan zu Methanol [64], sollen gezeigt werden. In beiden Fällen konnte mithilfe der Labor–XAS ein umfassenderes Verständnis dieser Katalysatoren erzeugt werden. In beiden Fällen soll insbesondere die Vorgeschichte der wissenschaftlichen Fragestellung als auch das Mitwirken der Röntgenabsorptionsspektroskopie aufgezeigt werden. Beide Arbeiten waren Kooperationen mit zum einen dem Fritz–Haber–Institut der Max–Planck–Gesellschaft und zum anderen mit dem Exzellenz–Cluster unicat der Technischen Universität Berlin, der Humboldt Universität zu Berlin, der Freien Universität Berlin, der Universität Potsdam und den zur Max–Planck–Gesellschaft gehörenden Fritz–Haber–Institut und Max–Planck–Institut für Kolloid– und Grenzflächenforschung.

7.2.1 (Mn, Fe)O_x–Promotoren in der Hydrierung von Synthesegas zu höheren Alkoholen

Höhere Alkohole sind Kohlenstoff–Wasserstoffverbindungen, in denen ein Wasserstoff durch eine Alkoholgruppe OH substituiert ist. Die allgemeine Summenformel lautet $C_nH_{2n+1}OH$ mit $n \geq 2$. Sie werden als Grundstoff für verschiedenste Produkte der chemischen Industrie verwendet und sind auch daneben sehr vielfältig einsetzbar u. a. als Kraftstoffadditive aber auch als Lösungsmittel in der Chemieindustrie [28, 39, 105]. Durch ein absehbares Versiegen von Erdöl– aber auch Erdgasquellen wird weiterhin eine direkte Substitution dieser Kraftstoffe durch synthetische Varianten vorangetrieben [68, 113].

Die katalytische Hydrierung ist die Anbindung ein oder mehrerer Wasserstoffatome an Synthesegasbestandteile, namentlich (CO & CO_2). Für die Entdeckung dieses Prozesses in den 1890er Jahren zeichnen sich Paul Sabatier und Jean Baptiste Senderens verantwortlich, wobei erster für diese Entdeckung im Jahr 1912 mit dem Nobelpreis in Chemie geehrt wurde.

Neben den hier verwendeten Rh–Nanopartikelbasierten Katalysatoren [1, 43, 112] gibt es drei weitere Gruppen, die zur Herstellung höherwertiger Alkohole verwendet werden. Dies

sind Mo–basierte Katalysatoren [74], modifizierte F–T–Katalysatoren [65] und modifizierte Methanol Synthese Katalysatoren [40, 75, 115].

Die Verwendung von Rh–Nanopartikeln ist im Allgemeinen sehr unspezifisch. Es werden sowohl verschiedene Kohlenwasserstoffe, aber auch Ether und Alkohole produziert. Die Verwendung von verschiedenen Trägermaterialen aber auch anderer Additive, sogenannte Promotoren, können sowohl die Aktivität, Konversionsrate als auch die Selektivität erhöhen. Durch die Verwendung von SiO_2 als Trägermaterial wird der Katalysator selektiver und es wird zu einem großen Teil Methan produziert [20]. Bei gleicher Aktivität verschiebt sich die Selektivität zur Produktion von Ethanol hin, wenn Eisen als Promotor hinzugefügt wird. Mangan als weiterer Promotor sorgt ohne eine Änderung der Selektivität dann für eine Erhöhung der Konversionsrate des Katalysators [13, 26, 120]. Diese ganzen Möglichkeiten ergeben sich unter der Verwendung desselben Ausgangsstoffes, wodurch gut die Vielseitigkeit, aber auch Komplexität dieses Systems demonstriert ist. Die Katalysatoren werden dabei durch eine Imprägnierung des SiO_2–Trägers mit Metallsalzlösungen hergestellt, an Luft auf $T = 350\,^{\circ}\mathrm{C}$ kalziniert und zuletzt bei derselben Temperatur in Wasserstoff reduziert.

Durch bereits vorhergehende Untersuchungen ist bekannt, dass das Rhodium in Form von metallischen Nanopartikeln mit einer Größe von ca. $d = 2\,\mathrm{nm}$ vorliegt, wohingegen der Zustand der Promotoren unbekannt ist. Bisherige Arbeiten postulieren jedoch anhand von Elektronenspinresonanzmessungen (ESR) einen Oxidationszustand des Mangans zwischen 0 und $+2$ [26]. Das Ziel hier war also eine genauere Untersuchung der Nano–Struktur und des Zustands der Promotoren und deren Einfluss auf die übrigen Materialien zum Verständnis der Funktionsweise. Da der Beitrag von Labor–XAS vor allem in der Bestimmung des Oxidationszustandes liegt, soll nicht weiter auf die durchgeführten strukturellen Untersuchungen, d. h. High-Angle Annular Dark-Field Scanning Transmission Elektron Microscopy (HAADF-STEM), eingegangen werden.

Tabelle 7.3: Zusammensetzung der Katalysatoren

	A	B
w_{Rh}	2.6 wt%	2.5 wt%
w_{Mn}	1.4 wt%	1.4 wt%
w_{Fe}	0 wt%	0.49 wt%
α_{Mn}	55	55
α_{Fe}	-	135

Bereits zuvor durchgeführte Messungen beinhalten Untersuchungen an den LIII–/LII–Absorptionskanten von Fe und Mn mit Nahkanten–Röntgenabsorptionsspektroskopie (NEXAFS) und Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS), sowie Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) und Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR). XPS lieferte keine Ergebnisse, da die vorhandene Menge zu gering war, aber es auch Probleme mit Aufladungen der Probe gab. EELS und NEXAFS lieferten unschlüssige Resultate, da sowohl für den kalzinierten als auch den reduzierten Zustand dieselben Oxidationsstufen Mn^{2+} bzw. Fe^{0} in metallischer Form bestimmt wurden. Dies widerspricht sowohl der allgemeinen Erwartung, dass sich bei der Reduktion der Oxidationszustand ändern sollte, als auch den Ergebnissen der TPR Messungen. TPR ist dabei eine Titrationsmethode, bei der temperaturabhängig der Wasserstoff– also Protonenverbrauch gemessen wird und ein Maß für die Reduzierbarkeit eines Stoffes angegeben werden kann. Das Problem an den EELS und NEXAFS Messungen, welche an einer Synchrotronstrahlungsquelle durchgeführt wurden, war dabei die zu hohe Dosis, die zu einer Veränderung der Proben während der Messungen geführt hat. Daher kam die Idee das Labor–XAS Spektrometer zu nutzen. Über dieses sind zwar nicht

die L–, sondern nur die K–Absorptionskanten, zugänglich, jedoch ist die Dosisbelastung geringer, wodurch eine Veränderung der Probe durch den Messprozess unwahrscheinlicher wurde.

Das Ziel bestand nun also darin den Oxidationszustand der Mn und Fe Promotoren zweier Katalysatoren Rh-Mn/SiO_2 (A) und Rh-Mn-Fe/SiO_2 (B) zu bestimmen. Da aktuell keine Probenumgebung für anaerobe Umgebungen existiert, musste die Untersuchung auf Messungen im kalzinierten Zustand begrenzt werden. Die zu beiden Katalysatoren gehörenden Massenanteile der vor allem interessanten Komponenten Rh, Mn und Fe sind in Tabelle 7.3 angegeben. Es ist gut zu sehen, dass der Anteil beider Analyten relativ gering ist, wenn auch bei Eisen, soweit überhaupt vorhanden, noch um einen Faktor von ca. 3 geringer als bei Mangan. Da die beiden Elemente von Interesse direkt im Periodensystem benachbart sind, reicht es für eine Abschätzung der nötigen Probenmenge und der daraus resultierenden Gesamtextinktion eines der beiden Elemente zu betrachten. Daher sollen die folgenden Überlegungen auf Mangan beschränkt bleiben, können im Rahmen der nötigen Genauigkeit solcher Abschätzungen aber direkt auf Eisen übertragen werden. Mithilfe von atomaren Verläufen des Schwächungskoeffizienten von Mangan [22] und der Zielextinktion derart gewählt, dass ein Kantensprung von $\Delta\alpha \approx 1$ erreicht wird, lässt sich die ungefähr benötigte Massenbelegung von Mangan zu $Q_{\mathrm{Mn}} = 2.5\,\mathrm{mg\,cm^{-2}}$ bestimmen. Über die Massenverhältnisse in beiden Katalysatoren nach Tabelle 7.3, den jeweiligen atomaren Massenschwächungskoeffizienten der anderen Bestandteile i und der Annahme, dass der restliche Anteil aus SiO_2 besteht, lässt sich dann die Gesamtextinktion der Probe für die jeweilige Absorptionskante x = Fe/Mn als Summe der Extinktionen der einzelnen Bestandteile bestimmen.

$$\alpha_x = \sum_i \mu_i Q_{\mathrm{Mn}} \frac{w_i}{w_x} \tag{7.4}$$

Diese Werte sind ebenfalls in Tabelle 7.3 angegeben. Diese Extinktionen sind viel zu hoch, würden Transmissionen von weniger als $T = 10^{-23}$ bedeuten. Um also überhaupt noch ein Signal zu sehen, muss von der optimalen Kantensprunghöhe abgewichen werden. Für die Messungen an der Mangan K–Absorptionskante wurde derartig ein Kompromiss gefunden, dass die Massenbelegung auf eine gesamte Extinktion von ca. $\alpha = 4$ skaliert wurde. Dadurch ist der erwartete Kantensprung ebenso verkleinert und wird in der Größenordnung von $\Delta\alpha \approx 0.1$ erwartet. Eine ebensolche Reduktion der Gesamtextinktion für die Messungen mit Eisen als Analyten würden in einem erwarteten Kantensprung von $\Delta\alpha \approx 0.04$ resultieren. Aus diesem Grund war es nicht machbar die Eisen K–Absorptionskante mit dem Aufbau in der vorliegenden Konfiguration zu messen, was jedoch nicht generell mit einem optimierten Spektrometer ausgeschlossen werden soll.

Da erwartet wird, dass sich hauptsächlich Metalloxide bilden, wurden als Referenzen die drei Verbindungen Mn(II)–oxid (MnO, Manganosit), Mn(III)–oxid (Mn_2O_3) und Mn(IV)–oxid (MnO_2, Braunstein) gewählt. Diese wurden zusammen mit den Proben der beiden Katalysatoren gemessen. Die erhaltenen, normierten Spektren sind in Abbildung 7.4 dargestellt. Links sind die Referenzen mit dem Spektrum von Katalysator (A) und rechts die gleichen Spektren der Referenzproben mit dem Spektrum von Katalysator (B). Als erstes sei auf die Spektren der reinen Oxidproben verwiesen. Hieran ist schön zu sehen, dass es eine relativ große Verschiebung der Kantenlage mit Veränderung des Oxidationszustandes gibt und sich diese daher gut voneinander unterscheiden lassen. Die Spektren beider Katalysatoren sind im Vergleich zu den

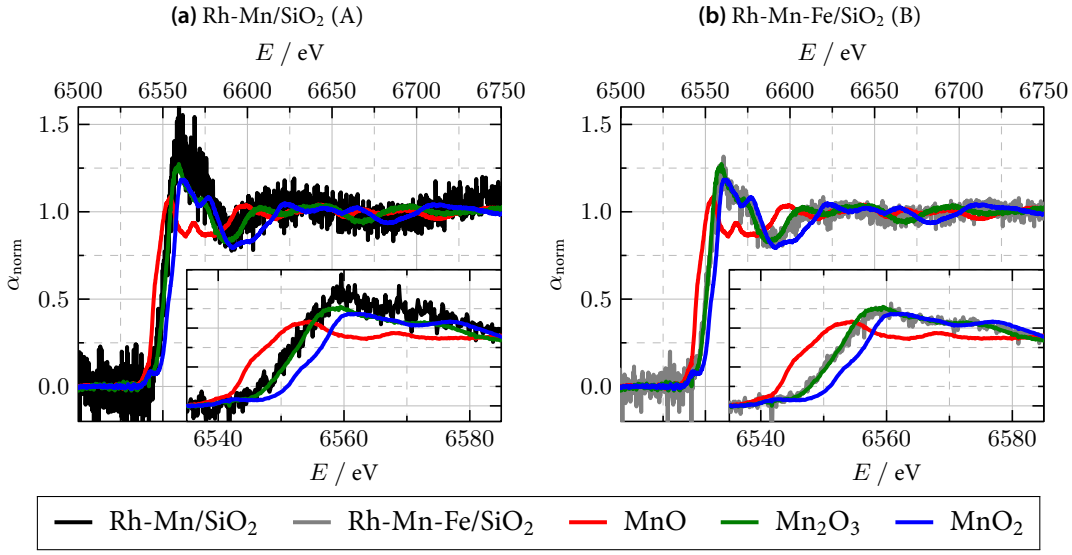


Abbildung 7.4: Normierte Absorptionsspektren von Katalysatoren und Referenzmaterialien. Zusätzlich ist jeweils ein Ausschnitt um die Kantenlage herum vergrößert dargestellt. Die Ähnlichkeit beider Probenspektren mit dem Spektrum von Mn_2O_3 fällt direkt auf. Leichte Abweichungen, vor allem in Fall (A), resultieren insbesondere aus der nicht optimalen Normierung durch das Rauschen des Spektrums. Nichtsdestotrotz lässt ein rein optischer Vergleich die These zu, dass das Mangan in beiden Proben hauptsächlich in Form von Mn^{3+} vorliegt.

