

**Untersuchung von strukturellen und
elektronischen Phasenübergängen
geologisch relevanter Probensysteme
bei extremen Drücken mittels XRS
und XES**

Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
der Fakultät Physik der Technischen Universität Dortmund

vorgelegt von
Christopher Weis
geboren in Frankfurt am Main

Lehrstuhl für Experimentelle Physik I
Fakultät Physik
Technische Universität Dortmund
September 2018

1. Gutachter : Prof. Dr. Metin Tolan

2. Gutachter : Prof. Dr. Max Wilke

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Theoretische Grundlagen der angewendeten Methoden	5
2.1	Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie	5
2.1.1	Nichtresonante Inelastische Röntgenstreuung	9
2.1.2	Röntgen-Raman-Streuung	11
2.1.3	Röntgenemissionsspektroskopie	13
3	Die Probenumgebung bei extremen Drücken - Die Diamantstempelzelle	17
3.1	Diamantstempelzellen	17
3.1.1	Druckbestimmung in Diamantstempelzellen	21
4	Versuchsaufbau, Durchführung und experimentelle Details	25
4.1	Röntgenstreugeometrien	25
4.2	XRS an der Strahllinie ID20 der ESRF	27
4.3	Kombination von XRS und XES an der Strahllinie P01 bei PETRA III	30
4.4	Probenpräparation und experimentelle Details	33
4.4.1	Siderit und Magnesiosiderit	33
4.4.2	SiO ₂	35
4.4.3	NaAlSi ₃ O ₈ -Gläser und NaAlSi ₃ O ₈ -Schmelzen	36
4.5	Datenextraktion von XRS und XES Messungen	38
4.5.1	XRS	38
4.5.2	Untergrundabzug der XES Messungen	43
5	Druckinduzierter Spinübergang eisenhaltiger Karbonate	45
5.1	Ligandenfeldtheorie und Spinübergang	48
5.2	XRS an Siderit und Magnesiosiderit	50
5.2.1	Spinübergang von Fe ²⁺ in Siderit	50
5.2.2	Spinübergang von Fe ²⁺ in Magnesiosiderit	51
5.2.3	Spinübergangsdruck und -bereich von Siderit und Magnesiosiderit	52
5.2.4	Multipletterechnungen und Extraktion der Kristallfeldaufspaltung	55
5.3	Simultane XRS und XES Spektroskopie an Siderit	58
5.3.1	Fe K $\beta_{1,3}$ XES im Vergleich mit Fe M $_{2,3}$ XRS: Spinübergang in FeCO ₃	59
5.3.2	Siderite K $\beta_{2,5}$ Emission	61
5.3.3	Siderite K $\beta_{1,3}$ Emission bei extremen Drücken und Temperaturen	63
5.4	Zusammenfassung und Ausblick	64
6	Strukturelle Eigenschaften von Gläsern	67
6.1	Struktur und Eigenschaften von Gläsern	67
6.1.1	Netzwerkbildner, Zwischenoxide und Netzwerkwandler	69
6.1.2	Einbau von H ₂ O in silikatische Schmelzen	70

7 Lokale Struktur von Silizium und Sauerstoff in SiO₂ bei Drücken bis 110 GPa untersucht mit Röntgen-Raman-Streuung	73
7.1 Berechnungen mittels der Bethe-Salpeter-Gleichung (BSE)	74
7.2 Koordination von SiO ₂ Glas bis 110 GPa	74
7.3 Zusammenfassung und Ausblick	83
8 Lokale atomare Struktur von wasserhaltigen Gläsern und Schmelzen	85
8.1 Rechnungen	86
8.2 Ex-situ Messungen	86
8.2.1 XRS O K-Kante	88
8.2.2 XRS Na L _{2,3} - und K-Kante	91
8.2.3 XRS Al L _{2,3} -Kante	95
8.2.4 XRS Si L _{2,3} -Kante	96
8.3 In-situ Messungen	97
8.3.1 Na L _{2,3} -Kante	100
8.3.2 Si L _{2,3} -Kante	102
8.4 Zusammenfassung und Ausblick	103
9 Zusammenfassung und Ausblick	105
Literaturverzeichnis	I
A Anhang Kapitel 5	XIX
B Anhang Kapitel 7	XXI
C Anhang Kapitel 8	XXIX
Publikationen	XXXI
Danksagung	XXXIII
Eidesstattliche Erklärung	XXXV

Kapitel 1

Einleitung

Der Erdmantel erstreckt sich bis zu einer Tiefe von 2890 km [1] und besteht in großen Teilen aus Silikaten [2], Oxiden [3] und Karbonaten [4]. Diese Bestandteile setzen sich typischerweise aus Elementen mit niedrigen Ordnungszahlen wie Si, O, Al, Mg, Na, Ca und Übergangsmetallen wie etwa Fe zusammen. Die geophysikalischen Vorgänge im Erdinnern sind eng mit den physikalischen, chemischen und makroskopischen Eigenschaften dieser Bestandteile verknüpft, die wiederum auf der mikroskopischen Skala mit der lokalen elektronischen und atomaren Struktur korreliert sind. Mit zunehmender Tiefe steigen Temperatur und Druck signifikant bis 4000 K und 135 GPa im Erdmantel bis zur Kernmantelgrenze an [1]. Abhängig von diesen extremen Drücken und Temperaturen sowie der chemischen Zusammensetzung der beteiligten Komponenten kann es zu elektronischen und/oder strukturellen Phasenübergängen oder auch chemischen Reaktionen (z.B. Elementpartitionierung) kommen, die wiederum direkt die physikalischen Eigenschaften des Erdmantels beeinflussen.

So treten beispielsweise in eisenhaltigen Karbonaten, die potentielle Kandidaten für die Kohlenstoffspeicherung und den Kohlenstofftransport im Inneren der Erde darstellen und daher eine wichtige Rolle für den Kohlenstoffkreislauf der Erde spielen [5], druckinduzierte Spinzustandsänderungen von Fe von einem Hoch-Spin (HS, engl.: high-spin) in einen Niedrig-Spin (LS, engl.: low-spin) Zustand [6–8] auf. Mit diesem Phasenübergang geht ein Volumenkollaps der Einheitszelle einher [9], der zum Einen das chemische Verhalten des Eisens beeinflusst und zum Anderen eine Veränderung der makroskopischen Eigenschaften wie zum Beispiel der Schallgeschwindigkeit, der thermischen und elektrischen Leitfähigkeit und der Kompressibilität mit sich bringt [8]. Auch in Silikatgläsern oder Schmelzen ist der Transport (Aufstieg oder Abstieg im tiefen Erdmantel) eng mit physikalischen Eigenschaften wie der Dichte und der Viskosität verknüpft, die sich unter Kompression signifikant durch strukturelle Veränderungen ändern können. Dies wurde z.B. in Bezug auf die Si Koordinationsänderung in SiO_2 [10–14] unter Kompression gezeigt. Ebenfalls von großem wissenschaftlichen Interesse ist der Einbau von H_2O in Silikatgläsern und -schmelzen, der die physikalischen und chemischen Eigenschaften sowie die Eigenschaften beim Transport signifikant verändern kann. Dies ist von hoher Relevanz, da wasserhaltige Schmelzen an vielen Prozessen wie der magmatischen Differentiation, der Magmakristallisation, dem partiellen Schmelzen der Asthenosphäre in der Nähe der subduzierten ozeanischen Kruste, dem Aufstieg von Magma und der Abgabe flüchtiger Elemente mittels Vulkanausbrüchen beteiligt sind [15, 16].

Trotz der intensiven Forschung ist das dynamische Verhalten des Erdinneren gemessen am aktuellen Stand der Forschung nicht vollständig verstanden. Daher ist die experimentelle Bestimmung der elektronischen und strukturellen Eigenschaften der Bestandteile der inneren Erde in-situ, bei real vorliegenden Druck- und Temperaturbedingungen von äußerster Wichtigkeit. Für die Erzeugung dieser extremen Drücke von bis zu 1 TPa werden

Diamantstempelzellen (DAC, engl.: Diamond Anvil Cell) verwendet. Das Heizen der Probe bis zu Temperaturen von ≈ 1200 K wird in der Regel mittels Widerstandsheizung durchgeführt. Oberhalb von etwa 1200 K ist die thermische Stabilität der Heizmaterialien nicht mehr gewährleistet und der Wärmeübertrag auf die in der DAC befindlichen Probe wird mittels Heizlaser vorgenommen. Diese Laserheizsysteme decken einen Temperaturbereich von $T = 1300 - 5000$ K ab [17–19] und können bei der Verwendung von DACs auch Proben bei extremen Druckbedingungen heizen.

Zur Auflösung der atomaren und elektronischen Struktur existieren viele Messmethoden, die abhängig von der Fragestellung und dem möglichen Anwendungsbereich Vor- und Nachteile haben und einzeln oder auch kombiniert eingesetzt werden können. Dazu gehören z.B. die optische Raman Spektroskopie (siehe z.B. [6, 7, 20–25]) und die dazu komplementäre Infrarotspektroskopie (siehe z.B. [26, 27]), die strukturelle Informationen liefern können. Die Analyse und Interpretation der resultierenden Spektren ist jedoch meist aufwendig und oft nicht eindeutig [28]. Mit der Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS, engl.: electron energy loss spectroscopy, siehe z.B. [29–32]) können die elektronischen und atomaren Eigenschaften ermittelt werden. Dazu gehören beispielsweise die lokale Koordination, der Spin- sowie der Oxidationszustand. Eine weitere Messmethode stellt die Mößbauerspektroskopie dar, mit der Informationen über die strukturellen, magnetischen und elektronischen Eigenschaften von Mößbauer-aktiven Elementen ermittelt werden können [7, 33, 34]. Der Nachteil diese Methode bei der Verwendung von radioaktiven Laborquellen liegt darin, dass nur sehr große Proben (> 1 mm) vermessen werden können, die zudem noch mit einem Mößbauer-aktiven Element angereichert werden müssen. Mit der Brillouinspektroskopie [35, 36] können die Phononendispersionen vermessen und damit Parameter wie etwa die Schallgeschwindigkeit ermittelt werden. Häufig finden auch röntgenbasierte Messmethoden Anwendung¹. Dazu zählt die Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS, engl.: X-ray Absorption Spectroscopy), die wie EELS Informationen über die lokale Koordination, über den Spin- sowie über den Oxidationszustand liefern kann [37–40]. Hier kann je nach betrachtetem Energiebereich im Röntgenabsorptionsspektrum ein Nahkantenbereich (XANES, engl.: X-ray Absorption Near Edge Structure, bis zu 50 eV oberhalb der Absorptionskante) und ein Fernkantenbereich (EXAFS, engl.: Extended X-ray Absorption Spectroscopy) unterschieden werden [41]. Die Röntgendiffraktion (XRD, engl.: X-ray diffraction) [11, 13, 42, 43] kann Informationen über atomare Strukturen in kristallinen und amorphen Proben liefern. Mit der nuklearen inelastischen Streuung [44] sowie der inelastischen Röntgenstreuung an Phononen [45] können wie auch mit der zuvor genannten Brillouinspektroskopie die Phononendispersionen vermessen werden. Mit der elementselektiven Röntgenemissionsspektroskopie (XES, engl.: X-ray Emission Spectroscopy) können beispielsweise der Oxidations- und Spinzustand des Zentralatoms untersucht aber auch Informationen über die Liganden des Zentralatoms in der Kristallstruktur gewonnen werden [46–48]. Auch die Röntgen-Raman-Streuung (XRS, engl.: X-ray Raman Scattering) ist wie XES elementselektiv und liefert beispielsweise Informationen über den Oxidationszustand [49], die lokale Koordination [50] und den Spinzustand [51, 52].

Im Rahmen der vorliegenden Dissertation werden experimentelle Untersuchungen größtenteils in-situ an komplexen, geologisch relevanten Verbindungen bei hohen Drücken und Temperaturen im Wesentlichen mittels Röntgen-Raman-Streuung (XRS) durchgeführt. Bei den hauptsächlich vorliegenden Verbindungen bestehend aus leichten Elementen kann in stark absorbierenden Probenumgebungen wie DACs oder in komplexen chemischen Reaktoren die Untersuchung der lokalen atomaren und elektronischen Struktur mittels EELS

¹Mößbauerspektroskopie kann auch unter der Verwendung von Röntgenstrahlung genutzt werden. Hier ist das Vermessen auch von sehr kleinen Proben möglich.

oder XAS nicht vorgenommen werden, da die Einfallenergie der Elektronen bzw. Photonen zwingend im Bereich der Bindungsenergie liegen muss und diese auf Grund der geringen Eindringtiefe von der Probenumgebung oder auch von der Probe selbst absorbiert werden. XRS bietet bei der Verwendung harter Röntgenstrahlung (typischerweise 6 – 15 keV) die Möglichkeit auch Absorptionskanten von Elementen mit kleinen und mittleren Ordnungszahlen volumensensitiv unter extremen Drücken und Temperaturen in hochabsorbierenden Probenumgebungen vermessen zu können [53].

Eine Kombination der Untersuchung leichter und schwerer Elemente simultan in Kombination mit XES neben XRS ist wünschenswert, daher wurde auch XES genutzt, da auch hier die Energie des einfallenden Röntgenstrahls sowie die Energie der detektierten Fluoreszenzphotonen im harten Röntgenbereich liegen. XES ist daher auch zur Untersuchung der atomaren und elektronischen Strukturen (hier: Untersuchung der Fe $K\beta_{1,3}$ sowie $K\beta_{2,5}$ valence-to-core (vtc) Emissionslinien) bei extremen Drücken und Temperaturen gut geeignet. Beide Methoden werden daher (in Kombination mit Simulationen) im Rahmen der experimentellen Arbeiten zu dieser Dissertation eingesetzt. Die experimentellen Untersuchungen gliedern sich in 3 Schwerpunkte.

Im ersten Teil der experimentellen Arbeiten wurden eisenhaltige Karbonate in-situ bei hohen Drücken und Temperaturen untersucht. Hauptsächliches Ziel der Studie ist, den Druckübergangsbereich der Spinzustandsänderung als Funktion des Eisengehaltes bzw. den Einfluss von Mg zu untersuchen. In der Literatur wird z.B. kontrovers diskutiert, ob die Materialzusammensetzung den Spinübergangsdruck und -bereich beeinflusst [20, 21, 54–56]. Die nicht sehr schlüssigen Ergebnisse der unterschiedlichen Messmethoden XRD [43] und optische Raman Spektroskopie [21] haben zu andauernden Diskussionen im Bezug auf den Effekt der chemischen Komposition auf den Spinübergang geführt. Die genannten Messmethoden sind aber im Wesentlichen sensitiv auf strukturelle Veränderungen und weisen den druckinduzierten Spinübergang nur indirekt über den Volumenkollaps nach. Daher werden mit XES und XRS alternative Methoden simultan genutzt, um einen tieferen Einblick in den Spinübergangsmechanismus zu erhalten. In einem kombinierten Aufbau wird daher die lokale atomare und elektronische Struktur mittels XES an der $K\beta$ Emissionslinie (inklusive $K\beta_{2,5}$ vtc Emission) von Elementen mit größeren Ordnungszahlen und mittels XRS an Absorptionskanten von Elementen mit kleinen Ordnungszahlen simultan gemessen. Zusätzlich können mittels Detektion der Fe $K\beta_{1,3}$ Fluoreszenz Informationen über den Spinzustand von Fe [47, 57–62] und zusätzlich mittels Fe $K\beta_{2,5}$ vtc Emission Informationen über die Liganden im Kristallsystem [48] gewonnen werden.

In einer zweiten experimentellen Studie wurde im Rahmen einer Kollaboration mit Sylvain Petitgirard (Bayerisches Geoinstitut) der Verdichtungsmechanismus von SiO_2 Glas bei Raumtemperatur und extremen Drücken bis zu 108 GPa mittels XRS untersucht. SiO_2 ist ein Hauptbestandteil silikatischer Schmelzen und wird oft auf Grund des netzwerkformenden Charakters in Silikaten als Referenzmaterial herangezogen, um das Verhalten amorpher silikatischer Verbindungen [36, 63, 64] und Schmelzen [42, 65] bei großen Drücken erklären zu können. Gläser erfahren bei der Kompression signifikante strukturelle Veränderungen [10–14] mit sehr ähnlichen Si Koordinationsveränderungen verglichen mit Schmelzen [12, 14, 42, 66–68]. Daher wurden auf Grund der speziellen Bedingungen (hohe Drücke und hohe Temperaturen) Gläser als Analogon für Schmelzen verwendet. Auf Grund der Diskrepanzen der Ergebnisse einzelner Studien zur druckabhängigen Änderung der Koordination und damit der Dichte beispielsweise mittels XRD² [11, 13, 14] besteht großes Interesse an

²Lediglich sensitiv auf die langreichweitige atomare Struktur ohne Aufschluss über die lokale elektronische Struktur, die strukturelle Neuordnungen widerspiegelt.

einer elementspezifischen Messmethode wie XRS, die die lokale strukturelle und elektronische Veränderungen von Silizium und Sauerstoff direkt auflösen kann. Eine Analyse der Si Koordinationszahl (CN, engl.: coordination number) mittels XRS kann demnach helfen, die Kontroverse zu lösen. Der Fokus dieser experimentellen Analyse liegt daher in der Untersuchung des Kompressionsmechanismus von SiO_2 durch Messungen an der Si $L_{2,3}$ - und O K-Kante mittels XRS. Hierbei wurden unter anderem die Si und O Koordinationszahl bis zu einem Druck von 108 GPa extrahiert.

In einer kombinierten Druck- und Temperaturstudie wurde weiterhin der Einfluss des Einbaus von H_2O in Silikatgläsern und -schmelzen mittels XRS studiert. Hierfür wird die lokale atomare Struktur von trockenem $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ und wasserhaltigem $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Glas zunächst ex-situ untersucht. Darüber hinaus werden erste experimentelle Untersuchungen einer wasserhaltigen Schmelze bis zu einem Druck von 0,5 GPa und Temperaturen von 400 °C in-situ vorgenommen. Die Untersuchung wasserhaltiger Schmelzen ist von großer geologischer Relevanz, weil schon bei sehr geringen Zusätzen von nur 0,1 wt.% bzw. 0,18 wt.% Wasser in SiO_2 Glas und Natriumtrisilikat z.B. die Viskosität um einen Faktor 10 für SiO_2 [69] und einen Faktor 5 für Natriumtrisilikat [70] durch das Aufsprengen des Silikatnetzwerks abnimmt. Gleiches gilt etwa auch für das System SiO_2 - NaAlO_2 - H_2O . Die durch das Wasser induzierten strukturellen Veränderungen auf Aluminosilikate - wie das in dieser Arbeit vermessene $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Glas - wird in der Literatur kontrovers diskutiert (siehe Review von Kohn [16] oder [15]).

Die vorliegende Arbeit ist folgendermaßen gegliedert: Im Kapitel 2 werden zunächst die theoretischen Grundlagen der in dieser Arbeit verwendeten inelastischen Röntgenstreuungsmethoden XRS und XES behandelt. In Kapitel 3 werden der Aufbau und die Funktionsweise von Diamantstempelzellen für die Erzeugung von extremen Drücken und Temperaturen erläutert sowie unterschiedliche Messmethoden für die Druck- und die Temperaturbestimmung vorgestellt. Kapitel 4 beschäftigt sich mit den Versuchsaufbauten, der Durchführung der Experimente sowie speziellen Details wie der Probenpräparation und der Prozedur der Datenextraktion zur Auswertung der XRS und XES Spektren. Dem schließen sich in Kapitel 5 die Ergebnisse der experimentellen Untersuchung des druckinduzierten Spinüberganges eisenhaltiger Karbonate an. In Kapitel 6 wird kurz auf die Struktur und wichtige Eigenschaften von Gläsern eingegangen. Dem schließen sich in Kapitel 7 die Ergebnisse der experimentellen Studie des Kompressionsverhaltens von SiO_2 Glas und in Kapitel 8 die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen des Einbaus von H_2O in $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Gläsern und Schmelzen an. Die Ergebnisse dieser Arbeit werden in Kapitel 9 zusammengefasst und ein Ausblick auf weitere Arbeiten gegeben, die einen Beitrag zum besseren Verständnis der Dynamik des Erdinneren leisten können.

Kapitel 2

Theoretische Grundlagen der angewendeten Methoden

2.1 Wechselwirkung von Röntgenstrahlung mit Materie

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Methoden der inelastischen Röntgenstreuung an Materie benutzt, um die elektronische und atomare Struktur von geologisch relevanten Proben bei extremen Temperatur- und Druckbedingungen zu untersuchen. Die Messgröße bei Röntgenstreuexperimenten ist proportional zum doppelt differenziellen Wirkungsquerschnitt (DDSCS, engl.: Double Differential Scattering Cross Section). Daher wird in diesem Kapitel der DDSCS in seiner allgemeinen Form quantenmechanisch hergeleitet. Im späteren Verlauf wird dieser allgemeine Ausdruck für den DDSCS für die im Rahmen dieser Arbeit verwendete nichtresonante inelastische Röntgenstreuung (NRIXS, engl.: Non-Resonant Inelastic X-ray Scattering) vereinfacht. Im Speziellen wird auf die Röntgenemissionsspektroskopie (XES, engl.: X-ray Emission Spectroscopy) und die nichtresonante Röntgen-Raman-Streuung (XRS, engl.: X-ray Raman Scattering) eingegangen.

In der Abbildung 2.1 ist die Geometrie eines Röntgenstreuvorganges schematisch dargestellt. Der einfallende Röntgenstrahl mit der Energie $E_1 = \hbar\omega_1$, der Polarisation ϵ_1 und dem

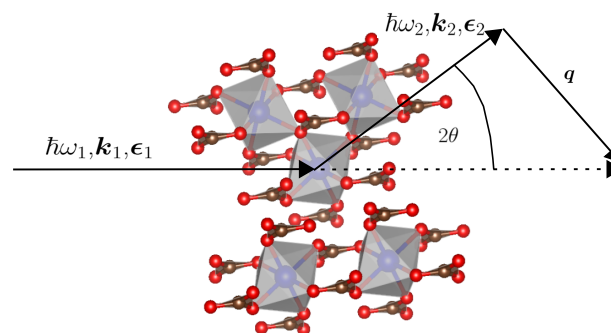


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung eines Röntgenstreuvorganges. Der einfallende Röntgenstrahl mit der Energie $\hbar\omega_1$, dem Wellenvektor \mathbf{k}_1 und der Polarisation ϵ_1 wird am Probenvolumen um den Winkel 2θ gestreut. Die gestreuten Photonen besitzen die Energie $\hbar\omega_2$, den Wellenvektor \mathbf{k}_2 und die Polarisation ϵ_2 . Bei diesem Streuprozess wird die Energie $\hbar\omega = \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2$ und der Impuls $\hbar\mathbf{q} = \hbar\mathbf{k}_1 - \hbar\mathbf{k}_2$ auf die Probe übertragen.

Wellenvektor \mathbf{k}_1 wird an der zu untersuchenden Probe gestreut. Die unter dem Winkel 2θ gestreuten Photonen mit der Energie $\hbar\omega_2$, der Polarisation \mathbf{e}_2 und dem Wellenvektor \mathbf{k}_2 werden von einem Detektor im Raumwinkelement $d\Omega_2$ detektiert. Durch den Streuprozess wird auf das System eine Energie von $\hbar\omega = \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2$ und ein Impuls von $\hbar\mathbf{q} = \hbar\mathbf{k}_1 - \hbar\mathbf{k}_2$ transferiert. Der Wellenvektorübertrag kann als Funktion des Streuwinkels 2θ ausgedrückt werden. Dieser beläuft sich mit der Lichtgeschwindigkeit c auf

$$|\mathbf{q}| = \sqrt{\omega_1^2 + \omega_2^2 - 2\omega_1\omega_2 \cos(2\theta)}/c \quad (2.1)$$

und kann mit $\omega \ll \omega_1$ zu

$$|\mathbf{q}| \approx 2|\mathbf{k}_1| \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) = \frac{4\pi}{\lambda_1} \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) \quad (2.2)$$

vereinfacht werden [41, 53]. Der Wellenvektorübertrag ist gemäß Formel (2.2) nur vom Streuwinkel sowie der Wellenlänge des einfallenden Röntgenstrahls abhängig. Die folgende Herleitung des DDSCS orientiert sich an Blume [71] und Schülke [53]. Ausgangspunkt für die theoretische Beschreibung eines Röntgenstreuvorganges ist der Hamiltonoperator \mathcal{H} für Elektronen in einem quantisierten elektromagnetischen Feld:

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = & \frac{1}{2m} \sum_j \left[\mathbf{p}_j - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \right]^2 + \sum_{jj'} \mathbf{V}(\mathbf{r}_{jj'}) \\ & - \frac{e\hbar}{2mc} \sum_j \boldsymbol{\sigma}_j \cdot \nabla \times \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) - \frac{1}{2} \cdot \frac{e\hbar}{2m^2c^2} \sum_j \boldsymbol{\sigma}_j \cdot \mathbf{E}(\mathbf{r}_j) \times \left[\mathbf{p}_j - \frac{e}{c} \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \right] \\ & + \sum_{\mathbf{k}\xi} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left[c^+(\mathbf{k}\xi)c(\mathbf{k}\xi) + \frac{1}{2} \right]. \end{aligned} \quad (2.3)$$

Hierbei beschreibt $\mathbf{V}(\mathbf{r}_{jj'})$ die Coulombwechselwirkung des j' -ten und j -ten Elektrons mit der Elementarladung e , der Elektronenmasse m sowie deren Impuls \mathbf{p}_j und Spin $\boldsymbol{\sigma}_j$. $\mathbf{A}(\mathbf{r}_j)$ und $\mathbf{E}(\mathbf{r}_j)$ sind die Operatoren des Vektorpotenzials und des elektrischen Feldes der elektromagnetischen Wellen an der Position des j -ten Elektrons. Bei $c^+(\mathbf{k}\xi)$ und $c(\mathbf{k}\xi)$ handelt es sich um Operatoren zur Photonenerzeugung und Photonenvernichtung. Die ersten beiden Terme beschreiben die kinetische Energie der Elektronen im elektromagnetischen Feld sowie deren potenzielle Energie hervorgerufen durch die Coulombwechselwirkung der Elektronen untereinander. Der dritte Term beschreibt die potenzielle Energie des magnetischen Moments $\boldsymbol{\mu} = (e\hbar/2mc^2)\boldsymbol{\sigma}$ im magnetischen Feld $\nabla \times \mathbf{A}$ der elektromagnetischen Welle. Der vierte Term steht für die potenzielle Energie von $\boldsymbol{\mu}$ im magnetischen Feld $(1/c)(\mathbf{v} \times \mathbf{E})$ hervorgerufen durch das sich mit der Geschwindigkeit $\mathbf{v} = (1/m)[\mathbf{p} - (e/c)\mathbf{A}]$ fortbewegenden Elektrons. Letzteres beschreibt die Spin-Bahn-Kopplung. Der zusätzliche Faktor $1/2$ wird als Thomas Faktor bezeichnet und stellt einen Korrekturfaktor für die klassische Spin-Bahn-Wechselwirkung der Elektronen des Atoms dar [72]. Der Ursprung dieses Faktors in dem Spin Orbit Term des Hamiltonoperators lässt sich in klassischer Betrachtung der Elektronen nachvollziehen, die sich in senkrecht zueinander ausgerichteten magnetischen und elektrischen Feldern bewegen, die so gewählt sind, dass die elektrische Coulombkraft und die magnetische Lorentzkraft gegenseitig aufgehoben werden.

Der letzte Term aus (2.3) repräsentiert die Energie des Photonenfeldes summiert über alle Wellenvektoren \mathbf{k} und Polarisationen ξ . Das Vektorpotenzial \mathbf{A} kann als Summe über alle Moden $\mathbf{k}\xi$ des elektromagnetischen Feldes ausgedrückt werden und kommt damit auf

die Form

$$\mathbf{A}(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k}\xi} \sqrt{\frac{2\pi\hbar c^2}{V\omega_{\mathbf{k}}}} \left[\boldsymbol{\epsilon}(\mathbf{k}\xi) c(\mathbf{k}\xi) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} + \boldsymbol{\epsilon}^*(\mathbf{k}\xi) c^+(\mathbf{k}\xi) e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \right]. \quad (2.4)$$

Die magnetischen Interaktionen aus (2.3) mit dem Photonenfeld sind zum Einen schwach und zum Anderen nicht Schwerpunkt dieser Arbeit. Daher werden im Folgenden Terme, die explizit das Vektorpotential \mathbf{A} in Verbindung mit dem Elektronenspin $\boldsymbol{\sigma}$ enthalten vernachlässigt. Für die Herleitung des Wirkungsquerschnittes eines Röntgenstreuexperimentes müssen aber Beiträge des ungestörten Systems und des gestörten Systems (Terme die explizit das Vektorpotential \mathbf{A} enthalten) aus (2.3) separiert werden. Hierfür wird die Coulombgleichung $\nabla \cdot \mathbf{A} = 0$ genutzt und ein skalares Potential ϕ eingeführt, das den Operator des elektrischen Feldes auf folgende Form bringt:

$$\mathbf{E} = -\nabla\phi - \frac{1}{c}\dot{\mathbf{A}}. \quad (2.5)$$

Durch Ausführen des quadratischen Ausdrucks im ersten Term von (2.3) und die Vereinfachung des Spin-Bahn-Kopplungsanteils mit (2.5)¹ kann der Hamiltonoperator \mathcal{H} in seine Einzelteile \mathcal{H}_0 (ungestörtes Elektronensystem), \mathcal{H}_R (elektromagnetisches Feld) und \mathcal{H}_{ww} (Wechselwirkungsanteil) zerlegt werden. Diese lauten wie folgt:

$$\mathcal{H}_0 = \frac{1}{2m} \sum_j \mathbf{p}_j^2 + \sum_{jj'} \mathbf{V}(\mathbf{r}'_{jj}) + \frac{e\hbar}{4m^2c^2} \sum_j \boldsymbol{\sigma}_j \cdot (\nabla\phi \times \mathbf{p}_j) \quad (2.6)$$

$$\mathcal{H}_R = \sum_{\mathbf{k}\xi} \hbar\omega_{\mathbf{k}} \left[c^+(\mathbf{k}\xi) c(\mathbf{k}\xi) + \frac{1}{2} \right] \quad (2.7)$$

$$\mathcal{H}_{\text{ww}} = \underbrace{\frac{e^2}{2mc^2} \sum_j \mathbf{A}^2(\mathbf{r}_j)}_{\mathcal{H}_{\text{ww1}}} - \underbrace{\frac{e}{mc} \sum_j \mathbf{A}(\mathbf{r}_j) \cdot \mathbf{p}_j}_{\mathcal{H}_{\text{ww2}}} \quad (2.8)$$

Unter der Berücksichtigung, dass die Photonenerzeuger und Photonvernichter nur in linearer Form in (2.4) vorliegen und dass es sich bei einem Röntgenstreuexperiment um einen Zwei-Photonen-Prozess handelt, muss der Wechselwirkungsterm \mathcal{H}_{ww2} (linear in \mathbf{A}) in Störungstheorie zweiter Ordnung betrachtet werden. \mathcal{H}_{ww1} hängt quadratisch von \mathbf{A} ab und wird daher mit der Störungstheorie erster Ordnung behandelt. Hier wird auch deutlich, warum bei der Vereinfachung des Spin-Bahn-Kopplungsteils die Terme linear in \mathbf{A} vernachlässigt wurden. Letztere müssten mit der Störungstheorie zweiter Ordnung behandelt werden und würden eine höhere Ordnung als $(v/c)^2$ aufweisen. Der Beitrag zum Wirkungsquerschnitt ist daher für diese Terme in erster Näherung vernachlässigbar klein. Die Entwicklung von \mathcal{H}_{ww} mit Hilfe der Störungstheorie und der Anwendung Fermis Goldener Regel bringt die Übergangswahrscheinlichkeit w des Systems auf folgende Form:

$$w = \frac{2\pi}{\hbar} \left| \langle \mathbf{F} | \mathcal{H}_{\text{ww1}} | \mathbf{I} \rangle + \sum_n \frac{\langle \mathbf{F} | \mathcal{H}_{\text{ww2}} | \mathbf{N} \rangle \langle \mathbf{N} | \mathcal{H}_{\text{ww2}} | \mathbf{I} \rangle}{(E_I - E_N)} \right|^2 \delta(E_I - E_F) \quad (2.9)$$

¹ Weil der Spin-Bahn-Kopplungsterm Ausdrücke in der Größenordnung $(v/c)^2$ besitzt und im Rahmen dieser Arbeit Streuprozesse betrachtet werden, werden bei der Ausführung des quadratischen Terms aus (2.3) Terme quadratisch in \mathbf{A} sowie unabhängig von \mathbf{A} weiterverwendet und Terme linear in \mathbf{A} vernachlässigt. Der Grund hierfür wird im späteren Verlauf bei der Herleitung der Kramers-Heisenberg Formel deutlich.