Referenzspektren stark verrauscht. Dies war jedoch nach den oben ausgeführten Überlegungen zur Probendicke zu erwarten. Auch wenn vor allem die EXAFS–Oszillationen nicht schön zu erkennen sind, ist zumindest die Kantenlage und auch der grobe Verlauf vor allem im XANES–Bereich gut zu erkennen. Bereits auf den ersten Blick fällt in beiden Fällen die hohe Ähnlichkeit insbesondere über die Lage der Absorptionskante E_K, zum Spektrum von Mangan(III)–oxid (Mn_2O_3) auf. Die Unterschiede in der Höhe für den Katalysator (A) lassen sich auch durch eine nicht optimale Normierung durch das verrauschte Signal erklären. Nichtsdestotrotz lässt sich hier bereits die These aufstellen, dass Mn^{3+} als Oxidationszustand dominiert. E_K ist tiefergehend sowohl über einen Vergleich der Kantenlagen E_K, definiert als erster Wendepunkt, siehe Tabelle 7.4, als auch einen Fit analog zu Abschnitt 7.1, der einen Mn_2O_3–Anteil von $w = 80\,\%$ bis $w = 100\,\%$ vorschlägt, untersucht worden. Auch wenn dem Fit hier nicht im quantitativen Sinne zu trauen ist, insbesondere durch das starke Rauschen des Probenspektrums und dadurch die Anwesenheit anderer Oxidationsstufen explizit nicht ausgeschlossen werden soll, indizieren die Ergebnisse, dass das Mangan in beiden Katalysatoren tatsächlich hauptsächlich als Mn^{3+} vorliegt.

Dieses Ergebnis deckt sich mit den Erwartungen aus den TPR–Messungen, steht jedoch im Kontrast zu dem postulierten Oxidationszustand zwischen 0 und +2. Auf die Ergebnisse der strukturellen Untersuchungen soll hier nicht weiter eingegangen werden, da explizit der Fokus auf den Labor–Absorptionsmessungen und deren Beitrag zur Bestimmung des Oxidationszustands lag. Auch die Verknüpfung aller Ergebnisse zu einem Gesamtbild soll daher hier nicht

ausgeführt werden, kann jedoch nachgelesen werden [26]. Insbesondere Eisen als Promotor bedarf jedoch weitergehender Untersuchungen, da es durch die geringe Konzentration keinen Zugang mit dem vorliegenden Absorptionsspektrometer gab. Weitergehendes Interesse liegt vor allem in der Entwicklung verbesserter Probenumgebungen, um z. B. auch anaerobe Bedingungen zur Verfügung zu stellen.

Abschließend lässt sich jedoch sagen, dass der Einsatz der Labor–Röntgenabsorptionsspektroskopie erfolgreich war. Durch die geringere Dosisbelastung konnte die Wahrscheinlichkeit zur Veränderung der Probe durch die Strahlung verringert werden und der Oxidationszustand von Mangan als Promotor in Rh–Nanopartikelbasierten Katalysatoren bestimmt werden. Eine starke Veränderung des Oxidationszustandes während der Messung lässt sich durch Ergebnisse nach Bruchteilen der gesamten Messzeit ausschließen.

Tabelle 7.4: Kantenlagen

Probe	E_K/eV
MnO	6545.2(2)
Mn_2O_3	6551.8(2)
MnO_2	6554.9(2)
Rh-Mn/SiO_2	6551.4(3)
Rh-Mn-Fe/SiO_2	6551.3(3)

7.2.2 Neuartige Cu/Mordenit–Katalysatoren für die direkte Methan zu Methanol Konversion

Methan (CH_4) kommt in der Natur sehr häufig vor, z. B. als Hauptbestandteil von Erdgas. Das hohe Vorkommen und die Einfachheit des Moleküls als Kohlenwasserstoff macht es besonders interessant als Ausgangsstoff für viele weitere chemische Verbindungen. Ein weiterer chemischer Grundstoff, der selbst als Energieträger in z. B. Biokraftstoffen, aber auch als Ausgangsstoff für die Synthese von weiteren Verbindungen, wie z. B. Formaldehyd, Ameisensäure etc., dient, ist Methanol (CH_3OH) [82]. Im Gegensatz zu Methan kommt Methanol nicht in so großen Mengen in der Natur vor, sondern nur in wenigen Pflanzen und Gräsern oder auch bei Prozessen wie dem Bierbrauen oder der Weinherstellung. Da sich Methan und Methanol nur durch das Vorhandensein eines Sauerstoffatoms unterscheidet liegt es nah, zu versuchen Methanol aus Methan zu synthetisieren.

Dieser Prozess wird ebenfalls in der Natur von sogenannten Methanotrophen (Prokaryoten) als einzige Energiequelle genutzt. Diese Bakterien nutzen Enzyme mit Di– und Tri–Kupfer aktiven Clustern und lassen diese direkte Umwandlung sehr selektiv stattfinden [6, 7, 16, 21]. Diesen Prozess im Labor– oder auch industriellen Maßstab nachzustellen erweist sich als nicht so einfach, da das Aufbrechen einer C – H Bindung viel Energie erfordert, und weiterhin, da Methanol sehr reaktiv ist und sich schnell Verbindungen bilden [38, 83, 88, 107, 122]. Die etablierten Prozesse finden dabei unter zum Teil sehr harschen Bedingungen statt.

Eine neuere Entwicklung sind Katalysatoren basierend auf mit Eisen, Cobalt oder Kupferionen beladenen Zeolithen (kristalline Alumosilikate). Diese können in Sauerstoff aktiviert werden und produzieren bei relativ niedrigen Temperaturen von $T \leq 200\,^\circ\text{C}$ Methanol [12, 36, 37, 84, 102, 107, 114, 121]. Nach bisherigen experimentellen Erfahrungen zeigen sich die Kupfer basierten Zeolithe als beste Wahl [37, 114, 117, 122]. Diese Katalysatoren werden üblicherweise hergestellt, indem Cu^{2+} Ionen mittels Flüssigphasen–Ionenaustausch in den Zeolithen eingebracht werden. Ein neueres Verfahren verwendet einen Festkörperphasen–Ionenaustausch, wobei das Kupferion entweder über chlorhaltige oder –freie Verbindungen eingebracht wer-

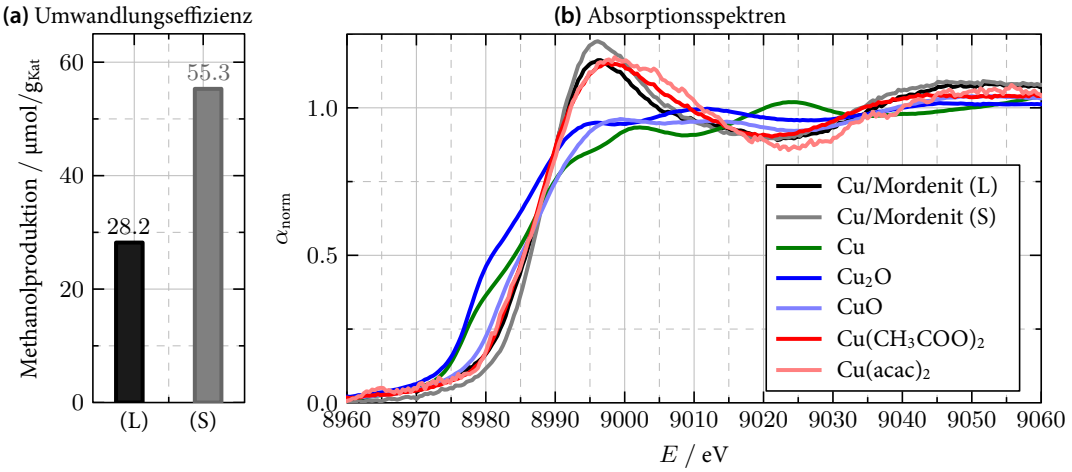


Abbildung 7.5: Umwandlungseffizienz und Spektren von Cu/Mordenit Katalysatoren. Die Umwandlungseffizienz ist dabei für die Katalysatoren im neuen Herstellungsverfahren (Festkörperphasen–Ionenaustausch (S)) um ca. das Zweifache im Vergleich zum alten Herstellungsverfahren (Flüssigphasen–Ionenaustausch (L)) erhöht. Die normierten Absorptionsspektren an der Cu K–Absorptionskante für beide Katalysatoren nach Aktivierung sowie verschiedene Referenzmaterialien diverser Oxidationsstufen sind ebenfalls gezeigt und deuten auf eine dominierende Anwesenheit von Cu^{2+} hin. Andere Oxidationsstufen bzw. allgemein verschiedene Spezies können wieder explizit nicht ausgeschlossen werden.

den kann. In der vorliegenden Arbeit wurde dabei NH_4-Mordenit als Zeolith genutzt und das Kupfer in Form von Cu(II)–acetylacetonat ($Cu(acac)_2$) in den Zeolith zur Bildung von Cu/Mordenit als Katalysator eingebracht. Der Vergleich der Methanolproduktion ist in Abbildung 7.5a gezeigt. Gut zu sehen ist, dass die neuartig hergestellten Katalysatoren eine um ca. das Zweifache erhöhte Menge Methanol produzieren.

Auch in dieser Arbeit war wieder das Ziel eine umfassende Untersuchung der Struktur und des Zustands des Katalysators. Genutzte Methoden schließen Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) mit Energiedispersiver Röntgenfluoreszenzspektroskopie (EDX), N_2 Sorptionsanalyse, Pulver–Röntgendiffraktion (XRD), In–Situ UV–VIS Spektroskopie und ebenfalls Temperaturprogrammierte Reduktion (TPR) ein. Die explizite Frage nach dem Oxidationszustand des Kupfers kam erst im Laufe der Untersuchungen auf, hauptsächlich zurückzuführen auf einen beobachteten Farbwechsel des Katalysatormaterials nach Aktivierung. Es war demnach nicht von Anfang an geplant Röntgenabsorptionsmessungen durchzuführen. Dies lag an der Erwartung, dass das Kupfer seinen Oxidationszustand mit $+2$ beibehält. Die Überprüfung, ob dies zutrifft, ist wichtig, da die Bildung von Cu^+ in der chloridhaltigen Katalysatorvariante zusätzlich zum Vorhandensein von Cl die Performance des Katalysators vermindert und auch hier bei den nicht chlorhaltigen Katalysatoren eine Verminderung bei Vorhandensein von Cu^+ erwartet wurde.

Die untersuchten Proben beinhalteten zwei Cu/Mordenit Katalysatoren nach der jeweiligen Aktivierung in O_2, eine im Flüssigphasen– (L) und die andere im Festkörperphasen–Ionenaustauschverfahren (S) hergestellt. Beide Katalysatoren lagen in Pulverform vor, konnten aber

durch den hohen Kupferanteil allein auf *tesafilm® kristall–klar* aufgetragen werden und mussten nicht zu Pellets gepresst werden. Verschiedene vermutete oder erwartete Kupferverbindungen wurden als Referenzproben verwendet: Cu, Cu(I)–oxid (Cu_2O), Cu(II)–oxid (CuO), Cu(II)–acetat ($Cu(CH_3COO)_2$) und Cu(II)–acetylacetonat ($Cu(acac)_2$). Die Wahl der Referenzmaterialien ist hier jedoch komplizierter, da keine exakte Vorstellung der vorhandenen Verbindungen vorliegt und zudem auch organische Verbindungen dabei sind, deren Vielfältigkeit bei nur kleiner Änderung im Molekül bei weitem größer ist als z. B. bei einfachen Oxiden. Im Gegensatz zum ersten Beispiel lagen die Kupferkonzentration hier leicht höher bei $w_{\mathrm{Cu}} = 2.58\,\mathrm{wt\%}$ (S) und $w_{\mathrm{Cu}} = 3.21\,\mathrm{wt\%}$ (L). Die Kombination mit der leichten Matrix machte es erheblich einfacher eine adäquate Probendicke zu wählen. Das Ergebnis der normierten Spektren beider Katalysatoren und der Referenzmaterialien an der Cu K–Absorptionskante ist in Abbildung 7.5b gezeigt.

Im Gegensatz zum ersten Beispiel ist hier keine direkte Übereinstimmung der Probenspektren mit Referenzspektren vorhanden. Nichtsdestotrotz, lässt sich aus der Ähnlichkeit der Spektren beider Katalysatoren zu den Spektren der organischen Kupferverbindungen Cu(II)–acetat und Cu(II)–acetylacetonat, sowohl was die Lage der Kante, als auch den generellen Verlauf angeht, eine hauptsächliche Oxidationsstufe des Kupfers von $+2$ folgern. Auch hier wird jedoch explizit die Anwesenheit anderer Oxidationsstufen in geringerem Maße nicht ausgeschlossen. Insbesondere durch die nicht exakte Übereinstimmung mit einem Referenzspektrum ist hier die Unsicherheit in der Bestimmung der Spezies größer. Trotzdem stimmt diese Beobachtung mit den anfänglichen Überlegungen zum Oxidationszustand von Kupfer überein. Allgemein ist noch anzumerken, dass trotz des hier verwendeten Zusammenhanges von Kantenlage und Oxidationszustand es diesen expliziten Zusammenhang nicht gibt. Es gibt also im eigentlichen Sinne keine eindeutige Zuordnung der einen zu der anderen Größe. Trotzdem wird dieser Zusammenhang meist implizit hergestellt und ist auch in den meisten Fällen, insbesondere bei Heranziehen von Referenzproben mit bekanntem Oxidationszustand, anwendbar.