Hierbei beschreiben $|I\rangle$, $|N\rangle$ und $|F\rangle$ den Anfangszustand, Zwischenzustand und Endzustand des Systems mit den dazugehörigen Energien E_I , E_N und E_F . Diese Zustände werden als Produkt aus den elektronischen Zuständen $|i\rangle$, $|n\rangle$ und $|f\rangle$ mit den Zuständen des einfallenden $|\mathbf{k}_1\xi_1\rangle$ und gestreuten Photonenfeldes $|\mathbf{k}_2\xi_2\rangle$ dargestellt. Die Delta-Distribution gewährleistet die Energieerhaltung. Die auftretenden Zustände sowie die dazugehörigen Energien relevant für den Streuvorgang sind in der Tabelle 2.1 aufgelistet. Die störungstheo-

	$ I\rangle$	$ N\rangle$		$ F\rangle$
Zustand	$ I\rangle = i, \mathbf{k}_1\xi_1, 0\rangle$	Fall 1 $ N\rangle = n, 0\rangle$	Fall 2 $ N\rangle = n, \mathbf{k}_1\xi_1, \mathbf{k}_2\xi_2\rangle$	$ F\rangle = f, 0, \mathbf{k}_2\xi_2\rangle$
Energie	$E_I = E_i + \hbar\omega_1$	Fall 1 $E_N = E_n$	Fall 2 $E_N = E_n + \hbar\omega_1 + \hbar\omega_2$	$E_F = E_f + \hbar\omega_2$

Tabelle 2.1: Mögliche Anfangs-, Zwischen- und Endzustände mit den dazugehörigen Energien. Für den Zwischenzustand gibt es zwei Möglichkeiten. Das einfallende Photon kann zum Einen vor der Erzeugung des gestreuten Photons vernichtet (Fall 1) und zum Anderen nach der Erzeugung des gestreuten Photons vernichtet werden (Fall 2).

retische Behandlung zweiter Ordnung von \mathcal{H}_{ww2} aus (2.9) führt zu der Erkenntnis, dass es für die Erzeugung des Zwischenzustandes zwei Möglichkeiten gibt. Das einfallende Photon kann zum Einen vor der Erzeugung des gestreuten Photons und zum Anderen nach der Erzeugung des gestreuten Photons vernichtet werden. Dieser Sachverhalt ist auch in der Abbildung 2.2 dargestellt. Das Einsetzen der Zwischenzustandsenergien E_N beider Fäl-

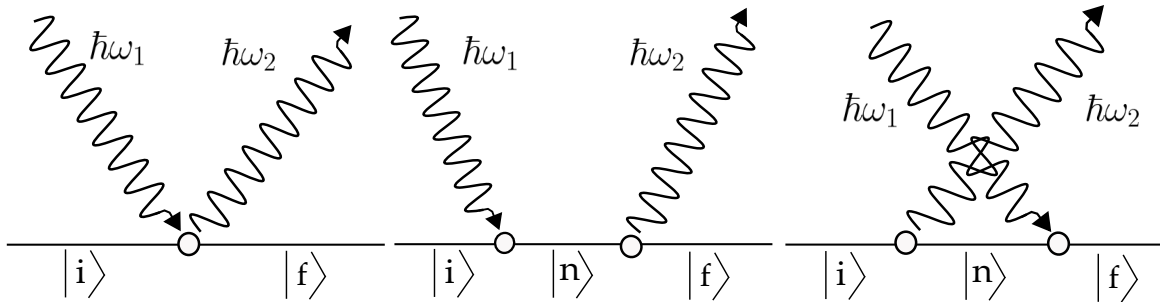


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der drei unterschiedlichen Röntgenstreuvorgänge. Der Anfangszustand $|i\rangle$ kann direkt in den Endzustand $|f\rangle$ (links) oder über einen Zwischenzustand $|n\rangle$ angeregt werden (mitte und rechts). Modifiziert nach [73].

le in (2.9) zeigt, dass nur der erste Fall zu einem resonanten Term führt. Der DDSCS der als

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\hbar\omega_2} = \frac{\text{Strom gestreuter Photonen im Raumwinkelement } [\Omega, \Omega + d\Omega] \text{ und im Energieelement } [\hbar\omega_2, \hbar\omega_2 + d\hbar\omega_2]}{\text{Stromdichte einfallender Photonen} \times d\Omega \times d\hbar\omega_2}$$

veranschaulicht geschrieben werden kann, wird nun mit Hilfe von (2.9) und der Beziehung $d^2\sigma/d\Omega d\hbar\omega_2 = wV^2\omega_2^2/8\pi^3\hbar c^4$ bestimmt und beläuft sich auf

$$\begin{aligned}
\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\hbar\omega} &= \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right) \left| \langle f | \sum_j e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} | i \rangle (\boldsymbol{\epsilon}_1 \cdot \boldsymbol{\epsilon}_2^*) \right. \\
&\quad + \frac{\hbar^2}{m} \sum_n \sum_{jj'} \left(\frac{\langle f | \frac{\boldsymbol{\epsilon}_2^* \cdot \mathbf{p}_j}{\hbar} e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_j} | n \rangle \langle n | \frac{\boldsymbol{\epsilon}_1 \cdot \mathbf{p}_{j'}}{\hbar} e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_{j'}} | i \rangle}{E_i - E_n + \hbar\omega_1 - i\frac{\Gamma_n}{2}} \right. \\
&\quad \left. \left. + \frac{\langle f | \frac{\boldsymbol{\epsilon}_1 \cdot \mathbf{p}_j}{\hbar} e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_j} | n \rangle \langle n | \frac{\boldsymbol{\epsilon}_2^* \cdot \mathbf{p}_{j'}}{\hbar} e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_{j'}} | i \rangle \right) \right|^2 \\
&\quad * \delta(E_i - E_f + \hbar\omega). \tag{2.10}
\end{aligned}$$

Dieser Ausdruck wird auch als Kramers-Heisenberg Formel bezeichnet [74]. Um Divergenzen im Resonanzfall zu vermeiden, wird auf Grund der endlichen Lebensdauer (\hbar/Γ_n) des Lochzustandes nach der Anregung durch das einfallende Photon die natürliche Linienbreite Γ_n des Zwischenzustandes eingeführt. E_n wird hierbei durch $E_n + i\Gamma_n/2$ ersetzt [75, 76]. Für $|i\rangle = |f\rangle$ beschreibt (2.10) die elastische und für $|i\rangle \neq |f\rangle$ die inelastische Röntgenstreuung.

2.1.1 Nichtresonante Inelastische Röntgenstreuung

Bei der Nichtresonanten Inelastischen Röntgenstreuung wird durch den Energieübertrag $\hbar\omega$ ein gebundenes Elektron in einen energetisch höheren Zustand angeregt. Während der zweite Term des DDSCS (2.10) Resonanzen aufweisen kann und damit in bestimmten experimentellen Konfigurationen einen sehr großen Beitrag zum DDSCS liefert, treten beim dritten Term solche Fälle nicht auf. Sind die experimentellen Parameter weit weg von jeglichen Resonanzen, dann dominiert der erste Term aus der Kramers-Heisenberg Formel. Dadurch trägt nur der Wechselwirkungsterm \mathcal{H}_{ww1} quadratisch im Vektorpotenzial \mathbf{A} zum DDSCS bei. Dieser beläuft sich im Falle von NRIXS auf

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\hbar\omega} = r_0^2 \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right) |\boldsymbol{\epsilon}_1 \cdot \boldsymbol{\epsilon}_2^*|^2 \sum_{i,f} \left| \langle f | \sum_j e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} | i \rangle \right|^2 \delta(E_i - E_f + \hbar\omega) \tag{2.11}$$

$$= \left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Th}} S(\mathbf{q}, \omega) \tag{2.12}$$

mit dem dynamischen Strukturfaktor

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \sum_{i,f} \left| \langle f | \sum_j e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j} | i \rangle \right|^2 \delta(E_i - E_f + \hbar\omega), \tag{2.13}$$

der die gesamten Informationen aller elektronischen Anregungen beinhaltet sowie dem klassischen Elektronenradius $r_0 = e^2/mc^2$ und dem Thomson-Wirkungsquerschnitt

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right)_{\text{Th}} = r_0^2 \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right) |\boldsymbol{\epsilon}_1 \cdot \boldsymbol{\epsilon}_2^*|^2, \tag{2.14}$$

der die Kopplung zwischen Elektron und Photon beschreibt. Hierbei wurde der DDSCS mit der Berücksichtigung aller möglichen Anfangs- und Endzustände ausgeführt. Nach van Hove [77] kann die Streuung am Vielteilchensystem auch in einem anderen Streubild betrachtet werden. Hierfür wird das Dissipations-Fluktuations-Theorem ausgenutzt, das besagt,

dass die Reaktion des Systems nach einer äußeren Störung durch den Röntgenstreuungsvorgang die gleiche ist, wie die durch Dichtefluktuationen hervorgerufene Reaktion des Systems. Genauer gesagt die Korrelation der Elektronendichte am Ort \mathbf{r}_j zum Zeitpunkt 0 mit der Elektronendichte am Ort $\mathbf{r}_{j'}$ zum Zeitpunkt t . In diesem Streubild kann der dynamische Strukturfaktor auch als

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \frac{1}{2\pi\hbar} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-i\omega t} \langle i | \sum_{jj'} e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_j(0)} e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}_{j'}(t)} | i \rangle \quad (2.15)$$

geschrieben werden. Wobei ω^{-1} und q^{-1} die Zeit- und Längenskalen des Streuvorganges beschreiben.

In Abhängigkeit von den Energie- und Längenskalen in Relation zu den Impuls- und Energieüberträgen können gemäß Schülke [53] vier unterschiedliche NRIXS-Impuls und -Energiebereiche unterschieden werden, bei denen unterschiedliche Anregungen dominieren:

1. Valenzelektronanregungen dominieren für $q \cdot r_c \approx 1$ und $\omega \approx \omega_c$ mit der Plasmonenfrequenz ω_c und den interpartikulären Abständen der Elektronen r_c .
2. Streuung durch die Anregung kernnaher Elektronen liegen vor, wenn $qa \leq 1$ und $\hbar\omega \approx E_B$ erfüllt ist. E_B ist die Bindungsenergie des kernnahen Elektrons und a der Orbitalradius. Bei diesem Grenzfall handelt es sich um die Röntgen-Raman-Streuung. Näheres hierzu findet sich in Kapitel 2.1.2.
3. Für $qd \approx 1$ und $\omega \approx \omega_{\text{ph}}$ treten bevorzugt Phononenanregungen auf. Hierbei beschreiben d und ω_{ph} den Abstand der Ionen untereinander und die Phononenfrequenz.
4. Comptonstreuung dominiert für $\hbar\omega \gg E_0$ und $q \cdot r_c \gg 1$ mit der charakteristischen Energie E_0 des Systems (Fermienergie von Valenzelektronen oder die Bindungsenergie der Zustände der inneren Elektronenschale).

Die möglichen Anregungen in Abhängigkeit des Energieübertrages in einem NRIXS Experiment sind in der Abbildung 2.3 schematisch dargestellt. Für kleine Energieüberträge domi-

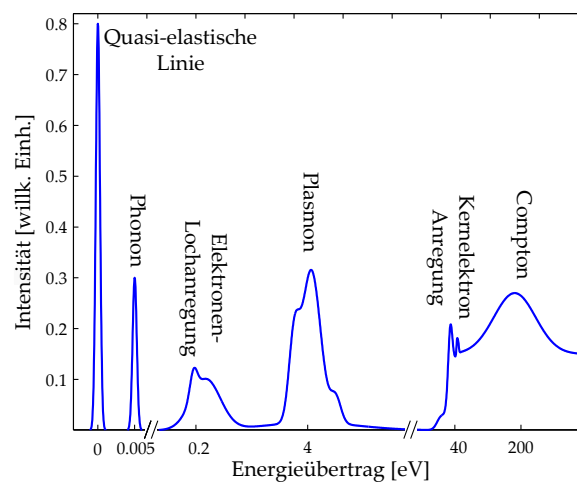


Abbildung 2.3: Schematische Darstellung der möglichen Anregungen des Systems in einem NRIXS Experiment in Abhängigkeit des Energieübertrages. Modifiziert nach [53].

nieren Phonon-, Plasmon- und Valenzbandanregungen. Die Anregung von Elektronen aus kernnahen Energiezuständen in unbesetzte Zustände treten bei typischen Bindungsenergien der Probe auf. Letztere sind elementspezifisch und können für die Elemente in natürlicher Form in [78] nachgeschlagen werden. Den Kernelektronenanregungen schließt sich das breite Comptonprofil an, das sich über mehrere 100 eV erstreckt. Für große Impulsüberträge q hat das Compton-Profil den stärksten Beitrag, während bei kleinem q Anregungen, die sich auf großen Längenskalen ($\propto q^{-1}$) wie Phononen-, Elektron-Loch- und Plasmonanregungen abspielen, dominieren [53].

2.1.2 Röntgen-Raman-Streuung

Ist wie zuvor erwähnt $\hbar\omega \approx E_B$ und $\hbar\omega_1 \gg E_B$ dann spricht man von XRS. In XRS Experimenten kann die Bindungsenergie eines elektrischen Zustandes vermessen werden, während die Form des XRS Spektrums Informationen über die partielle unbesetzte Zustandsdichte und die lokale atomare Struktur im Allgemeinen liefert. Aus diesen Anregungsspektren lassen sich Eigenschaften wie beispielsweise der Oxidationszustand [49], die lokale Koordination [50] und der Spinzustand [51, 52] extrahieren. Im Folgenden wird die Impulsübertragsabhängigkeit und der Informationsgehalt von XRS Experimenten diskutiert und analysiert. Im Anschluss wird die bisher betrachtete Ein-Elektronen Näherung auf ein System mit vielen miteinander wechselwirkenden Elektronen erweitert, weil im Falle von stark korrelierten Elektronensystemen wie Übergangsmetallen und Metallen der Seltenen Erden Multiplett-Effekte eine große Rolle spielen [76].

Zur Diskussion des dynamischen Strukturfaktors wird dieser in Abhängigkeit der unbesetzten elektronischen Zustandsdichte $\rho_L(E)$ sowie des Übergangsmatrixelements $M_L(\mathbf{q}, E) = \langle R_L | e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} | i \rangle$ ausgedrückt [79, 80]:

$$S(\mathbf{q}, \omega) = \sum_L |M_L(\mathbf{q}, E)|^2 \rho_L(E) \quad (2.16)$$

$L = (m, l)$ stellt den Drehimpuls mit der Drehimpulsquantenzahl l und der magnetischen Quantenzahl m dar und mit R_L werden die finalen Elektronenzustände nach der Anregung mit der Energie E betitelt. Die Messung des dynamischen Strukturfaktors bietet daher Aufschluss über die elektronische unbesetzte Zustandsdichte [80]. Entwickelt man den Übergangsoperator aus $M_L(\mathbf{q}, E)$ als Funktion von Kugelflächenfunktionen Y_{lm} und Besselfunktionen j_l dann ergibt sich

$$e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = 4\pi \sum_{lm} i^l j_l(qr) Y_{lm}^*(\hat{\mathbf{q}}) Y_{lm}(\hat{\mathbf{r}}). \quad (2.17)$$

$\hat{\mathbf{q}}$ und $\hat{\mathbf{r}}$ stellen die Einheitsvektoren von \mathbf{q} und \mathbf{r} dar. Hier wird ersichtlich, dass der Beitrag der Matrixelemente für die unterschiedlichen Anregungskanäle (Dipolübergänge und nicht dipolare Übergänge) eng mit dem Wellenvektorübertrag q verknüpft ist.

Eine etwas simplere Betrachtung der Impulsabhängigkeit bei XRS Experimenten bietet die Entwicklung des Übergangsoperators aus (2.13) mit Hilfe der Taylor-Entwicklung [53]:

$$e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = 1 + i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r} + (i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})^2/2 + \mathcal{O}\left((\mathbf{q}\cdot\mathbf{r})^3\right). \quad (2.18)$$

Unter der Annahme, dass der Endzustand und der Anfangszustand orthogonal sind, tragen nur die Terme erster und zweiter Ordnung der Taylor-Reihenentwicklung bei. Für kleine Impulsüberträge $qa \ll 1$ treten nur Dipolübergänge auf, während bei großen q nicht-dipolare Übergänge im XRS Spektrum dominieren² [53, 79, 81–86]. XRS bietet daher Aufschluss über die gesamte partielle unbesetzte elektronische Zustandsdichte des Proben-systems im Vergleich zur Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS, engl.: X-ray Absorption Spectroscopy) oder Elektronenenergieverlustspektroskopie (EELS, engl.: Electron Energy Loss Spectroscopy) [79]. Des Weiteren können durch die Änderung des Streuwinkels gemäß (2.2) gezielt Dipol- und/oder Multipolübergänge angeregt werden.

Ein Vergleich des XAS und XRS Wirkungsquerschnittes w für kleine q zeigt, dass im Rahmen der Dipolnäherung der Wellenvektorübertrag \mathbf{q} und Energieübertrag $\hbar\omega$ bei XRS die Rolle von $\boldsymbol{\epsilon}_1$ und ω_1 bei XAS übernimmt und beide Messmethoden die gleichen Ergebnisse liefern [81]:

$$w_{\text{XRS}}(\mathbf{q}, \omega) \propto |\langle \mathbf{f} | \mathbf{q} \cdot \mathbf{r} | \mathbf{i} \rangle|^2 \delta(E_i - E_f + \hbar\omega) \quad (2.19)$$

$$w_{\text{XAS}}(\omega_1) \propto |\langle \mathbf{f} | \boldsymbol{\epsilon}_1 \cdot \mathbf{r} | \mathbf{i} \rangle|^2 \delta(E_i - E_f + \hbar\omega_1) \quad (2.20)$$

Der Wirkungsquerschnitt von XRS im Vergleich zu XAS ist zwar um einen Faktor $\approx 10^{-5}$ kleiner [87], bietet bei der Untersuchung von Absorptionskanten von Elementen mit kleinen Ordnungszahlen aber viele Vorteile. Die Untersuchung der elektronischen Struktur von Verbindungen mit leichten Elementen kann bei hohen Drücken und Temperaturen in stark absorbierenden Probenumgebungen wie Diamantstempelzellen (DAC, engl.: Diamond Anvil Cell) oder in komplexen chemischen Reaktoren mittels EELS oder XAS nicht vorgenommen werden, weil die Einfallenergie der Elektronen bzw. Photonen im Bereich der Bindungsenergie (typische Bindungsenergien siehe Tabelle 4.1) liegen muss und diese auf Grund der geringen Eindringtiefe von der Probenumgebung oder auch der Probe³ absorbiert werden. XRS bietet den Vorteil, dass die Energie des einfallenden Röntgenstrahls frei gewählt werden kann (typischerweise $\approx 6 - 15$ keV) während $\hbar\omega$ im Bereich der Bindungsenergie des zu untersuchenden Elements liegt und damit auch das detektierte Photon eine hohe Energie besitzt. Mit XRS können dementsprechend Absorptionskanten im weichen Röntgenbereich unter extremen Bedingungen volumensensitiv untersucht werden.

Bei Übergangsmetallen und Metallen der Seltenen Erden handelt es sich um stark korrelierte Materialien (stark lokalisierte, elektronische Zustände), bei denen die Wechselwirkung der Valenzelektronen untereinander sowie die Interaktion zwischen dem nach der Anregung im XAS oder XRS Experiment unbesetzten, kernnahen Zustand (Lochzustand) und den Valenzelektronen nicht vernachlässigt werden können.

Am Beispiel der Fe $M_{2,3}$ - und $L_{2,3}$ -Kanten wird ein Elektron aus den 3p- bzw. 2p-Orbitalen in die teilweise gefüllten 3d-Zustände angeregt. Der dabei erzeugte Endzustand weist demnach unbesetzte Zustände in den 2p/3p- und 3d-Orbitalen auf, dessen Wellenfunktionen lokal stark überlappen. Die Endzustände ergeben sich aus der Vektorkopplung der 2p/3p- mit den 3d-Wellenfunktionen, resultierend in Multiplett-Effekten. Hier wird deutlich, dass die Näherung des dynamischen Strukturfaktors mittels $\rho_L(E)$ für die L- und M-Kanten von Übergangsmetallen nicht korrekt ist. Die bisherige Herleitung des dynamischen Strukturfaktors mit Hilfe der Ein-Elektron ist für solche Systeme nicht gültig und auch störungstheoretische Behandlungen wie die lokale Dichte- und Hartree-Fock Näherungen sind nicht mehr anwendbar [76, 88].

²Nähere Informationen zur Herleitung finden sich in [81].

³XRS ist im Gegensatz zu EELS und XAS volumensensitiv und nicht oberflächensensitiv.

Stattdessen kann die Berechnung der Multiplettspektren mit einer Vielteilchennäherung vorgenommen werden [85, 89]. Hierbei werden die Anfangs- und Endzustände aus (2.13) als radiale Hartree-Fock Wellenfunktionen $i(r)$ und $f(r)$ ausgedrückt und der Übergangoperator $e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}}$ als Funktion von Kugelflächenfunktionen beschrieben und beläuft sich damit für atomare Übergänge auf

$$e^{i\mathbf{q}\cdot\mathbf{r}} = \sum_{k=0}^{\infty} \sum_{m=-k}^k i^k (2k+1) j_k(qr) C_m^{(k)*}(\theta_q, \phi_q) C_m^{(k)}(\theta_r, \phi_r) \quad (2.21)$$

mit der sphärischen Besselfunktion k -ter Ordnung $j_k(qr)$ [89] für die Wellenvektorübertrags- und $C_m^{(k)} = \sqrt{4\pi/(2k+1)} Y_{k,m}$ für die Winkelabhängigkeit unter Verwendung von $Y_{k,m}$ in q und r Richtung. Damit ergibt sich für den dynamischen Strukturfaktor

$$S(q, \omega) = \sum_f \sum_{k=0}^{\infty} D_k |\langle f(r) | j_k(qr) | i(r) \rangle|^2 \delta(E_i - E_f + \hbar\omega). \quad (2.22)$$

mit den Koeffizienten D_k , die mit Hilfe von Hartree-Fock Näherungen bestimmt werden können [85]. Betrachtet man nun die Eisen $L_{2,3}$ - und $M_{2,3}$ -Kante, so sind die Wellenfunktionen der bei der Anregung beteiligten Endzustände (d) ungerade und die Anfangszustände (p) gerade unter Inversionssymmetrie. Es sind nur Übergänge mit ungerader Parität erlaubt. Der Laufindex k aus (2.22) kann nur Werte im Bereich $d - p = 1 \leq k \leq p + d = 3$ einnehmen. Damit tragen nur Dipolübergänge mit $k = 1$ und Oktupolübergänge mit $k = 3$ zur gemessenen Intensität bei. Wie zuvor beschrieben, kann mit XRS die Gewichtung von Dipol- und Multipolübergängen gemäß (2.2) über den Streuwinkel 2θ variiert werden. Nyrow et al. [86] konnte am Beispiel der Eisen $M_{2,3}$ -Kante von FeO und $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ zeigen, dass für $q < 2 \text{ \AA}^{-1}$ Dipol- und für $q > 8 \text{ \AA}^{-1}$ Oktupol- und für mittleres q eine Superposition von beiden Anregungen dominieren. Die deutlich ausgeprägte Impulsübertragsabhängigkeit von XRS Spektren ist auch von Sahle et al. [90] am Beispiel von $\text{Ba}_8\text{Si}_{46}$ demonstriert worden.

2.1.3 Röntgenemissionsspektroskopie

In dem folgenden Abschnitt wird näher auf die Theorie der Röntgenemissionsspektroskopie eingegangen, bei der ein kernnahes Elektron wie zuvor beschrieben mit Hilfe von Röntgenstrahlen in einen unbesetzten Zustand angeregt wird. Das System befindet sich in dem angeregten Zwischenzustand $|n\rangle$ und relaxiert dann in einen finalen Zustand $|f\rangle$, in dem ein Elektron aus höheren Energieniveaus unter Aussendung eines Photons in das freie kernnahe Energieniveau übergeht.

Ist die Energie des einfallenden Photons nahe oder über der Anregungsschwelle, um die Anregung eines gebundenen kernnahen Elektrons in einen unbesetzten Zustand oberhalb des Fermi-niveaus zu erzeugen, dann spricht man vom resonanten Fall und der zweite Term aus der Kramers-Heisenberg Formel (2.10) dominiert. In diesem Fall gilt $\hbar\omega_1 \approx E_i - E_n$. Der DDSCS kann dann unter der Betrachtung eines spezifischen Anfangszustandes $|i\rangle$ in folgende Form gebracht werden [53]:

$$\frac{d^2\sigma}{d\Omega d\hbar\omega} = \left(\frac{e^2}{mc^2}\right)^2 \left(\frac{\omega_2}{\omega_1}\right) \left| \sum_f \left(\frac{\hbar^2}{m}\right) \sum_n \sum_{jj'} \frac{\langle f | \frac{\epsilon_2^* \mathbf{p}_j}{\hbar} e^{-i\mathbf{k}_2 \cdot \mathbf{r}_j} | n \rangle \langle n | \frac{\epsilon_1 \mathbf{p}_{j'}}{\hbar} e^{i\mathbf{k}_1 \cdot \mathbf{r}_{j'}} | i \rangle}{E_i - E_n + \hbar\omega_1 - i\frac{\Gamma_n}{2}} \right|^2 * \delta(E_i - E_f + \hbar\omega). \quad (2.23)$$

Auf Grund der geringen Lebensdauer des Zwischenzustandes $|n\rangle$ muss die Energieerhaltung für die Anregung vom Anfangs- in den Zwischenzustand nicht erfüllt sein. Nur der gesamte resonante Streuprozess vom Anfangs- in den Endzustand unterliegt der Energieerhaltung. Ist die Energie nahe der Anregungsschwelle des Kernelektrons, dann spricht man von Resonanter Inelastischer Röntgenstreuung (RIXS, engl.: Resonant Inelastic X-ray Scattering). Für $\hbar\omega_1$ weit oberhalb der Anregungsschwelle spricht man von XES.

Im Folgenden wird die Abhängigkeit des DDSCS von $\hbar\omega_1$ und $\hbar\omega_2$ diskutiert. Hierfür werden für diese Diskussionen unwichtige Faktoren aus (2.23) vernachlässigt und die Übergangsoperatoren mit T_1 und T_2 abgekürzt [53, 76]:

$$F(\hbar\omega_1, \hbar\omega_2) = \sum_f \left| \sum_n \frac{\langle f | T_2 | n \rangle \langle n | T_1 | i \rangle}{E_i - E_n + \hbar\omega_1 - i\frac{\Gamma_n}{2}} \right|^2 \delta(E_i - E_f + \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2) \quad (2.24)$$

Die Beschreibung der Emissionsspektren mit der Gleichung (2.24) kann für RIXS und XES genutzt werden. Gemäß de Groot und Kotani [76] ist für XES $\hbar\omega_1 \gg E_B$, sodass das Photoelektron in einen energetisch sehr hochgelegenen Kontinuumszustand angeregt wird. In diesem Zustand ist die Wechselwirkung zwischen dem Photoelektron mit der Energie ϵ und den anderen Elektronen des Systems im Zwischen- und Endzustand sehr gering und das Photoelektron kann als unabhängig von den anderen Elektronen behandelt werden. Der Zwischen- sowie der Endzustand nimmt in diesem Fall die Form

$$|n\rangle = |\phi_\epsilon\rangle |n'\rangle \quad E_n = E_{n'} + \epsilon \quad (2.25)$$

$$|f\rangle = |\phi_\epsilon\rangle |f'\rangle \quad E_f = E_{f'} + \epsilon \quad (2.26)$$

an. $|\phi_\epsilon\rangle$ stellt hierbei die Wellenfunktion des Photoelektrons dar. Eingesetzt in (2.24) ergibt sich

$$F(\hbar\omega_1, \hbar\omega_2) = \sum_{f'} \int d\epsilon \rho(\epsilon) t^2 \left| \sum_{n'} \frac{\langle f' | T_2 | n' \rangle \langle n' | a_\epsilon | i \rangle}{E_i - E_{n'} - \epsilon + \hbar\omega_1 - i\frac{\Gamma_{n'}}{2}} \right|^2 * \delta(E_i - E_{f'} - \epsilon + \hbar\omega_1 - \hbar\omega_2). \quad (2.27)$$

Hier ist t die Dipolübergangsamplitude des Elektrons vom kernnahen- in den Zustand des Photoelektrons im Kontinuum, a_ϵ ist der Operator für die Vernichtung des kernnahen Elektrons und $\rho(\epsilon)$ beschreibt die Zustandsdichte des Photoelektrons. Die Integration über ϵ unter der Annahme das t und $\rho(\epsilon)$ konstant sind, ergibt

$$F(\hbar\omega_1, \hbar\omega_2) = \rho t^2 \sum_{f'} \left| \sum_{n'} \frac{\langle f' | T_2 | n' \rangle \langle n' | a_\epsilon | i \rangle}{E_{f'} - E_{n'} + \hbar\omega_2 - i\frac{\Gamma_{n'}}{2}} \right|^2. \quad (2.28)$$

Hier wird deutlich, dass (2.28) nicht mehr von der Energie des einfallenden Photons abhängt.

In Abbildung 2.4 ist der XES Streuprozess schematisch dargestellt. Hier wird ein kernnahes Elektron (beispielsweise 1s) mit der Energie E_K in ein Energieniveau weit oberhalb der Fermienergie E_F ins Kontinuum angeregt und ein 2p Elektron mit der Energie E_p geht unter Aussendung eines Photons mit der Energie $\hbar\omega_2$ in das unbesetzte 1s Niveau über. In Abbildung 2.5a sind die Energieschemata für den RIXS- und XES-Streuprozess am Beispiel von Fe^{2+} für die $K\beta$ Anregungskanäle gezeigt. Fe^{2+} besitzt eine $3d^6$ Elektronenkonfiguration im Grundzustand. Bei RIXS wird das 1s Elektron in einen Valenzzustand (z.B. 3d) oberhalb der Fermienergie und bei XES ins Kontinuum angeregt. Bei Letzterem kann das Photoelektron im Zwischenzustand vernachlässigt werden. Der unbesetzte Kernzustand 1s wird unter Aussendung eines Photons wieder besetzt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Fe $K\beta_{1,3}$ und $K\beta_{2,5}$ Fluoreszenz mit XES vermessen. Wird ein Elektron wie hier aus der K-Schale angeregt, dann wird der Emissionslinie der Buchstabe K zugeordnet (L für $n = 2$ usw.). Abhängig von der Intensität werden die Emissionslinien mit α ,

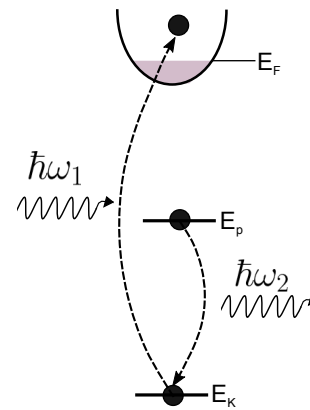


Abbildung 2.4: Schematische Darstellung eines XES Streuprozesses. Modifiziert nach [73].

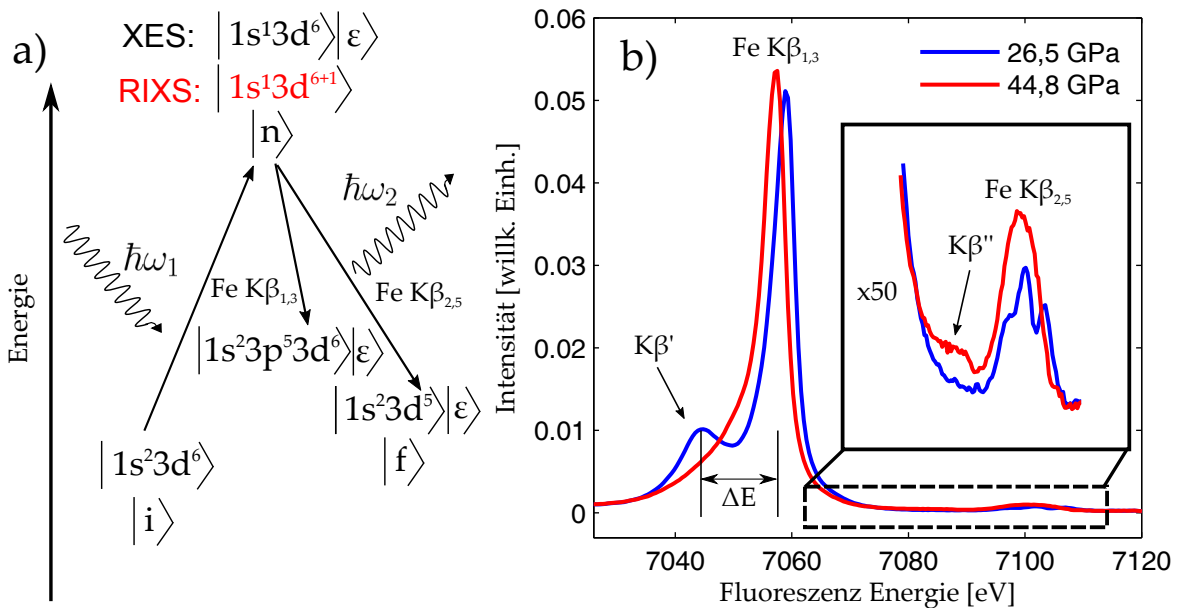


Abbildung 2.5: a) Energieschemata eines RIXS- und XES-Streuprozesses am Beispiel von Fe^{2+} . Bei der $K\beta_{1,3}$ Emission geht ein 3p Elektron in das unbesetzte 1s Energieniveau unter Aussendung eines Photons mit der Energie $\hbar\omega_2$ über. Im Falle der $K\beta_{2,5}$ Emission geht ein 3d Valenzelektron in den 1s Zustand über. Das Elektron kann hierbei auch aus einem hybridisierten Orbital stammen. **b)** $K\beta_{1,3}$ und $K\beta_{2,5}$ von Fe^{2+} in FeCO_3 bei großen Drücken (siehe Kapitel 5.3). Die energetische Aufspaltung der Emissionslinie in die $K\beta_{1,3}$ Hauptlinie und das Satellitenmaximum $K\beta'$ ist mit ΔE betitelt. Die sehr schwache valence-to-core Emission wurde zur besseren Veranschaulichung mit 50 faktorisiert.

β und γ charakterisiert wobei α die intensivste darstellt [76, 91]. Für die $K\beta_{1,3}$ werden die

Übergänge $3p_{3/2} \rightarrow 1s$ ($K\beta_1$) und $3p_{1/2} \rightarrow 1s$ ($K\beta_3$) betitelt. Auf Grund der Wechselwirkung zwischen den unbesetzten $3p$ Zuständen und den $3d$ Elektronen im Endzustand weist das Fluoreszenzspektrum wie in der Abbildung 2.5b zu sehen zwei getrennte Merkmale auf ($K\beta_{1,3}$ Hauptlinie und $K\beta'$ Satellitenmaximum), die z.B. durch Multiplettrechnungen [92, 93] und spin-polarisierte Photoelektronenbeugung [94] verifiziert wurden und somit Informationen über den Spinzustand des Zentralatoms enthalten.

Die $K\beta_{2,5}$ Emissionslinie wird auch als valence-to-core (vtc) Emission bezeichnet und entsteht im Falle von Fe durch Übergänge aus dem $2p$ Orbital des Liganden in das $1s$ Orbital des Zentralatoms mit kleinen Beiträgen von quadrupolaren Fe $3d$ zu $1s$ Übergängen [46]. Auch die vtc Emission besitzt ein Satellitenmaximum $K\beta''$ bei kleineren Energien, deren Ursprung durch den Übergang eines $2s$ Ligandenelektrons in das $1s$ Energieniveau des Zentralatoms gedeutet wird. Die Intensität des $K\beta''$ Satellitenmaximums spiegelt die Metal-Liganden Bindungslänge wider und die Energieposition wird stark von der Koordinationszahl beeinflusst [48, 95]. Der Ligand $2s$ zu Metal $1s$ Übergang ist kein dipolverbotener Übergang, weil die Auswahlregeln nur für Orbitale mit einem gemeinsamen Symmetriezentrum (gemeinsames Atom) gelten [46].

Im Folgenden wird die Fluoreszenz am Beispiel von Fe^{2+} mit der Elektronenkonfiguration $(\text{Ar})3d^6$ diskutiert und erläutert. In der Abbildung 2.5b sind die Fe^{2+} $K\beta_{1,3}$ - und Fe^{2+} $K\beta_{2,5}$ -Übergänge von FeCO_3 für den Hoch-Spin und Niedrig-Spin Zustand gemessen bei einem Druck von 26,5 GPa und 44,8 GPa gezeigt. Die $K\beta_{1,3}$ -Emissionslinie ist sensitiv auf die chemische Umgebung des Absorberatoms auf Grund der starken Wechselwirkung des Elektronenspins im $3p$ Orbital mit den Valenzorbitalen. Diese starke Wechselwirkung folgt aus der Austauschwechselwirkung zwischen den $3p$ Löchern und den $3d$ Elektronen, die beispielsweise den Endzustand $1s^2 3p^5 3d^6$ in zwei energetisch voneinander getrennte Fluoreszenzbeiträge (Hauptlinie $K\beta_{1,3}$ und Satellitenmaximum $K\beta'$) unterteilt, dessen Intensitäten näherungsweise mit der Anzahl an ungepaarten Elektronen in den unvollständig besetzten $3d$ Orbitalen des Übergangsmetall korreliert [96]. Der Grad dieser Aufspaltung ΔE sowie die Intensitätsverhältnisse I'/I zwischen der $K\beta_{1,3}$ Hauptlinie mit der Intensität I und dem Satellitenmaximum $K\beta'$ mit der Intensität I' belaufen sich gemäß [96] auf:

$$\Delta E = J(2S + 1) \quad (2.29)$$

$$I'/I = 2S/(2S + 2). \quad (2.30)$$

Hierbei beschreibt J das Austauschintegral [97] und $2S$ die Anzahl ungepaarter $3d$ Valenzelektronen. Die Sensitivität des $K\beta'$ Satellitenmaximums von Übergangsmetallen auf den Spinzustand wurde bereits in zahlreichen Anwendungen genutzt um das totale Spin Moment zu bestimmen [47, 57, 58, 61, 62]. Am offensichtlichsten ist das Verschwinden des $K\beta'$ Satellitenmaximums, wenn das System von einem Hoch-Spin in einen Niedrig-Spin Zustand wechselt, das die Bestimmung des Gesamtspins des Zentralatoms mittels Linienformanalyse ermöglicht.

Kapitel 3

Die Probenumgebung bei extremen Drücken - Die Diamantstempelzelle

Im letzten Kapitel wurden die im Rahmen dieser Arbeit genutzten Röntgenstreuungsmethoden vorgestellt, deren Vorteile darin liegen, dass die Energie des einfallenden Röntgenstrahls frei gewählt werden kann und dadurch die Untersuchungen mittels XRS und XES auch in stark absorbierenden Probenumgebungen wie DACs möglich werden. Im Folgenden werden zunächst der Aufbau und die Funktionsweise von DACs für die Erzeugung von extremen Drücken und Temperaturen dargelegt und erläutert. Im Anschluss werden unterschiedliche Messmethoden für die Druck- und die Temperaturbestimmung vorgestellt.

3.1 Diamantstempelzellen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden verschiedene Typen von Diamantstempelzellen zur Druckerzeugung verwendet. Bei Diamant handelt es sich um das härteste natürlich vorkommende Material, so dass es zur Erzeugung von extremen Drücken sehr gut geeignet ist. Die erste DAC wurde 1959 von Weir et al. [98] entwickelt und konnte einen Maximaldruck von bis zu 3 GPa ($\hat{=}$ 30 kbar) erzeugen. Der schematische Aufbau einer DAC ist in der Abbildung 3.1 dargestellt. Zwei parallel ausgerichtete, sich gegenüberstehende Diamanten übertragen die Kraft auf die in einer Dichtung befindlichen Probe. Die Dichtung soll zum Einen das Probenvolumen abdichten und zum Anderen die Probe zwischen den beiden Diamantflächen fixieren. Der Druck wird durch die von außen wirkenden Kräfte und die Fläche der sich gegenüberstehenden Culets (Durchmesser in der Regel $\leq 1000 \mu\text{m}$ bestimmt. Bei einem Culet handelt es sich um die flache Stirnfläche des Diamanten).

Bei der Messung von einer Glasschmelze beschrieben in Kapitel 8 wurden beispielsweise Diamanten mit einem Culetdurchmesser von $1000 \mu\text{m}$ verwendet, um relativ kleine Drücke

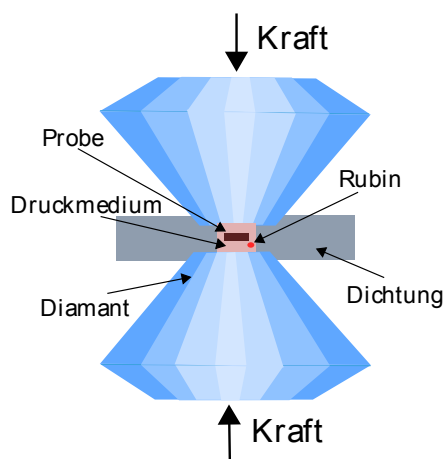


Abbildung 3.1: Schematischer Aufbau einer DAC. Der Druck wird mit Hilfe von zwei sich gegenüberliegenden Diamanten auf die in der Dichtung platzierte Probe übertragen. Der Rubin wird für die Druckbestimmung verwendet. Das Druckmedium sorgt für quasi-hydrostatische Bedingungen.

von 0,5 GPa zu erzeugen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden mit einem Culetdurchmesser von 120 μm ein maximaler Druck von 108 GPa erzeugt.

Die Präparation und das Beladen einer DAC werden im Folgenden genauer erläutert. Zu Beginn werden die Diamantstempel in Hartmetallsitze der DAC aus Wolframcarbid¹ geklebt, welche die Kraft des stählernen Zellkörpers auf die Diamanten übertragen (Abbildung 3.2 zeigt verschiedene Typen von DACs). Sind die Culets nicht exakt parallel zueinander ausgerichtet, so kann es zu starken internen Scherspannungen und bei größeren Drücken zum Zerbrechen der Diamanten kommen. Die DACs besitzen Abstands- und Translationschrauben, um eine Verkippung und Verschiebung der Diamantculets zu gewährleisten, damit Letztere exakt parallel übereinander liegen (siehe z.B. Boehler-DAC [99]). Das Ausrichten der Diamantstempel wird unter einem Lichtmikroskop vorgenommen. Zunächst müssen die Diamanten in Translationsrichtung ausgerichtet werden, damit die Zentren des oberen sowie des unteren Diamanten exakt coaxial ausgerichtet sind. Hierfür wird der Abstand der Diamanten so weit verringert, dass Letztere sich fast berühren. Dann kann durch das Anziehen oder Lockern der Translationschrauben die Zentren der Diamantculets übereinander gebracht werden.

Für die planare Ausrichtung der Diamantstirnflächen wird die Interferenz von Licht an dem Spalt (ab $< 1\mu\text{m}$) zwischen den Diamantculets ausgenutzt. Hierfür werden die Culets in Kontakt gebracht. Je geringer der Abstand zwischen den bei Berührung entstehenden Interferenzlinien ist, desto kleiner ist der Spalt zwischen den Diamantstirnflächen. Bringt man die Diamanten näher zueinander, so entstehen die Interferenzlinien zuerst auf der Seite mit dem minimalen Abstand und zuletzt auf der Seite mit dem maximalen Abstand der Diamantoberflächen zueinander. Die Diamanten werden wieder voneinander separiert und mit Hilfe der Abstandsschrauben verkipppt. Ist der Abstand der Interferenzlinien nach dem erneuten Zusammenbringen der Diamanten größer geworden, dann wurde die Verkippung des Culets in die richtige Richtung vorgenommen. Diese Prozedur wird so lange wiederholt, bis die Interferenzlinien komplett verschwunden oder zumindest die Interferenzordnung minimal ist.

Nach der planaren Ausrichtung der Diamanten muss gegebenenfalls die Ausrichtung in Translationsrichtung erneut vorgenommen werden. Um eine Fixierung der Probe zwischen den Diamanten zu gewährleisten, wird zunächst mit Hilfe der ausgerichteten Diamantstempel eine Vertiefung ($\approx 20 - 30\mu\text{m}$) in das Dichtungsmaterial (z.B. Rhenium, Iridium oder Beryllium) erzeugt. Anschließend wird mit Hilfe eines Funkenerosionsbohrers oder Lasers ein Loch in das Zentrum der Vertiefung gebohrt. Dieses Loch dient als Probenvolumen. Nach Einbringen der Probe wird die Dichtung schließlich mitsamt Probe zwischen den beiden Diamanten zusammen verpresst.

In der Abbildung 3.2 sind unterschiedliche DAC Typen sowie mögliche Röntgenstreu-geometrien dargestellt, die in dieser Arbeit verwendet wurden. Hierbei handelt es sich um eine hydrothermale Diamantstempelzelle (HDAC, engl.: hydrothermal Diamond-Anvil-Cell, Abb. 3.2a) [100], eine Boehler-Almax Plate DAC (Abb. 3.2b) [99], eine Panorama DAC (Abb. 3.2c) sowie um eine Membran DAC der ESRF (Abb. 3.2d). Bei Röntgenstreuexperimenten tritt in der Diamantgeometrie der einfallende Röntgenstrahl (blauer Pfeil) durch den ersten Diamanten ein, wird an der Probe gestreut, durchquert einen der beiden Diamanten und wird schließlich detektiert. In dieser Geometrie werden sehr harte Dichtungsmaterialien wie Rhenium und Iridium verwendet, um größtmögliche Drücke zu erreichen. In der Be-Geometrie dringt der einfallende Röntgenstrahl in die Dichtung ein und der gestreute

¹Hierbei können auch andere harte Materialien wie z.B. Diamant verwendet werden.

Röntgenstrahl aus der Dichtung wieder heraus, um die Röntgentransmission zu maximieren. Bei Beryllium handelt es sich um ein Element mit einer sehr kleinen Ordnungszahl

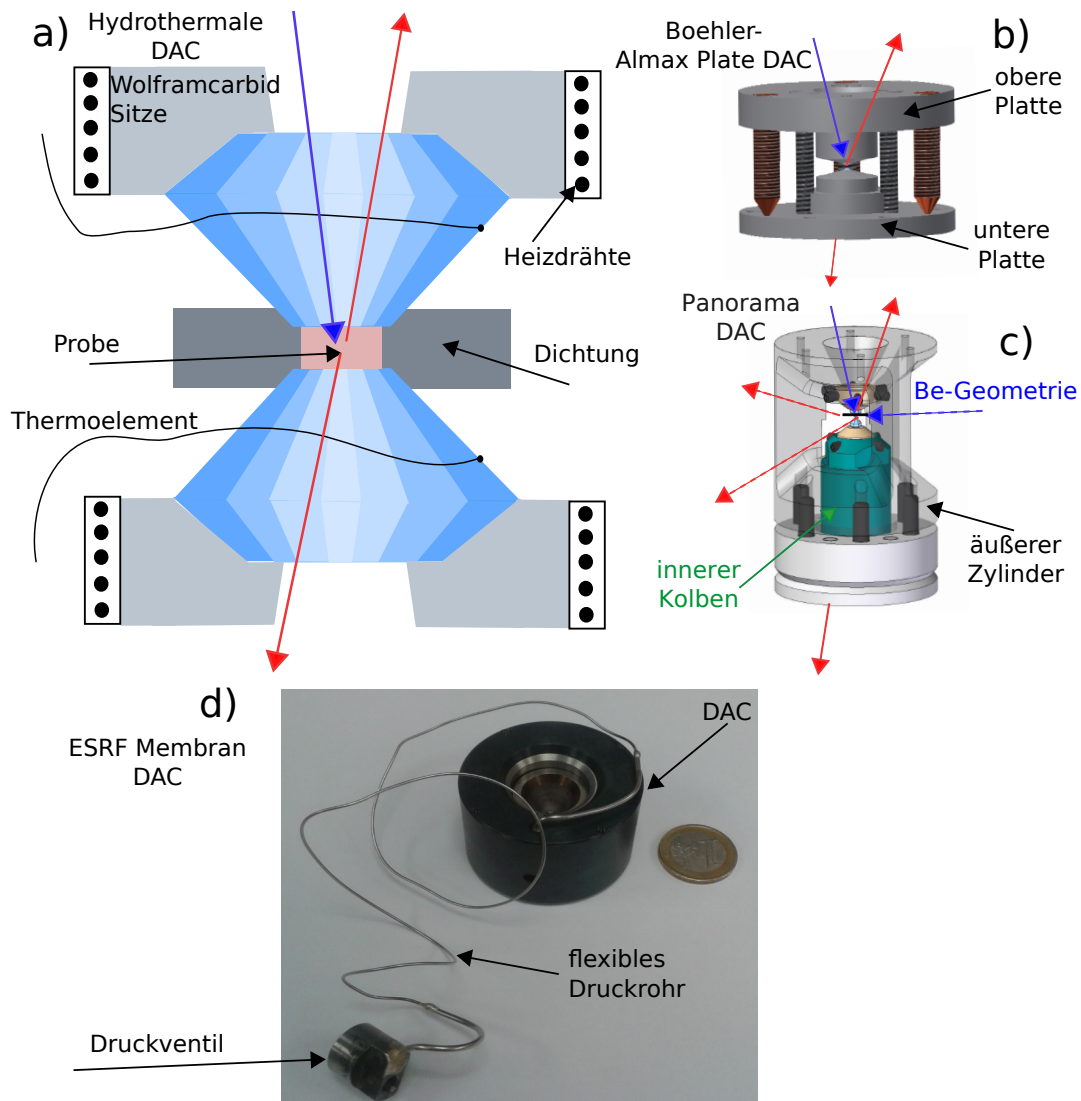


Abbildung 3.2: Schematischer Aufbau und in dieser Arbeit verwendete Röntgenstreugeometrien der unterschiedlichen DAC-Typen (HDAC **a**), Boehler-Almax DAC **b**), Panorama DAC **c**) und der ESRF Membran DAC **d**). Für die Diamantgeometrie ist der Röntgenstrahlengang als durchgezogene und für die Be-Geometrie als gestrichelte Pfeile dargestellt. Der einfallende Röntgenstrahl ist als blauer Pfeil und der inelastisch gestreute und detektierte Röntgenstrahl ist als roter Pfeil dargestellt. Für die ESRF Membran DAC wird die gleiche Streugeometrie wie in **a**) und **b**) angewendet.

von $Z = 4$, das zugleich auch sehr hart ist. Bei der Verwendung von Beryllium als Dichtungsmaterial kann der einfallende Röntgenstrahl auch durch die Dichtung eintreten und der gestreute Röntgenstrahl durch den Diamanten detektiert werden (oder auch in entgegengesetzter Richtung). Auf die Eigenschaften der unterschiedlichen DAC Typen wird im Laufe dieser Arbeit noch genauer eingegangen.

Es gibt zwei unterschiedliche Mechanismen, um die Kraft von dem Zellkörper auf den Diamanten zu übertragen:

1. Druckübertragung mit Hilfe von mechanischen Schrauben. Bei der Boehler-Almax DAC (siehe Abbildung 3.2b) werden die obere und die untere Platte gegeneinander verbogen und transferieren dadurch die Kraft über die Diamantoberfläche auf das Probenvolumen. Bei den Kolbentyp DAC's, wie z.B. der Panorama Zelle aus Abbildung 3.2c, wird der Druck mit Hilfe des Kolben-Zylinder Prinzips übertragen (weitere DACs des gleichen Typs z.B. in [101]). Hier dient der obere (äußere) Teil der Zelle als Zylinder und der untere (innere) Teil als Kolben. Das Anziehen der Druckschrauben bringt hier beide Teile näher zusammen, was eine Druckerhöhung im Probenvolumen zur Folge hat.
2. Druckübertragung mittels Kontraktion oder Expansion einer Membran durch Gasdruck, die mit dem oberen und unteren Teil der DAC verbunden ist, wie z.B. die ESRF Membran DAC aus Abbildung 3.2d). Durch Gaseinlass bzw. -auslass über das Druckventil kann der Druck im Probenvolumen erhöht und gesenkt werden.

Bei extremen Drücken kommt es zu nicht-hydrostatischen Bedingungen innerhalb des Probenvolumens, d.h. es tritt ein Druckgradient parallel zu den Diamantculets auf, der durch ungleichmäßig verteilte Spannungen und damit Scherkräften senkrecht zu den Diamantstempeln entsteht. Um den Druckgradienten zu verringern und für quasi-hydrostatische Bedingungen zu sorgen, kann das Probenvolumen zusätzlich mit einem Druckmedium wie Helium, Neon, Argon, Xenon, Alkoholgemischen aus Ethanol und Methanol, oder Salzen wie NaCl, KCl und LiF befüllt werden. Die Edelgase Helium, Neon und Argon sind als Druckmedium am besten geeignet [102]. Sie kristallisieren zwar bei großen Drücken, sorgen aber dank ihrer sehr kleinen Fließgrenze auch in diesem Zustand für quasi-hydrostatische Bedingungen.

Während Gase wie Argon und Stickstoff kryogenisch im flüssigen Zustand zusammen mit der Probe geladen werden können, müssen für Helium und Neon spezielle Gasladungssysteme verwendet werden, da diese beiden Edelgase bei Atmosphärendruck nicht oberhalb der Temperatur von flüssigem Stickstoff kondensieren. Wird ein gasförmiges Druckmedium verwendet, dann wird die von Mills et al. [103] vorgeschlagene Technik für die Gasbeladung der DAC verwendet. Hierbei wird die DAC leicht geöffnet (Abstand der Diamantstirnflächen etwa 100 – 200 μm) und in einem Druckbehälter platziert. Nach Gaseinlass in den Druckbehälter wird die DAC in der Gasatmosphäre mit einem von außen steuerbaren Mechanismus druckdicht verschlossen. Anschließend wird das Gas des Druckbehälters wieder freigesetzt und die DAC kann entnommen werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Argon und Helium als Druckmedium verwendet. Die Gasladung der Boehler-Almax DACs mit Helium wurde mit dem Gasladungssystem des Bayerischen Geoinstituts (BGI) vorgenommen [104]. Die ESRF Membran DAC's wurden mit Hilfe des Gasladungssystems der Strahllinie ID27 an der ESRF mit Argon als Druckmedium befüllt.

Kürzlich wurden zweistufige DACs (engl.: double-stage DAC) entwickelt, bei denen auf die Oberfläche der zwei äußeren Diamanten (erste Stufe) ein weiteres paar Mikrodiamantstempel [105, 106] oder nanokristalline Diamanthalbkuugeln ($\approx 20 \mu\text{m}$) als zweite Stufe [107–109] geklebt werden. Der bislang größte statisch erzeugte Druck von über einem TPa wurde von Dubrovinskaia et al. [109] mit Hilfe dieser zweistufigen DACs generiert.

Im Inneren der Erde liegen nicht nur hohe Drücke von bis zu 360 GPa, sondern auch extreme Temperaturen von bis zu 6000 K vor [1, 110]. Daher wurden Laserheizsysteme (mobil oder fest stationiert an Instituten bzw. Synchrotronstrahlungsquellen) entwickelt, um die Probe von außen durch den Diamant oder die Dichtung mit Hilfe von Lasern zu heizen. Die

ersten Laserheizsysteme wurden in den 1970ern entworfen [111, 112] und seitdem weiterentwickelt. Inzwischen gibt es viele moderne und sehr stabil laufende transportable [113–115] und auch fest stationierte Laserheizsysteme an Synchrotronstrahlungslinien z.B. der Advanced Photon Source (APS) in Chicago [116], der ESRF in Grenoble [117], an PETRAIII in Hamburg [118] und an SPring-8 in der japanischen Präfektur Hyōgo [119]. Die Laserheizsysteme decken einen Druckbereich von $p > 200$ GPa sowie einen Temperaturbereich von $T = 1300 - 5000$ K ab [17–19]. Die Temperaturmessung bei lasergeheizten Proben in DACs erfolgt kontaktlos über die Detektion der thermischen Strahlung (Schwarzkörperstrahlung). Aus Letzterer kann die Temperatur mit Hilfe des Planckschen Strahlungsgesetzes extrahiert werden [120]. Unterhalb von etwa 1300 K findet die Laserheizung in DACs keine Anwendung, weil die emittierte Strahlungsleistung zu gering ist, um eine verlässliche Temperaturmessung zu gewährleisten. Um den Temperaturgradienten axial zum Laserstrahl im Probenvolumen zu minimieren, sollte die Probe (Dicke in Strahlrichtung $\leq 10\mu\text{m}$) von zwei gegenüberliegenden Seiten geheizt werden. Der laterale Temperaturgradient ist dem gaußschen Laserstrahlprofil geschuldet und kann durch das Ausweiten des Laserstrahldurchmessers an der Probenposition oder die Verwendung eines π -Shapers minimiert werden.

Unterhalb von etwa 1200 K wird in der Regel der Wärmeübertrag in DACs mittels Widerstandsheizung durchgeführt. Hierbei wird die Probe oder die Probenumgebung mit Hilfe von Heizdrähten aufgeheizt und die Temperatur mit Thermoelementen gemessen. Letztere werden so nahe wie möglich an der Probe positioniert. Die Temperaturkalibrierung der Thermoelemente wird mit Hilfe einer Schmelztemperaturmessung von Proben mit wohldefiniertem Schmelzpunkt vorgenommen (hier: NaNO_3). Der Nachteil hierbei ist, dass die genaue Temperatur am Ort der Probe nicht gemessen werden kann. Um eine verbesserte thermische Stabilität zu gewährleisten und ein Oxidieren der Diamanten zu verhindern, werden die Messungen im Vakuum oder alternativ in einer Schutzgasatmosphäre durchgeführt². Hierfür wurden spezielle widerstandsbeheizte DAC's entwickelt [100, 121–123]. Oberhalb von ≈ 1200 K ist die thermische Stabilität der Heizmaterialien aber nicht mehr gewährleistet und die zuvor beschriebene Laserheizung kommt zum Einsatz.

3.1.1 Druckbestimmung in Diamantstempelzellen

Die genaue Bestimmung des Druckes während eines Experimentes mit DACs ist von äußerster Wichtigkeit und kann auf unterschiedliche Arten vorgenommen werden. Die Druckbestimmung mit Hilfe der Röntgendiffraktion an einem im Probenvolumen untergebrachten Druckmarker ist die bisher beste Druckmessmethode. Die Zustandsgleichung (EOS, engl.: Equation of State) des verwendeten Druckmarkers (z.B. Metalle wie Au, Pt, Ta, W, Cu und Al) ist sehr gut bekannt und ermöglicht dadurch eine Druckbestimmung aus der Form und Position der Diffraktionsmaxima im Diffraktogramm (z.B. [124]). Ist die gleichzeitige Durchführbarkeit von Röntgendiffraktion nicht möglich, so kann der Druck auch mit Hilfe von Fluoreszenzspektroskopie oder Ramanspektroskopie ermittelt werden. Für Experimente bei Raumtemperatur und hohen Drücken wird häufig die laserinduzierte Fluoreszenz eines im Probenvolumen platzierten Rubins ($\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}^{3+}$) gemessen. Die Fluoreszenz stammt hierbei vom Cr^{3+} . Bei hydrostatischen Bedingungen liegen die Cr R_1 und R_2 Fluoreszenzlinien separat vor und können sehr genau ausgemessen werden. Hierfür wird ein Laser-Rubin-Fluoreszenzspektrometer verwendet und der sich im Probenvolumen befindliche Rubin mit einem Laser zur Fluoreszenz angeregt. Die von dem Rubin emittierten

²Das Standardvorgehen ist hierbei die Verwendung eines Gases mit geringem Anteil H_2 , um reduzierende Bedingungen zu schaffen. Ohne die Verwendung von Schutzgas muss das Vakuum sehr gut sein.

Photonen werden mit Hilfe eines Spektrometers wellenlängensensitiv detektiert. Bei nicht-hydrostatischen Bedingungen kommt es zu einer Verbreiterung und somit zu einer Überlappung der R_2 - und R_1 -Linie, was mit einer starken Ungenauigkeit in der Druckbestimmung einhergeht (siehe [125]). In Abbildung 3.3 (rechts) sind zwei Rubinfluoreszenzspektren eines im Probenvolumen platzierten Rubins (Abb. 3.3 links) bei unterschiedlichen Drücken zu sehen. Der Zusammenhang zwischen Wellenlängenverschiebung der R_1 Fluoreszenzlinie und

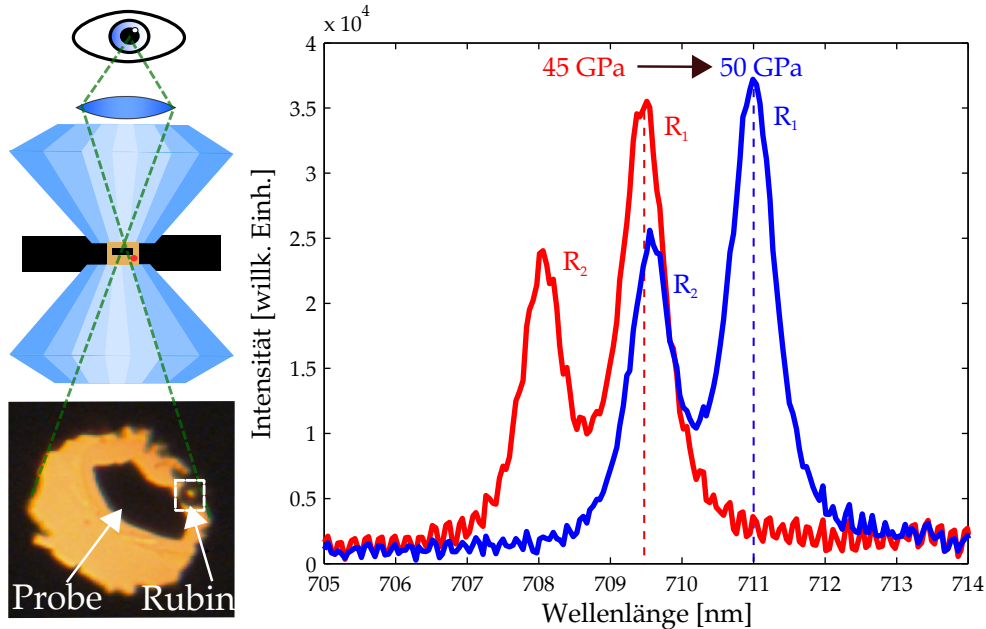


Abbildung 3.3: Links: Schematische Darstellung der optischen Betrachtung des Probenvolumens durch einen der beiden Diamanten einer DAC mit Hilfe einer Mikroskopoptik. Der Rubin für die Druckmessung sitzt neben der Probe. Rechts: Rubin-Fluoreszenz-Spektren bei 45 und 50 GPa mit Helium als Druckmedium. Die klare Separation der R_1 und R_2 Fluoreszenzlinien deuten auf hydrostatische Bedingungen im Probenvolumen hin.

dem Druck besitzt die folgende Form [126]:

$$p = \frac{A}{B} \left[\left(1 + \frac{\Delta\lambda}{\lambda_0} \right)^B - 1 \right] \quad (3.1)$$

Hierbei entspricht λ_0 der R_1 Wellenlänge unter Atmosphärendruck, $\Delta\lambda$ beschreibt die druckinduzierte R_1 Wellenlängenverschiebung relativ zu λ_0 und A und B sind Anpassungsparameter. Letztere wurden in den letzten Jahren mittels Rubin-Fluoreszenz-Kalibrierungen experimentell bestimmt [126–131]. Hierbei werden in der Nähe des Rubins untergebrachte Metalle wie Cu, Ag, Mo oder Pd wie zuvor beschrieben beispielsweise mittels Diffraktion untersucht und der Druck anhand der EOS bestimmt. Zeitgleich wird die Rubin-Fluoreszenz detektiert und die Position des R_1 Maximums bestimmt. Die Anpassungsparameter A und B werden schließlich mit Hilfe einer Anpassung der Vorschrift (3.1) durchgeführt.

Je nach Wahl der Kalibration kann sich der errechnete Druck um einige GPa unterscheiden. Für $\lambda_0 = 694,22$ nm und $\Delta\lambda = 14,78$ nm ergibt sich gemäß Gleichung (3.1) ein Druck von $p = 43,5$ GPa für die von Mao et al. [126] ermittelte und ein Druck von 44,8 GPa für die von Dewaele et al. [131] bestimmte Kalibrierung. Die genutzte Kalibrierung sollte daher immer angegeben werden. In dieser Arbeit wurde die Druckkalibrierung von Mao et

al. [126] verwendet ($A = 1904$ GPa und $B = 7,665$ für hydrostatische und $B = 5$ für nicht hydrostatische Bedingungen). Bei Drücken über 100 GPa verliert die R_1 Linie deutlich an Intensität und eine Druckmessung mit Hilfe der Rubinfluoreszenz ist nicht mehr möglich. In solchen Fällen kann die Ramanbandenposition der Diamantoberfläche für die Druckbestimmung gemessen werden [132]. Hierbei ist die Wellenzahl der Hochfrequenzkante des Ramanbandes abhängig von der auf das Diamantculet wirkenden Normalspannung und damit von dem Druck im Probenvolumen. Der quasi-hydrostatische Druck errechnet sich gemäß

$$p = K_0 \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \left[1 + \frac{1}{2}(K_0 - 1) \frac{\Delta\nu}{\nu_0} \right] \quad (3.2)$$

mit der Wellenzahl der Hochfrequenzkante ν_0 unter Atmosphärendruck und der druckinduzierten Verschiebung $\Delta\nu$ relativ zu ν_0 . K_0 und K'_0 sind Anpassungsparameter und beschreiben das Kompressionsmodul $K_0 = 547$ GPa sowie deren Ableitung nach dem Druck $K'_0 = 3,75$. Die Beziehung zwischen der Normalspannung an den Diamantculets und der Ramanfrequenz kann daher formal ähnlich auch als Zustandsgleichung eines hydrostatisch verdichteten elastischen Körper mit dem Kompressionsmodul K_0 angesehen werden. Die Hochfrequenzkantenposition des Ramanbandes ist als das Minimum der ersten Ableitung des Ramanspektrums definiert (siehe zum Beispiel [132]). Im Rahmen dieser Arbeit wurden bei der Messung des SiO_2 Glases in Kapitel 7 die Drücke neben der Rubin-Fluoreszenz auch mittels Ramanspektroskopie an beiden Diamantculets bestimmt und der Mittelwert beider ermittelter Drücke gebildet.