Auch anhand dieses Beispiels konnte gezeigt werden, dass Labor–XAS eine hilfreiche Methode zur schnellen Untersuchung von Proben auf ihren Oxidationszustand hin ist. An dieser Arbeit ist sehr gut zu sehen, wie ein Vorteil vor allem in der schnellen Zugänglichkeit der Methode liegt. Röntgenabsorptionsmessungen waren anfänglich nicht geplant, erst im Laufe der Untersuchungen kamen Überlegungen durch Zwischenschritte auf. Durch die Zugänglichkeit im Labor konnte ein schneller Test der Proben mit ausreichender Aussagekraft garantiert werden. Durch diese Arbeit wurde das Verständnis von Cu/Mordenit Katalysatoren zur direkten Umwandlung von Methan zu Methanol vergrößert. Weitere Untersuchungen müssen die vorgeschlagene These beweisen, dass sich verschiedene aktive Zentren inkl. Di– und Tri–Kupfer–oxo–Komplexe bilden.

7.3 Zusammenfassung

Es wurden verschiedene Beispiele für die Anwendbarkeit des Labor–Röntgenabsorptionsspektrometers präsentiert. Darunter waren zwei Demonstrationsexperimente und auch zwei Anwendungen aus der Katalyseforschung. Erstere sollen allgemein Möglichkeiten von Labor–XAS aufzeigen, wohingegen zweitere explizite Anwendungen der Methode und das Vorgehen

in realen Forschungsfragen beispielhaft zeigen.

Die Demonstrationsexperimente zeigen zum einen die quantitative Analyse von Mischungsverhältnissen verschiedener Spezies desselben Elements an einem einfachen binären Modellsystem aus Fe und Fe_2O_3 und zum anderen die Bestimmung von Bindungslängen an einer Eisenfolie im Vergleich zur Messung an einer Synchrotronstrahlungsquelle. Beide Teile zeigen vor allem das generelle Potential der Methode. Die Quantifizierung hat hier zufriedenstellende Ergebnisse geliefert. Dies zeigt das große Potential dieses Ansatzes. Durch die Entwicklung eines Laborspektrometers eröffnet sich ein völlig neuer Horizont an Anwendungen, vor allem in der Prozesskontrolle im Rahmen industrieller Fertigung. Hier sei als Beispiel die Stahlherstellung genannt, in der eine ständige Kontrolle der Massenanteile der verschiedenen Eisenspezies zur richtig dosierten Zugabe verschiedener Additive wie z. B. Kohlenstoff nötig ist. Es ist jedoch anzumerken, dass das genutzte Probensystem im Demonstrationsexperiment ein sehr einfaches binäres System ist, in dem die Mischproben aus demselben Material wie die Reinproben bestehen. Weitergehende Entwicklungen bzw. Betrachtungen sollten zum Ziel haben den Einfluss von Partikelgrößenverteilungen zu untersuchen, komplexere Systeme mit mehr vorhandenen Spezies inkl. des Einflusses der Probenmatrix betrachten, die Nachweisgrenze und Unsicherheiten abschätzen sowie Überlegungen anzustellen, wie das Vorgehen ist, wenn die in der Probe vorhandene Spezies generell nicht bekannt sind. Der Vergleich der Bestimmung von Bindungslängen mittels EXAFS zeigt, dass eine sehr gute Übereinstimmung erstmals im Labor effizient möglich ist. Die Messung ließe sich jedoch durch eine optimierte Optik für EXAFS–Untersuchungen verkürzen, da somit nicht zwei konsekutive Energiebereiche separat gemessen werden müssten.

Die Anwendungsbeispiele aus der Katalyse, $Rh–SiO_2$ Katalysatoren mit Mn und Fe Promotoren und Cu/Mordenit Katalysatoren, beschäftigten sich vor allem mit der Bestimmung des Oxidationszustandes eines Bestandteils des jeweiligen Katalysators. Dazu wurden die Katalysatoren mit verschiedenen erwarteten Referenzverbindungen gemessen und über einen rein optischen Spektrenvergleich bis hin zu einer Bestimmung der Kantenlage und einem Fit wie in den Demonstrationsexperimenten der hauptsächlich vorhandene Oxidationszustand bestimmt. Wo in einem Fall Messungen an einer Synchrotronstrahlungsquelle aufgrund der zu hohen Dosisbelastung fehlschlugen und daher erfolgreich auf den Laboraufbau ausgewichen wurde, war es im anderen Fall am Anfang gar nicht das Ziel Röntgenabsorptionsspektroskopie zu betreiben, sondern aufgrund von Zwischenergebnissen und neuen Beobachtungen kam die Frage nach einem schnellen Test zur Bestimmung des Oxidationszustandes auf. In beiden Fällen konnte so unkompliziert und schnell mit ausreichender Aussagekraft zur Beantwortung der Fragestellung beigetragen werden. Offene Entwicklungen ergeben sich hier vor allem nach komplexeren Probenumgebungen, die z. B. das Messen unter anaeroben Bedingungen ermöglichen.

Kapitel 8

Zusammenfassung, Diskussion & Ausblick

Ziel der vorliegenden Arbeit war der Aufbau, die Charakterisierung, die Entwicklung einer optimalen Mess– und Auswertestrategie und die Anwendung eines effizienten Laborspektrometers für Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS, XAFS) auch an verdünnten Proben. Wohingegen das verwendete Grundkonzept prinzipiell bereits früher von Legall et al. [67] gezeigt wurde, fehlte jegliche Ausarbeitung zu einem kompletten, nutzbaren Spektrometer, mit dem sich reale Fragestellungen beantworten lassen. Die Motivation ist dabei durch den großen wissenschaftlichen Nutzen einer kostengünstigen, zeitsparenden und auch vielseitigen Charakterisierungsmethode im Labor, insbesondere in Bereichen wie der Katalyseforschung, gegeben. Ein solches Spektrometer wird einen großen Schub zur Erlangung eines umfassenderen Verständnisses der elektronischen und auch geometrischen Struktur verschiedenster Arten von Proben geben.

Zunächst werden die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit ausführlich zusammengefasst. Im Anschluss folgen eine Diskussion der Ergebnisse und letztlich ein Ausblick auf zukünftige Entwicklungen.

8.1 Zusammenfassung

Das Problem der bei Laborspektrometern im Röntgenstrahlungsbereich zumeist wenig brillanten Quellen wurde durch ein besonders effizientes Detektionskonzept überwunden. Das wellenlängendispersive Spektrometer in angepasster von Hámos Geometrie nutzt graphitbasierte Mosaikkristalle, den sogenannten Highly Annealed Pyrolytic Graphite (HAPG), zum Erreichen der hohen Effizienz. Neben den zwei vorhandenen Optiken, eine multifunktionale und eine optimiert für ein hohes spektrales Auflösungsvermögen, sind weitere Komponenten eine indirekt detektierende Röntgen–CCD–Kamera und eine Kleinleistung–Mikrofokusröntgenröhre. Die Proben werden durchstrahlt und in möglichst kurzem Abstand zum Quellfleck der Röntgenröhre platziert, um die untersuchte Fläche, optik– und energieabhängig möglichst klein, hier im Bereich weniger Quadratmillimeter, zu halten. Durch in den Strahlengang einzubringende Vakuumrohre kann die Absorption durch Luft verringert werden und so ebenfalls optik– und energieabhängig der Photonenfluss um das bis zu Eintausendfache erhöht werden.

Ein Ergebnis dieser Arbeit ist, dass die Wahl der Geometrie bei Einsatz von HAPG Mosaikkristallen aufgrund der Abbildungseigenschaften nicht frei ist. Es wird eine angepasste von Hámos Geometrie verwendet mit daraus folgender Notwendigkeit zu einem zweidimensionalen Pixeldetektor. Dieser erzeugt dreidimensionale Informationen, welche zum Erhalt eines Spektrums reduziert werden müssen. Sowohl die Geometrie, als auch die Verwendung von

Mosaikkristallen müssen bei der Formung der Bilder miteinbezogen werden. In dieser Arbeit wurde eine mathematische Beschreibung der Abbildungsform monochromatischer Energien vorgestellt, die den Verlauf von Ellipsen ergibt. Die sagittalen Grenzen des Reflektionsbereiches sind über einen linearen Verlauf gegeben. Insgesamt lässt sich so allgemein in Abhängigkeit von der fokussierten Energie und der Orientierung des Detektors jedem Pixel eine Energie zuordnen. Dadurch kann dann ein Spektrum über ein mit den Countwerten gewichtetes Histogramm aller Pixel innerhalb des Reflektionsbereiches gebildet werden. Bei EXAFS–Messungen oder dem Vergleich mit z. B. Messungen an einer Synchrotronstrahlungsquelle, die beide eine präzise Energieachse nötig machen, lässt sich wie in dieser Arbeit gezeigt das Verfahren erweitern. Unter Zuhilfenahme einer Referenzprobe mit Referenzspektrum und einem Vergleich zum Spektrum mit dem Laborspektrometer kann die aktuelle Orientierung der Kamera festgestellt werden und diese Energieachsenkalibrierung auf Messungen unbekannter Proben anwenden.

Die Leistungsfähigkeit des Spektrometers lässt sich über verschiedene Parameter beschreiben. In dieser Arbeit wurde eine vollständige Charakterisierung des Spektrometers vorgenommen. Diese hilft nicht nur beim Verständnis der Eigenschaften des Spektrometers, sondern auch beim Design optimierter Lösungen für verschiedene Anwendungsgebiete. Es sind insbesondere die erreichbaren Zählraten und damit die nötigen Messzeiten, das spektrale Auflösungsvermögen und der simultan messbare Energiebereich als wichtige Parameter zu nennen. All diese Größen sind stark abhängig von der Wahl der Optik, dabei besonders von der Dicke und dem Mosaic Spread des Kristalls und weiterhin dem Krümmungsradius und den damit einhergehenden Komponentenabständen. Der effektive Raumwinkel der Optik bestimmt in Verbindung mit dem Photonenfluss der Röhre den auswertbaren Photonenfluss. Je dicker, aber auch je größer die meridionale und sagittale Länge des Kristalls bzw. der Optik, desto größer ist dieser. Für die Multifunktionsoptik ohne den Einsatz der Vakuumröhren liegt die Photonenzahl bei üblichen Leistungen der Röntgenröhre von $P \approx 10$ W in der Größenordnung von Tausend Photonen pro Sekunde und Elektronenvolt. Dies führt zu EXAFS–Messzeiten mit dieser Optik und für optimale Proben von wenigen Stunden. Das spektrale Auflösungsvermögen hingegen steigt gewöhnlich mit größeren Komponentenabständen, mit geringerem Mosaic Spread und geringerer Dicke des Kristalls. Es liegt für die XANES–optimierte Optik bei dem höchsten bisher erreichten Wert von $E/\Delta E \approx 4000$ und ist somit wie erwartet niedriger als für ideale Kristalle. Es ist so gut wie unabhängig von der Wahl der Fokusenergie, wird jedoch innerhalb einer Messung und des simultan messbaren Energiebereiches mit steigender Energiedifferenz zur Fokusenergie signifikant geringer. Dies ist auch der Grund für die Wahl der Fokusenergie kurz vor der zu untersuchenden Absorptionskante. So wird das hohe spektrale Auflösungsvermögen im XANES–Bereich, wo es benötigt wird, zur Verfügung gestellt. Durch die gegenläufige Tendenz des Effektes der Optikparameter auf das spektrale Auflösungsvermögen und den Photonenfluss, ist je nach Fragestellung eine optimierte Optiklösung zu finden. Als letztes ist noch der simultan messbare spektrale Energiebereich zu beachten. Dieser gibt an, welche Energien simultan vom Kristall gebeugt und vom Detektor erfasst werden können. Dies ist für die Optik durch den erfassbaren Winkelbereich, also die meridionale Länge in Bezug auf den Abstand der Optik zum Quellpunkt, gegeben. Eine Vergrößerung des Krümmungsradius geht invers direkt in eine Verringerung des spektralen Bereiches ein. Bei der Multifunktionsoptik liegt dieses bei ca. vier– bis fünfhundert Elektronenvolt. Allgemein ist noch anzumerken, dass

mit dem Spektrometer Energien zwischen viereinhalb und zwölf Kiloelektronvolt gemessen werden können. Die untere Grenze ist dabei vor allem durch den nachlassenden Photonenfluss der Röntgenröhre und Absorption entlang des Pfades und durch Fenster gegeben. Die obere Grenze hingegen wird durch die Effizienz der indirekt detektierenden Röntgen–CCD–Kamera und die einstellbaren Abständen definiert. Es sind also keine prinzipiellen Grenzen, sie können u. U. mit entsprechenden Anpassungen erweitert werden.