Es besteht auch die Möglichkeit, die Druckbestimmung bis zu 270 GPa an einem im Probenvolumen untergebrachten Mikrodiamanten vorzunehmen [133]. Auch hierfür muss die Ramanbandenposition des Diamanten vermessen werden. Wird nicht nur bei hohen Drücken, sondern auch bei hohen Temperaturen gemessen, so wird der Druck mittels der Sm:YAG (Yttrium-Aluminium-Granat dotiert mit Samarium) Fluoreszenz bestimmt. Im Gegensatz zur Rubinfluoreszenz ist Letztere bis zu 800 K temperaturunabhängig und daher zur Druckbestimmung in extern geheizten DAC's besonders gut geeignet [134, 135]. Oberhalb von 800 K müssen zusätzlich Temperaturkorrekturen berücksichtigt werden.

Kapitel 4

Versuchsaufbau, Durchführung und experimentelle Details

Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten XRS Experimente bei hohen Drücken und hohen Temperaturen benötigen auf Grund der sehr kleinen Wirkungsquerschnitte inelastischer Streuvorgänge hochbrillante Röntgenstrahlen. In dieser Arbeit werden Proben mit einer Größe im μm Bereich vermessen, daher wird auch eine sehr gute Fokussierung (Brillanz) benötigt. Der Wirkungsquerschnitt von XRS Experimenten ist verglichen zu den Wirkungsquerschnitten von XAS um einen Faktor von 10^{-5} kleiner [87]. Daher wurden die Messungen an Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation wie zum Beispiel der ESRF in Grenoble oder PETRA III in Hamburg durchgeführt. Im Folgenden werden zunächst in Kapitel 4.1 die genutzten Röntgenstreugeometrien für die XRS und XES Messungen erläutert. Im Anschluss werden in Kapitel 4.2 und 4.3 die Versuchsaufbauten an der Strahllinie ID20 der ESRF und an der Strahllinie P01 an PETRA III vorgestellt. Kapitel 4.4 und 4.5 befassen sich mit der Probenpräparation und der Prozedur für die Datenextraktion der gemessenen XRS Spektren.

4.1 Röntgenstreugeometrien

Für den verwendeten Energiebereich bei IXS Experimenten gibt es bislang keine allein-stehenden Detektoren, die zeitgleich die Energie und Intensität des inelastisch gestreuten Photons mit einer ausreichenden Energieauflösung messen können. Daher werden zunächst die von der Probe gestreuten Photonen mit der Hilfe von Analysatorkristallen unter Verwendung der Braggreflexion an den Gitterebenen eines Kristalls energiewahlend und deren Intensität mit Hilfe von Detektoren aufgenommen. In Abbildung 4.1 sind die zwei in dieser Arbeit verwendeten Streugeometrien für das XRS Spektrometer (4.1a) und für das XES Spektrometer (4.1b) dargestellt. Mit diesen Aufbauten können die von der Probe gestreuten Photonen als Funktion der Energie ausgemessen werden.

Die XRS Messungen wurden in der inversen Johann-Geometrie durchgeführt, in der Probe, Detektor und Analysatorkristall auf dem sogenannten Rowlandkreis liegen [53]. Der einfallende Röntgenstrahl wird von der Probe inelastisch gestreut und von sphärisch gekrümmten $\text{Si}(n,n,0)$ Analysatorkristallen des Johann-Typs mit einem Durchmesser von 100 mm unter einem Winkel von etwa $88 - 89^\circ$ auf einen 2D Flächendetektor braggreflektiert und zugleich fokussiert [136, 137]. Um einen optimalen Fokus auf dem Detektor zu erreichen, muss der Krümmungsradius der Analysatorkristalle dem doppelten Radius des Rowlandkreises entsprechen. Die gekrümmten Analysatorkristalle bieten eine Punkt zu Punkt Fokussierung entlang des Röntgenstrahlenganges im Bereich der Probe und der

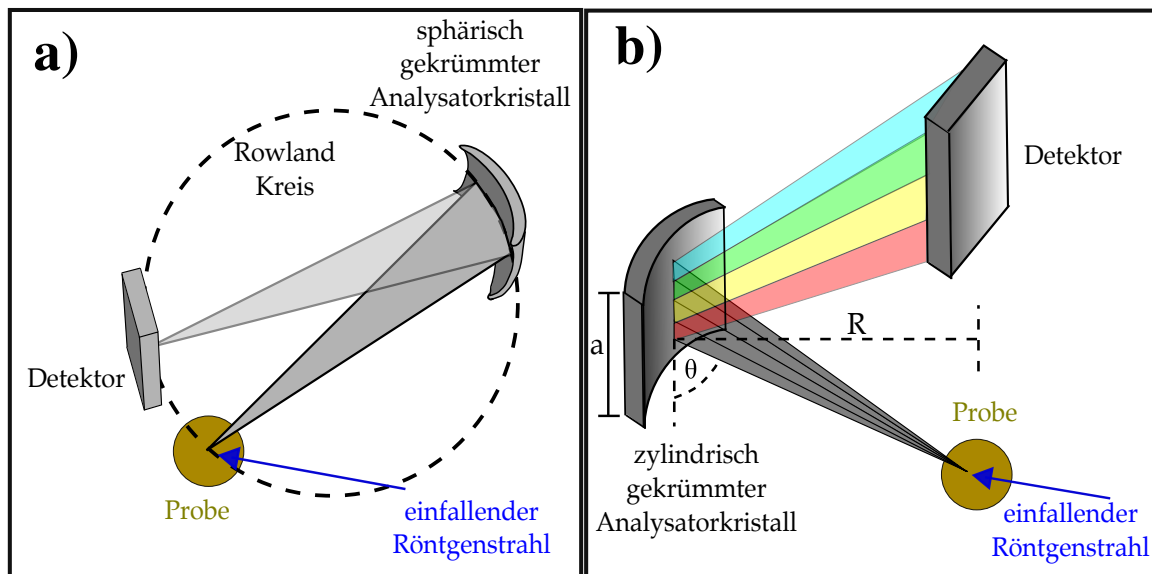


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung eines XRS Spektrometers in Johann-Geometrie **a)** und XES Spektrometers in von Hamos-Geometrie **b)**. Im Falle des XRS Spektrometers liegen die Probe, der sphärisch gekrümmte Analysatorkristall und der Detektor auf einem Kreis mit einem Radius von 1 m. In der von Hamos-Geometrie wird das Spektrometer mit den zylindrisch gekrümmten Analysatorkristallen auf halber Höhe zwischen Probe und Detektor positioniert. Der Abstand der von Hamos Kristalle zur Achse zwischen Probe und Detektor entspricht dem Krümmungsradius R , um eine optimale Fokussierung in der horizontalen Ebene zu erreichen. a zeigt die Höhe der Kristalle und bei θ handelt es sich um den Braggwinkel. Modifiziert nach [138].

Probenumgebung auf den 2D Detektor. Diese Eigenschaft ermöglicht die Aufnahme von tomografischen Bildern der Probe und der Probenumgebung, was die Probenausrichtung in Hochdruckexperimenten stark vereinfacht [139–141]. Diese 3D Bildgebungstechnik ist beispielsweise sensitiv auf die Komposition und den Bindungscharakter der in der Probe vorkommenden Elemente [142]. Mit der Punkt zu Punkt Fokussierung geht auch ein sehr gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis einher, da das von der Probenumgebung stammende Untergrundsignal durch eine geschickte Wahl der Pixel des 2D Detektors bei der Integration minimiert werden kann (siehe auch Kapitel 4.5.1). Das Signal-zu-Rausch-Verhältnis wird auch durch das Einsammeln der Daten aus einem relativ großen Raumwinkel verbessert. Außerdem wird von dem XRS Spektrometer ein relativ großer Raumwinkel eingesammelt. Wie in Kapitel 2 gezeigt wurde, hängen die Streubeiträge im Spektrum sowie die Kantenform von XRS Spektren stark von dem Impulsübertrag ab. Die XRS Messungen wurden in der inversen Geometrie durchgeführt. Hierbei wird die Position sowie der Winkel von Flächendetektor und Analysator sowie der Streuwinkel konstant gehalten und die Energie des einfallenden Röntgenstrahls verändert. Die Energieauflösung dieses Versuchsaufbaus hängt von der Wahl der optischen Komponenten der Strahllinie, von der Qualität des Analysatorkristalls sowie dem verwendeten Si Braggreflex ab [136]. Die inverse Geometrie bietet das beste Signal-zu-Rausch-Verhältnis auf Grund der zuvor erwähnten Punkt zu Punkt Fokussierung.

In Abbildung 4.1b) ist die von Hamos-Streugeometrie dargestellt, mit der die Emissionsdaten aufgenommen wurden [143]. Hierbei liegen die Analysatorkristalle auf einem Zylindermantel mit Radius R und die anderen beiden Komponenten auf der Zylinderachse.

Der Analysatorkristall fokussiert durch seine zylindrische Krümmung in Krümmungsrichtung und bildet die gestreute Röntgenstrahlung wellenlängendispersiv in der dazu senkrechten Richtung auf den Flächendetektor ab. Diese Wellenlängendispersivität ermöglicht die Aufnahme von beispielsweise XRS oder XES Spektren bei fester Einfallenergie. Das Signal-zu-Rausch Verhältnis ist hierbei nicht so groß wie in der Johann-Geometrie, weil in Letzterer die gesamte Intensität in einem Punkt fokussiert wird. Der durch den zylindrisch gekrümmten Analysatorkristall abgedeckte Energiebereich E_{ges} errechnet sich in der von Hamos-Geometrie über folgende Gleichung [143]:

$$E_{\text{ges}} = E_{\text{oben}} - E_{\text{unten}}$$

$$E_{\text{unten}}^{\text{[oben]}} = \frac{c h}{2d_{\text{hkl}} \sin \left(\arctan \left(\frac{R}{\frac{R}{\tan \theta} \left[\begin{array}{c} + \\ - \end{array} \right] \frac{a}{2}} \right)} \right)}. \quad (4.1)$$

Hierbei beschreiben c die Lichtgeschwindigkeit, h das Plancksche Wirkungsquantum, E_{oben} und E_{unten} die mit dem Analysatorkristall abgebildete maximale und minimale Energie, d_{hkl} den Gitterebenenabstand der genutzten Braggreflexe mit den Millerschen Indices hkl , θ den mittleren Braggwinkel, R den Krümmungsradius und a die Höhe der Analysatorkristalle. Der gewünschte Energiebereich wird also durch den genutzten Braggreflex sowie die Höhe zwischen Probe und Detektor bestimmt, wobei der Analysator auf halber Höhe positioniert wird.

4.2 XRS an der Strahllinie ID20 der ESRF

Die folgenden Angaben zur ESRF sowie Details zur Strahllinie ID20 sind zum größten Teil aus [137] entnommen. Bei der ESRF handelt es sich um eine Strahlungsquelle, bei der die Elektronen in einem Speicherring bei relativistischen Geschwindigkeiten und einer kinetischen Energie von 6 GeV gespeichert werden. Der maximale Strahlstrom beträgt 200 mA. Die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten XRS Messungen wurden an der Strahllinie ID20 durchgeführt. In Abbildung 4.2a ist der schematische Aufbau der Strahllinie mit allen wichtigen optischen Komponenten gezeigt. Vier aneinandergereihte U32/U26-Undulatoren erzeugen einen hochbrillanten polychromatischen Röntgenstrahl, der zunächst mit einem Spiegel in der vertikalen Ebene kollimiert wird. Die Monochromatisierung erfolgt mit einem Si(111) Doppel-Kristall-Monochromator, wahlweise gefolgt von einem Si(311) channel-cut Monochromator zur Optimierung der Energieauflösung [137]. Der Röntgenstrahl mit wohldefinierter Energie wird schließlich mit zwei elliptisch gekrümmten Spiegeln in Kirkpatrick-Baez-Geometrie (KB Spiegel) in vertikaler und horizontaler Richtung auf den Probenort fokussiert. Mit der Strahloptik der Strahllinie ID20 können minimale Röntgenstrahlabmaße von $8 \times 16 \mu\text{m}^2$ (V \times H) erreicht werden. Der fokussierte und monochromatische Röntgenstrahl wird wie in Kapitel 4.1 beschrieben an der Probe gestreut und mit sphärisch gekrümmten Analysatorkristallen auf einen 2D Flächendetektor (hier single-chip Maxipixdetektor mit einer Pixelgröße von $55 \mu\text{m}$ [144]) fokussiert.

In Abbildung 4.2b ist das Röntgen-Raman-Spektrometer der Strahllinie ID20 und beispielhaft jeweils ein Strahlengang der an der Probe gestreuten Photonen zum Detektor für große und kleine Streuwinkel 2θ gezeigt. Das Spektrometer besitzt drei horizontale und drei vertikale verfahrbare Vakuumkammern, die jeweils mit 12 Analysatorkristallen ausgestattet sind. Mit diesem Aufbau können simultan XRS Spektren bei großem sowie kleinem Impulsübertrag mit bis zu 72 Analysatorkristallen vermessen werden. Die Kristalle werden in den

Kammern so angeordnet, dass die von der Probe gestreuten Photonen über die Analysator-kristalle räumlich getrennt auf den jeweiligen Maxipix Detektoren fokussiert werden. Der Radius des Rowlandkreises beträgt hier 1 m. Für Hochdruckexperimente wird in der Regel der Si(660) oder der Si(880) Braggreflex genutzt. Bei einem Braggwinkel von $88 - 89^\circ$ resultieren daraus Analysatorenergien von 9,7 keV und 12,9 keV. Die typische Energieauf-lösung bei der Verwendung des Si(660) oder Si(880) Braggreflexes beläuft sich auf 0,7 eV bzw. 2,0 eV.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden XRS Spektren an eisenhaltigen Karbonaten wie FeCO_3 und Magnesiosiderit $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$ (siehe Kapitel 5.2) sowie an SiO_2 Glas (siehe Kapitel 7) bei Raumtemperatur und hohen Drücken und an wasserhaltigem Aluminium-Natrium-Silikat ($\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$, siehe Kapitel 8) unter hohen Drücken und Temperaturen vermessen. Für die Ei-

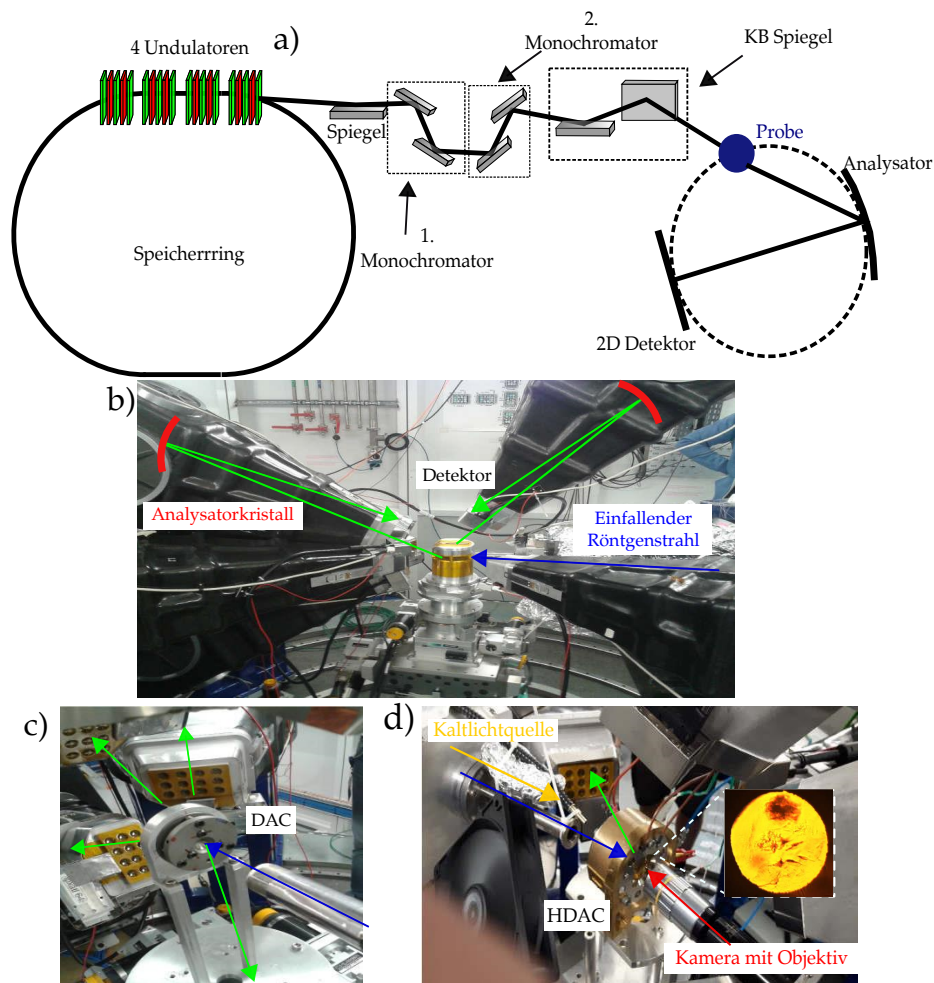


Abbildung 4.2: a) Schematische Zeichnung der Strahllinie ID20 der ESRF mit den wichtigsten Komponenten und b) Röntgen-Raman-Spektrometer in Johann-Geometrie. Der einfallende Röntgenstrahl (dunkelblauer Pfeil) wird an der im Zentrum platzierten Probe inelastisch gestreut (grüner Pfeil) und nach der Reflexion an den Analysatorkristallen bei großem und kleinem Streuwinkel aufgenommen. Versuchsaufbau der Hochdruck und Raumtemperaturmessung in der Diamantgeometrie c) und der Hochdruck und -temperatur Messungen mit Hilfe der HDAC in d). Bei Letzterem kann die Probe während der Messung mit einer hinter der Probenzelle platzierten Kamera optisch betrachtet werden.

senkarbonate und Aluminium-Natrium-Silikate wurde ausschließlich die Diamantgeometrie und für die Messungen der Gläser die Diamant- und Beryllium Streugeometrie (siehe Abbildung 3.2b+c) genutzt.

Der verwendete Versuchsaufbau für die Messungen bei Raumtemperatur ist in Abbildung 4.2c exemplarisch für die Boehler-Almax Plate DAC gezeigt. Der einfallende Röntgenstrahl (blauer Pfeil) durchdringt den ersten Diamanten, wird an der Probe gestreut (grüner Pfeil) und von dem XRS Spektrometer bei kleinen und großen Impulsüberträgen detektiert. Für die Beryllium Geometrie wird die Panorama DAC im Vergleich zur Boehler-Almax DAC um 90° in der Horizontalen gedreht. In der Abbildung 4.2d ist der Versuchsaufbau für die Hochdruck und -temperatur Messungen an $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ zu sehen. Der Öffnungswinkel der HDAC von 70° sowie die hinter der Zelle angebrachte Kamera zur Probenbetrachtung während der Messung schränkt die Anzahl der verwendbaren Analysatoren stark ein. In diesem Fall konnte nur eine Kammer mit 12 Analysatorkristallen bei großem Impulsübertrag genutzt werden. Um die Probe während der Messungen optisch abbilden zu können, muss die Probe von einer Kaltlichtquelle ausgeleuchtet werden. Für die Messungen des SiO_2 Glases konnten beispielsweise in der Diamantstreugeometrie 36 Analysatorkristalle für kleines q und 12 Analysatorkristalle für großes q genutzt werden.

Eine Zusammenfassung der in dieser Arbeit gemessenen XRS Spektren zusammen mit den verwendeten Analysatorreflexen, der Bindungsenergie des Anregungskanal sowie der daraus resultierende Energieauflösung findet sich in Tabelle 4.1 aufgelistet. Für die Messreihen mit einer Auflösung von 0,7 eV wurden vier U-26 Undulatoren und beide Monochromatoren der Strahllinie verwendet. Bei den anderen Messungen wurden drei U-32 Undulatoren und kein Channel-Cut Monochromator genutzt. Der Photonenfluss am Ort der Probe beläuft sich in den 2 Messaufbaukonstellationen auf $1 \cdot 10^{13}$ Photonen/s bzw. $5 \cdot 10^{13}$ Photonen/s. Für die Siderit und SiO_2 Messungen wurde der Druck jeweils vor und nach der Messung mit Hilfe der Rubin-Fluoreszenz [126] und/oder der Ramanbandenposition [132] bestimmt. Der Druck sowie dessen Fehler errechnet sich aus dem Mittelwert mit dem dazu gehörigen Fehler. Bei den Hochdruck und -temperatur Messungen wurde der Druck abgeschätzt und die Temperatur mit Thermoelementen bestimmt.

Die Messung der XRS Spektren sowie die Datenanalyse unterteilt sich in folgende Schritte (hier am Beispiel der Siderit Fe $M_{2,3}$ -Kante):

1. Für die Energiekalibration der Analysatorenergie $E_0 \approx 12,9\text{keV}$ der einzelnen Analysatorkristalle i wird die Energie E_1 des einfallenden Röntgenstrahls in kleinen Schritten im Bereich $E_0 - 5\text{ eV}$ bis $E_0 + 5\text{ eV}$ vermessen und das Detektorsignal für jeden Kristall aufgenommen. Die aufgenommene Kurve wird auch quasi-elastische Linie genannt, aus deren Maximum $E_0(i)$ die jeweilige Energieverlustskala $E_{\text{loss}}(i) = E_1 - E_0(i)$ bestimmt werden kann. Die Halbwertsbreite entspricht der Energieauflösung.
2. Für die Aufnahme der XRS Spektren wird die einfallende Röntgenstrahlenergie im Bereich $E_0 + E_B$ der Bindungsenergie $E_B \approx 51\text{ eV}$ der Eisen 3p Elektronen variiert und das Signal der Analysatoren aufgenommen. Dieser Vorgang wird gegebenenfalls mehrmals wiederholt, um mittels Summation der Spektren ein besseres Signal-zu-Rausch Verhältnis zu erhalten. Durch die Aufteilung in viele einzelne Spektren wird man auch sensitiv auf systematische Fehler wie z.B. Versagen der Normierung oder Strahlenschäden.

3. Für jedes Rohspektrum der Analysatorkristalle wird der Untergrund abgezogen und Spektren mit ähnlichem Impulsübertrag werden verglichen und bei Übereinstimmung im Rahmen des Fehlers aufsummiert und flächennormiert.

	Braggreflex	Auflösung [eV]	Absorptionskante	Bindungsenergie [eV]
Siderit FeCO ₃	Si(880)	2,1	Fe M _{2,3}	3p _{1/2} 52,7 3p _{3/2} 52,7
			Fe L _{2,3}	2p _{1/2} 719,9 2p _{3/2} 706,8
(Mg,Fe)CO ₃	Si(880)	2,1	Fe M _{2,3}	3p _{1/2} 52,7 3p _{3/2} 52,7
			Mg L _{2,3}	2p _{1/2} 49,78 2p _{3/2} 49,50
SiO ₂ Glas	Si(660)	0,7	Si L _{2,3}	2p _{1/2} 99,82 2p _{3/2} 99,42
			O K	1s 543,1
Glas 1 atm NaAlSi ₃ O ₈	Si(660)	0,7	Na L _{2,3}	2p _{1/2} 30,65 2p _{3/2} 30,81
			Al L _{2,3}	2p _{1/2} 72,95 2p _{3/2} 72,55
			Si L _{2,3}	2p _{1/2} 99,82 2p _{3/2} 99,42
			O K	1s 543,1
			Na K	1s 1070,8
Glas in-situ NaAlSi ₃ O ₈	Si(880)	2,1	Na L _{2,3}	2p _{1/2} 30,65 2p _{3/2} 30,85
			Al L _{2,3}	2p _{1/2} 72,95 2p _{3/2} 72,55
			Si L _{2,3}	2p _{1/2} 99,82 2p _{3/2} 99,42

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der in dieser Arbeit gemessenen XRS Spektren an der Strahllinie ID20 der ESRF jeweils unter Angabe von: genutztem Analysatorbraggreflex, Bindungsenergie des Anregungskanal (entnommen aus [78] für die Elemente in natürlicher Form) und der Auflösung des Experimentes.

4.3 Kombination von XRS und XES an der Strahllinie P01 bei PETRA III

Bei PETRA III handelt es sich um eine Strahlungsquelle, bei der die Elektronen bei relativistischen Geschwindigkeiten und einer kinetischen Energie von 6 GeV gespeichert werden. Der maximale Strahlstrom beträgt 100 mA (Top-up Modus). Die im Rahmen dieser Dissertation analysierten Hochdruckmessungen von Siderit an der Eisen M_{2,3}-Kante sowie an der Eisen K_{β_{1,3}} und K_{β_{2,5}} Emissionslinie mittels XRS und XES wurden an der Strahllinie P01 durchgeführt.

Der schematische Aufbau der Strahllinie sowie die wichtigen, genutzten optischen Komponenten sind in der Abbildung 4.3a gezeigt. Zwei Undulatoren erzeugen den hochbrillan-

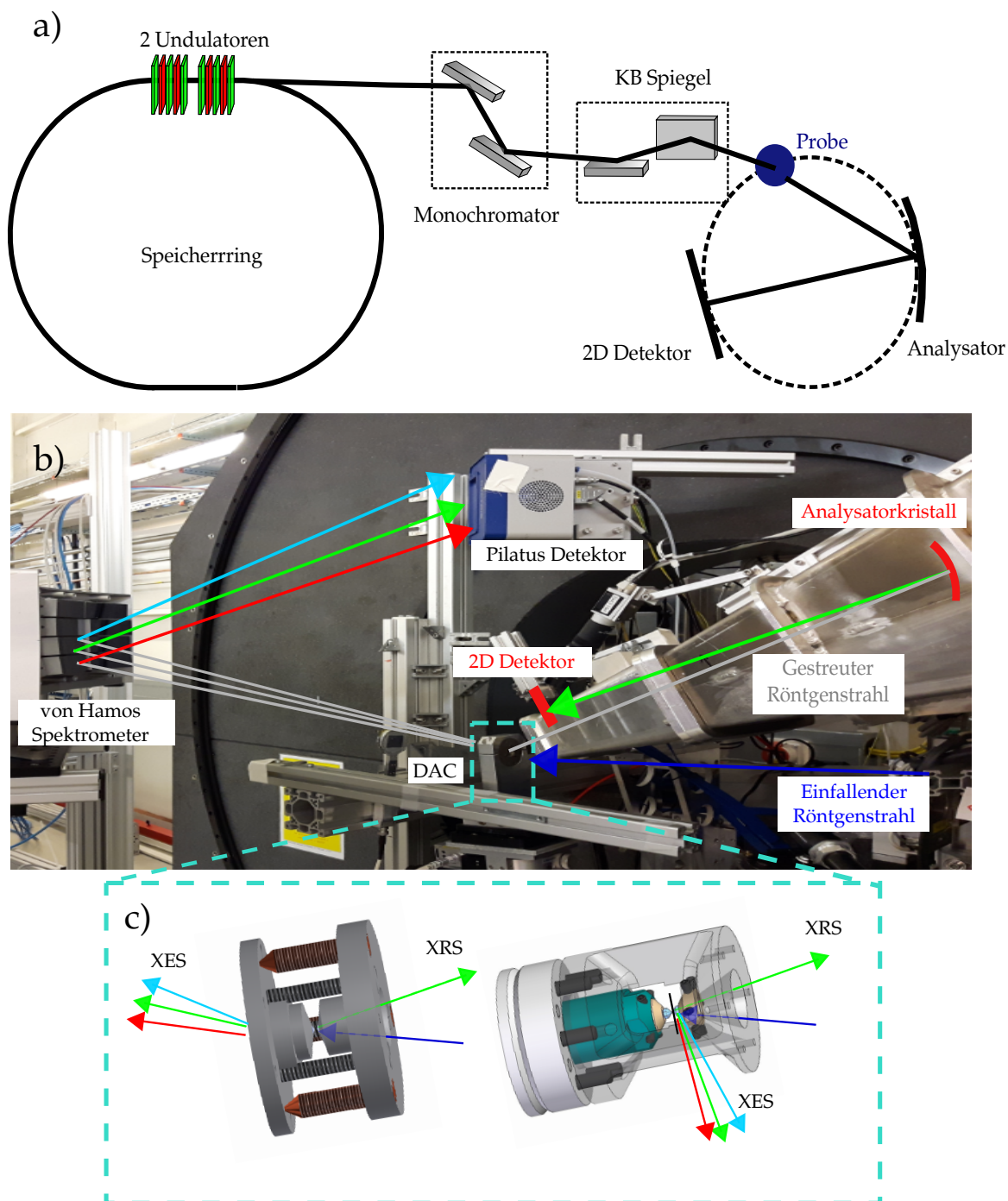


Abbildung 4.3: a) Schematische Zeichnung der Strahllinie P01 an PETRA III mit den wichtigsten Komponenten und. In b) ist ein Bild der Streugeometrie der kombinierten XRS und XES Messungen gezeigt. Der einfallende Röntgenstrahl (blauer Pfeil) wird an der Probe inelastisch gestreut (grauer Pfeil) und vom XRS Spektrometer bei großem Streuwinkel aufgenommen. Gleichzeitig wird die Emission von dem von Hamos Spektrometer wellenlängendispersiv auf den Pilatus Detektor abgebildet. Die Wahl der XES Streugeometrie ist hierbei von der benutzten DAC abhängig. c) Bild der verwendeten Boehler-Almax und Panorama DAC und Darstellung der Streugeometrie. Der große laterale Öffnungswinkel der Panorama DAC erlaubt eine Streugeometrie nahe 90° . Der Vorteil liegt hierbei in der Minimierung der elastischen Untergrundstreuung und Signalabsorption im zweiten Diamanten. Mit der Boehler-Almax DAC ist die Emission nur durch den zweiten Diamanten zugänglich. Modifiziert nach [138].

ten polychromatischen Röntgenstrahl, der wahlweise mit einem Si(111) oder Si(311) Doppel-Kristall-Monochromator monochromatisiert wird¹. Der Röntgenstrahl mit wohldefinierter Energie wird schließlich mit einem KB Spiegel auf den Probenort fokussiert, an der Probe inelastisch gestreut und simultan in Rückstreuung unter einem Streuwinkel von 155° mit dem XRS Spektrometer und einem XES Spektrometer unter spezifischen Winkeln oder naher 90° Streugeometrie detektiert (siehe Abbildung 4.3b).

Die Positionierung des von Hamos Spektrometers ist hierbei von der genutzten DAC abhängig. Die optimale Positionierung des von Hamos Spektrometers ist nahe 90° zum einfallenden Röntgenstrahl. Dadurch wird der durch die elastische Streuung des einfallenden Röntgenstrahls produzierte Streuuntergrund sowie der Weg der Fluoreszenzphotonen durch die radiale Seite des Diamanten minimiert. In dieser Konfiguration lässt sich auch die Streustrahlung leichter abschirmen. In der Abbildung 4.3c sind die zwei unterschiedlichen DAC Typen sowie die genutzten XES Streugeometrien zu sehen. Bei der pDAC ist die Emission lateral zugänglich, während bei der Boehler-Almax DAC die Emission nur durch den zweiten Diamanten gemessen werden kann.

Das XRS Spektrometer ist mit 12 Si(nn0) sphärisch gekrümmten Analysatorkristallen ausgestattet, die die gestreuten Photonen räumlich getrennt auf einen LAMBDA-Detektor [145] abbilden. Dieser 2D Flächendetektor besitzt 1536×512 Pixel mit einer Pixelgröße von $55 \mu\text{m}$. Das wellenlängendispersive von Hamos Spektrometer² kann mit bis zu 16 Analysatorkristallen ausgerüstet werden. In diesem Fall wurden auf Grund der geometrischen Restriktion bei der Benutzung einer DAC nur 4 zylindrisch gekrümmte Si(220) Kristalle mit einem Krümmungsradius von 50 cm und einer Höhe von 25 mm verwendet. Die Emission wurde mit einem Pilatus 100K Detektor detektiert. Der Höhenunterschied zwischen Pilatus 100k Detektor und der Probe belief sich auf ≈ 44 cm, das von Hamos Spektrometer wurde auf halber Höhe positioniert. Für einen optimalen Fokus der Fluoreszenzphotonen auf dem LAMBDA Detektor in der horizontalen Ebene, sollte der Abstand der von Hamos Kristalle zur Achse zwischen Probe und Detektor 50 cm betragen [143]. Um eine spektrale Bandbreite von etwa 160 eV mit einer Energieauflösung von etwa 0,6 eV zu erhalten, wurde der Si(440) Braggreflex mit Braggwinkeln im Bereich von $64,5^\circ$ bis $67,4^\circ$ genutzt. Eine Zusammenfassung der in dieser Arbeit gemessenen XRS Spektren an der Strahllinie P01, der verwendeten Analysatorreflexe, die Bindungsenergie des Anregungskanal sowie die daraus resultierende Energieauflösung ist in Tabelle 4.2 aufgelistet.