Ein weiterer wichtiger Punkt, ganz allgemein für Absorptionsmessungen, ist die Homogenität der Probe. Insbesondere bei dem vorliegenden Aufbau ist die Homogenität kritisch, da durch die simultan stattfindende Dispersion verschiedene Positionen der Probe zur Absorption unterschiedlicher Energien beitragen. Dies wurde in dieser Arbeit gezeigt und stellt einen wichtigen Schritt dar bei dem Übergang zu einem verlässlichen Spektrometer. Eine Inhomogenität der Probe wird direkt in den gemessenen Extinktionskoeffizienten übertragen. Dabei sind sowohl die Amplituden, also der Bereich der vorhandenen Massenbelegungen, als auch die Ortsfrequenzen, also die Längenskalen der lateralen Verteilung, für die Stärke des Einflusses entscheidend. Der Effekt der energieabhängigen Veränderung des Extinktionskoeffizienten kann dabei durch eine einfache Bewegung der Probe während der Messung bis zu einem gewissen Grad aufgehoben werden. Dies hängt vom Verhältnis der Größenskalen der lateralen Verteilung zum Bewegungsradius ab. Mit einer einfachen Probenherstellung für Pulverfestkörperproben, entweder durch Auftragen auf ein selbstklebendes Trägermaterial oder zu Pellets gepresst, lassen sich Proben mit wenigen Prozent Inhomogenität in Bezug auf die laterale Massenbelegung herstellen. Pellets sind in der Regel um einiges dicker als Proben auf Klebestreifen, zeigen jedoch zumeist eine leicht geringere Inhomogenität. Die Partikelgrößenverteilung hat dabei einen hohen Einfluss sowohl auf die Amplituden–, als auch lateralen Inhomogenitäten.

Aufgrund der Beugungsordnung gibt es in der Bragg–Bedingung keine eindeutige Zuordnung vom Bragg–Winkel zur Photonenenergie. Es kommt zu Überlagerungen verschiedener Beugungsordnungen ganzzahlig vielfacher einer Grundenergie. Wird wie in diesem Fall ein Detektor verwendet, der nicht zur Energiediskriminierung fähig ist, so ist eine eindeutige Zuordnung der Counts zu den einzelnen Ordnungen und damit Energien nicht möglich. Dies resultiert in einer signifikanten Verzerrung des Spektrums und der XAFS–Oszillationen. Durch Messungen mit bekannten Referenzproben wurde in dieser Arbeit ein neues Vorgehen vorgestellt, das eine Isolierung der Anteile der einzelnen Ordnungen und somit auch der gewünschten Extinktion ermöglicht. Dies kann auf zweierlei Arten verwendet werden. Zum einen kann eine Messung in höherer Beugungsordnung mit leicht erhöhtem spektralem Auflösungsvermögen erfolgen. Dabei ist üblicherweise die erste Beugungsordnung der halben Energie dominierend. Zum anderen lassen sich bei maximaler Röntgenröhrenleistung und damit zumeist auch –spannung höhere Beugungsordnungen isolieren und herausrechnen. Dies kann u. U. zu einer Erhöhung des Signal–Rausch–Verhältnisses bei gleicher Messzeit führen, wenn die Erhöhung der Röntgenröhrenleistung und der damit einhergehenden Erhöhung des Photonenflusses gegen die Verschlechterung des Signal–Rausch–Verhältnisses durch das Verrechnen mehrerer Spektren überwiegen.

Zwei Experimente zur Demonstration der generellen Leistungsfähigkeit wurden durchgeführt: Zum einen die Bestimmung von Mischungsverhältnissen verschiedener chemischer Spezies und zum anderen die Bestimmung von Bindungslängen mittels EXAFS–Analyse. Beides wird standardmäßig mit Hilfe von XAFS–Untersuchungen an Synchrotronstrahlungseinrich-

tungen durchgeführt und ist in dieser Arbeit anhand von Modellsystemen gezeigt. Ein einfaches binäres System aus Eisen und Eisen(III)–oxid wurde mittels Röntgenfluoreszenzanalyse vorcharakterisiert und dann mittels einer Linearkombination aus den Reinspektren der beiden Bestandteile angepasst. So konnten die Mischungsverhältnisse mit Unsicherheiten von wenigen Prozent bestimmt werden. Für die Bindungslängenbestimmung ist eine Eisenfolie sowohl mit dem Laborspektrometer als auch an der Synchrotronstrahlungsquelle Elettra vermessen worden. Die Ergebnisse der EXAFS–Analyse stimmen für beide Messungen mit Abweichungen im Promillebereich überein.

Zwei Anwendungen in der Katalyseforschung, also an realen wissenschaftlichen Fragestellungen, sind in dieser Arbeit gezeigt worden. In beiden Fällen geht es um die Speziesbestimmung oder auch direkt die Bestimmung des Oxidationszustandes von Festkörperkatalysatoren aus der heterogenen Katalyse. Die Beispielanwendungen sind zum einen (Mn, Fe)O_x–Promotoren in der Hydrierung von Synthesegas zu höheren Alkoholen mit Rhodium–Nanopartikel–Katalysatoren und zum anderen Cu/Mordenit–Katalysatoren für die direkte Methan zu Methanol Konversion. In beiden Fällen wurde XAFS im Kontext vieler Messmethoden für eine umfassende Charakterisierung der jeweiligen Stoffe genutzt. Wo NEXAFS–Messungen an Synchrotronstrahlungsquellen bei den (Mn, Fe)O_x–Promotoren aufgrund der hohen Strahlendosis zu einer wahrscheinlichen Veränderung der Proben geführt haben, konnte mit Hilfe der Labormessungen der Oxidationszustand der Mn–Promotoren trotz nur eines Massenanteils von $w = 1.4\,\mathrm{wt\%}$ zu einem dominierendem Anteil von Mangan(III)–oxid bestimmt werden. Dies entspricht den Erwartungen und passt mit den Ergebnissen der anderen Methoden zusammen. Bei den Cu/Mordenit–Katalysatoren führte eine Verfärbung des Katalysators zu der Annahme einer Veränderung des Oxidationszustandes des Kupfers. Eine Untersuchung mit verschiedenen Referenzmaterialien führt zur größten Übereinstimmung der Absorptionsspektren mit denen der organischen Verbindungen Cu(II)–acetat und Cu(II)–acetylacetonat. Diese werden auch bei der Herstellung des Katalysators verwendet.

Abschließend lässt sich sagen, dass die Entwicklung und Optimierung eines Laborabsorptionsspektrometers auf Grundlage der angepassten von Hámos Geometrie mit HAPG–Mosaikkristallen und dessen Anwendung in wissenschaftlichen Forschungsprojekten, insbesondere auch mit verdünnten Proben, erfolgreich durchgeführt wurde. Das Spektrometer ist umfassend charakterisiert und die Abbildungseigenschaften sind verstanden. Damit lässt sich sowohl im Voraus die Machbarkeit einer Untersuchung für gegebenen Proben abschätzen, als auch die Bildauswertung zu Spektren mit Erhalt der Effizienz und des bestmöglichen spektralen Auflösungsvermögens realisieren. Der Einfluss von Inhomogenitäten der Massenbelegung der Proben wurde beschrieben und kann quantitativ erfasst bzw. minimiert werden. Die generelle Leistungsfähigkeit sowohl für XANES– als auch EXAFS–Untersuchungen konnte ebenso wie die Integration in die umfassende Charakterisierung verschiedener, auch verdünnter Proben aus der Katalyseforschung demonstriert werden.

8.2 Diskussion

Die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) ist eine vielseitige und vielfältig angewendete Methode, mit der sich sowohl der chemische Zustand als auch die lokale geometrische Struktur

elementspezifisch untersuchen lässt. Damit ist sie ein Standardwerkzeug in vielen wissenschaftlichen Disziplinen von der Physik, über Chemie, Biologie, Biophysik, Medizin, Umwelt– und Materialwissenschaften bis hin zur Geologie. Da sie eine Methode ist, die in ihrer Vielseitigkeit von der Flexibilität von Synchrotronstrahlungsquellen profitiert und sich überhaupt erst durch deren Brillanz etablieren konnte, wird sie heutzutage fast ausschließlich an diesen Quellen angewandt. Insgesamt wird ihre Verbreitung dadurch jedoch auch verlangsamt, da sie eher einem kleinen, bereits damit vertrautem Anwenderkreis vorbehalten bleibt.

Laborgeräte haben gegenüber Synchrotronstrahlungsquellen jedoch viele Vorteile, die alle auf die leichtere Zugänglichkeit zurückzuführen sind. Die prinzipielle Verfügbarkeit rund um die Uhr ermöglicht dabei XAS in das Standardrepertoire von Analysemethode zur schnellen und umfänglichen Charakterisierung verschiedenster Proben neben Methoden wie IR–, UV–VIS–, XRD– und Raman–Spektroskopie aufzunehmen, wodurch sie generell interessant für einen größeren Nutzerkreis wird. Ein Vorteil neben diesen Methoden ist die Flexibilität sowohl was den Informationsgehalt, aber auch die prinzipiell untersuchbaren Proben angeht. Auch kurzlebige Proben, bei denen es z. B. nicht möglich ist auf eine Strahlzeit zu warten, können so zugänglich gemacht werden, ob nun direkt als eigenständige Charakterisierung oder nur als Voruntersuchung, um Proben zu identifizieren, die dann tiefergehend analysiert werden sollen. Ebenfalls nicht zu vernachlässigen ist der große Vorteil Laborspektrometer im Bereich der Lehre einzusetzen. Gerade dadurch werden bisher nicht mit der Methode in Berührung gekommene Personen in diese eingeführt.

Laborspektrometer haben dabei zumeist eine verminderte Leistungsfähigkeit im Vergleich zu Spektrometern an Synchrotronstrahlungsquellen. Dies mag sich in einem geringeren spektralen Auflösungsvermögen wie für das hier präsentierte, dispersive Spektrometer zeigen, oder aber auch in der geringeren Effizienz bzw. einem geringeren Photonenfluss und damit höheren Messzeiten bei anderen, jedoch scannenden Ansätzen wie z. B. von Seidler et al. [101]. Ebenfalls sind in allen aktuellen Konzepten von Laborspektrometern Proben nur in Transmission zu messen. Es muss daher stets klar sein, welche Anforderungen an die spektroskopische Untersuchung gestellt werden, um eine optimale Lösung zu finden. Anhand der gezeigten Demonstrationsexperimente konnte jedoch z. B. gezeigt werden, dass der hier vorgestellte Ansatz geeignet ist für EXAFS–Untersuchungen, obwohl diese sehr effizient aufgrund der kleinen Oszillationen der Feinstruktur sein müssen. Auch XANES–Untersuchungen wie die Bestimmung des Oxidationszustandes über die Fingerprint–Methode oder der energetischen Lage der Absorptionskante an auch verdünnten Proben aus der Katalyseforschung und der Bestimmung von Mischungsverhältnissen verschiedener Spezies ist möglich. Dies ist mit diesem neuen Spektrometer bis zu Konzentrationen im geringen, einstelligen Prozentbereich möglich. Solche geringen Konzentrationen konnten erstmals im Labor mit XAS gemessen werden. Dadurch hebt es sich auch von anderen aktuellen Laborspektrometern ab. Die Auswertung hier ist einfacher zugänglich, da insbesondere über die Fingerprint–Methode ein Vergleich mit Referenzproben und deren Absorptionsspektren erfolgt und somit kein tiefes Verständnis der Entstehung der Strukturen vorliegen muss. Nicht zugänglich sind in den meisten Fällen aufgrund des zu geringen spektralen Auflösungsvermögens die Prepeak–Strukturen, die vor allem Informationen zur elektronischen Struktur von Molekülen liefern. Hier muss im Fall hochkonzentrierter Proben z. B. auf andere Laborspektrometer (Seidler et al. [101]) oder allgemein auf Synchrotronstrahlungsquellen ausgewichen werden. Für verdünnte Proben und EXAFS–Untersuchungen

ist dieser dispersive Aufbau jedoch aufgrund seiner hohen Effizienz unter den aktuell verfügbaren Spektrometern alternativlos.

8.3 Ausblick

Es ist nun erstmals möglich im Labor Röntgenabsorptionsspektroskopie mit einem effizienten, kostengünstigen Spektrometer zu betreiben. Das Design lässt sich dabei je nach Anwendungsfokus durch das erlangte Verständnis optimal entwerfen. Durch die selbst entwickelten, in dieser Arbeit aber nicht explizit vorgestellten Simulationswerkzeuge für HAPG–Mosaikkristalle ist es möglich maßgeschneiderte Optiklösungen für verschiedenste Anwendungszwecke zu erstellen. In diesem Rahmen werden innerhalb des nächsten Jahres zwei EXAFS–Spektrometer mit dementsprechend optimierten Optiken gebaut. Zum einen für Professorin Serena DeBeer am Max Planck Institut für chemische Energiekonversion (MPI CEC) in Mülheim an der Ruhr und zum anderen im Rahmen des Exzellenzclusters Unifying Systems in Catalysis (UniSysCat) der TU Berlin mit verschiedenen Partnerinstitutionen. Prof. DeBeer setzt sich als Ziel röntgenspektroskopische (Labor–) Methoden als Standardwerkzeuge in der Katalyseforschung zu etablieren. In diesem Rahmen sind bereits verschiedene andere Röntgenspektroskopie–Laborgeräte zum MPI CEC transferiert worden [71, 101], bzw. sind Entwicklung und Transfer in der Planungsphase. Der UniSysCat–Exzellenzcluster beschäftigt sich mit dem Verständnis von chemischen und biologischen Katalyse–Netzwerken auf räumlicher und zeitlicher Ebene, um diese zu kontrollieren, deren Verhalten vorherzusagen und auch zu modifizieren. Es werden Laborspektrometer mit Synchrotronstrahlungsquellen verknüpft und diese Kombination wird im Sinne einer symbiotischen Koexistenz optimiert.

Die beiden XAS–Spektrometer sollen dann für den Anwendungsbetrieb optimiert werden. Dies macht kleinere Entwicklungen wie eine automatisierte Bildauswertung nötig. Weiterhin werden diese Spektrometer erstmals Hybrid–CMOS–Detektoren verwenden mit ihren Vorteilen der Energiediskriminierung verschiedener Beugungsordnungen und der Größe, jedoch dem Nachteil, dass sie erst ab einer Energie von etwa $E = 4.5\,\mathrm{keV}$ funktionieren. Durch erstere Eigenschaft wird ein wie in dieser Arbeit vorgestelltes Herausrechnen anderer Beugungsordnungen unnötig und die maximale Leistung der Röntgenquelle kann ohne Verlust der Signalqualität genutzt werden. Die Größe des Detektors ermöglicht eine Maximierung der Kristalldimensionen insbesondere in sagittale Richtung und damit einen direkt proportional ansteigenden Photonenfluss, der wiederum eine direkte Reduzierung der Messzeit herbeiführt. Weiterhin werden angepasste Probenumgebungen, insbesondere mit Kühlung der Probe integriert, da eine generelle Dämpfung der EXAFS–Oszillationen mit steigender Temperatur stattfindet. Insgesamt werden dadurch verlässliche EXAFS–Untersuchungen mit Messzeiten von wenigen Stunden verschiedenster Proben ermöglicht.

Zusätzlich ist es ein Ziel auch im Rahmen dieser Arbeitsgruppe weitere Anwendungsfelder für Laborabsorptionsspektroskopie zu eröffnen und ebenfalls auch als ein Applikationslabor zu fungieren. Hier wird mit verschiedensten Kooperationspartnern zusammengearbeitet, um die Möglichkeiten und auch Grenzen an realen, wissenschaftlichen Fragestellungen zu klären. Dabei ist insbesondere die Katalyseforschung zu nennen. In diesem Gebiet gibt es eine große Nachfrage nach Informationen über die Proben, speziell bezüglich des Oxidationszustandes,

aber auch der lokalen geometrischen Struktur, also gerade die Informationen, die XAS für quasi beliebige Proben liefern kann. Eine größere Herausforderung besteht hier noch in der Entwicklung von in–situ Probenumgebungen und optimierten Optikkonzepten, da Katalysatoren zumeist unter sehr hohen Drücken und Temperaturen arbeiten. Weiterhin hervorzuheben sind auch weitere Untersuchungen bezüglich der Quantifizierung von Mischungsverhältnissen. Dies würde die Prozesskontrolle als neues Anwendungsgebiet erschließen und ließe sich z. B. in Stahlwerken einsetzen, in denen für die präzise, reproduzierbare Stahlproduktion eine genaue Kenntnis der Spezieszusammensetzung der Rohstoffe nötig ist, um dementsprechend die Menge von möglichen Additiven anzupassen. Durch die vom wissenschaftlichen Nutzen in industriellen Prozessen unterschiedlichen Anforderungen gilt es noch offene Fragestellungen wie den Einfluss von Partikelgrößenverteilungen, der Matrix oder von heterogenen Speziesverteilungen zu klären, um das volle Potential auszuschöpfen. In diesem Rahmen sollte ebenfalls ein Vergleich mit verschiedenen Labormethoden zur Verifizierung erfolgen.

Literaturverzeichnis

[1] Abdelsayed, V. ; Shekhawat, D. ; Poston, J. A. ; Spivey, J. J.: Synthesis, characterization, and catalytic activity of Rh-based lanthanum zirconate pyrochlores for higher alcohol synthesis. In: *Catalysis Today* 207 (2013), S. 65 – 73. http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2012.07.011. – DOI 10.1016/j.cattod.2012.07.011. – ISSN 0920–5861. – Catalytic Processes for Clean Energy, Waste Minimization and Green Chemicals

[2] Agarwal, B. K.: *X-ray spectroscopy: an introduction*. Springer, 1979 (Springer series in optical sciences). – ISBN 9783540092681

[3] Allé, P. ; Wenger, E. ; Dahaoui, S. ; Schaniel, D. ; Lecomte, C.: Comparison of CCD, CMOS and Hybrid Pixel x-ray detectors: detection principle and data quality. In: *Physica Scripta* 91 (2016), Nr. 6, S. 063001

[4] Als-Nielsen, J. ; McMorrow, D.: *Elements of Modern X-ray Physics*. Wiley, 2011. – ISBN 9781119970156

[5] Anklamm, L. ; Schlesiger, C. ; Malzer, W. ; Grötzsch, D. ; Neitzel, M. ; Kanngiesser, B.: A novel von Hamos spectrometer for efficient X-ray emission spectroscopy in the laboratory. In: *Review of Scientific Instruments* 85 (2014), Nr. 5, S. 053110. http://dx.doi.org/10.1063/1.4875986. – DOI 10.1063/1.4875986

[6] Balasubramanian, R. ; Smith, S. M. ; Rawat, S. ; Yatsunyk, L. A. ; Stemmler, T. L. ; Rosenzweig, A. C.: Oxidation of methane by a biological dicopper centre. In: *Nature* (2010), S. 115–119. http://dx.doi.org/10.1038/nature08992. – DOI 10.1038/nature08992

[7] Banerjee, R. ; Proshlyakov, Y. ; Lipscomb, J. D. ; Proshlyakov, D. A.: Structure of the key species in the enzymatic oxidation of methane to methanole. In: *Nature* (2015), S. 431–433. http://dx.doi.org/10.1038/nature14160. – DOI 10.1038/nature14160

[8] Baumann, J. ; Gnewkow, R. ; Staeck, S. ; Szwedowski-Rammert, V. ; Schlesiger, C. ; Mantouvalou, I. ; Kanngiesser, B.: Photon event evaluation for conventional pixelated detectors in energy-dispersive X-ray applications. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 33 (2018), S. 2043–2052. http://dx.doi.org/10.1039/C8JA00212F. – DOI 10.1039/C8JA00212F

[9] Beckhoff, B. ; Kanngiesser, B. ; Langhoff, N. ; Wedell, R. ; Wolff, H.: *Handbook of Practical X-Ray Fluorescence Analysis*. Springer, 2006

[10] Beckhoff, B. ; Kanngiesser, B. ; Malzer, W.: New broadband filtering device with rectangular efficiency shape based on x-ray focusing by strongly curved HOPG crystals. In: *Proc. SPIE* 2859 (1996), S. 190–199

[11] Bès, R. ; Ahopelto, T. ; Honkanen, A.-P. ; Huotari, S. ; Leinders, G. ; Pakarinen, J. ; Kvashnina, K.: Laboratory-scale X-ray absorption spectroscopy approach for actinide research: Experiment at the uranium L3-edge. In: *Journal of Nuclear Materials* 507 (2018), S. 50 – 53. http://dx.doi.org/10.1016/j.jnucmat.2018.04.034. – DOI 10.1016/j.jnucmat.2018.04.034. – ISSN 0022–3115

[12] Beznis, N. V. ; Laak, A. N. C. ; Weckhuysen, B. M. ; Bitter, J. H.: Oxidation of methane to methanol and formaldehyde over Co–ZSM-5 molecular sieves: Tuning the reactivity and selectivity by alkaline and acid treatments of the zeolite ZSM-5 agglomerates. In: *Microporous and Mesoporous Materials* 138 (2011), Nr. 1, S. 176 – 183. http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2010.09.009. – DOI 10.1016/j.micromeso.2010.09.009

[13] Bhasin, M. M. ; Bartley, W. J. ; Ellgen, P. C. ; Wilson, T. P.: Synthesis gas conversion over supported rhodium and rhodium-iron catalysts. In: *Journal of Catalysis* 54 (1978), Nr. 2, S. 120 – 128. http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(78)90035-0. – DOI 10.1016/0021–9517(78)90035–0. – ISSN 0021–9517

[14] Bjeoumikhov, A. ; Buzanich, G. ; Langhoff, N. ; Ordavo, I ; Radtke, M ; Reinholz, U ; Riesemeier, H. ; Scharf, O. ; Soltau, H. ; Wedell, R.: The SLcam: a full-field energy dispersive X-ray camera. In: *Journal of Instrumentation* 7 (2012), Nr. 11, S. C11008

[15] Bokhoven, J. A. ; Lamberti, C.: *X-Ray Absorption and X-Ray Emission Spectroscopy: Theory and Applications*. Wiley, 2016 (X-ray Absorption and X-ray Emission Spectroscopy: Theory and Applications Bd. 1). – ISBN 9781118844236

[16] Bordeaux, M. ; Galarneau, A. ; Drone, J.: Catalytic, Mild, and Selective Oxyfunctionalization of Linear Alkanes: Current Challenges. In: *Angewandte Chemie International Edition* 51 (2012), Nr. 43, S. 10712–10723. http://dx.doi.org/10.1002/anie.201203280. – DOI 10.1002/anie.201203280

[17] Bordwehr, R. Stumm v.: A History of X-ray absorption fine structure. In: *Ann. Phys. Fr.* 14 (1989), Nr. 4, S. 377–465. http://dx.doi.org/10.1051/anphys:01989001404037700. – DOI 10.1051/anphys:01989001404037700

[18] Bunker, G.: *Introduction to XAFS: A Practical Guide to X-ray Absorption Fine Structure Spectroscopy*. Cambridge University Press, 2010

[19] Bunker, G. B.: *An X-ray Absorption Study of Transition Metal Oxides*. University of Washington, 1984

[20] Burch, R. ; Petch, M. I.: Investigation of the synthesis of oxygenates from carbon monoxide/hydrogen mixtures on supported rhodium catalysts. In: *Applied Catalysis A: General* 88 (1992), Nr. 1, S. 39–60. http://dx.doi.org/10.1016/0926-860X(92)80195-I. – DOI 10.1016/0926–860X(92)80195–I. – ISSN 0926–860X

[21] Chan, S. I. ; Lu, Y.-J. ; Nagababu, P. ; Maji, S. ; Hung, M.-C. ; Lee, M. M. ; Hsu, I-J. ; Minh, P. D. ; Lai, J. C. ; Ng, K. Y. ; Ramalingam, S. ; Yu, S. S. ; Chan, M. K.: Efficient Oxidation of Methane to Methanol by Dioxygen Mediated by Tricopper Clusters. In: *Angewandte Chemie International Edition* 52 (2013), Nr. 13, S. 3731–3735. http://dx.doi.org/10.1002/anie.201209846. – DOI 10.1002/anie.201209846

[22] Chantler, C. T.: Detailed Tabulation of Atomic Form Factors, Photoelectric Absorption and Scattering Cross Section, and Mass Attenuation Coefficients in the Vicinity of Absorption Edges in the Soft X-Ray (Z=30–36, Z=60–89, E=0.1 keV–10 keV), Addressing Convergence Issues of Earlier Work. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 29 (2000), Nr. 4, S. 597–1056. http://dx.doi.org/10.1063/1.1321055. – DOI 10.1063/1.1321055

[23] De Groot, F. ; Kotani, A.: *Core Level Spectroscopy of Solids*. Taylor & Francis Group, 2008 (Advances in Condensed Matter Science). – ISBN 9780849390715

[24] Demir, F. ; Budak, G. ; Baydaş, E. ; Şahin, Y.: Standard deviations of the error effects in preparing pellet samples for WDXRF spectroscopy. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* 243 (2006), Nr. 2, S. 423–428. http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2005.09.019. – DOI 10.1016/j.nimb.2005.09.019

[25] Deslattes, R. D. ; Kessler, E. G. ; Indelicato, P. ; Billy, L. de ; Lindroth, E. ; Anton, J.: X-ray transition energies: new approach to a comprehensive evaluation. In: *Rev. Mod. Phys.* 75 (2003), Jan, S. 35–99. http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.75.35. – DOI 10.1103/RevModPhys.75.35

[26] Dimitrakopoulou, M. ; Huang, X. ; Kröhnert, J. ; Teschner, D. ; Praetz, S. ; Schlesiger, C. ; Malzer, W. ; Janke, C. ; Schwab, E. ; Rosowski, F. ; Kaiser, H. ; Schunk, S. ; Schlögl, R. ; Trunschke, A.: Insights into structure and dynamics of (Mn,Fe)Ox-promoted Rh nanoparticles. In: *Faraday Discuss.* 208 (2018), S. 207–225. http://dx.doi.org/10.1039/C7FD00215G. – DOI 10.1039/C7FD00215G

[27] Dirac, P. A. M.: *The Principles of Quantum Mechanics*. Clarendon Press, 1981. – ISBN 9780198520115

[28] Du, H. ; Zhu, H. ; Liu, T. ; Zhao, Z. ; Chen, X. ; Dong, W. ; Lu, W. ; Luo, W. ; Ding, Y.: Higher alcohols synthesis via CO hydrogenation on Fe-promoted Co/AC catalysts. In: *Catalysis Today* 281 (2017), S. 549 – 558. http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2016.05.023. – DOI 10.1016/j.cattod.2016.05.023. – ISSN 0920–5861. – The 7th China-Japan Workshop on Environmental Catalysis and Eco-Materials was held in Guangzhou, China, November 6th to 9th, 2015.