Die Vermessung der XRS Spektren wird wie in Kapitel 4.2 beschrieben durchgeführt. Weil die Energie des einfallenden Röntgenstrahls (hier größer als 12,9 keV) weit oberhalb

	Braggreflex	Auflösung [eV]	Spektroskopie	Bindungsenergie [eV]
FeCO ₃	Si(880)	1,9	XRS Fe M _{2,3} -Kante	52,7
FeCO ₃	Si(440)	0,6	XES Fe K $\beta_{1,3}$ XES K $\beta_{2,5}$ vtc	7058,0 ≈ 7103 [146]

Tabelle 4.2: Zusammenfassung der in dieser Arbeit gemessenen XRS Spektren an der Strahllinie P01, genutzter Analysatorbraggreflex, der Bindungsenergien des Anregungskanal (Entnommen aus [78] für die Elemente in natürlicher Form) sowie der Auflösung des Experimentes.

¹Der Si(111) Braggreflex wurde für die in-situ Messungen und der Si(311) Braggreflex für die Referenzmessungen genutzt.

²Das von Hamos Spektrometer ist nun fester Bestandteil des FXE Instruments am European XFEL in Hamburg.

der Bindungsenergie des bei der XES angeregten kernnahen 1s Elektrons liegt, können parallel zu den Messungen der XRS Spektren auch die XES Spektren aufgenommen werden. Auch für die Emission wird kurz beschrieben, wie die Energiekalibration der Analysator-kristalle sowie die Datenanalyse vorgenommen wird.

1. Für die Energiezuordnung der Pixel des Pilatus Flächendetektors wird der Si(880) Braggreflex der einzelnen Analysatorkristalle verwendet. Hier wurde der Braggwinkelbereich von $64,5^\circ$ bis $67,4^\circ$ mit den dazugehörigen Braggenergien von 14,337 und 14,017 keV genutzt. Wird die Energie des einfallenden Strahls zwischen 14,017 keV und 14,337 keV in kleinen Energieschritten variiert, ist die Braggbedingung für unterschiedliche Winkel erfüllt und man erhält viele quasi-elastische Linien entlang der dispersiven Richtung des von Hamos Spektrometers auf dem Detektor. Die Positionen der Maxima der elastischen Linien ermöglicht schließlich die Energiezuordnung der Pixel für jeden einzelnen Analysatorkristall.
2. Für die Aufnahme der XES Spektren wird die Fe Fluoreszenz parallel zu den XRS Spektren detektiert. Hierfür wird im Gegensatz zur Energiekalibrierung der Si(440) Braggreflex ausgenutzt.

4.4 Probenpräparation und experimentelle Details

In den folgenden Abschnitten dieses Kapitels werden die experimentellen Details wie die verwendeten Diamantstempelzellen, Diamantstempelgrößen, Dichtungsmaterial und Dichtungsdurchmesser sowie die Probensynthese für die einzelnen Probensysteme vorgestellt.

4.4.1 Siderit und Magnesiosiderit

Die in Kapitel 5 vermessenen FeCO_3 und $(\text{Mg}_{0,74}\text{Fe}_{0,26})\text{CO}_3$ Einkristalle mit einer Größe von etwa $15 \times 15 \times 25 \mu\text{m}^3$ wurden von Cerantola et al. [7] synthetisiert und charakterisiert. Die Messungen der XRS Fe $M_{2,3}$ -Kanten und der XES Fe $K\beta_{1,3}$ Emissionslinie mit Argon als Druckmedium sowie die simultane XES/XRS Studie (inklusive Fe $K\beta_{2,5}$ vtc Emission) mit Helium als Druckmedium wurden an der Strahllinie P01 an PETRA III durchgeführt (siehe Kapitel 4.3). Hierbei wurde der Druck mit Hilfe einer Boehler-Almax DAC (Druckmedium Argon) und einer Panorama DAC³ (Druckmedium Helium) erzeugt. In beiden Fällen wurde die Probe in einer Rheniumdichtung mit einem Bohrdurchmesser von $150 \mu\text{m}$ untergebracht. Beide Diamantstempel der Boehler-Almax DAC besaßen eine Stirnfläche von $300 \mu\text{m}$ und einen Öffnungswinkel von 80° auf. Um die Fe Emission im Falle der Panorama DAC unter nahe 90° trotz der Abschirmung des Probenvolumens durch die Rheniumdichtung zugänglich zu machen, wurde für den upstream Diamantstempel⁴ eine größere Stirnfläche ($400 \mu\text{m}$) mit einem konischen Sitz im Vergleich zum downstream Diamanten ($300 \mu\text{m}$) verwendet. Hierdurch wird die Dichtung in Richtung des downstream Diamanten verbogen. Daraus resultiert eine Vergrößerung des horizontalen Öffnungswinkels entlang größere Streuwinkel weg von 90° . Auch die unterschiedlichen Eindringtiefen der beiden

³Die Panorama DAC wurde von der Extreme Conditions Support Infrastructure (ECSI) am DESY bereitgestellt.

⁴Mit dem upstream Diamantstempel ist jener Stempel gemeint, der näher an der Strahllinienoptik platziert ist.

Culets in die Dichtung führt zu einer Erweiterung des horizontalen Öffnungswinkels. Insgesamt kommt man mit dieser Konstellation auf einen horizontalen Öffnungswinkel von etwa 15° . Dieser Sachverhalt ist in der Abbildung 4.4 schematisch gezeigt. Der Biegegrad der Dichtung ist hier überspitzt dargestellt, um die Erweiterung des horizontalen Öffnungswinkels zu verdeutlichen.

Die XRS Spektren gemessen an der Strahllinie P01 wurden mit einer Röntgenstrahlgröße am Probenort von ca. $13 \times 15 \mu\text{m}^2$ bei einem mittleren Streuwinkel von 155° und einem mittleren Impulsübertrag von $12,8 \pm 0,2 \text{ \AA}^{-1}$ aufgenommen. Die Belichtungsdauer pro Druck-

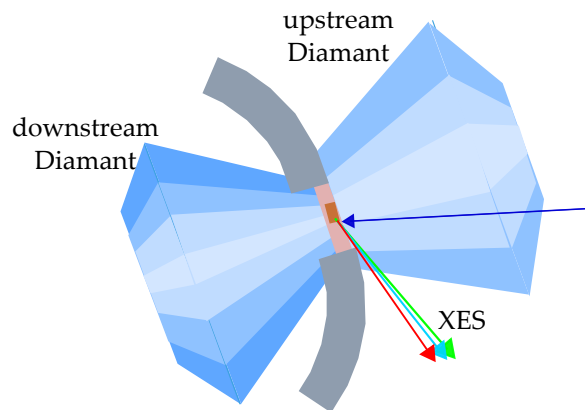


Abbildung 4.4: Schematische Darstellung der für die XES verwendeten Röntgenstreugeometrie. Die Verwendung von Diamantculetts unterschiedlicher Größe (upstream $400 \mu\text{m}$, downstream $300 \mu\text{m}$) resultiert in einer Erweiterung des horizontalen Öffnungswinkels (näheres siehe Text). Der Biegegrad der Dichtung ist hier überspitzt dargestellt, um die Erweiterung des horizontalen Öffnungswinkels zu verdeutlichen.

punkt belief sich auf 3 – 4 Stunden.

Die in-situ XRS Fe $M_{2,3}$ - und $L_{2,3}$ -Spektren von Siderit mit Helium als Druckmedium sowie die Fe $M_{2,3}$ -Kanten von Magnesiosiderit mit Argon als Druckmedium und die Mg $L_{2,3}$ -Kanten ohne Druckmedium wurden an der Strahllinie ID20 der ESRF (siehe Kapitel 4.2) aufgenommen. Für die Vermessung der Mg $L_{2,3}$ -Kante von natürlichem Magnesitpulver (ohne Druckmedium) und der Siderit $M_{2,3}$ - und $L_{2,3}$ -Kante (Druckmedium Helium) wurden jeweils natürliches Magnesitpulver und ein Siderit Einkristall in eine Boehler-Almax DAC mit einem Rheniumdichtungsdurchmesser von $150 \mu\text{m}$ geladen. Die Diamantstempel besaßen einen Öffnungswinkel von 80° und einen Stirnflächendurchmesser von $300 \mu\text{m}$. Die Druckerzeugung auf den Magnesiosiderit Einkristall (Argon als Druckmedium) wurde mit einer Membran DAC der ESRF vorgenommen. Der Einkristall wurde in einer Rheniumdichtung mit einem Bohrungsdurchmesser von etwa $120 \mu\text{m}$ platziert. Die Diamanten besaßen einen Öffnungswinkel von 80° und einen Stirnflächendurchmesser von $250 \mu\text{m}$. Die Fe $L_{2,3}$ -Kanten wurden bei einem kleinem Impulsübertrag von $3,2 \pm 0,9 \text{ \AA}^{-1}$ und die Fe $M_{2,3}$ - sowie die Mg $L_{2,3}$ -Kanten bei einem großem Impulsübertrag von $12,5 \pm 0,3 \text{ \AA}^{-1}$ mit den dazugehörigen Winkeln von $26,8^\circ$ und $143,5^\circ$ vermessen. Die Belichtungsdauer der $M_{2,3}$ -Kanten belief sich hierbei auf 4 – 5 Stunden. Für das Fe $L_{2,3}$ Spektrum bei 2,4 GPa betrug die Messzeit 12 Stunden und für alle anderen Drücke 7 – 8 Stunden.

Die $K\beta_{1,3}$ und $K\beta_{2,5}$ vtc Emissionsspektren wurden parallel zu den Fe $M_{2,3}$ XRS Spektren an der Strahllinie P01 aufgenommen. Die Belichtungsdauer der $M_{2,3}$ -Kanten belief sich hierbei auf 4 – 5 Stunden. Für die Messungen mit der pDAC ergaben sich jeweils

für das Maximum der Fe $K\beta_{1,3}$ und $K\beta_{2,5}$ vtc Emission eine Zählrate pro Analysatorkristall von ≈ 95 counts/s und ≈ 1 Impulse/s auf dem Detektor. Für die Messungen der Fe $M_{2,3}$ -Kante mittels XRS ergab sich im Maximum eine Zählrate für 9 Analysatorkristalle von $\approx 0,7$ Impulse/s. Um einen relativen statistischen Fehler von etwa 1 % zu erhalten, muss für die Fe $K\beta_{1,3}$, $K\beta_{2,5}$ vtc Emission und Fe $M_{2,3}$ -Kante für Siderit jeweils mindestens 2 min, 3 Stunden und 4 Stunden gemessen werden.

Die Vermessung der Hochdruck Fe $K\beta_{1,3}$ Spektren wurden nicht nur bei Raumtemperatur, sondern auch bei extremen Temperaturen von Dr. Georg Spiekermann mittels eines Laserheizsystems an der Strahllinie P01 durchgeführt. Das Laserheizsystem ist mit einem 1070 nm Ytterbium CW Laser ausgestattet, dessen Strahlleistung auf beide Probenseiten verteilt wird. Der Temperaturgradient im Probenvolumen kann so verringert werden. Die Temperatur wird unabhängig voneinander durch Detektion der thermischen Strahlung mit Hilfe eines Shamrock SR-163 Spektrographen und einem DU420A CCD-Detektor von Andor bestimmt. Die Spektren des lasergeheizten Siderit Einkristalls geladen mit NaCl als Druckmedium in einer Panorama DAC bei einem Druck von 51 GPa wurde wie die XES Spektren bei Raumtemperatur und hohen Drücken in der nahe 90° -Streugeometrie aufgenommen. Hierbei wurde die Probe axial durch die beiden Diamantstempel der Panorama DAC lasergeheizt. Für das lasergeheizte XES Spektrum bei 51 GPa und 1500 K wurde 30 Minuten geheizt und parallel die Emission aufgenommen. Die Temperatur wurde kontinuierlich aufgezeichnet und die Laserleistung angepasst, um die Temperatur konstant zu halten. Die Fehler der Temperaturmessungen betrug etwa 50 K.

4.4.2 SiO_2

Für die Hochdruckmessungen an den Si $L_{2,3}$ - und O K-Kanten aus Kapitel 7 wurde fein gemahlene SiO_2 Glas von der Firma Suprasil in unterschiedliche DAC Typen geladen und in der Beryllium- sowie Diamantgeometrie vermessen. Als Referenz für ein Glas mit 6-fach koordiniertem Si, wurde Stishovit vermessen.

Die Experimente wurden an der Strahllinie ID20 der ESRF durchgeführt. Die Si $L_{2,3}$ - und O K-Kanten wurden simultan mit den 6 vorhandenen Analysatorkammern (siehe Abbildung 4.2b) bei großem und kleinem Impulsübertrag aufgenommen. Im Falle der Diamantgeometrie wurden durch S. Petitgirard neu entwickelte Miniaturdiamantstempel [147] mit einer Dicke von nur 0,48 mm verwendet⁵. Durch die Reduktion der Diamantstempeldicke um einen Faktor 3 im Vergleich zu herkömmlichen Diamanten steigt die Transmission der Röntgenstrahlung in der Diamantstreugeometrie von 25 % auf 67 % bei einer Photonenenergie von 9,7 keV. Des Weiteren wurde mit Hilfe des Scios DualBeam (focus-ion beam (FIB)) Systems (FEI Deutschland GmbH) des Bayerischen Geoinstituts (BGI) von S. Petitgirard eine zylindrische Aussparung mit einer Tiefe von 15 – 20 μm und einem Durchmesser von 90 – 110 μm in die Stirnfläche der Miniaturdiamanten gefräst. Die daraus resultierende Volumenvergrößerung der Probe um einen Faktor 3 führte zu einer signifikanten Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses bei den XRS Messungen [147].

Die Belichtungsdauer für die Si $L_{2,3}$ - und O K-Kanten belief sich bei kleinen Drücken zusammen auf 6 Stunden. Für Drücke ab 50 GPa wurde die Belichtungsdauer auf 10-12 Stunden erhöht. Für die Messungen in der Berylliumgeometrie wurde der Rand der Dichtungsbohrung zusätzlich, wie in [141] beschrieben, mit amorphen B-epoxy(a-Be) versehen, um zum Einen das Loch in der Be-Dichtung zu stabilisieren und zum Anderen eine Trennung

⁵Handelsübliche Diamantstempel weisen eine Dicke von 1,6 mm auf.

des Be Streuuntergrundes von dem Probensignal zu gewährleisten. Letzteres ist insbesondere für die Si L_{2,3} Messungen sehr wichtig, um den Streubeitrag der Berylliumdichtung (Be K-Kanteneinsatz bei 111,5 eV und Si L_{2,3}-Kanteneinsatz bei etwa 105 eV in SiO₂ [141]) herauszufiltern. Einen Überblick über die Messungen gibt Tabelle 4.3.

	Si L _{2,3} Absorptionskante		O K Absorptionskante	
	1 atm.	$2,2 \pm 0,8 \text{ \AA}^{-1}$	$9,0 \pm 0,5 \text{ \AA}^{-1}$	$2,3 \pm 0,8 \text{ \AA}^{-1}$
Diamantgeometrie	$2,0 \pm 0,8 \text{ \AA}^{-1}$	$9,4 \pm 0,2 \text{ \AA}^{-1}$	$2,1 \pm 0,8 \text{ \AA}^{-1}$	$9,8 \pm 0,2 \text{ \AA}^{-1}$
Berylliumgeometrie	$3,4 \pm 0,6 \text{ \AA}^{-1}$	$8,6 \pm 0,3 \text{ \AA}^{-1}$	$3,6 \pm 0,6 \text{ \AA}^{-1}$	$9,0 \pm 0,3 \text{ \AA}^{-1}$

Tabelle 4.3: Wellenvektorübertrag q für die im Kapitel 7 gezeigten Si L_{2,3} und O K XRS Spektren.

4.4.3 NaAlSi₃O₈-Gläser und NaAlSi₃O₈-Schmelzen

Die in Kapitel 8 vermessenen NaAlSi₃O₈-Gläser wurden von Prof. Dr. Max Wilke und Maria Stuff am Geoforschungszentrum (GFZ) in Potsdam synthetisiert. Hierfür wurden in einem Kammerofen Oxide und Karbonate (Al₂O₃, SiO₂ und Na₂CO₃) mit einer Reinheit besser als 99,9 % in einem Pt Schmelztiegel bei 1600 °C 4 Tage lang geschmolzen. Nach 2 Tagen wurde das Tempern unterbrochen, die Schmelze zu Glas abgeschreckt und zerkleinert, um die Homogenisierung zu beschleunigen. Die Abschreckung erfolgte durch Einbringen des Tiegels in ein Wasserbad, was zu einer Abkühlung auf < 200 °C innerhalb von 10 Sekunden führte. Das synthetisierte Glas wurde im Anschluss mittels Elektronenstrahlmikroanalyse auf Zusammensetzung und Homogenität geprüft. Die Ergebnisse dieser Analyse sind in der Tabelle 4.4 aufgelistet. Die angegebene Standardabweichung ist hierbei ein Maß für die Homogenität. Die Ergebnisse zeigen auf, dass das Glas eine gute Homogenität aufweist. Aliquots des zerkleinerten, trockenen Glases wurden im Anschluss zusammen mit

	wt.% ± Standardabweichung
SiO ₂	70,05 ± 0,58
Al ₂ O ₃	18,84 ± 0,31
Na ₂ O	11,35 ± 0,26
Summe	100,25

Tabelle 4.4: Ergebnisse der Elektronenstrahlmikroanalyse des synthetisierten Glases. Angegeben sind die durch die Methoden nachgewiesenen Oxide in wt.%. Die Standardabweichung ist ein Maß für Homogenität. Als Molekularformel ergibt sich Na_{0,96}Al_{0,96}Si_{3,04}O₈.

vorgebohrten Iridiumdichtungen in Pt-Kapseln eingeschlossen. In einige Kapseln wurde das Glas zusätzlich noch mit Wasser (5 wt.% und 10 wt.% H₂O bezogen auf das Gewicht von Wasser+SiO₂ Glas) aus einer Spritze versetzt. Nach der Befüllung der Kapseln wurden diese mit einem Lichtbogenschweißgerät gekrimpt und verschweißt. Die verschlossenen Kapseln wurden im HP-GeoMatS Labor Potsdam zwei Tage lang mit einem innenbeheizten Gasdruckgefäß (IHPV, engl: internally heated gas pressure vessel) bei 0,5 GPa und 1200 °C behandelt. Durch die extremen Drücke und Temperaturen wird eine Schmelze erzeugt, die in die Dichtungsbohrung der Iridiumdichtung (Durchmesser 350 μm) fließen kann. Die hohen Drücke und Temperaturen begünstigen hierbei den Einbau von H₂O in die Schmelze bzw. in das nach der Abkühlung entstandene Glas [148]. Das Abschrecken erfolgte durch

Abschalten der Leistung, was zu einer Abschreckgeschwindigkeit von 150–200 K/min führte. Nach den Läufen wurden die Kapseln auf das Vorhandensein einer freien flüssigen Phase überprüft, um sicherzustellen, dass das gesamte H_2O im Glas gelöst wurde. Hierfür wurde die Differenz des Gewichtes der Kapsel nach der Synthese mit dem Gewicht der Kapsel nach Anstechen und Ausheizen bei 120 °C gebildet. Diese Differenz war vernachlässigbar klein, daher kann davon ausgegangen werden, dass das gesamte H_2O im Glas gelöst wurde.

Alle wasserhaltigen Gläser wurden bei flüssigen und ungesättigten Bedingungen synthetisiert. So entsprechen die angegebenen Wassergehalte denen, die dem Glas bei der Zubereitung der Kapsel zugesetzt werden. Das Glas in der Dichtung wird von beiden Seiten auf eine Dicke von etwa 250 μm poliert. Im Anschluss wurde mit Hilfe eines UV Femtosekundenlasers ein rechteckiges Loch mit einer Größe von etwa 5 – 6 vol% im Zentrum der Dichtung abgetragen, um Druckanstiege und damit rapide Kristallisation während des Heizvorganges zu vermeiden. In der Abbildung 4.5 ist ein Bild der Probe in der Iridiumdichtung zu sehen.

Für die Referenzmessungen bei Raumbedingungen wurden die synthetisierten trockenen und wasserhaltigen $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Glasstücke⁶ auf eine Spitze geklebt und bei kleinem und großem q vermessen. Für die in-situ Messungen bei Drücken von etwa 0,5 GPa bis zu Temperaturen von 400 °C wurde die Iridiumdichtung mitsamt Probe in die bereits in Kapitel 3 erwähnte HDAC geladen. Die HDAC vereint das Design einer hydrothermalen DAC [100, 121] (stabiles und homogenes Heizen) mit Diamantstempeln und -sitzen im Bohler-Almax Design [149] (großer Öffnungswinkel von 70 °). Die Probe wurde indirekt mit Hilfe von zwei Pt-6%Rh-Heizdrähten geheizt, die um die Diamantstempelstützen gewickelt wurden. Der Heizvorgang wurde mit einem TDK Lambda DC Netzteil vorgenommen und einem Eurotherm 2408 PID Regler gesteuert. Die Temperatur wurde mit der Hilfe von Thermoelementen des Typ K (Ni-NiCr) gemessen, die an den Diamantstempelstützen etwa 1 mm von der Probe entfernt angebracht wurden. Die Thermoelemente wurden anhand von Messungen der Schmelztemperatur von NaNO_3 (306,8 °) kalibriert. Hierfür wurde die HDAC mit NaNO_3 geladen und die Heizleistung der Heizdrähte soweit erhöht, bis visuell das Eintreten des Aufschmelzens beobachtet wurde. Die Temperaturgenauigkeit ist hierbei zwischen 100 und 500 °C besser als 2 °C. Um ein Oxidieren der Diamanten und der Heizdrähte während der in-situ Messungen zu verhindern, wurden diese mit gasförmigen Stickstoff mit 1 – 2 % Wasserstoff gespült. Aus Zeitgründen wurde nur die wasserhaltige Probe bei hohen Drücken und Temperaturen vermessen. Einen Überblick über die Messungen gibt Tabelle 4.5.

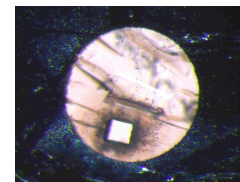


Abbildung 4.5: Visuelle Betrachtung des $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Glases in der Iridiumdichtung. Das durch den Femtosekundenlaser abgetragene Loch ist deutlich erkennbar.

⁶Weil eventuell die Bedingungen während der Probensynthese eine große Rolle auf den Mechanismus des Wassereinbaus haben können (siehe Kapitel 6.1.2), werden die Gläser mit der zusätzlichen Behandlung im IHPV mit 5 kbar beschriftet. Das entnommene, trockene $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Glas aus dem Schmelztiigel nach Schmelzen im Brennofen wird mit 1 atm. betitelt.

	Na L _{2,3}	Al L _{2,3}	Si L _{2,3}	O K	Na K
1 atm. ESRF	$2,6 \pm 0,6 \text{ \AA}^{-1}$	$2,6 \pm 0,5 \text{ \AA}^{-1}$	$2,6 \pm 0,6 \text{ \AA}^{-1}$	$2,7 \pm 0,6 \text{ \AA}^{-1}$	$2,9 \pm 0,6 \text{ \AA}^{-1}$
	$8,9 \pm 0,5 \text{ \AA}^{-1}$	$9,0 \pm 0,5 \text{ \AA}^{-1}$	$9,0 \pm 0,5 \text{ \AA}^{-1}$	$9,4 \pm 0,5 \text{ \AA}^{-1}$	$9,9 \pm 0,5 \text{ \AA}^{-1}$
1 atm. P01	$9,6 \pm 0,2 \text{ \AA}^{-1}$	-	-	-	-
In-situ ESRF	$12,4 \pm 0,3 \text{ \AA}^{-1}$	$12,4 \pm 0,3 \text{ \AA}^{-1}$	$12,5 \pm 0,3 \text{ \AA}^{-1}$	-	-

Tabelle 4.5: Wellenvektorübertrag q für die im Kapitel 8 gezeigten Na L_{2,3}, Al L_{2,3}, Si L_{2,3}, O K und Na K XRS Spektren. In einem unabhängigen Experiment an der Strahllinie P01 von PETRA III wurde die Na L_{2,3}-Kante von trockenem NaAlSi₃O₈ Glas und NaAlSi₃O₈ Glas mit 5 wt.% H₂O gemessen.

4.5 Datenextraktion von XRS und XES Messungen

In diesem Unterkapitel wird näher auf die Datenextraktion der im Rahmen dieser Arbeit gemessenen XRS und XES Spektren eingegangen. Wie bereits beschrieben, werden bei XRS Experimenten Photonenenergien von $\approx 6 - 15$ keV verwendet, bei denen unterschiedliche Streu- beziehungsweise Anregungsprozesse (siehe Kapitel 2.1.1) zu dem NRIXS Spektrum beitragen. Bei XRS Experimenten werden Letztere als Untergrund betrachtet. Die Intensität des Untergrundes kann die Intensität der XRS Absorptionskante auf Grund des geringen Wirkungsquerschnittes um mehrere Größenordnungen übersteigen. Daher muss der Untergrundabzug bei XRS Experimenten sorgfältig durchgeführt werden. In den folgenden Unterkapiteln wird zunächst auf die Impulsübertragsabhängigkeit des NRIXS-Spektrums eingegangen und anschließend unterschiedliche Methoden für den Untergrundabzug vorgestellt. Dem schließt sich die Datenextraktion der XES Messungen an.

4.5.1 XRS

Der Streuuntergrund bei XRS Experimenten hängt von der Einfallenergie und vom Impulsübertrag ab. In Abbildung 4.6 sind Übersichtsmessungen über einen sehr weiten Energieverlustbereich am Beispiel von SiO₂ und FeCO₃ gezeigt. Die XRS Absorptionskanten wie die Si und Fe L_{2,3}-, Si L₁-, C und O K- sowie die Fe M_{2,3}-Kanten sind deutlich zu erkennen und mit Symbolen hervorgehoben. Für kleine q wird der Untergrund von kollektiven Plasmonenanregungen oder Elektronen-Loch Anregungen dominiert, während bei großem q die Compton-Streuung den größten Beitrag liefert. Aus dem Untergrundverlauf wird schnell ersichtlich, dass Absorptionskanten im niedrigen Energieverlustbereich wie z.B. die Fe M_{2,3}-Kante bei 52,5 eV oder auch die Si L_{2,3}-Kante bei etwa 106 eV bevorzugt bei großem Impulsübertrag gemessen werden sollte. Hier ist das Untergrundsignal kleiner, da die XRS Spektren auf den Ausläufern des Compton-Profiles sitzen. Im Gegensatz dazu sollten die O K-Kante und die Fe L_{2,3}-Kante bevorzugt bei kleinem Impulsübertrag gemessen.

Es gibt mehrere Möglichkeiten den Untergrundabzug bei XRS Messungen vorzunehmen. Der Untergrund kann z.B. mit Hilfe einer analytischen Funktion modelliert werden (siehe z.B. Nyrow et al. [86]). Eine andere Möglichkeit ist die Modellierung durch theoretische Hartree-Fock Compton-Profile [150] (siehe z.B. Sternemann et al. [151]). Für Referenzmessungen bei Raumtemperatur und Raumdruck kann der Untergrund mit den beiden zuvor beschriebenen Verfahren oftmals unproblematisch abgezogen werden, weil hierbei keine Probenumgebung vorhanden ist, die einen signifikanten Beitrag zum Streuuntergrund liefert.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden aber auch in-situ Messungen unter hohen Drücken und Temperaturen durchgeführt, bei denen Diamantstempelzellen zum Einsatz kamen. Der

Diamantstreuuntergrund weist in manchen Energieverlustbereichen keinen glatten Verlauf auf und ist zudem noch druckabhängig. Daher kann hier der Untergrundabzug einiger XRS Spektren nicht mit einer analytischen Funktion oder mit Hartree Fock Compton-Profilen vorgenommen werden. Stattdessen nutzt man die bereits in Kapitel 4.1 erwähnten bildgebenden Eigenschaften bei der Benutzung von sphärisch gekrümmten Analysatorkristallen in Kombination mit 2D Flächendetektoren [140–142].

Die Prozedur der Daten bei XRS Experimenten in der Johann-Geometrie wurde am Beispiel der Fe $M_{2,3}$ -Kante von Weis et al. [52] erläutert und wird im Folgenden kurz beschrieben. In der Abbildung 4.7a ist der Versuchsaufbau und die Röntgenstreugeometrie der Fe $M_{2,3}$ Messungen aus Kapitel 5.2 schematisch dargestellt. Der einfallende Röntgenstrahl durchdringt den ersten Diamanten, die in der Dichtung untergebrachte Probe und den zweiten Diamanten. Von jedem Punkt entlang des Röntgenstrahlenganges werden Photonen inelastisch in die Richtung des sphärisch gekrümmten Analysatorkristalls gestreut und an unterschiedlichen Positionen des 2D Flächendetektors analysiert. Die Punkt zu Punkt Fokussierung generiert eine Abbildung von Probe und Probenumgebung projiziert auf den Detektor. Der Intensitätskontrast ist hierbei abhängig von den dazugehörigen XRS Wirkungsquerschnitten (siehe z.B. [140, 142]). Durch die Pixel für Pixel Analyse entlang des Röntgenstrahlweges (siehe Abbildung 4.7a) ist man in der Lage spezifische Pixel des Detektors auszuwählen, die die inelastisch gestreuten Photonen von der Probe, der Probenumgebung oder beidem detektieren. Durch die Auswahl einer bestimmten Pixelregion (ROI, engl.: Region of Interest) kann das Signal, das ausschließlich von gestreuten Photonen an der Probe herrührt, extrahiert werden. Dadurch kann das Signal-zu-Rausch-Verhältnis des XRS Experimentes signifikant erhöht werden.

Es muss jedoch beachtet werden, dass bei Hochdruckexperimenten das Probenvolumen stark abnimmt und die Pixelgröße des Detektors nicht ausreicht, um Streubeiträge der Probe von der Probenumgebung zu trennen. Daher wird der ROI um einige Pixel verschoben, um ein Signal der Probenumgebung zu generieren, das für den finalen Untergrundabzug verwendet werden kann. Die Abbildungen 4.7b-c zeigen an dem Beispiel der Fe $M_{2,3}$ -Kante die

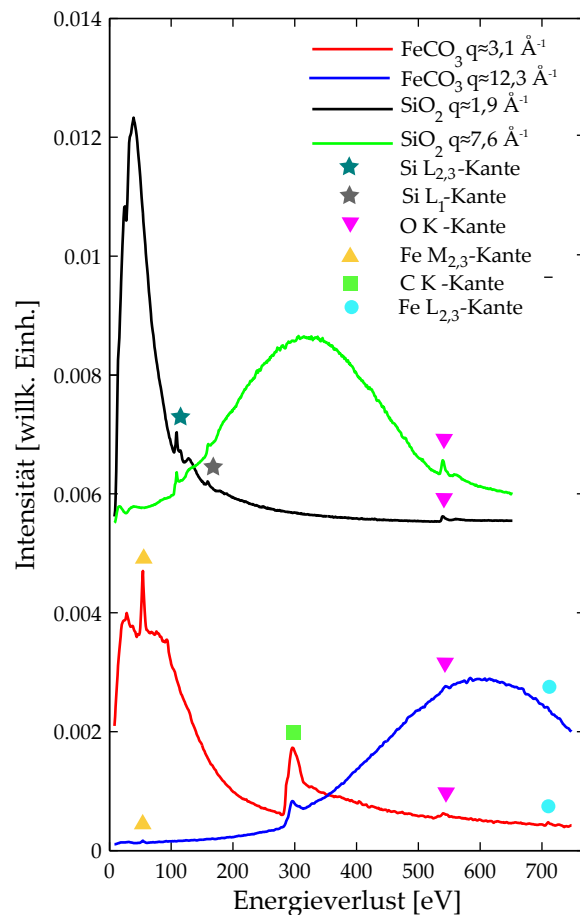


Abbildung 4.6: Übersichtsansichten für die im Rahmen dieser Arbeit gemessenen SiO_2 und FeCO_3 Referenzen jeweils bei kleinem und bei großem Impulsübertrag.