[29] Duke, P. J.: *Synchrotron Radiation*. Oxford University Press, 2000. – ISBN 9780198517580

[30] Eisenberger, P. ; Kincaid, B. ; Hunter, S. ; Sayers, D. ; Stern, E. A. ; Lytle, F.: EXAFS Measurements at SPEAR. (Talk). In: *Vacuum Ultraviolet Radiation Physics. Proceedings, Conference, Hamburg, July 22-26, 1974*, 1974, S. 806–807

[31] Finkelshtein, A. L. ; Pavlova, T. O.: Calculation of x-ray tube spectral distributions. In: *X-Ray Spectrometry* 28 (1999), Nr. 1, S. 27–32. http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1097-4539(199901/02)28:1<27::AID-XRS302>3.0.CO;2-R. – DOI 10.1002/(SICI)1097–4539(199901/02)28:1<27::AID–XRS302>3.0.CO;2–R

[32] Frenkel, A. I. ; Frey, M. H. ; Payne, D. A.: XAFS analysis of particle size effect on local structure in $BaTiO_3$. In: *Journal of Synchrotron Radiation* 6 (1999), Nr. 3, S. 515–517. http://dx.doi.org/10.1107/S0909049598018135. – DOI 10.1107/S0909049598018135

[33] Fricke., H.: The K-Characteristic Absorption Frequencies for the Chemical Elements Magnesium to Chromium. In: *Phys. Rev.* 16 (1920), S. 202–215. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.16.202. – DOI 10.1103/PhysRev.16.202

[34] Gerlach, M. ; Anklamm, L. ; Antonov, A. ; Grigorieva, I. ; Holfelder, I. ; Kanngiesser, B. ; Legall, H. ; Malzer, W. ; Schlesiger, C. ; Beckhoff, B.: Characterization of HAPG mosaic crystals using synchrotron radiation. In: *Journal of Applied Crystallography* 48 (2015), Oct, Nr. 5, S. 1381–1390. http://dx.doi.org/10.1107/S160057671501287X. – DOI 10.1107/S160057671501287X

[35] Grigorieva, I. ; Antonov, A.: HOPG as powerful x-ray optics. In: *X-Ray Spectrometry* 32 (2003), Nr. 1, S. 64–68

[36] Groothaert, M. H. ; Smeets, P. J. ; Sels, B. F. ; Jacobs, P. A. ; Schoonheydt, R. A.: Selective Oxidation of Methane by the Bis(μ-oxo)dicopper Core Stabilized on ZSM-5 and Mordenite Zeolites. In: *Journal of the American Chemical Society* 127 (2005), Nr. 5, S. 1394–1395. http://dx.doi.org/10.1021/ja047158u. – DOI 10.1021/ja047158u

[37] Grundner, S. ; Markovits, M. A. C. ; Li, G. ; Tromp, M. ; Pidko, E. A. ; Hensen, E. J. M. ; Jentys, A. ; Sanchez-Sanchez, M. ; Lercher, J. A.: Single-site trinuclear copper oxygen clusters in mordenite for selective conversion of methane to methanol. In: *Nature Communications* 6 (2015), S. 7546. http://dx.doi.org/10.1038/ncomms8546. – DOI 10.1038/ncomms8546

[38] Guo, Z. ; Liu, B. ; Zhang, Q. ; Deng, W. ; Wang, Y. ; Yang, Y.: Recent advances in heterogeneous selective oxidation catalysis for sustainable chemistry. In: *Chem. Soc. Rev.* 43 (2014), S. 3480–3524. http://dx.doi.org/10.1039/C3CS60282F. – DOI 10.1039/C3CS60282F

[39] Gupta, M. ; Smith, M. L. ; Spivey, J. J.: Heterogeneous Catalytic Conversion of Dry Syngas to Ethanol and Higher Alcohols on Cu-Based Catalysts. In: *ACS Catalysis* 1 (2011), Nr. 6, S. 641–656. http://dx.doi.org/10.1021/cs2001048. – DOI 10.1021/cs2001048

[40] Gupta, M. ; Spivey, J. J.: Electrodeposited Cu–ZnO and Mn–Cu–ZnO nanowire/tube catalysts for higher alcohols from syngas. In: *Catalysis Today* 147 (2009), Nr. 2, S. 126 – 132. http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2009.01.050. – DOI 10.1016/j.cattod.2009.01.050. – ISSN 0920–5861. – Catalytic Synthesis and Utilization of Alcohols, ACS 236th National Meeting & Exposition, August 17-21, 2008, Philadelphia, USA

[41] Haber, F. ; Oordt, G. van: Über die Bildung von Ammoniak den Elementen. In: *Zeitschrift für anorganische Chemie* 44 (1905), Nr. 1, S. 341–378. http://dx.doi.org/10.1002/zaac.19050440122. – DOI 10.1002/zaac.19050440122

[42] Hahn, J. E. ; Scott, R. A. ; Hodgson, K. O. ; Doniach, S. ; Desjardins, S. R. ; Solomon, E. I.: Observation of an electric quadrupole transition in the X-ray absorption spectrum of a Cu(II) complex. In: *Chemical Physics Letters* 88 (1982), Nr. 6, S. 595 – 598. http://dx.doi.org/10.1016/0009-2614(82)85016-1. – DOI 10.1016/0009–2614(82)85016–1. – ISSN 0009–2614

[43] Haider, M. A. ; Gogate, M. R. ; Davis, R. J.: Fe-promotion of supported Rh catalysts for direct conversion of syngas to ethanol. In: *Journal of Catalysis* 261 (2009), Nr. 1, S. 9 – 16. http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2008.10.013. – DOI 10.1016/j.jcat.2008.10.013. – ISSN 0021–9517

[44] Hámos, L. v.: Röntgenspektroskopie und Abbildung mittels gekrümmter Kristallreflektoren II. Beschreibung eines fokussierenden Spektrographen mit punktgetreuer Spaltabbildung. In: *Annalen der Physik* 411 (1934), Nr. 3, S. 252–260. http://dx.doi.org/10.1002/andp.19344110303. – DOI 10.1002/andp.19344110303

[45] Heald, S. M. ; Stern, E. A.: Anisotropic x-ray absorption in layered compounds. In: *Phys. Rev. B* 16 (1977), S. 5549–5559. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.16.5549. – DOI 10.1103/PhysRevB.16.5549

[46] Henke, B. L. ; Gullikson, E. M. ; Davis, J. C.: X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at E = 50-30,000 eV, Z = 1-92. In: *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 54 (1993), Juli, S. 181–342. http://dx.doi.org/10.1006/adnd.1993.1013. – DOI 10.1006/adnd.1993.1013

[47] Henke, B. L. ; Lee, P. ; Tanaka, T. J. ; Shimabukuro, R. L. ; Fujikawa, B. K.: Low-energy x-ray interaction coefficients: Photoabsorption, scattering, and reflection: E = 100–2000 eV Z = 1–94. In: *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 27 (1982), Nr. 1, S. 1 – 144. http://dx.doi.org/10.1016/0092-640X(82)90002-X. – DOI 10.1016/0092–640X(82)90002–X. – ISSN 0092–640X

[48] Hoszowska, J. ; Dousse, J.-C. ; Kern, J. ; Rhême, C.: High-resolution von Hamos crystal X-ray spectrometer. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 376 (1996), Nr. 1, S. 129–138. http://dx.doi.org/10.1016/0168-9002(96)00262-8. – DOI 10.1016/0168–9002(96)00262–8

[49] Hubbell, J. H.: Photon mass attenuation and energy-absorption coefficients. In: *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes* 33 (1982), Nr. 11, S. 1269 – 1290. http://dx.doi.org/10.1016/0020-708X(82)90248-4. – DOI 10.1016/0020–708X(82)90248–4. – ISSN 0020–708X

[50] Hubbell, J. H. ; Øverbø, I.: Relativistic atomic form factors and photon coherent scattering cross sections. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 8 (1979), Nr. 1, S. 69–106. http://dx.doi.org/10.1063/1.555593. – DOI 10.1063/1.555593

[51] Hubbell, J. H. ; Veigele, Wm. J. ; Briggs, E. A. ; Brown, R. T. ; Cromer, D. T. ; Howerton, R. J.: Atomic form factors, incoherent scattering functions, and photon scattering cross sections. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 4 (1975), Nr. 3, S. 471–538. http://dx.doi.org/10.1063/1.555523. – DOI 10.1063/1.555523

[52] Hüfner, S.: *Photoelectron Spectroscopy: Principles and Applications*. Springer, 2003 (Advanced Texts in Physics). – ISBN 9783540418023

[53] Ice, G. E. ; Sparks, C. J.: Mosaic crystal X-ray spectrometer to resolve inelastic background from anomalous scattering experiments. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 291 (1990), Nr. 1, S. 110–116. http://dx.doi.org/10.1016/0168-9002(90)90043-6. – DOI 10.1016/0168–9002(90)90043–6

[54] International X-ray Absorption Society – ixasportal.net: *Modern XAFS Beamlines*. https://www.ixasportal.net/ixas/index.php?option=com_content&view=article&id=302&Itemid=551, 2018. – Stand: 26.11.2018

[55] Jain, A. K.: *Fundamentals of Digital Image Processing*. Prentice Hall, 1989. – ISBN 9780133361650

[56] Jarrott, L. C. ; Wei, M. S. ; McGuffey, C. ; Beg, F. N. ; Nilson, P. M. ; Sorce, C. ; Stoeckl, C. ; Theoboald, W. ; Sawada, H. ; Stephens, R. B. ; Patel, P. K. ; McLean, H. S. ; Landen, O. L. ; Glenzer, S. H. ; Döppner, T.: Calibration and characterization of a highly efficient spectrometer in von Hamos geometry for 7-10 keV x-rays. In: *Review of Scientific Instruments* 88 (2017), Nr. 4, S. 043110. http://dx.doi.org/10.1063/1.4981793. – DOI 10.1063/1.4981793

[57] Johansson, S. A. E. ; Campbell, J. L. ; Malmqvist, K. G. ; Winefordner, J. D.: *Particle-Induced X-Ray Emission Spectrometry (PIXE)*. Wiley, 1995 (Chemical Analysis: A Series of Monographs on Analytical Chemistry and Its Applications). – ISBN 9780471589440

[58] Kato, N.: A note on the Darwin-Prins rocking curve for perfect crystals. In: *Acta Crystallographica Section A: Foundations and Advances* 48 (1992), Nr. 6, S. 829 – 834. http://dx.doi.org/10.1107/S0108767392004227. – DOI 10.1107/S0108767392004227

[59] Koch, E. E.: *Handbook on synchrotron radiation*. North Holland Pub. Co., 1983. – ISBN 9780444864253

[60] Koningsberger, D. C. ; Prins, R.: *X-ray absorption : principles, applications, techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. Wiley-Interscience, 1988 (Chemical analysis). – ISBN 0–471–87547–3

[61] Krause, M. O. ; Oliver, J. H.: Natural widths of atomic K and L levels, Kα X–ray lines and several KLL Auger lines. In: *Journal of Physical and Chemical Reference Data* 8 (1979), Nr. 2, S. 329–338. http://dx.doi.org/10.1063/1.555595. – DOI 10.1063/1.555595

[62] Landau, L. D. ; Lifshitz, E. M.: *Quantum Mechanics: Non–Relativistic Theory*. Elsevier Science, 1981 (Course of Theoretical Physics). – ISBN 9780080503486

[63] Lanzirotti, A. ; Newville, M. ; Manoukian, L. ; Lange, K.: *High-speed, coupled micro-beam XRD/XRF/XAFS mapping at GSECARS: APS BEAMLINE 13–ID–E*. Bd. 21. The Clay Minerals Society, 2016. http://dx.doi.org/10.1346/CMS-WLS-21.5. http://dx.doi.org/10.1346/CMS-WLS-21.5

[64] Le, H. V. ; Parishan, S. ; Sagaltchik, A. ; Göbel, C. ; Schlesiger, C. ; Malzer, W. ; Trunschke, A. ; Schomäcker, R. ; Thomas, A.: Solid-State Ion-Exchanged Cu/Mordenite Catalysts for the Direct Conversion of Methane to Methanol. In: *ACS Catalysis* 7 (2017), Nr. 2, S. 1403–1412. http://dx.doi.org/10.1021/acscatal.6b02372. – DOI 10.1021/acscatal.6b02372

[65] Lebarbier, V. M. ; Mei, D. ; Kim, D. H. ; Andersen, A. ; Male, J. L. ; Holladay, J. E. ; Rousseau, R. ; Wang, Y.: Effects of La2O3 on the Mixed Higher Alcohols Synthesis from Syngas over Co Catalysts: A Combined Theoretical and Experimental Study. In: *The Journal of Physical Chemistry C* 115 (2011), Nr. 35, S. 17440–17451. http://dx.doi.org/10.1021/jp204003q. – DOI 10.1021/jp204003q

[66] Legall, H. ; Stiel, H. ; Antonov, A. ; Grigorieva, I. ; Arkadiev, V. ; Bjeoumikhov, A.: A New Generation of X-Ray Optic Based on Pyrolytic Graphite. In: *Proceedings of FEL Berlin 2006, BESSY, Berlin, Germany*, 2006

[67] Legall, H. ; Stiel, H. ; Schnürer, M. ; Pagels, M. ; Kanngiesser, B. ; Müller, M. ; Beckhoff, B. ; Grigorieva, I. ; Antonov, A. ; Arkadiev, V. ; Bjeoumikhov, A.: An efficient X-ray spectrometer based on thin mosaic crystal films and its application in various fields of X-ray spectroscopy. In: *Journal of Applied Crystallography* 42 (2009), Nr. 4, S. 572–579. http://dx.doi.org/10.1107/S0021889809006803. – DOI 10.1107/S0021889809006803

[68] Luk, H. T. ; Mondelli, C. ; Ferré, D. C. ; Stewart, J. A. ; Pérez-Ramírez, J.: Status and prospects in higher alcohols synthesis from syngas. In: *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017), S. 1358–1426. http://dx.doi.org/10.1039/C6CS00324A. – DOI 10.1039/C6CS00324A