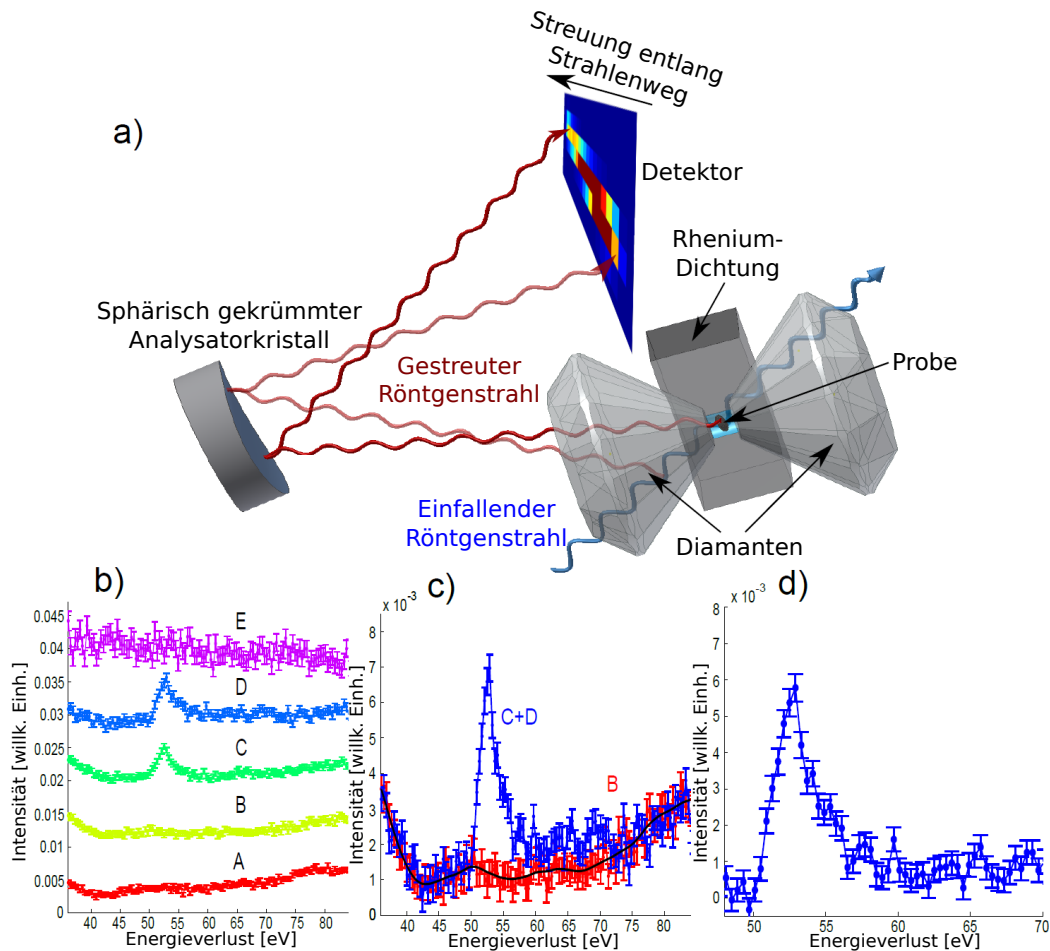


Abbildung 4.7: a) Schematische Darstellung der Röntgenstreuengeometrie für die Hochdruckexperimente aus Kapitel 5.2. Die in jedem Punkt entlang des Röntgenstrahlweges durch Probe und Diamant inelastisch gestreuten Photonen werden auf unterschiedlichen Stellen des 2D-Flächendetektors fokussiert und können so ortsabhängig analysiert werden. b) XRS Spektren für Energieverluste im Bereich der Fe $M_{2,3}$ -Kante, generiert durch eine Einpixelanalyse entlang des Röntgenstrahlweges. Die Kurven A und B zeigen das Signal des Diamanten vor der Probe, die Spektren C und D enthalten Beiträge von Diamant und Probe und das Spektrum E zeigt das Signal des downstream Diamanten, der teilweise von der Rhenium-Dichtung abgeschirmt wird. c) Summierte Signale für ausgewählte Detektorpixel, die nur Untergrundsignal enthalten (rot, B) und Spektren von Pixeln die Probe und Untergrundsignal enthalten (blau, Summation der Signale von Pixel C und D). Die schwarze Linie stellt den geglätteten Untergrund dar. d) Extrahierte XRS $M_{2,3}$ -Kante nach dem Abzug des geglätteten Untergrundes. Modifiziert nach [52].

Extraktion des XRS Signals mit Hilfe der Pixel für Pixel Analyse. In diesem Fall enthalten die von zwei spezifischen Pixeln des Detektors extrahierten Spektren C und D das Probensignal. Die Kurven A und B wurden von den Nachbarnpixeln aufgenommen und stellen das Untergrundsignal dar. Diese Untergrundabzugsprozedur ist von äußerster Wichtigkeit, um das XRS Signal von dem sehr komplexen Untergrund trennen zu können. Der schwache Streubeitrag vom downstream Diamanten (Spektrum E) wird teilweise von der stark absorbierenden Rhenium Dichtung abgeschirmt. Im nächsten Schritt wird der Diamantuntergrund (Kurve B) geglättet und von den Spektren C+D, das Signal der Probe und dem Untergrund enthalten, abgezogen. Das untergrundbereinigte Spektrum der Fe $M_{2,3}$ -Kante ist in der Abbildung 4.7d zu sehen. Diese Prozedur des Untergrundabzuges sollte durch den Vergleich von Spektren bei niedrigen Drücken mit Referenzspektren bei Normalbedingungen überprüft werden (siehe z.B. Abbildung 5.2). Sollte sich die Form des Diamantuntergrundes im Energieverlustbereich der zu extrahierenden Absorptionskante stark von den Beiträgen von Valenz- und Kernelektronen der Probe unterscheiden, dann sollten Letztere nach Abzug des Diamantuntergrundes auch bei dem Untergrundabzug berücksichtigt werden [152]. Ist der Verlauf dieses Untergrundes (z.B. bei Compton-Streuung) monoton und ähnlich dem des Diamanten, ist eine Behandlung wie zuvor beschrieben unproblematisch. Das extrahierte Spektrum sollte zur Kontrolle bei kleinen Drücken mit einem Referenzspektrum bei Normalbedingungen verglichen werden.

In Abbildung 4.8 sind einige Untergrundabzüge der in dieser Arbeit vermessenen XRS Absorptionskanten zu sehen. Für die Fe $M_{2,3}$ - und Fe $L_{2,3}$ -Kanten von Siderit, die Si $L_{2,3}$ - bei großem q und die O K-Kanten bei kleinem und großem Impulsübertrag von SiO_2 Glas wurde die zuvor beschriebene Prozedur für die Extraktion des Untergrundes verwendet. Bei der Si $L_{2,3}$ -Kante für kleine q wurde der Untergrund mit Hilfe einer Pearsonfunktion modelliert. Wie zuvor erwähnt, sollte das extrahierte Spektrum zur Kontrolle bei kleinen Drücken mit einem Referenzspektrum bei Normalbedingungen verglichen werden. Hierfür wurden für die aufgenommenen Rohspektren der Si $L_{2,3}$ - und O K-Kanten gemessen bei einem Druck von 9 GPa der Untergrundabzug zum einen mittels Diamantbeitrag für beide Kanten und zum Anderen mittels Anpassung einer Pearsonfunktion für die Si $L_{2,3}$ - und mittels Anpassung einer Geraden für die O K-Kanten vorgenommen und mit dem extrahierten Referenzspektrum verglichen. Der Vergleich ist in der Abbildung 4.9 zu sehen. Es fällt auf, dass die Kantenform des extrahierten Spektrums gleich ist und sich lediglich der Kantenhub leicht unterscheidet. Bei größeren Drücken nimmt der Diamantbeitrag im Spektrum stark zu und die Untergrundanpassung ist insbesondere im Falle der Si $L_{2,3}$ -Kante mittels einer Gerade nicht mehr möglich (siehe Abbildung 4.8e). Daher sollte der Untergrund mit Hilfe des Diamantbeitrages abgezogen werden, um zu garantieren, dass zum Einen der Untergrundabzug speziell bei sehr großen Drücken noch möglich ist und die Formänderung vergleichbar bleibt.

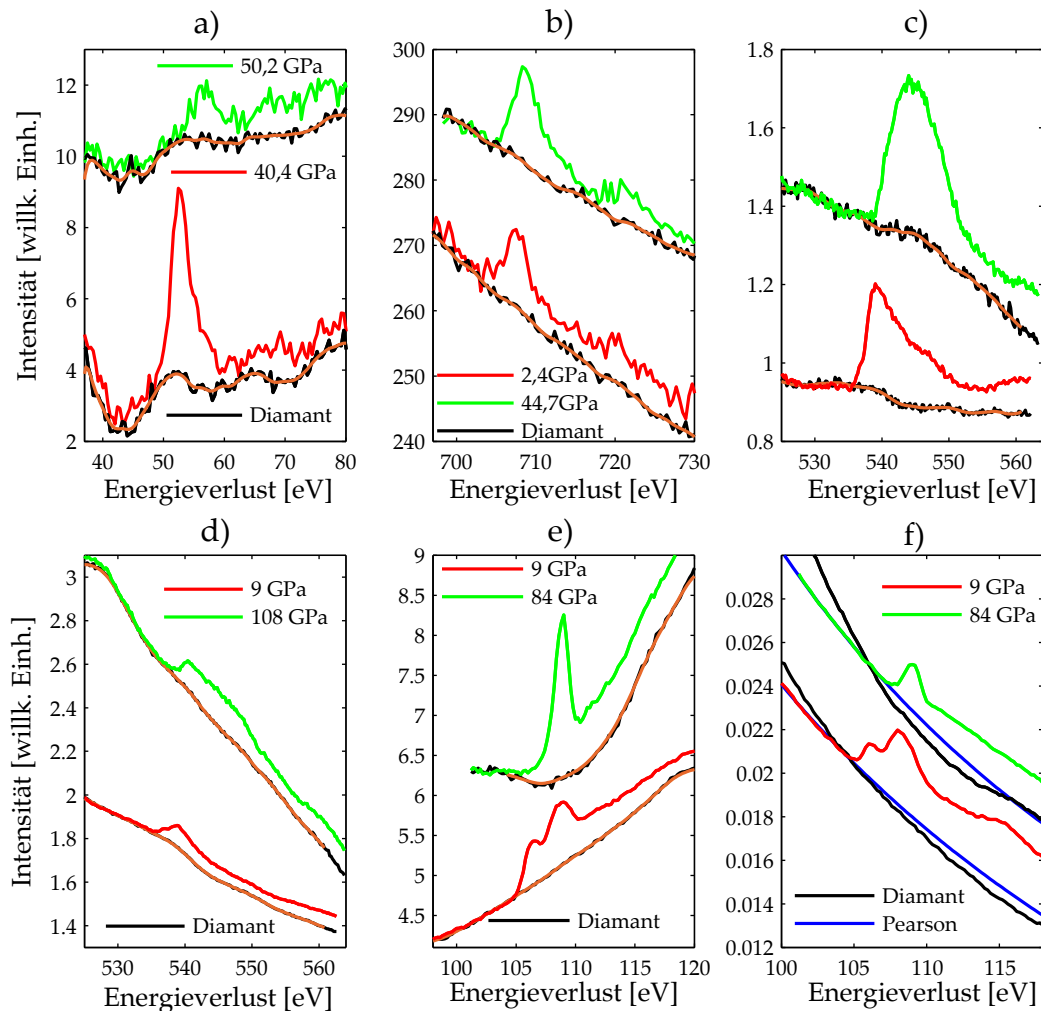


Abbildung 4.8: Untergrundabzug bei einigen in dieser Arbeit gemessenen XRS Spektren am Beispiel der Fe $M_{2,3}$ und $L_{2,3}$ -Kanten von Siderit in **a)+b)**, der O K-Kante bei kleinem und großem Impulsübertrag von SiO₂ Glas in **c)+d)** sowie der Si $L_{2,3}$ -Kante bei großem und kleinem Impulsübertrag von SiO₂ Glas in **e)+f)**. Für die XRS Spektren in **a)-e)** wurde die zuvor beschriebene Pixel für Pixel Analyse für den Untergrundabzug verwendet. Für die Si $L_{2,3}$ Kante bei kleinem Impulsübertrag in **f)** war der Untergrundabzug mit Hilfe des Diamantbeitrages nicht möglich. Hier wurde stattdessen eine Pearsonfunktion verwendet, um den Untergrund zu modellieren. Die orangenen Kurven zeigen das geglättete Diamantsignal, das für den Untergrundabzug verwendet wird.

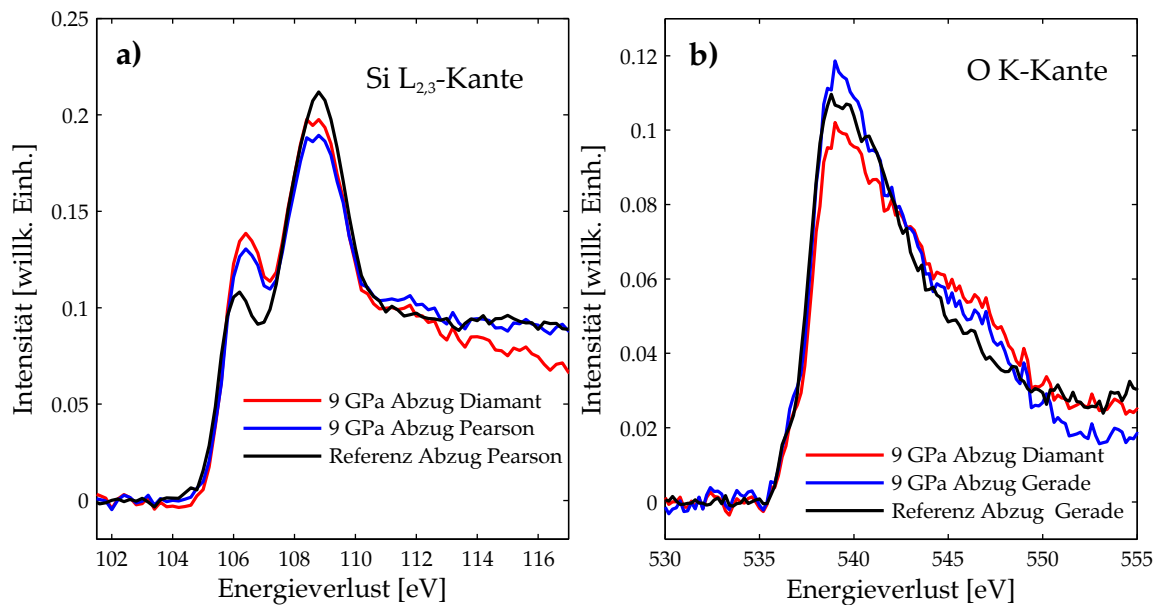


Abbildung 4.9: Vergleich der auf unterschiedliche Art und Weisen extrahierten Si L_{2,3}-Kanten in a) und O K-Kanten in b) gemessen bei 9 GPa im Vergleich zu dem jeweiligen extrahierten Spektrum bei Normalbedingungen.

4.5.2 Untergrundabzug der XES Messungen

In diesem Kapitel wird die Datenextraktion der XES Spektren diskutiert. Hierfür werden bestimmte ROIs auf dem Pilatus 100K Flächendetektor genutzt, um das Untergrundstreusignal zu bestimmen. In der Abbildung 4.10 ist der Untergrund am Beispiel einer Fe K β Emissionslinie zu sehen. Die Pixel des Pilatus 100K Detektors im rot markierten Bereich ent-

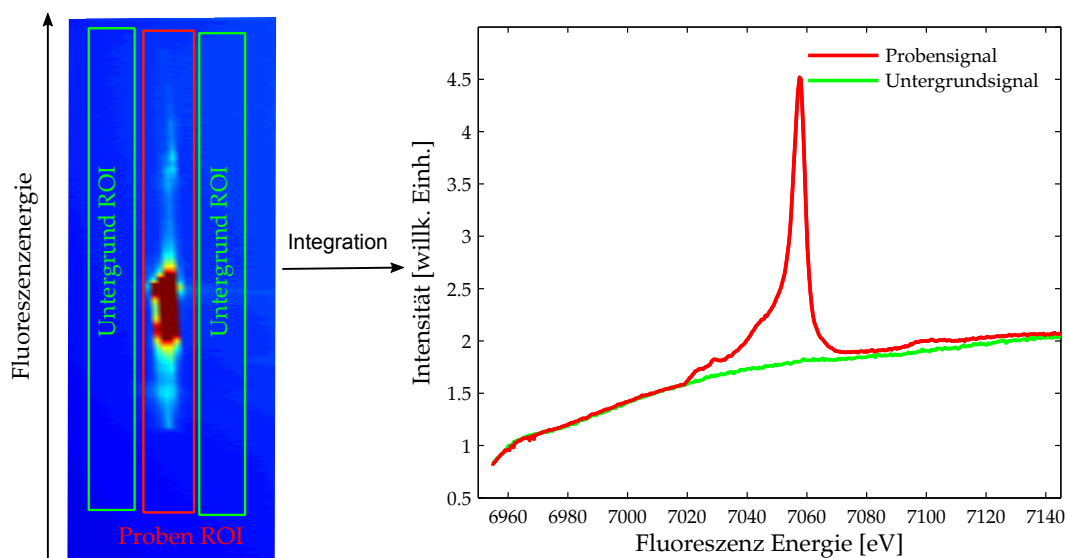


Abbildung 4.10: Links): Bild des Pilatus 100K Detektors am Beispiel einer Fe K β Emissionslinie sowie die verwendeten Pixelbereiche, die Proben- und Untergrundsignal enthalten, sowie Nachbarbereiche, die nur das Untergrundsignal beinhalten. Rechts): Extrahiertes Proben- und Untergrundsignal.

halten Proben- und Untergrundsignal und die dazu benachbarten Bereiche werden für die Bestimmung des Untergrundsignals genutzt (grün markierte Bereiche). Der Untergrundabzug kann auch mit einem Polynom vorgenommen werden.

Kapitel 5

Druckinduzierter Spinübergang eisenhaltiger Karbonate

Karbonate sind potentielle Kandidaten für die Kohlenstoffspeicherung und den -transport im Inneren der Erde und spielen daher eine wichtige Rolle für den Kohlenstoffkreislauf [5]. Die geophysikalischen Vorgänge im Erdinneren hängen beispielsweise stark von den makroskopischen Eigenschaften der Karbonate wie z.B. der Schallgeschwindigkeit, der Kompressibilität sowie der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit ab [153]. Diese Eigenschaften wiederum werden von den elektronischen und atomaren Struktur des Materials bestimmt. In diesem Kapitel wird der druckinduzierte Spinübergang von synthetischem Siderit FeCO_3 und Magnesiosiderit $(\text{Mg}_{0,74}\text{Fe}_{0,26})\text{CO}_3$ Einkristallen¹ von einem Hoch-Spin (HS, engl.: high-spin) zu einem Niedrig-Spin (LS, engl.: low-spin) Zustand mittels XRS und XES untersucht. Die Spinzustandsänderung geht mit einem Volumenkollaps der Einheitszelle einher [9], der zum Einen das chemische Verhalten des Eisens verändert und zum Anderen eine Veränderung vieler makroskopischer Eigenschaften wie zum Beispiel der Schallgeschwindigkeit, der thermischen- und elektrischen Leitfähigkeit und der Kompressibilität mit sich bringt [8]. Ziel der Untersuchung war es, den Druckübergangsbereich der Spinzustandsänderung als Funktion des Eisengehaltes bzw. des Mg-Anteils zu untersuchen, weil in der Literatur kontrovers diskutiert wird, ob die Materialzusammensetzung den Spinübergangsdruck und -bereich beeinflusst [21, 54–56].

In den folgenden Unterkapiteln wird zunächst die Untersuchung des Spinüberganges motiviert und die zu Grunde liegende Ligandenfeldtheorie vorgestellt. Dem schließen sich erste Untersuchungen des Spinüberganges an der Eisen $L_{2,3}$ - und $M_{2,3}$ -Kante von Siderit und Magnesiosiderit mittels XRS an. Die gemessenen Siderit Spektren werden mit berechneten Multiplettspektren konfrontiert und verglichen. Zusätzlich werden erste erfolgreiche Studien unter Verwendung des bereits in Kapitel 4.3 vorgestellten kombinierten XRS und XES Aufbaus am Beispiel der Siderit Fe $M_{2,3}$ -Kante mittels XRS und Fe $K\beta_{1,3}$ sowie Fe $K\beta_{2,5}$ vtc Emission mittels XES vorgestellt und die Ergebnisse beider simultan angewandten Messmethoden in Bezug gebracht. Des weiteren wird der erfolgreiche Einsatz eines Laserheizsystems zur Erzeugung von extremen Temperaturen am Beispiel der Fe $K\beta_{1,3}$ Emissionslinie demonstriert. Die Ergebnisse der XRS Studie an Siderit und Magnesiosiderit wurden bereits in [52] sowie die Vorstellung des kombinierten XRS und XES Aufbaus am Beispiel von Siderit wurden bereits in [138] veröffentlicht.

Die mögliche Subduktion von Kohlenstoff ins Innere der Erde durch das Untertauchen

¹Das Auftreten eisenhaltiger Karbonate bis in den untersten Bereich des Erdmantels wurde experimentell nachgewiesen [30, 154].

der ozeanischen Lithosphäre am Rand einer tektonischen Platte wirft noch viele ungelöste Fragen auf. Darunter fallen zum Beispiel die Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Menge des subduzierten Kohlenstoffs, bei der Auflösung der elektronischen und atomaren Struktur von Materialien im Erdinneren, bei der Messung der Menge des im Inneren der Erde gespeicherten Kohlenstoffs sowie bei der freigesetzten Kohlenstoffmenge durch Vulkanausbrüche. Viele Untersuchungen [5, 155–157] haben gezeigt, dass im Mittel 50 % des an der Subduktion beteiligten Kohlenstoffs ins Innere der Erde transportiert und dort gespeichert wird. Die restlichen 50% verlassen die untertauchende Erdplatte während des Subduktionsprozesses und werden an die Erdoberfläche transportiert.

Die Löslichkeit von Kohlenstoff in silikatischen Phasen des Erdmantels ist sehr gering [158, 159]. Der Kohlenstoff ist abhängig von Temperatur, Druck und Sauerstoffugazität bevorzugt in Phasen wie Karbonaten [4], Methan [160], Carbid [161] und Diamant [160] gespeichert. Karbonate sind auf der Erdoberfläche reichlich vorhanden und ihre chemischen und mineralogischen Eigenschaften wurden bei Normalbedingungen eingehend untersucht (siehe zum Beispiel [162]). Auf Grund der Subduktion der ozeanischen Kruste besteht die Möglichkeit, dass Karbonate ins Innere der Erde transportiert werden [163]. Die Existenz von Karbonaten im oberen und unteren Erdmantel wurde durch die Einschlüsse von Diamanten nachgewiesen, die im Inneren der Erde entstanden sind und an die Oberfläche transportiert wurden [4, 164–166]. Viele Karbonate, die im Inneren der Erde vorkommen, sind über einen weiten Temperatur- und Druckbereich stabil, ohne dass eine Zersetzung eintritt. Magnesit MgCO_3 ist beispielsweise stabil bis zu einem Druck von 115 GPa und einer Temperatur von 2100 K [167]. Diese Bedingungen entsprechen etwa einer Tiefe von ≈ 2600 km.

Daher wurden die strukturellen und elektronischen Eigenschaften der kohlenstoffbindenden Minerale wie FeCO_3 (Siderit), MgCO_3 (Magnesit) und CaCO_3 (Calcit) sowie deren Mischkristallphasen bei großen Drücken und Temperaturen eingehend untersucht [6, 7, 9, 23, 33, 54, 154, 167–171]. Kommt es zu einer Mischkristallbildung von Magnesit und Siderit zu Magnesiosiderit $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$, dann werden die druck- und temperaturinduzierte Änderungen der Struktur und der elektronischen Eigenschaften zum größten Teil durch das Eisen bestimmt [23, 30, 154]. Im Gegensatz zu anderen Elementen der Erde sind die elektronischen 3d Zustände von Eisen nicht vollständig besetzt. Daher definiert der Besetzungsgrad der 3d Zustände den magnetischen Zustand des Eisens im Karbonat. Bei Drücken, wie sie im unteren Erdmantel vorliegen, erfährt das Fe^{2+} im Karbonat einen Übergang vom HS- zu einem LS-Zustand [153, 172] (näheres zu dem Spinübergangsmechanismus findet sich in Kapitel 5.1). Der Spinübergang ist mit einem Volumenkollaps verbunden [8]. Um die Rolle von eisenhaltigen Karbonaten im Inneren der Erde verstehen zu können, ist eine grundlegende Kenntnis über den Effekt von Druck und Temperatur auf den elektronischen Zustand von Eisen in Karbonaten notwendig. Davon hängt stark ab, in welcher Tiefe und über welchen Tiefenbereich diese Änderung der makroskopischen Eigenschaften stattfinden.

Mattila et al. [61] haben den druckinduzierten Spinübergang von natürlichem Siderit $(\text{Fe}_{0,96}\text{Mn}_{0,04})\text{CO}_3$ mittels XES untersucht und eine Spinzustandsänderung bei etwa 50 ± 6 GPa verzeichnet. DFT Rechnungen zeigen den HS zu LS Übergang bei deutlich geringeren Drücken in einem Druckbereich von 15 bis 28 GPa [173]. Daraufhin haben Lavina et al. [43] den mit dem Spinübergang verbundenen Volumenkollaps der Einheitszelle um 10 % (Verkleinerung der oktaedrischen Fe-O Bindungslänge um 4 %) von natürlichem Siderit in einem sehr kleinen Druckbereich von 44 – 45 GPa mittels XRD beobachtet. Lobanov et al. [26] wiesen den magnetischen HS zu LS Übergang von $(\text{Fe}_{0,95}\text{Mn}_{0,05})\text{CO}_3$ zwischen 44 – 45 GPa mit sichtbarer und Nahinfrarotspektroskopie. Trotz der vielen Studien in den folgenden Jahren gibt es nach wie vor keine konsistenten Ergebnisse im Bezug auf den Spinübergang. Hochdruckstudien an natürlichem Siderit von Nagai et al. [174] mittels

XRD ($(\text{Fe}_{0,73}\text{Mg}_{0,22}\text{Mn}_{0,05})\text{CO}_3$) und Farfan et al. [22] mittels einer Kombination aus optischer Raman Spektroskopie und XRD ($(\text{Fe}_{0,76}\text{Mn}_{0,15}\text{Mg}_{0,09}\text{Ca}_{0,01})\text{CO}_3$) zeigen den HS zu LS Übergang im Druckbereich von 46 bis 50 GPa, während Lin et al. [23] den Übergang in Fe unter der Verwendung der gleichen Messmethoden in $(\text{Fe}_{0,65}\text{Mg}_{0,35})\text{CO}_3$ bei einem Druck von 45 GPa beobachtete. Bei einer weiteren Studie von Lavina et al. [56] mittels XRD an $(\text{Mg}_{0,87}\text{Fe}_{0,12}\text{Ca}_{0,01})\text{CO}_3$ tritt der HS zu LS Übergang in einem höheren Druckbereich zwischen 49 und 52 GPa auf. Liu et al. [54] haben eine Verschiebung des Spinüberganges zu höheren Drücken zusammen mit einer Verbreiterung des Übergangsbereichs als Funktion der Temperatur in Magnesiosiderit $(\text{Fe}_{0,65}\text{Mg}_{0,33}\text{Mn}_{0,02})\text{CO}_3$ beobachtet.

Um Effekte der chemischen Komposition von natürlichen Proben auf den Spinübergangsdruck und -bereich ausschließen zu können, wurden synthetische Siderit Einkristalle vermessen. Zudem gehören etwa die, die zum Beispiel in der Hochdruckstudie von Spivak et al. [21] mittels optischer Raman Spektroskopie und Cerantola et al. [7] mit der Hilfe einer Kombination aus Mößbauer-, optischer Raman- und Absorptionsspektroskopie vermessen wurden. In beiden Studien wurde im Gegensatz zu den XRD Messungen ein gradueller Spinübergang über einen sehr weiten Druckbereich von 40 – 46 GPa mit einer Koexistenz von HS und LS Eisen im Übergangsbereich beobachtet. Erst kürzlich haben Müller et al. [6] durch das Vermessen unterschiedlicher räumlicher Positionen einer Sideritprobe mit Hilfe optischer Raman Spektroskopie gezeigt, dass der Druckgradient im Probenvolumen eventuell der Hauptgrund für den breiten Spinübergangsbereich darstellt. Die Untersuchung zeigte den Spinübergang im Druckbereich zwischen 43,3 und 45,5 GPa mit Hinweisen auf einen abrupten Übergang.

Die nicht sehr schlüssigen Ergebnisse bezüglich Übergangsdruck und -bereich für Siderit sowie von Magnesiosiderit Mischkristallen haben zu einer andauernden Diskussionen im Bezug auf den Effekt der chemischen Komposition auf den Spinübergang geführt [21, 54–56]. Während Liu et al. [54] und Hsu et al. [55] mit Ihren Studien keinen Effekt der Elementzusammensetzung auf den Spinübergang feststellen konnten, kommen Spivak et al. [21] und Lavina et al. [56] zu dem Schluss, dass der Spinübergang signifikant durch den Eisengehalt in Magnesiosiderit beeinflusst wird. Erst kürzlich haben die Untersuchungen von Müller et al. [20] gezeigt, dass der Spinübergangsdruck bei Raumtemperatur durch den Mg-Gehalt nicht beeinflusst wird, während für den Übergangsbereich bei größeren Temperaturen eine deutliche Verbreiterung für $(\text{Fe}_{0,24}\text{Mg}_{0,76})\text{CO}_3$ im Vergleich zu FeCO_3 zu vermerken ist. Im Gegensatz zu Magnesiosiderit Mischkristallen zeigt der Spinübergang in Magnesiowüstit $(\text{Fe,Mg})\text{O}$ Mischkristallen aber eine erhebliche Abhängigkeit vom Eisengehalt bei Raumtemperatur [54]. Messmethoden wie XRD und optische Raman Spektroskopie sind sensitiv auf strukturelle Veränderungen (Volumenkollaps) und weisen den druckinduzierten Spinübergang nur indirekt nach. Ein direkter Nachweis kann mit Messmethoden wie XAS an der Fe K-Kante [175], mittels Mössbauerspektroskopie [33] und mittels Fe $K\beta_{1,3}$ oder vtc XES [47] geliefert werden, da diese Methoden sensitiv auf die an dem Spinzustand beteiligten 3d Valenzelektronen von Fe sind. Eine Analyse des Spinzustands mit einer komplementären Methode wie XRS, die auf die elektronische Struktur sensitiv ist, kann also helfen, diese Kontroverse zu klären.

In der Analyse von XES Spektren ist jedoch immer noch unklar, in wie weit die strukturellen Veränderungen im Druckbereich des Spinüberganges die spektrale Form von Emissionslinien beeinflusst und welche Auswerteprozedur die richtigen Ergebnisse liefert. Dies gilt zum Beispiel für die Analysen der Kantenformen von XRS Spektren. Erst die Konfrontation der experimentellen Daten mit Rechnungen sowie ein Vergleich mit Referenzproben im HS und LS Zustand lässt eine Interpretation zu. Die von Vankó et al. [47] vorgeschlagene

Spinübergangsanalyse mittels Integration der absoluten Differenzen (IAD, engl.: integrated absolute difference) zwischen den hochdruck XES Spektren und einem Referenzspektrum im LS oder HS Zustand stehen zum Beispiel im Widerspruch zu den von Mao et al. [62] vorgeschlagenen Auswerteprozedur² mittels Integration relativer Differenzen. Die sehr unterschiedlichen Ergebnisse beider Analyseverfahren am Beispiel von Magnesiowüstit [62] führten zu kontroversen Diskussionen. Ein Vergleich mit Resultaten von XRS Messungen bei gleichzeitiger Messung von XES Spektren kann diese Diskrepanz lösen. Daher wurde im Rahmen dieser Studie ein kombinierter Aufbau entwickelt, mit dem die lokale atomare und elektronische Struktur simultan mittels XES an der $K\beta$ Emissionslinie (inklusive vtc Emission) von Elementen mit größeren Ordnungszahlen wie Ge, Mn, Fe und Cu und mittels XRS an Absorptionskanten von Elementen mit kleinen Ordnungszahlen simultan gemessen werden kann.

Im Rahmen dieser Dissertation wurden druckabhängig die Fe $M_{2,3}$ - und $L_{2,3}$ -Kanten von Siderit und Magnesiosiderit bis zu Drücken von 57 GPa vermessen. Bei den Fe $L_{2,3}$ XRS Spektren handelt es sich um die ersten und bisher einzigen Messungen unter Hochdruck. Die Sensitivität der Fe $M_{2,3}$ -Kante auf den Spinzustand wurde schon von Nyrow et al. bei kleinem q erfolgreich an FeS gezeigt [51]. XAS Studien an der Fe $L_{2,3}$ -Kante haben für eine temperatur- und lichtinduzierte HS zu LS Transformation experimentell gezeigt, dass die Fe $L_{2,3}$ -Kante sensitiv auf den Spinzustand ist [37, 40]. Die Sensitivität der Fe $K\beta_{1,3}$ Emissionslinie auf den Spinzustand wurde schon an vielen unterschiedlichen Materialien gezeigt [47, 57–62]. Die simultane Nutzung zweier komplementärer Methoden wie XES und XRS, die sehr sensitiv auf die lokale atomare und elektronische Struktur sind, wird daher einen tieferen Einblick in den Spinübergangsmechanismus geben.

5.1 Ligandenfeldtheorie und Spinübergang

Bei Eisen handelt es sich um ein Übergangsmetall mit der Ordnungszahl $Z = 26$. In Siderit und Magnesiosiderit ist das Eisenatom (Zentralatom) mit einer Oxidationszahl von +2 und einer Elektronenkonfiguration von $(Ar)3d^6$ oktaedrisch von dem Karbonat-Ion $(CO_3)^{2-}$ mit den zugehörigen Sauerstoffatomen (Liganden) umgeben. Während in einem isolierten Atom die 3d-Zustände entartet vorliegen, wird diese Entartung in einem oktaedrischen Ligandenfeld aufgehoben. Der Effekt von Liganden auf die Elektronen in den Valenzorbitalen des Zentralatoms wird mit der Ligandenfeldtheorie beschrieben, bei der die Liganden als Punkte mit diskreter Ladung beschrieben werden [76]. Die Form der 3d-Orbitale eines Übergangsmetalls ist in der Abbildung 5.1a dargestellt. Die Orbitale können in zwei Gruppen unterteilt werden. Orbitale wie $3d_{yz}$, $3d_{xz}$ und $3d_{xy}$ mit einer Vorzugsrichtung zwischen den Hauptachsen werden mit t_{2g} und die Orbitale entlang der Hauptachsen ($3d_{z^2}$ und $3d_{x^2-y^2}$) mit e_g bezeichnet. Im Falle des oktaedrisch koordinierten Fe Zentralatoms sitzen die Sauerstoffatome auf den Achsen des kartesischen Koordinatensystems. In dieser Anordnung werden auf Grund der Wechselwirkung der 3d Elektronen des Zentralatoms

²Bei der IAD Analyse werden die Schwerpunkte der Emissionslinien aufeinander geschoben und die absolute Differenz über den gesamten Normierungsbereich ($K\beta'$ und $K\beta_{1,3}$) zur Extraktion des Spinzustandes verwendet. Im Gegensatz dazu werden die $K\beta_{1,3}$ Maxima bei der IRD Analyse aufeinandergeschoben und relative Differenzen gebildet. Diese relative Differenz zwischen den XES Spektren und einem HS Referenzspektrum wird dann für die Extraktion des Spinzustandes bis zu der Emissionsenergie integriert, bei der die Differenzen 0 ergeben. Dieser Bereich erstreckt sich in etwa bis zum ersten Wendepunkt der $K\beta_{1,3}$ Hauptlinie. Mit dieser Methode soll laut Mao et al. der Einfluss der druckinduzierten Verbreiterung des dominanten $K\beta_{1,3}$ Hauptmaximums vermieden werden.

mit den Elektronen der Ligandenatome die e_g -Orbitale energetisch angehoben und die t_{2g} -Orbitale energetisch abgesenkt. Die Aufspaltung der 3d Zustände in einem oktaedrischen Kristallfeld in einen zweifach entarteten e_g und einen dreifach entarteten t_{2g} Zustand ist in der Abbildung 5.1b dargestellt. Die Größe der Aufspaltung zwischen e_g und t_{2g} wird als $10Dq$ bezeichnet. Ist $10Dq$ kleiner als die Spinpaarungsenergie³, dann werden die Orbitale nach der Hund'schen-Regel (Maximierung von Gesamtspin und Gesamtdrehimpuls) unter Berücksichtigung des Pauli Prinzips besetzt.

Unter Normalbedingungen werden im Falle von Siderit und Magnesiosiderit die e_g Orbitale mit zwei spin-up und die t_{2g} Orbitale mit drei spin-up und einem spin-down Elektron besetzt. Diese Konfiguration besitzt einen Gesamtspin von $S = 2$ und wird daher auch als

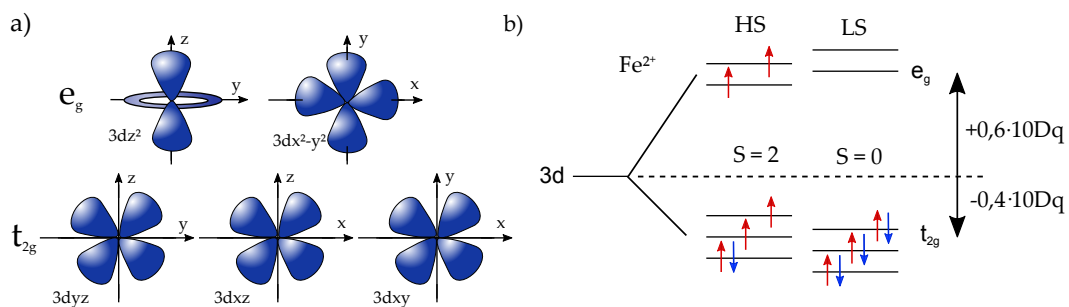


Abbildung 5.1: a) 3d Orbitale eines Übergangsmetalls (modifiziert nach [176]). b) Aufhebung der Entartung des 3d-Zustandes in einem oktaedrischen Ligandenfeld am Beispiel von Fe^{2+} . Das 3d Niveau wird in einen dreifach entarteten Zustand t_{2g} und in einen zweifach entarteten Zustand e_g aufgespalten. $10Dq$ wurde für den LS Zustand größer als für den HS Zustand gewählt. Abbildung modifiziert nach [23].

HS-Zustand bezeichnet. Durch äußere Einflüsse wie zum Beispiel Druck, nimmt die Kristallfeldaufspaltung $10Dq$ durch die Abnahme der Bindungslänge zwischen Zentralatom und Ligand zu. Ist $10Dq$ im Vergleich zur Spinpaarungsenergie zu groß, dann ist der HS Zustand nicht mehr die energetisch günstigste Elektronenkonfiguration und die Bildung eines spin-up/spin-down Elektronenpaares wird bevorzugt. Die Besetzung der t_{2g} Niveaus mit drei spin-up und 3 spin-down-Elektronen führt zu einem Gesamtspin von $S = 0$ und damit einem Verlust des magnetischen Momentes. Dieser Zustand wird daher auch als LS-Zustand bezeichnet [153, 177]. In der Literatur wird kontrovers diskutiert, ob auch ein Zwischenzustand mit $S = 1$ existiert [55, 178, 179].

In tetraedisch koordinierten Komplexen tritt der umgekehrte Fall ein. Die t_{2g} Orbitale werden energetisch angehoben und die e_g Orbitale energetisch abgesenkt. Auch hier liegt unter Normalbedingung bei den meisten tetraedisch koordinierten Komplexen ein HS Zustand vor, der durch äußere Einflüsse in einen LS Zustand übergehen kann.

³Bei der Spinpaarungsenergie handelt es sich um eine Energie die aufgebracht werden muss, um ein Orbital mit zwei Elektronen (spin-up und spin-down) zu besetzen.

5.2 XRS an Siderit und Magnesiosiderit

5.2.1 Spinübergang von Fe^{2+} in Siderit

In Abbildung 5.2 sind die untergrundkorrigierten Fe $M_{2,3}$ - und $L_{2,3}$ -Kanten gemessen mit Helium als Druckmedium zu sehen⁴. Die Normierung der Fe $L_{2,3}$ -Kanten wurde von 702,2 – 726,6 eV und die Normierung der Fe $M_{2,3}$ Spektren von 49,7 – 65,0 eV vorgenommen. Die druckinduzierte Formänderung der $L_{2,3}$ -Kanten äußert sich in einer Verschiebung des L_3 -Kantenmaximums von 704,4 eV auf 709,4 eV sowie die des L_2 -Kantenmaximums von 720,0 eV auf 721,4 eV mit einer gleichzeitigen Änderung der Kantenintensitäten. Die druckinduzierte Kantenformänderung steht in Einklang mit XAS Messungen von Cho et al. [37] an einem $[\text{Fe}(\text{tren}(\text{py}))_3]^{2+}$ Polypyridyl Komplex im HS- und LS-Zustand. Auf Grund der geringeren Auflösung der XRS Spektren wurden die XAS Spektren mit einer Gaußfunktion der Halbwertsbreite 1,7 eV gefaltet. Das L_3/L_2 Intensitätsverhältnis ändert sich zwischen

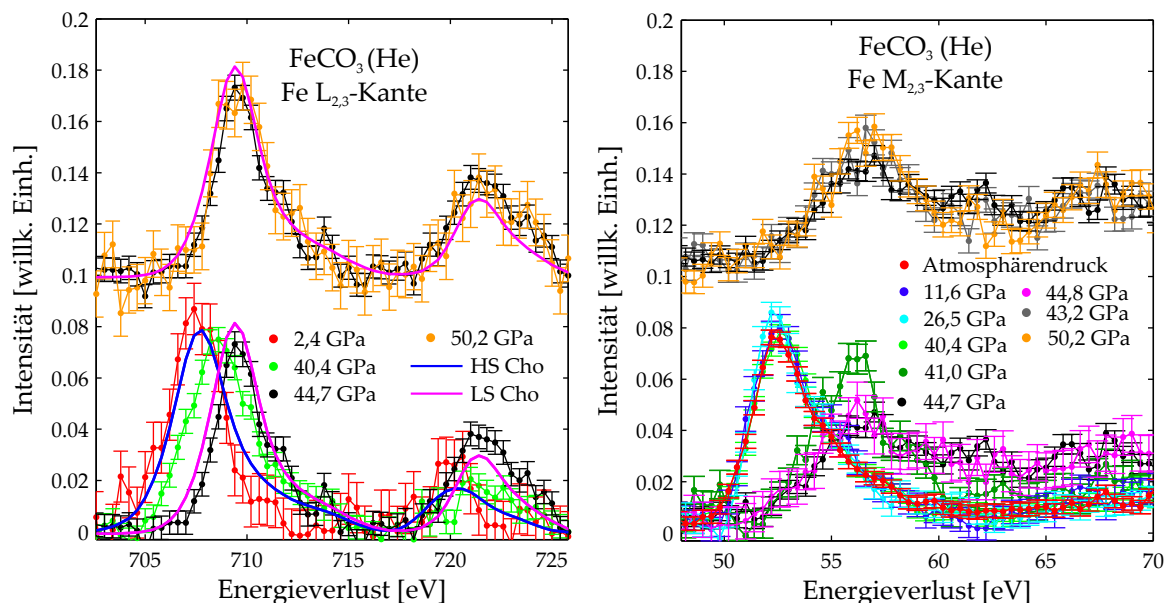


Abbildung 5.2: Links: Fe $L_{2,3}$ -Kanten gemessen bei kleinem Impulsübertrag q mit Helium als Druckmedium. Die XAS Fe^{2+} HS und LS Referenzspektren von Cho et al. [37] gemessen an $[\text{Fe}(\text{tren}(\text{py}))_3]^{2+}$ wurden mit einer Gaußfunktion der Halbwertsbreite 1,7 eV gefaltet, um die Energieauflösung dieser Studie zu berücksichtigen. Rechts: In-situ Fe $M_{2,3}$ -Spektren des Siderit Einkristalls gemessen mit Helium als Druckmedium bei großem Impulsübertrag q . Für die Referenzmessung bei Atmosphärendruck wurde Sideritpulver in eine DAC geladen und ohne Druckmedium vermessen. Modifiziert nach [52].

dem 2,4 GPa und dem 50,2 GPa Spektrum von $3,2 \pm 0,8$ auf $1,6 \pm 0,1$. Diese Werte wurden durch die Integration der Kantenintensität im Bereich ± 5 eV um das Kantenmaximum bestimmt. Das Intensitätsverhältnis des 2,4 GPa Spektrums steht in Übereinstimmung mit Werten von Eisen in der HS Konfiguration von FeO mit einem L_3/L_2 Intensitätsverhältnis von 3,3 [181]. Für die gefalteten Referenzspektren von Cho et al. [37] aus Abbildung 5.2a ergibt sich ein L_3/L_2 Intensitätsverhältnis von 3,7 für den HS und 3,0 für den LS Zustand.

⁴Näheres zur Extraktion der Kanten findet sich in Kapitel 4.5.1. Um eine Vergleichbarkeit mit Spektren aus der Literatur zu gewährleisten, wurde gemäß Nyrow et al. [180] zusätzlich eine doppelte Arkustangesfunktion für den Untergrundabzug der $L_{2,3}$ -Kanten verwendet.

Die Reduktion des Intensitätsverhältnisses wurde auch von Thole et al. [182] durch den Vergleich der Fe L-Kantenform von Fe₂S (Fe im LS Zustand bei Normalbedingungen) und Fe₃O₄ beobachtet. Die XRS L_{2,3}-Kante bei 40,4 GPa kann einem Zustand in der Spinübergangsregion zugeordnet werden. Die mit der Literatur in Einklang stehende Formänderung der XRS Spektren zeigt, dass die Form der L_{2,3}-Kanten eindeutig den Spinzustand von Eisen charakterisiert. Da die M_{2,3}-Kanten direkt zeitlich vor den L_{2,3}-Kanten gemessen wurden (gleiche Druckbedingungen), können die spektralen Änderungen der M_{2,3}-Kanten HS und LS Zuständen von Fe²⁺ zugeordnet werden.

Die Siderit M_{2,3}-Kanten in Abbildung 5.2 weisen bei kleinen Drücken im HS Zustand ein asymmetrisches Maximum bei 52,5 eV auf, welches abrupt über einen kleinen Druckbereich von 40 – 41 GPa durch ein neues Maximum bei 56,5 eV ersetzt wird. Dieser experimentelle Befund weist auf einen sehr scharfen Spinübergangsbereich hin. Der Kanteneinsatz verschiebt sich hierbei von 51,1 eV auf 53,8 eV. Die in-situ XRS M_{2,3}-Spektren weisen im Rahmen des Fehlers zwei Kantenformen auf, die für Drücke < 41 GPa dem HS- und oberhalb von ≥ 41 GPa dem LS-Zustand zugeordnet werden können. Sehr auffallend hierbei ist, dass das M_{2,3}-Spektrum bei 40,4 GPa die HS Kantenform aufweist, während die L_{2,3} Kantenform bei dem gleichen Druck auf einen Zustand im Spinübergangsbereich hindeutet. Auf Grund des Druckanstiegs während der Messung von 39,9 GPa auf 40,9 GPa wurde die L_{2,3}-Kante bei etwas größeren Drücken als die M_{2,3}-Kante aufgenommen und zeigt daher einen Spinzustand im Übergangsbereich. Diese Befunde untermauern die These, dass sich der Spinübergang instantan abspielt, wenn He als Druckmedium verwendet wird, welches einen minimalen Druckgradienten im Probenvolumen garantiert.

Die Beobachtung eines abrupten Spinüberganges steht im Widerspruch zu den Studien von Cerantola [7] und Spivak et al. [21], die einen graduellen Spinübergang über einen sehr weiten Druckbereich verzeichnen. In diesen Studien wurde allerdings Neon als Druckmedium verwendet. Aus diesem Grund wurden die M_{2,3}-Kanten auch unter weniger hydrostatischen Bedingungen mit Argon als Druckmedium gemessen, um einen tieferen Einblick in die Abhängigkeit vom Druckmedium und somit vom Druckgradienten in der Probe zu erhalten. Die in-situ XRS M_{2,3}-Kanten von Siderit gemessen mit Argon als Druckmedium sind in der Abbildung 5.3a dargestellt. Die Spektren zeigen einen graduellen Rückgang des asymmetrischen HS Maximums bei 52,5 eV ab Drücken von 40 GPa und ein Anstieg des LS Maximums bei 56,5 eV. Über einen weiten Druckbereich von 43,2 – 49,3 GPa wurden spektrale Veränderungen detektiert. Einige Spektren wurden in einer zweiten Druckreihe nach der Dekompression auf 23 GPa vermessen. Diese Rekompensationsspektren zeigen die gleichen druckinduzierten Formänderungen bei etwas größeren Drücken auf Grund von abweichenden hydrostatischen Bedingungen verursacht durch die Entspannung und Kontraktion des festen Argons auf.

5.2.2 Spinübergang von Fe²⁺ in Magnesiosiderit

Um den Einfluss des Eisengehaltes in einem Magnesiosiderit Mischkristalls auf den Spinübergangsdruck und den Spinübergangsbereich zu untersuchen, wurde auch die M_{2,3}-Kante eines Magnesiosiderit (Mg_{0,74}Fe_{0,26})CO₃ Einkristalls druckabhängig untersucht. Auch hier wurde Argon als Druckmedium verwendet, um eine Vergleichbarkeit mit den Siderit M_{2,3}-Spektren zu gewährleisten. Auf Grund der Überschneidung der Fe M_{2,3}- und der Mg L_{2,3}-Kante wurde Magnesit Pulver unter ähnlichen Druckbedingungen vermessen, um den Beitrag der Mg L_{2,3}-Kante von MgCO₃ abschätzen zu können. Die M_{2,3}-Spektren des Magnesiosiderit Einkristalls sind in der Abbildung 5.3b zusammen mit den Mg L_{2,3}-Kanten

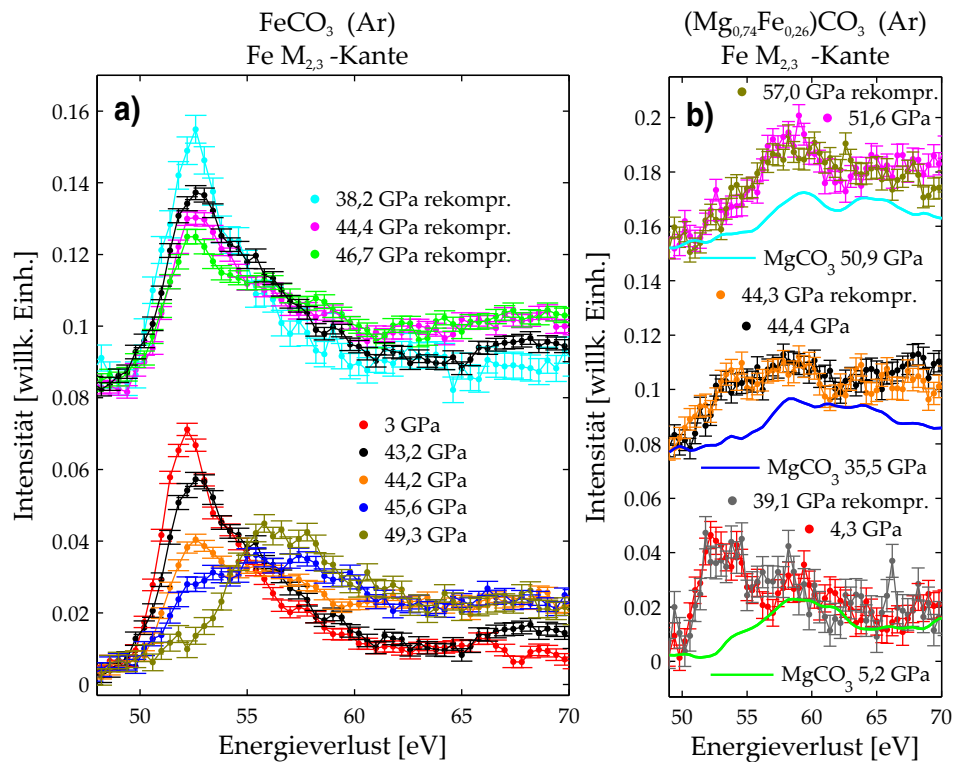


Abbildung 5.3: a) In-situ Fe $M_{2,3}$ -Spektren des Siderit Einkristalls gemessen mit Argon als Druckmedium bei großem Impulsübertrag q . b) In-situ Fe $M_{2,3}$ -Kanten von Magnesiosiderit $(\text{Mg}_{0,74}\text{Fe}_{0,26})\text{CO}_3$ mit Argon als Druckmedium und XRS $L_{2,3}$ -Kanten von Magnesit MgCO_3 Pulver gemessen ohne Druckmedium gemessen bei großem q . Modifiziert nach [52].

des Magnesitpulvers zu sehen. Die MgCO_3 Spektren wurden so skaliert, dass die Differenz zwischen dem Magnesiosiderit- und dem Magnesitspektrum die gleiche Form wie die Siderit $M_{2,3}$ -Kante bei 3,0 GPa aufweist. Es wird deutlich, dass sich die Form der Mg $L_{2,3}$ -Kante im Bereich des Spinübergangsdruckes von Siderit kaum verändert und damit die Formänderung der Magnesiosideritspektren weitestgehend durch den Spinzustand von Siderit beeinflusst wird. Die Magnesiosiderit Fe $M_{2,3}$ -Kante zeigt hierbei die gleichen spektralen Veränderungen wie die Siderit Fe $M_{2,3}$ -Spektren. Der Rückgang des HS Maximums bei 52,5 eV und der Anstieg des LS Maximums bei 56,5 eV findet bei ähnlichen Drücken statt. Diese Beobachtungen haben damit eindeutig gezeigt, dass die $M_{2,3}$ -Kante sehr sensitiv auf den Spinzustand ist und auch geophysikalisch relevante Proben mit sehr geringem Eisengehalt in-situ mit XRS vermessen werden können.

5.2.3 Spinübergangsdruck und -bereich von Siderit und Magnesiosiderit

In dem folgenden Kapitel wird eine Analyseprozedur vorgestellt, mit der der Gesamtspin S aus den spektralen Veränderungen der $M_{2,3}$ - und $L_{2,3}$ -Kanten von Siderit und Magnesiosiderit extrahiert werden kann. Wie bereits von Nyrow et al. [51] gezeigt, kann der Spinübergangsdruck und -bereich durch die Differenzbildung zwischen Spektren die bei einem bestimmten Druck p und einer bei Atmosphärendruck oder niedrigen Drücken aufgenommenen HS Referenz bestimmt werden. Die absoluten Intensitätsdifferenzen werden integriert und der daraus resultierende Wert $A(p)$ wird schließlich im LS-Zustand auf 1 und

im HS-Zustand auf 0 normiert. Für die Siderit $M_{2,3}$ -Kanten wurde die Messung bei Atmosphärendruck und für die $L_{2,3}$ -Kanten das 2,4 GPa Spektrum als HS Referenz verwendet. Im Falle des Magnesiosiderit Mischkristalls wurde die bei 4,3 GPa vermessene $M_{2,3}$ -Kante als HS Referenz verwendet. Der Beitrag der Mg $L_{2,3}$ -Kante wird durch die Differenzbildung nahezu vollständig entfernt, weil die Kantenform der Mg $L_{2,3}$ -Kante des Magnesitpulvers nur sehr geringfügig durch den Siderit Spinübergang beeinflusst wird. Der Gesamtspin $S(p)$ des Systems wird schließlich über $S(p) = 2 \cdot (1 - A(p))$ bestimmt. Die Differenzen der Spektren mit Helium als Druckmedium aus der Abbildung 5.2 sind im Anhang A in der Abbildung A.1 dargestellt. Die Differenzen der Messungen mit Argon als Druckmedium sind in der Abbildung A.2 zu sehen.

Die Ergebnisse der zuvor beschriebenen Analyse sind in Abbildung 5.4 gezeigt. Zur Bestimmung des Spinübergangsdruckes sowie der Breite des Überganges, wurde eine Arktangensfunktion an $A(p)$ separat für die Messungen mit Helium und Argon als Druckmedium angepasst und wie zuvor beschrieben in $S(p)$ überführt. Aus der Anpassung geht hervor, dass der Spinübergang des Siderit Einkristalls mit Argon als Druckmedium bei $44,3 \pm 0,4$ GPa mit einem gesamten Übergangsbereich von etwa 4,4 GPa auftritt. Dieses Resultat steht in Einklang mit den Beobachtungen von Spivak et al. [21] sowie Cerantola et al. [7]. Im Gegensatz zu den Messungen mit Argon als Druckmedium weisen die Messungen mit Helium als Druckmedium wie vermutet einen kleineren Druckgradienten auf [102], der in einer Verkleinerung der Übergangsbreite auf 0,7 GPa bei einem Übergangsdruck von 40,4 GPa resultiert. Während der schmalere Übergang bei der Verwendung von Helium als Druckmedium dem geringeren Druckgradienten zugeordnet werden kann, ist die Verschiebung des Übergangsdruckes um etwa 4 GPa zunächst überraschend. Dem Unterschied des

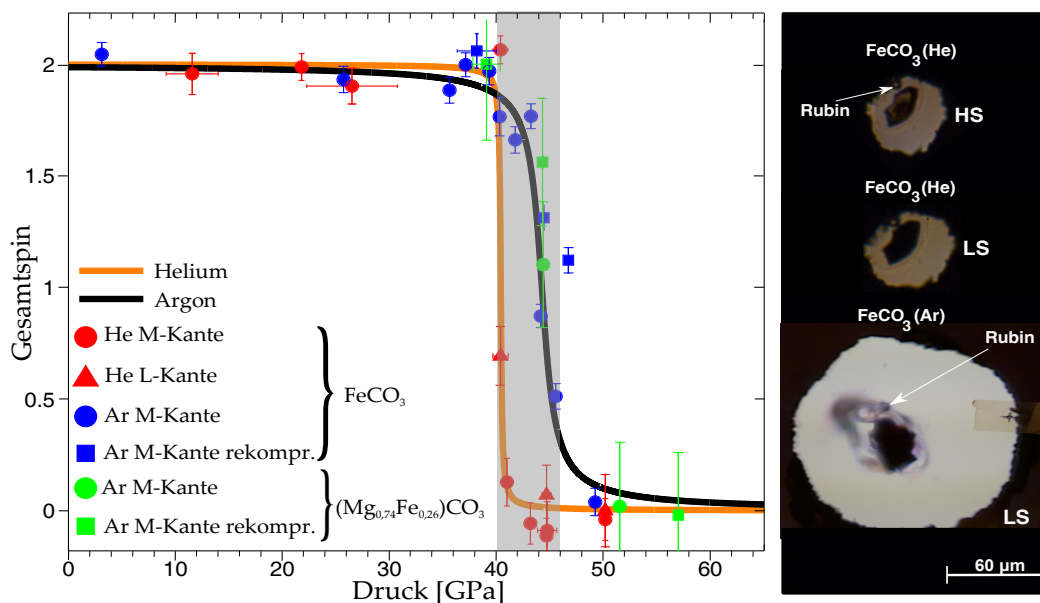


Abbildung 5.4: Links: Gesamtspin S in Abhängigkeit des Druckes für die XRS Spektren aus den Abbildungen 5.2 und 5.3. Der grau hinterlegte Bereich (40 – 46 GPa) kennzeichnet den Bereich, in dem die Koexistenz von HS und LS Fe^{2+} von Spivak et al. [21] beobachtet wurde. Rechts: Bilder der in der Probendichtung untergebrachten Siderit Einkristalle und die Position der für die Rubin-Fluoreszenz verwendeten Rubine jeweils für die Messungen mit Argon im LS und Helium im LS und HS Zustand. Modifiziert nach [52].

Spinübergangsdruckes liegt eventuell ein systematischer Fehler bei der Druckbestimmung

zur Grunde. Wie im rechten Bild der Abbildung 5.4 gezeigt, wurde der Rubin bei beiden Messreihen direkt neben der Probe platziert. Bei den Helium Messungen saß der Rubin direkt am Dichtungsrand, weil bei der Kompression eine starke Schrumpfung der Proben-dichtung vorlag. Daher ergab die Druckmessung an der Rubinposition im Falle der Helium Messungen eventuell einen systematisch kleineren Druck als an der Probenposition [183]. Des Weiteren haben Jacobsen et al. [184] die Wirkung von He als Druckmedium auf die Rubinskala untersucht und haben gezeigt, dass ein signifikanter Einfluss auf die Wellenlängenverschiebung des Rubins unter Druck existiert. Mit dieser Korrektur würde sich statt 40,4 GPa ein Übergangsdruck von 41,5 GPa ergeben. Dennoch können diese beiden Faktoren die Verschiebung des Übergangsdruckes nicht vollständig erklären. Die Verschiebung des Übergangsdruckes um 4 GPa überschreitet die in der Literatur gezeigten Druckvariationen in der Probenkammer [102]. Dies könnte auf die unterschiedlich stark auftretenden Scherspannungen zurückgeführt werden, welche den Übergang beeinflussen können. In einem unabhängigen Experiment wurden einige Druckpunkte mit Helium als Druckmedium mit dem Ergebnis vermessen, dass die Probe bereits bei einem Druck von 44,8 GPa vollständig im LS Zustand vorliegt. Dieses Resultat untermauert die These, dass die Verschiebung zwischen den Helium und Argon Messungen real ist.

Für die Messung des Magnesiosiderit Mischkristalls mit Argon als Druckmedium ergibt die Anpassung mit Hilfe der Arkustangensfunktion einen Übergangsdruck von $44,8 \pm 0,8$ GPa. Letzterer macht deutlich, dass die chemische Komposition keinen oder nur einen sehr kleinen Einfluss auf den Spinübergangsdruck bei Raumtemperatur hat. Trotz der wenigen Druckpunkte kann man davon ausgehen, dass die Materialzusammensetzung des Magnesiosiderit Mischkristalls auch die Übergangsbreite der HS zu LS Transformation nicht beeinflusst.

In dem nächsten Schritt wird geprüft, ob die XRS Spektren im Übergangsbereich mit einer Superposition aus einem HS und LS Referenzspektrum dargestellt werden können. Sollte die Modellierung erfolgreich sein, dann kann davon ausgegangen werden, dass sich im Spinübergangsbereich auf Grund des Druckgradienten entlang der Probe HS und LS Bereiche ohne das Auftreten eines Zwischenzustandes mit $S = 1$ ausbilden [9, 55, 178, 179]. Dies gilt jedoch nur unter der Annahme, dass sich das Spektrum des Zwischenzustandes deutlich von den HS und LS Spektren unterscheidet. Die Anpassung der XRS $M_{2,3}$ und $L_{2,3}$ -Kanten von Siderit ist beispielhaft bei einem Druck von 45,6 GPa und 40,4 GPa in den Abbildungen 5.5a+b gezeigt. Für die $M_{2,3}$ -Spektren mit Helium und Argon als Druckmedium wurden die Spektren bei höchstem Druck als LS und bei dem niedrigsten Druck als HS Referenz verwendet. Im Falle der $L_{2,3}$ -Kante wurde das 50,2 GPa Spektrum als LS und die Messung bei einem Druck von 2,4 GPa als HS Referenz genutzt. Es wird deutlich, dass die Superposition der HS und LS Referenzkanten die spektrale Form der im Spinübergangsbereich gemessenen Spektren gut wiedergeben. Daher kann angenommen werden, dass eine Koexistenz von HS und LS Arealen entlang des Einkristalls im Transformationsbereich hervorgerufen durch den Druckgradienten im Probenvolumen vorliegt. Die aus dem Summenspektrum gewonnenen LS Beiträge sind in der Abbildung 5.5c für die Eisen $M_{2,3}$ - sowie die $L_{2,3}$ -Kante im Vergleich mit dem Spinverlauf aus Abbildung 5.4 bestimmten Arkustangensfunktionen gezeigt. Die Fehlerbalken wurden hierbei durch eine Variation des Anpassungsbereichs der Superposition berechnet. Es wird ersichtlich, dass die Ergebnisse aus beiden Analysen eine gute Übereinstimmung aufweisen und eine Koexistenz von HS und LS Regionen im Spinübergangsbereich wie von Cerantola et al. [7] vorgeschlagen und von Müller et al. [6] bestätigt.

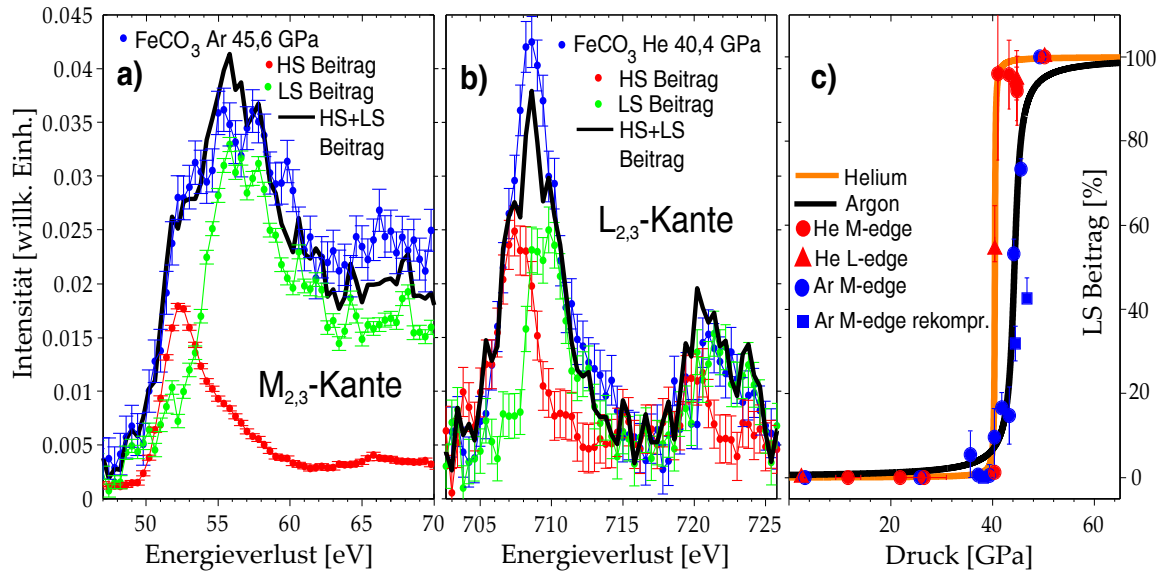


Abbildung 5.5: a)+b) Anpassung der Siderit XRS Spektren im Spinübergangsbereich am Beispiel der Fe $M_{2,3}$ -Kante bei 45,6 GPa und der Fe $L_{2,3}$ -Kante bei 40,4 GPa mit Hilfe einer Superposition von HS und LS Referenzspektren. c) Berechnete LS Beiträge aus der Superpositionsanpassung im Vergleich zu dem aus Abbildung 5.4 gewonnenem Spinübergangsverlauf. Modifiziert nach [52].