[69] Lytle, F. W. ; Sayers, D. E. ; Stern, E. A.: Extended X-ray-absorption fine-structure technique. II. Experimental practice and selected results. In: *Phys. Rev. B* 11 (1975), S. 4825–4835. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.11.4825. – DOI 10.1103/PhysRevB.11.4825

[70] Macovski, A.: *Medical imaging systems*. Prentice-Hall, 1983

[71] Malzer, W ; Grötzsch, D. ; Gnewkow, R. ; Schlesiger, C. ; Kowalewski, F. ; Kuiken, B. ; DeBeer, S. ; Kanngiesser, B.: A laboratory spectrometer for high throughput X-ray emission spectroscopy in catalysis research. In: *Review of Scientific Instruments* 89 (2018), Nr. 11, S. 113111. http://dx.doi.org/10.1063/1.5035171. – DOI 10.1063/1.5035171

[72] Marion, A.: *Introduction to image processing*. Chapman and Hall, 1989. – ISBN 9780946536375

[73] Mitsuda, K.: TES X-ray microcalorimeters for X-ray astronomy and material analysis. In: *Physica C: Superconductivity and its Applications* 530 (2016), S. 93–97. http://dx.doi.org/10.1016/j.physc.2016.03.018. – DOI 10.1016/j.physc.2016.03.018

[74] Mo, T. ; Xu, J. ; Yang, Y. ; Li, Y.: Effect of carburization protocols on molybdenum carbide synthesis and study on its performance in CO hydrogenation. In: *Catalysis Today* 261 (2016), S. 101 – 115. http://dx.doi.org/10.1016/j.cattod.2015.07.014. – DOI 10.1016/j.cattod.2015.07.014. – ISSN 0920–5861. – Recent Advances in F-T Synthesis and Fuel Processing Catalysis

[75] Mo, X. ; Tsai, Y.-T. ; Gao, J. ; Mao, D. ; Goodwin, J. G.: Effect of component interaction on the activity of Co/CuZnO for CO hydrogenation. In: *Journal of Catalysis* 285 (2012), Nr. 1, S. 208 – 215. http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2011.09.033. – DOI 10.1016/j.jcat.2011.09.033. – ISSN 0021–9517

[76] Moszynski, M. ; Plettner, C. ; Nassalski, A. ; Szczesniak, T. ; Swiderski, L. ; Syntfeld-Kazuch, A. ; Czarnacki, W. ; Pausch, G. ; Stein, J. ; Niculae, A. ; Soltau, H.: A Comparative Study of Silicon Drift Detectors With Photomultipliers, Avalanche Photodiodes and PIN Photodiodes in Gamma Spectrometry With $LaBr_3$Crystals. In: *IEEE Transactions on Nuclear Science* 56 (2009), Nr. 3, S. 1006–1011. http://dx.doi.org/10.1109/TNS.2008.2005110. – DOI 10.1109/TNS.2008.2005110

[77] Müller, O. ; Lützenkirchen-Hecht, D. ; Frahm, R.: Quick scanning monochromator for millisecond in situ and in operando X-ray absorption spectroscopy. In: *Review of Scientific Instruments* 86 (2015), Nr. 9, S. 093905. http://dx.doi.org/10.1063/1.4929866. – DOI 10.1063/1.4929866

[78] Müller, O. ; Nachtegaal, M. ; Just, J. ; Lützenkirchen-Hecht, D. ; Frahm, R.: Quick-EXAFS setup at the SuperXAS beamline for in situ X-ray absorption spectroscopy with 10ms time resolution. In: *Journal of Synchrotron Radiation* 23 (2016), Nr. 1, S. 260–266. http://dx.doi.org/10.1107/S1600577515018007. – DOI 10.1107/S1600577515018007

[79] Németh, Z. ; Szlachetko, J. ; Bajnóczi, É. G. ; Vankó, G.: Laboratory von Hámos X-ray spectroscopy for routine sample characterization. In: *Review of Scientific Instruments* 87 (2016), Nr. 10, S. 103105. http://dx.doi.org/10.1063/1.4964098. – DOI 10.1063/1.4964098

[80] Ohler, M. ; Rio, M. Sanchez d. ; Tuffanelli, A. ; Gambaccini, M. ; Taibi, A. ; Fantini, A. ; Pareschi, G.: X-ray topographic determination of the granular structure in a graphite mosaic crystal: a three-dimensional reconstruction. In: *Journal of Applied Crystallography* 33 (2000), Nr. 4, S. 1023–1030. http://dx.doi.org/10.1107/S0021889800005975. – DOI 10.1107/S0021889800005975

[81] Ordavo, I. ; Ihle, S. ; Arkadiev, V. ; Scharf, O. ; Soltau, H. ; Bjeoumikhov, A. ; Bjeoumikhova, S. ; Buzanich, G. ; Gubzhokov, R. ; Günther, A. ; Hartmann, R. ; Holl, P. ; Kimmel, N. ; Kühbacher, M. ; Lang, M. ; Langhoff, N. ; Liebel, A. ; Radtke, M. ; Reinholz, U. ; Riesemeier, H. ; Schaller, G. ; Schopper, F. ; Strüder, L. ; Thamm, C. ; Wedell, R.: A new pnCCD-based color X-ray camera for fast spatial and energy-resolved measurements. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment* 654 (2011), Nr. 1, S. 250–257. http://dx.doi.org/10.1016/j.nima.2011.05.080. – DOI 10.1016/j.nima.2011.05.080

[82] Ott, J. ; Gronemann, V. ; Pontzen, F. ; Fiedler, E. ; Grossmann, G. ; Kersebohm, D. B. ; Weiss, G. ; Witte, C.: *Methanol*. American Cancer Society, 2012. – ISBN 9783527306732

[83] Palkovits, R. ; Antonietti, M. ; Kuhn, P. ; Thomas, A. ; Schüth, F.: Solid Catalysts for the Selective Low-Temperature Oxidation of Methane to Methanol. In: *Angewandte Chemie International Edition* 48 (2009), Nr. 37, S. 6909–6912. http://dx.doi.org/10.1002/anie.200902009. – DOI 10.1002/anie.200902009

[84] Parfenov, M. V. ; Starokon, E. V. ; Pirutko, L. V. ; Panov, G. I.: Quasicatalytic and catalytic oxidation of methane to methanol by nitrous oxide over FeZSM-5 zeolite. In: *Journal of Catalysis* 318 (2014), S. 14–21. http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2014.07.009. – DOI 10.1016/j.jcat.2014.07.009

[85] Parratt, L. G. ; Hempstead, C. F. ; Jossem, E. L.: "Thickness Effect" in Absorption Spectra near Absorption Edges. In: *Phys. Rev.* 105 (1957), S. 1228–1232. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRev.105.1228. – DOI 10.1103/PhysRev.105.1228

[86] Pascarelli, S. ; Mathon, O. ; Muñoz, M. ; Mairs, T. ; Susini, J.: Energy-dispersive absorption spectroscopy for hard-X-ray micro-XAS applications. In: *Journal of Synchrotron Radiation* 13 (2006), Nr. 5, S. 351–358. http://dx.doi.org/10.1107/S0909049506026938. – DOI 10.1107/S0909049506026938

[87] Penner-Hahn, J. E.: X-ray absorption spectroscopy in coordination chemistry. In: *Coordination Chemistry Reviews* 190-192 (1999), S. 1101–1123. http://dx.doi.org/10.1016/S0010-8545(99)00160-5. – DOI 10.1016/S0010–8545(99)00160–5

[88] Periana, R. A. ; Taube, D. J. ; Gamble, S. ; Taube, H. ; Satoh, T. ; Fujii, H.: Platinum Catalysts for the High-Yield Oxidation of Methane to a Methanol Derivative. In: *Science* 280 (1998), Nr. 5363, S. 560–564. http://dx.doi.org/10.1126/science.280.5363.560. – DOI 10.1126/science.280.5363.560

[89] Praetz, S. B. J.: *Analyse von chemischen Spezies in komplexeren Gemischen mittels Labor-XAFS*, TU Berlin, Masterarbeit, 2018

[90] Prince, J. L. ; M., Links J.: *Medical imaging signals and systems*. Prentice Hall, 2005

[91] Rabe, P. ; Tolkiehn, G. ; Werner, A.: Experimental set-up for X-ray absorption spectroscopy at DESY. In: *Nuclear Instruments and Methods* 171 (1980), Nr. 2, S. 329 – 336. http://dx.doi.org/10.1016/0029-554X(80)90510-8. – DOI 10.1016/0029–554X(80)90510–8

[92] Rehr, J. J. ; Albers, R. C.: Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. In: *Rev. Mod. Phys.* 72 (2000), S. 621–654. http://dx.doi.org/10.1103/RevModPhys.72.621. – DOI 10.1103/RevModPhys.72.621

[93] Rehr, J. J. ; Ankudinov, A. L.: Progress in the theory and interpretation of XANES. In: *Coordination Chemistry Reviews* 249 (2005), Nr. 1, S. 131 – 140. http://dx.doi.org/10.1016/j.ccr.2004.02.014. – DOI 10.1016/j.ccr.2004.02.014. – ISSN 0010–8545

[94] Rehr, J. J. ; Kas, J. J. ; Vila, F. D. ; Prange, M. P. ; Jorissen, K.: Parameter-free calculations of X-ray spectra with FEFF9. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010), S. 5503–5513. http://dx.doi.org/10.1039/B926434E. – DOI 10.1039/B926434E

[95] Rio, M. Sanchez d. ; Dejus, R. J.: XOP: Recent Developments. In: *SPIE proceedings* Bd. 3448, 1998, S. 340 345

[96] Röntgen, W. C.: Ueber eine neue Art von Strahlen. In: *Annalen der Physik* 300 (1898), Nr. 1, S. 1–11. http://dx.doi.org/10.1002/andp.18983000102. – DOI 10.1002/andp.18983000102

[97] Saloman, E. B. ; Hubbell, J. H. ; Scofield, J. H.: X-ray attenuation cross sections for energies 100 eV to 100 keV and elements Z = 1 to Z = 92. In: *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 38 (1988), Nr. 1, S. 1 – 196. http://dx.doi.org/10.1016/0092-640X(88)90044-7. – DOI 10.1016/0092–640X(88)90044–7. – ISSN 0092–640X

[98] Sayers, D. E. ; Stern, E. A. ; Lytle, F. W.: New Technique for Investigating Noncrystalline Structures: Fourier Analysis of the Extended X-Ray—Absorption Fine Structure. In: *Phys. Rev. Lett.* 27 (1971), S. 1204–1207. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.27.1204. – DOI 10.1103/PhysRevLett.27.1204

[99] Schlesiger, C. ; Anklamm, L. ; Malzer, W. ; Gnewkow, R. ; Kanngiesser, B.: A new model for the description of X-ray diffraction from mosaic crystals for ray-tracing calculations. In: *Journal of Applied Crystallography* 50 (2017), Oct, Nr. 5, S. 1490–1497. http://dx.doi.org/10.1107/S1600576717012626. – DOI 10.1107/S1600576717012626

[100] Schlesiger, C. ; Anklamm, L. ; Stiel, H. ; Malzer, W. ; Kanngiesser, B.: XAFS spectroscopy by an X-ray tube based spectrometer using a novel type of HOPG mosaic crystal and optimized image processing. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 30 (2015), S. 1080–1085. http://dx.doi.org/10.1039/C4JA00303A. – DOI 10.1039/C4JA00303A

[101] Seidler, G. T. ; Mortensen, D. R. ; Remesnik, A. J. ; Pacold, J. I. ; Ball, N. A. ; Barry, N. ; Styczinski, M. ; Hoidn, O. R.: A laboratory-based hard x-ray monochromator for high-resolution x-ray emission spectroscopy and x-ray absorption near edge structure measurements. In: *Review of Scientific Instruments* 85 (2014), Nr. 11, S. 113906. http://dx.doi.org/10.1063/1.4901599. – DOI 10.1063/1.4901599

[102] Sheppard, T. ; Hamill, C. D. ; Goguet, A. ; Rooney, D. W. ; Thompson, J. M.: A low temperature, isothermal gas-phase system for conversion of methane to methanol over Cu–ZSM-5. In: *Chem. Commun.* 50 (2014), S. 11053–11055. http://dx.doi.org/10.1039/C4CC02832E. – DOI 10.1039/C4CC02832E

[103] Sorum, H.: The $K\alpha_{1,2}$ X-ray spectra of the 3d transition metals Cr, Fe, Co, Ni and Cu. In: *Journal of Physics F: Metal Physics* 17 (1987), Nr. 2, S. 417

[104] Spiess, L. ; Teichert, G. ; Schwarzer, R. ; Behnken, H. ; Genzel, C.: *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. Vieweg+Teubner Verlag, 2009 (Vieweg Studium). – ISBN 9783835101661

[105] Spivey, J. J. ; Egbebi, A.: Heterogeneous catalytic synthesis of ethanol from biomass-derived syngas. In: *Chem. Soc. Rev.* 36 (2007), S. 1514–1528. http://dx.doi.org/10.1039/B414039G. – DOI 10.1039/B414039G

[106] Stark, J. U.: *Erweiterung eines XANES-Laborspektrometers und seiner Anwendung auf flüssige biologische Proben*, TU Berlin, Bachelorarbeit, 2013

[107] Starokon, E. V. ; Parfenov, M. V. ; Arzumanov, S. S. ; Pirutko, L. V. ; Stepanov, A. G. ; Panov, G. I.: Oxidation of methane to methanol on the surface of FeZSM-5 zeolite. In: *Journal of Catalysis* 300 (2013), S. 47–54. http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2012.12.030. – DOI 10.1016/j.jcat.2012.12.030

[108] Stern, E. A.: Theory of the extended x-ray-absorption fine structure. In: *Phys. Rev. B* 10 (1974), S. 3027–3037. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.10.3027. – DOI 10.1103/PhysRevB.10.3027

[109] Stern, E. A. ; Kim, K.: Thickness effect on the extended-x-ray-absorption-fine-structure amplitude. In: *Phys. Rev. B* 23 (1981), Apr, S. 3781–3787. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.23.3781. – DOI 10.1103/PhysRevB.23.3781

[110] Stern, E. A. ; Sayers, D. E. ; Lytle, F. W.: Extended x-ray-absorption fine-structure technique. III. Determination of physical parameters. In: *Phys. Rev. B* 11 (1975), S. 4836–4846. http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.11.4836. – DOI 10.1103/PhysRevB.11.4836

[111] Stiel, H. ; Schnürer, M. ; Legall, H. ; Malzer, W. ; Anklamm, L. ; Schlesiger, C. ; Janulewicz, K. A. ; Iqbal, M. ; Nickles, P. V.: Prospects of ultrafast x-ray absorption investigations using laboratory based sources. In: *Proc. SPIE* 8849 (2013). http://dx.doi.org/10.1117/12.2023906. – DOI 10.1117/12.2023906

[112] Subramanian, N. D. ; Gao, J. ; Mo, X. ; Goodwin, J. G. ; Torres, W. ; Spivey, J. J.: La and/or V oxide promoted Rh/SiO2 catalysts: Effect of temperature, H2/CO ratio, space velocity, and pressure on ethanol selectivity from syngas. In: *Journal of Catalysis* 272 (2010), Nr. 2, S. 204 – 209. http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2010.03.019. – DOI 10.1016/j.jcat.2010.03.019. – ISSN 0021–9517

[113] Surisetty, V. R. ; Dalai, A. K. ; Kozinski, J.: Alcohols as alternative fuels: An overview. In: *Applied Catalysis A: General* 404 (2011), Nr. 1, S. 1 – 11. http://dx.doi.org/10.1016/j.apcata.2011.07.021. – DOI 10.1016/j.apcata.2011.07.021. – ISSN 0926–860X

[114] Tomkins, P. ; Mansouri, A. ; Bozbag, S. E. ; Krumeich, F. ; Park, M. B. ; Alayon, E. M. ; Ranocchiari, M. ; Bokhoven, J. A.: Isothermal Cyclic Conversion of Methane into Methanol over Copper-Exchanged Zeolite at Low Temperature. In: *Angewandte Chemie International Edition* 55 (2016), Nr. 18, S. 5467–5471. http://dx.doi.org/10.1002/anie.201511065. – DOI 10.1002/anie.201511065

[115] Tsai, Y.-T. ; Mo, X ; Goodwin, J. G.: The synthesis of hydrocarbons and oxygenates during CO hydrogenation on CoCuZnO catalysts: Analysis at the site level using multiproduct SSITKA. In: *Journal of Catalysis* 285 (2012), Nr. 1, S. 242 – 250. http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2011.09.038. – DOI 10.1016/j.jcat.2011.09.038. – ISSN 0021–9517

[116] Tuffanelli, A. ; Rio, M. S. d. ; Pareschi, G. ; Gambaccini, M. ; Taibi, A. ; Fantini, A. ; Ohler, M.: Comparative characterization of highly oriented pyrolytic graphite by means of diffraction topography. In: *Proceedings: X-Ray Optics Design, Performance, and Applications* Bd. 3773, 1999, S. 192–198

[117] Vanelderen, P. ; Hadt, R. G. ; Smeets, P. J. ; Solomon, E. I. ; Schoonheydt, R. A. ; Sels, B. F.: Cu-ZSM-5: A biomimetic inorganic model for methane oxidation. In: *Journal of Catalysis* 284 (2011), Nr. 2, S. 157–164. http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2011.10.009. – DOI 10.1016/j.jcat.2011.10.009

[118] Veigele, W. J.: Photon cross sections from 0.1 keV to 1 MeV for elements Z = 1 to Z = 94. In: *Atomic Data and Nuclear Data Tables* 5 (1973), Nr. 1, S. 51 – 111. http://dx.doi.org/10.1016/S0092-640X(73)80015-4. – DOI 10.1016/S0092–640X(73)80015–4. – ISSN 0092–640X

[119] Wells, D. C. ; Greisen, E. W. ; Harten, R. H.: FITS - a Flexible Image Transport System. In: *Astronomy and Astrophysics Supplement* 44 (1981), Juni, S. 363

[120] Wilson, T. P. ; Kasai, P. H. ; Ellgen, P. C.: The state of manganese promoter in rhodium-silica gel catalysts. In: *Journal of Catalysis* 69 (1981), Nr. 1, S. 193 – 201. http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(81)90141-X. – DOI 10.1016/0021–9517(81)90141–X

[121] Wood, B. R. ; Reimer, J. A. ; Bell, A. T. ; Janicke, M. T. ; Ott, K. C.: Methanol formation on Fe/Al-MFI via the oxidation of methane by nitrous oxide. In: *Journal of Catalysis* 225 (2004), Nr. 2, S. 300–306. http://dx.doi.org/10.1016/j.jcat.2004.04.010. – DOI 10.1016/j.jcat.2004.04.010

[122] Wulfers, M. J. ; Teketel, S. ; Ipek, B. ; Lobo, R. F.: Conversion of methane to methanol on copper-containing small-pore zeolites and zeotypes. In: *Chem. Commun.* 51 (2015), S. 4447–4450. http://dx.doi.org/10.1039/C4CC09645B. – DOI 10.1039/C4CC09645B

[123] Yamamoto, T.: Assignment of pre-edge peaks in K-edge x-ray absorption spectra of 3d transition metal compounds: electric dipole or quadrupole? In: *X-Ray Spectrometry* 37 (2008), Nr. 6, S. 572–584. http://dx.doi.org/10.1002/xrs.1103. – DOI 10.1002/xrs.1103

[124] Zachariasen, W.H.: *Theory of X-Ray Diffraction in Crystals*. Dover Publications, 2004 (Dover phoenix editions). – ISBN 9780486495675

Teilergebnisse dieser Arbeit wurden bereits vor ihrer Fertigstellung als Autor bzw. Co–Autor in den folgenden Publikationen

[100] Schlesiger, C. ; Anklamm, L. ; Stiel, H. ; Malzer, W. ; Kanngiesser, B.: XAFS spectroscopy by an X-ray tube based spectrometer using a novel type of HOPG mosaic crystal and optimized image processing. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 30 (2015), 1080-1085. – DOI 10.1039/C4JA00303A

[26] Dimitrakopoulou, M. ; Huang, X. ; Krohnert, J. ; Teschner, D. ; Praetz, S. ; Schlesiger, C. ; Malzer, W. ; Janke, C. ; Schwab, E. ; Rosowski, F. ; Kaiser, H. ; Schunk, S. ; Schlögl, R. ; Trunschke, A.: Insights into structure and dynamics of (Mn,Fe) Ox-promoted Rh nanoparticles. In: *Faraday Discuss.* 208 (2018), S. 207–225. - DOI 10.1039/C7FD00215G

[64] Le, H. V. ; Parishan, S. ; Sagaltchik, A. ; Goebel, C. ; Schlesiger, C. ; Malzer, W. ; Trunschke, A. ; Schomaecker, R. ; Thomas, A.: Solid-State Ion-Exchanged Cu / Mordenite Catalysts for the Direct Conversion of Methane to Methanol. In: *ACS Catalysis* 7 (2017), Nr. 2, 1403-1412. - DOI 10.1021/acscatal.6b02372

veröffentlicht und auf verschiedenen (nationalen und internationalen) Konferenzen präsentiert. Bei den folgenden Publikationen liegt eine Autorenschaft bzw. Co–Autorenschaft vor, sie sind jedoch kein integraler Bestandteil der vorliegenden Arbeit.

[99] Schlesiger, C. ; Anklamm, L. ; Malzer, W. ; Gnewkow, R. ; Kanngiesser, B.: A new model for the description of X-ray diffraction from mosaic crystals for ray-tracing calculations. In: *J. Appl. Cryst.* 50 (2017), 1490-1497. – DOI 10.1107/S1600576717012626

[34] Gerlach, M. ; Anklamm, L. ; Antonov, A. ; Grigorieva, I. ; Holfelder, I. ; Kanngiesser, B. ; Legall, H. ; Malzer, W. ; Schlesiger, C. ; Beckhoff, B.: Characterization of HAPG mosaic crystals using synchrotron radiation. In: *J. Appl. Cryst.* 48 (2015), 1381-1390. – DOI 10.1107/S160057671501287

[5] Anklamm, L. ; Schlesiger, C. ; Malzer, W. ; Grötzsch, D. ; Neitzel, M. ; Kanngiesser, B.: A novel von Hamos spectrometer for efficient X-ray emission spectroscopy in the laboratory. In: *Rev. Sci. Instrum.* 785 (2014), 053110. – DOI 10.1063/1.4875986

[8] Baumann, J. ; Gnewkow, R. ; Staeck, S. ; Szwedowski-Rammert, V. ; Schlesiger, C. ; Mantouvalou, I. ; Kanngiesser, B.: Photon event evaluation for conventional pixelated detectors in energy-dispersive X-ray applications. In: *J. Anal. At. Spectrom.* 33 (2018), 2043-2052. DOI 10.1039/C8JA00212F

[71] Malzer, W. ; Grötzsch, D. ; Gnewkow, R. ; Schlesiger, C. ; Kowalewski, F. ; Van Kuiken, B. ; DeBeer, S. ; Kanngiesser, B.: A laboratory spectrometer for high throughput X-ray Emission Spectroscopy in catalysis research. In: *Rev. Sci. Instrum.* 89 (2018), 113111. DOI 10.1063/1.5035171

[111] Stiel, H. ; Schnürer, M. ; Legall, H. ; Malzer, W. ; Anklamm, L. ; Schlesiger, C. ; Janulewicz, K. A. ; Iqbal, M. ;d Nickles, P. V.; Prospects of ultrafast x-ray absorption investigations using laboratory based sources. In: *Proc. SPIE* 8849 (2013). DOI 10.1117/12.2023906

Danksagung

Zunächst möchte ich Birgit Kanngießer und Ronald Frahm herzlich dafür danken, dass sie sich bereit erklärt haben, meine Dissertation zu begutachten.

Ein großer Dank gebührt Birgit, die mich schon seit meiner Bachelorarbeit betreut und aushält und mir stets die Möglichkeit gegeben hat interessante Fragestellungen anzugehen. Dabei hatte ich auch immer die Freiheit für mich persönlich interessante Ansätze zu verfolgen. Danke, Birgt.

Ohne Wolfgang Malzer wäre diese Arbeit wohl nicht so wie sie jetzt ist und ich wäre auch nicht da wo wie ich jetzt bin. Du hast mir, auch bereits seit meiner Bachelorarbeit, stets geholfen meinen Weg zu finden und die vielen fachlichen oder auch nicht fachlichen Gespräche waren immer eine Anregung und haben Spaß gemacht. Ohne dich wäre ich vermutlich niemals so interessiert an einem Stück Graphit gewesen.

Insbesondere das Potential für die Katalyseforschung hätte nicht ohne die nette und auch funktionierende Zusammenarbeit mit Kollegen aus anderen Instituten und Diszplinen gezeigt und entwickelt werden können. Dafür gilt mein Dank den Arbeitsgruppen von Dr. Annette Trunschke am Fritz–Haber–Institut und von Prof. Dr. Arne Thomas an der TU Berlin.

Neben Lars Anklamm, der mich zu Beginn meiner Zeit in der Arbeitsgruppe begleitet hat, danke ich allen Studenten, mit denen ich während ihrer Bachelor– oder auch Masterarbeiten zusammenarbeiten durfte oder auch noch darf: Basti, Chiara, Felix, Jana, Johannes, Jonas, Julien, Julius, Leon, Marcel, Richard, Theo und Tobi. Besonders hervorheben möchte ich dabei Sebastian Praetz, der nach seiner Masterarbeit jetzt seine Doktorarbeit beginnen wird und mit dem ich viel zusammenarbeiten durfte. Basti, du warst stets ein Hilfe und es hat immer Spaß gemacht. Team Team!

Daneben bedanke ich mich natürlich bei der WolfGang und auch der ganzen Arbeitsgruppe Analytische Röntgenphysik für die schöne Zeit. Hier sind noch einmal zwei Personen hervorzuheben: Daniel und Veronika. Ohne Daniel würde in dieser Arbeitsgruppe wohl kaum ein Aufbau so aussehen wie er ist und unser Klebebandverbrauch wäre astronomisch. Veronika, meine Büronachbarin und auch mehr, musste mich und meine Macken lange Zeit ertragen. Außerdem hat uns das gemeinsame Zusammenschreiben sowohl zusammengeschweißt, als auch uns und unsere weitere Büronachbarin Gesa an den Rand des Wahnsinns gebracht. Aber ohne dich hätte die Arbeit und auch alles andere nur halb so viel Spaß gemacht. Ich werde dich sehr vermissen.

Ein großer Dank geht an alle Korrekturleser, die sich durch meine teilweise noch unfertige Arbeit gearbeitet haben. Hier möchte ich zu bereits oben genannten Personen noch ein paar andere hervorheben: Meli, Robert, Johanna und Melli.

Als letztes möchte vor allem meinen Freunden, meiner ganzen Familie und insbesondere Robert für alles danken!