5.2.4 Multiplettrechnungen und Extraktion der Kristallfeldaufspaltung

In diesem Kapitel werden die Siderit $M_{2,3}$ - und $L_{2,3}$ -Kanten mit Multiplettspektren verglichen. Nyrow et al. [51] haben am Beispiel des druckinduzierten HS zu LS Überganges von Fe^{2+} in FeS gezeigt, dass der Vergleich von XRS Daten mit Multiplettrechnungen die Extraktion von $10Dq$ ermöglicht. Die Auflistung einiger ermittelten Kristallfeldaufspaltungen für HS und LS Fe ist in der Tabelle 5.1 gezeigt.

Material	Druck	Fe Spinzustand	$10Dq$ [cm^{-1}]	$10Dq$ [eV]	Referenz
Siderit	1 bar	HS	10325	1,28	[26]
Siderit	45 GPa	LS	17600	2,182	[26]
Fayalit	1 bar	HS		1,2	[185]
$([Fe(tacn_2)]^{2+})$	1 bar	LS		2,35	[186]
FeS	5,3 GPa	HS		$\approx 1,7_{-0,7}^{+0,1}$	[51]
FeS	9,5 GPa	LS		$\approx 3,4_{-0,7}^{+0,5}$	[51]

Tabelle 5.1: Auflistung einiger aus der Literatur bestimmter Kristallfeldaufspaltungen $10Dq$ für unterschiedliche eisenhaltige Proben.

Die Rechnungen der $L_{2,3}$ -Kanten wurden mit dem CTM4XAS Programmpaket [187] basierend auf dem Cowan Code [188] durchgeführt. Die L_3 -Kante wurde mit einer Lorentzfunktion der Halbwertsbreite 0,4 eV und die L_2 -Kante wurde mit einer Lorentzfunktion der Halbwertsbreite 0,8 eV gefaltet, um den Coster-Kronig Zerfallskanälen Rechnung zu tragen. Das daraus resultierende Spektrum wurde des Weiteren noch mit einer Gaußfunktion der Halbwertsbreite 2 eV gefaltet, um die Energieauflösung des Experiments zu berücksichtigen. Die in der Abbildung 5.6a gezeigten Rechnungen sind mit einer Gaußfunktion der Halbwertsbreite von nur 0,5 eV gefaltet, um spektrale Veränderungen als Funktion der

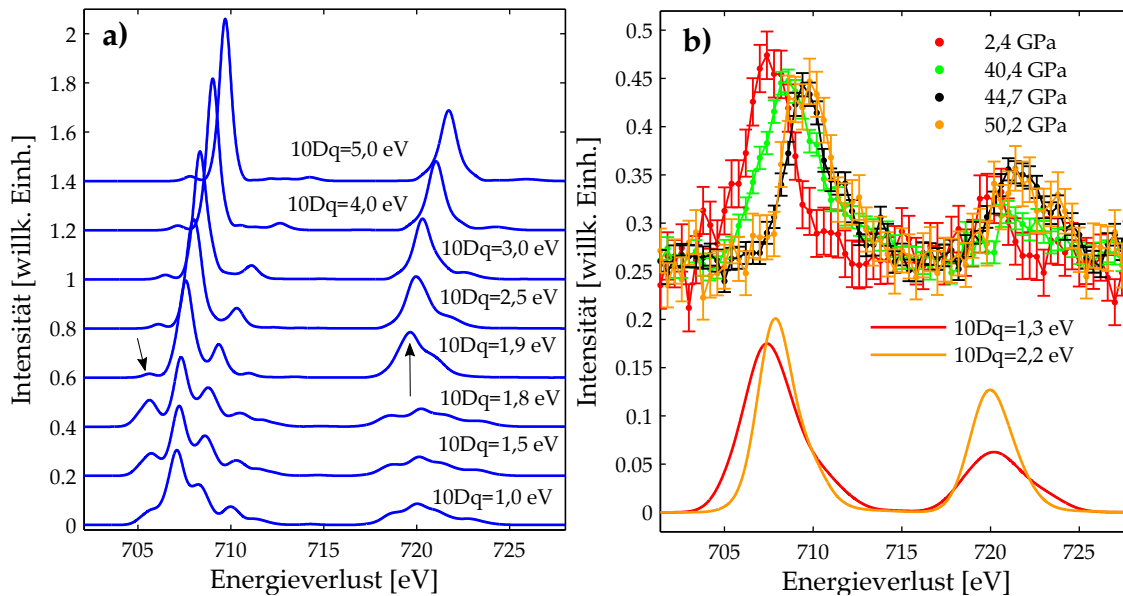


Abbildung 5.6: a) Gerechnete Multiplettspektren der Fe $L_{2,3}$ -Kante für die oktaedrische $3d^6$ Elektronenkonfiguration als Funktion der Kristallfeldaufspaltung $10Dq$. Markante Veränderungen bei einer Energie von 705,6 eV und 719,7 eV zwischen den Spektren mit $10Dq=1,8$ eV und $10Dq=1,9$ eV sind mit Pfeilen hervorgehoben. Hierbei wurden die Rechnungen mit einer Gaußfunktion der Halbwertsbreite 0,5 eV gefaltet, um spektrale Veränderungen als Funktion der Kristallfeldaufspaltung besser identifizieren zu können. b) Vergleich zwischen gemessenen und gerechneten Siderit Fe $L_{2,3}$ -Kanten. Die gezeigten Rechnungen wurden mit einer Gaußfunktion der Halbwertsbreite 2 eV gefaltet, um die Energieauflösung des Experiments zu berücksichtigen.

Kristallfeldaufspaltung besser identifizieren zu können. Die Schulter der Siderit L_2 -Kante bei etwa 719 eV (siehe z.B. ein Siderit Referenzspektrum bei Normalbedingungen mit einer guten Auflösung [189]) tritt in den Simulation der L_2 -Kanten nur bei der Vernachlässigung der 3d Spin-Bahn-Kopplung auf⁵. Daher wurden die Rechnungen ohne die 3d Spin-Bahn-Kopplung durchgeführt. Auf Grund starker Multipletteffekte wurden die Berechnungen mit einem Slater-Condon Parameter von 1 durchgeführt, das einer Reduzierung der Atomwerte auf 80 % entspricht. Die Form der Fe L_2 -Kante bei ≈ 720 eV aus Abbildung 5.6a erfährt im Bereich $10Dq=1,0 - 1,8$ eV keine großen Änderungen, während sich an der Fe L_3 -Kante eine Schulter im Vorderkantenbereich bei 705,6 eV abspaltet. Die gesamte $L_{2,3}$ -Kante verschiebt sich zu größeren Energieverlusten als Funktion von $10Dq$. Zwischen den Spektren mit einer Kristallfeldaufspaltung $10Dq=1,8$ eV und $10Dq=1,9$ eV treten markante Veränderungen auf, die den Übergang vom HS in den LS Zustand kennzeichnen. Diese sind in der Abbildung 5.6a mit Pfeilen hervorgehoben. Hierbei verschwindet die Schulter im Vorkantenbereich der L_3 - bei 705,6 eV und die L_2 -Kante verliert die Feinstruktur und gewinnt an Intensität bei 719,7 eV. Die starke Kantenformänderung zwischen $10Dq= 1,8 - 1,9$ eV wurde auch von Nyrow et al. [51] an der Fe $M_{2,3}$ -Kante von FeS bei kleinem q beobachtet. Ab $10Dq$ von 1,9 eV wird die L_2 -Kante schmaler und an der L_3 -Kante spaltet sich ein Maximum im Nachkantenbereich von der Hauptkante ab und verliert an Intensität.

In der Abbildung 5.6b sind die Hochdruckspektren der Siderit Fe $L_{2,3}$ -Kanten aus Kapitel 5.2.1 im Vergleich mit ausgewählten Multiplettspektren zu sehen. Experiment und

⁵Siehe auch [185] am Beispiel der Fayalit L_2 -Kante. Hier scheint die 3d Spin-Bahn-Kopplung auf Grund von Dispersionseffekten und/oder Symmetriereduktionen bei Raumtemperatur eingefroren zu sein [185].

Rechnungen stehen bis auf die stärkere kollektive Verschiebung der gemessenen L_2 - und L_3 -Kante größeren Energieverlusten in sehr guter Übereinstimmung. Der starke Intensitätsanstieg der L_2 -Kante ab einer Kristallfeldaufspaltung von 1,9 eV für die gerechneten und ab Drücken von 44,7 GPa für die gemessenen Daten ist deutlich zu erkennen. Für das L_3/L_2 Verhältnis ergibt sich für die Rechnungen im HS Zustand 2,5 ($10Dq= 1,3$ eV) und für den LS Zustand 1,5 ($10Dq= 2,2$ eV)⁶. Diese Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit den im Kapitel 5.2.1 errechneten Werten von $3,2 \pm 0,8$ für den HS und $1,6 \pm 0,1$ für den LS Zustand. Das L_3/L_2 Verhältnis der Rechnungen unterhalb von $10Dq= 1,9$ eV im HS Zustand und oberhalb von $10Dq= 1,8$ eV ändert sich als Funktion der Kristallfeldspaltung nur sehr geringfügig, so dass keine genauen Aussagen über $10Dq$ als Funktion des Druckes gemacht werden können. Auch die schlechte Energieauflösung und Statistik der Messungen lässt keine genaueren Aussagen über $10Dq$ zu.

In der Abbildung 5.7a sind die auf dem Cowan Code [188] basierenden Multiplettspektren für die nicht-dipolaren Übergänge bei großem q für $k = 3$ dargestellt. Die Berechnungen⁷ wurden in Hartree-Fock-Näherung und mit einem Slater-Condon Parameter von 1 durchgeführt. Letzter skaliert den elektrostatischen- sowie den Austauschparameter herunter auf 80 % der atomaren Größen. Die berechneten Anregungskanäle wurden mit einer Lorentzfunktion der Halbwertsbreite 0,6 eV sowie einer Gaußfunktion der Halbwertsbreite 2 eV gefaltet, um die natürliche Linienbreite sowie die Energieauflösung des Experimentes zu berücksichtigen. Ähnlich wie bei der Fe $L_{2,3}$ -Kante treten in den Rechnungen der $M_{2,3}$ -Kante deutliche spektrale Formänderungen zwischen $10Dq= 1,8 - 1,9$ eV auf. Der charak-

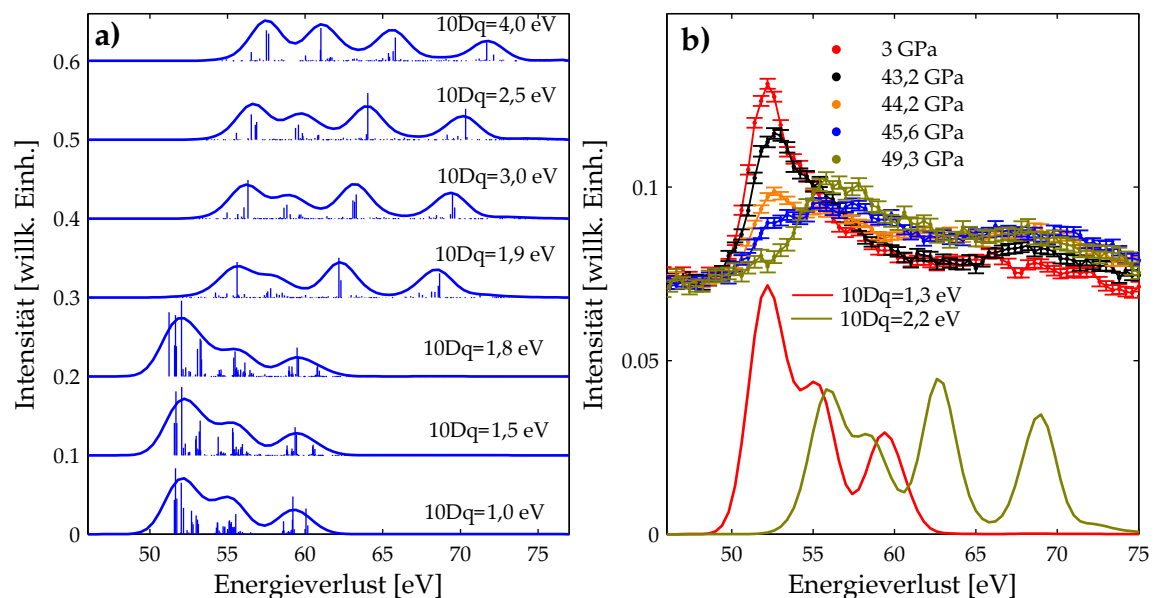


Abbildung 5.7: a) Gerechnete Multiplettspektren der Fe $M_{2,3}$ -Kante für die oktaedrische $3d^6$ Elektronenkonfiguration als Funktion der Kristallfeldaufspaltung $10Dq$ für $k = 3$ (nicht-dipolare Übergänge). Der Spinübergang tritt zwischen $10Dq= 1,8 - 1,9$ eV auf. Hierbei verschwindet das asymmetrische Maximum bei 52,2 eV abrupt und es entstehen neue spektrale Merkmale bei größeren Energieverlusten. b) Vergleich zwischen gemessenen und gerechneten Siderit Fe $M_{2,3}$ -Kanten.

teristische asymmetrische HS Peak verschwindet abrupt und bei es bilden sich bei deutlich

⁶Hierfür wurden für den HS und LS Zustand Werte für die Kristallfeldaufspaltung gewählt, die in [26] bestimmt wurden (siehe Tabelle 5.1).

⁷Diese Rechnungen wurden von Dr. Christoph Sahlé durchgeführt (christoph.sahle@esrf.fr)

größeren Energieverlusten neue spektrale Merkmale. Während die spektralen Änderungen der Multiplettspektren im HS Bereich für $10Dq \leq 1,8$ eV nur sehr gering ausfallen, weist der LS Zustand feine Strukturen auf, die sich als Funktion von $10Dq$ nur leicht verändern. In der Abbildung 5.7b sind einige gemessene Siderit $M_{2,3}$ -Kanten im Vergleich zu den Rechnungen zu sehen. Es fällt auf, dass die Rechnungen bis auf die schmalen und feineren spektralen Merkmale in der gesamten Form sehr gut mit den experimentellen Befunden übereinstimmen. Die auftretende Feinstruktur in den Multiplettspektren trotz der Berücksichtigung von natürlicher Linienbreite sowie der Energieauflösung des Experimentes könnte an zusätzlichen Einflüssen der bisher nicht berücksichtigten Kontinuumsanregungen liegen. Dies wurde auch schon Nyrow et al. [51] gezeigt. Um den Einfluss von Kontinuumsanregungen trotzdem zu berücksichtigen, könnten die Rechnungen wie von van der Laan et al. [190] gezeigt mit einer Fanofunktion gefaltet werden.

Der in diesem Kapitel gezeigte Vergleich zwischen gemessenen und gerechneten Spektren zeigt, dass die Kantenformen die gleichen spektralen Veränderungen unter Hochdruck erfahren. Die markante spektrale Formänderung zwischen HS und LS Zustand ist konsistent und die Theorie bestätigt, dass diese Formänderung eine Folge aus der vergrößerten Kristallfeldaufspaltung $10Dq$ im oktaedrischen Ligandenfeld ist und damit die Änderung des Spinzustandes die Ursache darstellt. Die Energieauflösung des Experimentes reicht jedoch nicht aus, um die feinen spektralen Merkmalsänderungen an beiden XRS Absorptionskanten aufzulösen. Auch Aussagen über $10Dq$ als Funktion des Druckes sind nicht möglich. Die Verwendung der von Petitgirard entwickelten Miniaturdiamantstempeln mit einer Dicke von nur 0,5 mm [147] und der damit verbundenen Verkleinerung der Weglänge der Röntgenstrahlen durch den Diamanten ermöglicht die Nutzung des Si(660) Analysatorbraggreflexes mit einer Energieauflösung von 0,7 eV (siehe Kapitel 7). Die bessere Energieauflösung wird das Identifizieren feiner spektraler Veränderungen ermöglichen und wird einen tieferen Einblick in die Dynamik des HS zu LS Überganges von Fe in eisenhaltigen Karbonaten ermöglichen.

5.3 Simultane XRS und XES Spektroskopie an Siderit

In diesem Kapitel werden die zuvor präsentierten und aus den letzten Kapiteln gewonnenen Erkenntnisse mittels XRS im Bezug auf den druckinduzierten Spinübergang von Siderit mittels XRS mit den simultan gemessenen XES Spektren verglichen. Hierbei wird die Spinzustandsänderung als Funktion des Druckes aus der Formänderung der Fe $K_{\beta_{1,3}}$ Emissionslinien mit dem von Vankó et al. [47] vorgeschlagenen Analyseschema mittels IAD sowie einer Anpassung der Emissionsspektren mittels Superposition von HS und LS Referenzspektren abgeleitet [191].

In der Literatur werden unterschiedliche Herangehensweisen vorgestellt, wie der Spinzustand aus den Emissionsspektren extrahiert werden kann und welchen Einfluss strukturelle Änderungen auf die spektrale Form haben. Vankó et al. [47] haben vorgeschlagen die Spinübergangsanalyse mittels IAD zwischen den XES Hochdruckspektren und einem Referenzspektrum im LS oder HS Zustand durchzuführen. Bei der IAD Analyse werden die Schwerpunkte der Emissionslinien aufeinander geschoben und die absolute Differenz über den gesamten Normierungsbereich ($K\beta'$ und $K\beta_{1,3}$) zur Extraktion des Spinzustandes verwendet. Mao et al. [62] hat am Beispiel von Hochdruck Fe $K_{\beta_{1,3}}$ Messungen an Magnesiowüstit ($Mg_{0,75}Fe_{0,25}$)O bestärkt, dass die Analyse im Bezug auf den Spinübergang mittels IRD vorgenommen werden sollte. Bei der IRD Analyse werden die $K_{\beta_{1,3}}$ Maxima aufeinandergeschoben und relative Differenzen gebildet. Diese relative Differenz zwischen

den hochdruck XES Spektren und einem HS Referenzspektrum wird dann für die Extraktion des Spinzustandes bis zu der Emissionsenergie integriert, bei der die Differenzen 0 ergeben. Dieser Bereich erstreckt sich in etwa bis zum ersten Wendepunkt der $K\beta_{1,3}$ Hauptlinie. Mit dieser Methode wird es daher laut Mao et al. ermöglicht, die Differenzen direkt in der Energieregion des $K\beta'$ Satellitenmaximums zu integrieren, welches am empfindlichsten auf den 3d Spinübergang reagiert. Hierdurch soll der Einfluss der Druckverbreiterung des dominanten $K\beta_{1,3}$ Hauptmaximums vermieden werden. Das hat zur Folge, dass das Fe $K\beta'$ Satellitenmaximum bereits bei Drücken unterhalb des mit anderen spektroskopischen Methoden extrahierten Spinübergangsdruckes an Intensität verliert obwohl eventuell keine Änderung des Spinzustandes S vorliegt.

Auf Grund der andauernden Diskussionen werden daher im Folgenden nur die IAD Analyseprozedur auf die gemessenen Fe $K\beta_{1,3}$ Emissionslinien angewendet und der extrahierte Gesamtspin S mit den simultan vermessenen XRS Kanten verglichen. Der experimentelle Aufbau der simultanen XRS/XES Studie wurde bereits im Kapitel 4.3 erläutert und dargestellt.

5.3.1 Fe $K\beta_{1,3}$ XES im Vergleich mit Fe $M_{2,3}$ XRS: Spinübergang in FeCO_3

In der Abbildung 5.8a sind die untergrundkorrigierten Fe $K\beta_{1,3}$ Emissionsspektren zusammen mit den simultan gemessenen Fe $M_{2,3}$ XRS Absorptionskanten zu sehen. Die Emissionslinien wurden im Fluoreszenzenergiebereich von 7033 – 7075 eV auf die Fläche normiert (nur im Bereich der $K\beta_{1,3}$ Linie ohne den Bereich der Valenzfluoreszenz) und im Anschluss so verschoben, dass die spektralen Schwerpunkte der Fe $K\beta_{1,3}$ Emissionslinien bestimmt im Normierungsbereich auf dem Mittelwert der Emissionsenergie aller Schwerpunkte liegen. Damit kann die von Vankó et al. [47] vorgeschlagene Auswerteprozedur angewendet werden. Im Anschluss werden Differenzen zwischen Spektren bei einem bestimmten Druck p mit einem LS Referenzspektrum (hier das Spektrum gemessen bei 49,3 GPa) gebildet und der Betrag der Differenzen im Normierungsbereich integriert. Der Gesamtspin des Systems wird schließlich durch die Normierung der Integrationswerte auf den Wert 2 im HS-Zustand errechnet. Die Differenzen sind unten in der Abbildung 5.8a zu sehen. Zusätzlich sind im Bildeinsatz in den gleichen Farben die simultan gemessenen XRS Spektren zu sehen. Außerdem wurde noch eine Anpassung der Spektren ähnlich der bei den XRS Spektren mit einer Anpassung der Fe $K\beta_{1,3}$ Emissionslinien mittels HS und LS Referenzspektren vorgenommen⁸. Das Ergebnis der Anpassung der Fe $K\beta_{1,3}$ Emissionslinie von Siderit ist in Abbildung 5.8b gezeigt. Dazu wurden eine Superposition aus dem HS Referenzspektrum gemessen bei 11,6 GPa und einem LS Referenzspektrum gemessen bei 49,3 GPa gebildet. Es wird deutlich, dass die Superposition der HS und LS Referenzkanten die spektrale Form der im Spinübergangsbereich gemessenen Spektren gut wiedergeben und auch die Emissionsspektren auf eine Koexistenz von HS und LS Arealen entlang des Einkristalls aufgrund des Druckgradienten hindeuten. Die Ergebnisse aus der Anpassung mittels Superposition von HS und LS Referenzspektren sowie der IAD Analyseprozedur sind in der Abbildung 5.8c zusammen mit den Ergebnissen aus Kapitel 5.2.3 gezeigt. Diese zeigen gute Übereinstimmung bis auf das Spektrum gemessen bei 44,4 GPa. Die Fehlerbalken der Superpositionsanalyse wurden hierbei durch eine Variation des Anpassungsbereichs berechnet. Die Abweichung des extrahierten Gesamtspins aus den XRS Spektren ist in dem deutlich veränderten Untergrundsignal bei der XRS Messung begründet, so dass ein systematischer Fehler beim Untergrundabzug für dieses Spektrum nicht auszuschließen ist.

⁸Eine Anpassung von Hochdruck XES Spektren mittels HS und LS Referenzspektren wurde auch schon von Badro et al. [191] erfolgreich an der Fe $K\beta_{1,3}$ Emissionslinie von $(\text{Mg}_{0,9}\text{Fe}_{0,1})\text{SiO}_3$ durchgeführt.

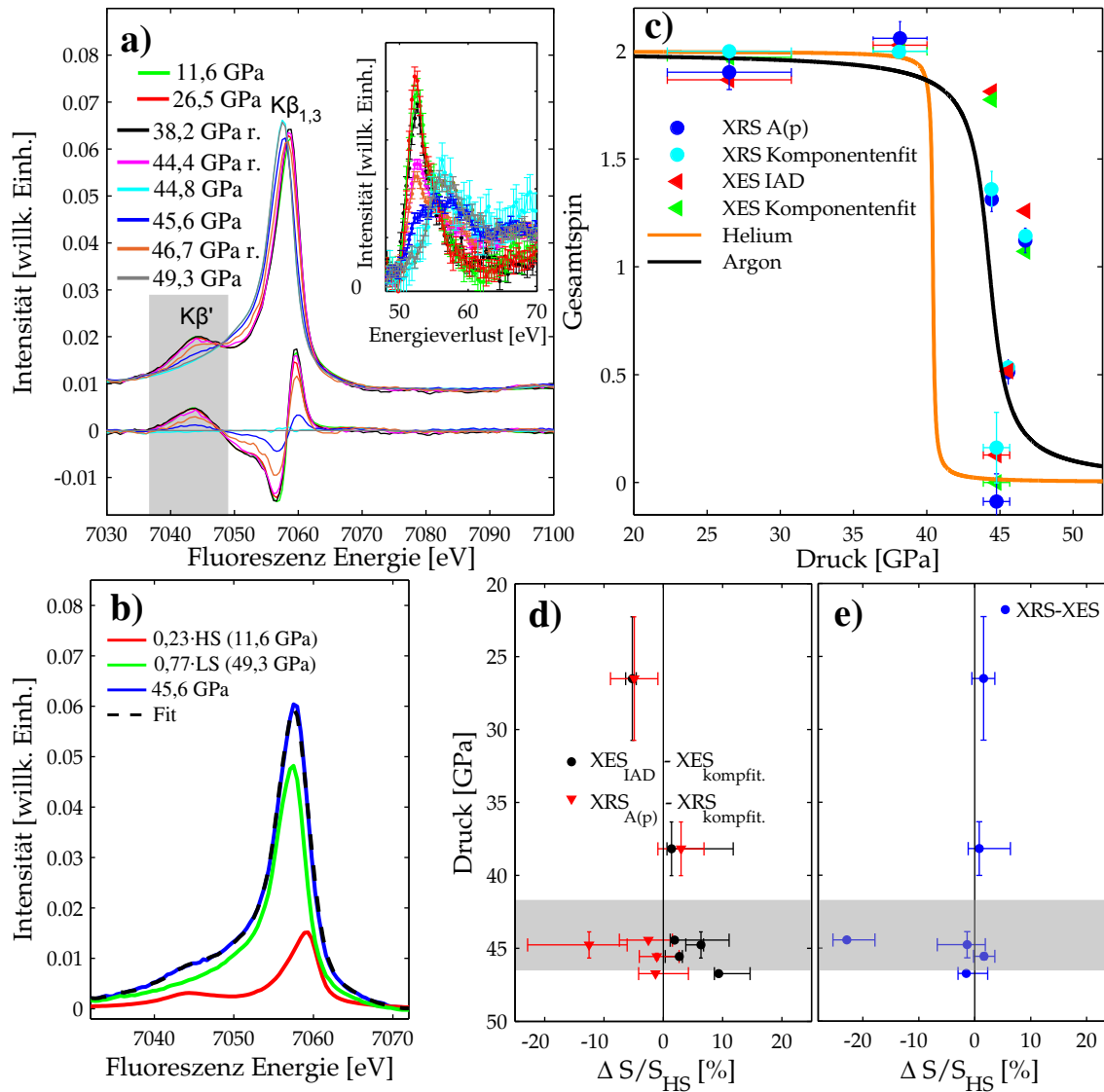


Abbildung 5.8: a) Siderit Fe $K\beta_{1,3}$ XES Spektren bei unterschiedlichen Drücken (oben) und die Differenzen zwischen den Spektren bei einem bestimmten Druck mit dem Referenzspektrum für Fe im LS Zustand bei 49,3 GPa (unten). Die Messungen nach der Rekompresseion sind mit einem *r* gekennzeichnet. Der grau unterlegte Bereich zeigt den Integrationsbereich für $K\beta'$ Satellitenanalyse an (siehe z.B. [47]). Die parallel dazu aufgenommenen Fe $M_{2,3}$ -Kanten sind in der eingeschobenen Abbildung dargestellt. Die Druckzuordnung der XRS Spektren wird durch die gleiche Farbwahl gewährleistet. b) Modellierung der Fe $K\beta_{1,3}$ Emission mit Hilfe einer Superposition aus einem HS und LS Referenzspektrum am Beispiel der 45,6 GPa Messung. c) Vergleich des aus den XRS Spektren extrahierten Gesamtspins S mit dem extrahierten S aus den XES Spektren als Funktion des Druckes. Der Spinübergangsverlauf für die Messungen mit Helium und Argon als Druckmedium wurde aus der Abbildung 5.4 übernommen. Abweichungen von S jeweils für XRS und XES im Bezug auf die unterschiedlichen Auswerteprozeduren in **d)** sowie der Vergleich des ermittelten Gesamtspins von XRS und XES untereinander in **e)** prozentual auf den Gesamtspin $S_{\text{HS}} = 2$ von Fe im HS Zustand bezogen. Der grau schattierte Bereich stellt den Spinübergangsbereich dar. Modifiziert nach [138].

Um einen Vergleich der extrahierten S Werte im Bezug auf die unterschiedlichen Auswerteprozeduren für die zwei Röntgenstromethoden XRS und XES zu gewährleisten, wurden relative Differenzen $\Delta S/S_{\text{HS}}$ gebildet. Diese sind in der Abbildung 5.8d zu sehen. Es

ist eine gute Übereinstimmung der Ergebnisse der unterschiedlichen Auswerteprozeduren zu sehen. Der Vergleich der Ergebnisse der zwei Röntgenstromethoden untereinander ist in der Abbildung 5.8e zu sehen. Hierfür wurden für XRS und XES jeweils der Mittelwert aus den extrahierten S Werten der zwei unterschiedlichen Auswerteprozeduren gebildet. Die Differenz der gemittelten S Werte der unterschiedlichen Methoden wurde schließlich prozentual auf S_{HS} bezogen. Es wird deutlich, dass die ermittelten S Werte der beiden komplementären Methoden nur geringe Abweichungen mit Ausnahme des bei 44,4 GPa gemessenen Spektrums aufweisen. Insgesamt bestätigt dieser Vergleich die Genauigkeit der IAD-Analyse [47] und des Anpassungsverfahrens mittels HS und LS Referenzspektren [191]. XES und XRS liefern somit die gleichen Informationen über die Spinzustandsänderung. Allerdings ist XES für die Kartierung des Spinzustandes in einem großen p/T Bereich vorteilhafter aufgrund der kürzeren Messzeit der Fe $K\beta_{1,3}$ Emissionslinie im Vergleich zu den XRS Fe M- oder L-Kanten.

5.3.2 Siderite $K\beta_{2,5}$ Emission

Wie in Kapitel 4.3 erläutert, kann das Signal-zu-Rausch Verhältnis der Emission durch die Nutzung der nahe 90° Streugeometrie mit pDACs signifikant verbessert werden. In dieser Geometrie ist auch die sehr schwache Fe $K\beta_{2,5}$ Emissionslinie mit guter Statistik zugänglich. Die mit He als Druckmedium vermessenen Fe $K\beta_{1,3}$ Spektren sind in der Abbildung 5.9a und die Fe vtc Emission in dem Bildeinschub dargestellt. Die XES Spektren sind im Fluoreszenzenergiebereich von 7033 – 7125 eV normiert. Oberhalb der K-Kanten Ionisationsschwelle bei ≈ 7118 eV treten spektrale Beiträge auf, die bereits in [46, 192] beobachtet wurden. Die Analyse in den vorherigen Kapiteln an der Fe $M_{2,3}$ -Kante und Fe $K\beta_{1,3}$ Emissionslinie haben für diese Spektren ergeben, dass sich das Fe bei einem Druck von 26,5 GPa komplett im HS und bei einem Druck von 44,8 GPa komplett im LS Zustand befindet. Für die Extraktion der vtc Emissionslinien muss allerdings der Ausläufer der Fe $K\beta_{1,3}$ Linie abgezogen werden (siehe auch [193]). Hierfür wurde der Ausläufer der Fe $K\beta_{1,3}$ Linie mit einer Pearsonfunktion angepasst und von den XES Spektren subtrahiert. Dieser Untergrundabzug für die vtc Emission ist exemplarisch für die Messung bei 44,8 GPa in der Abbildung 5.9b gezeigt. Die extrahierten vtc Beiträge sind in der Abbildung 5.9c dargestellt.

Im HS Zustand zeigt die Siderit Fe $K\beta_{2,5}$ Emission eine Schulter A im vorderen Bereich und zwei Maxima B und C im hinteren Bereich des Spektrums. Für das bei einem Druck von 26,5 GPa vermessene Spektrum belaufen sich die Energiepositionen der drei spektralen Merkmale auf 7098,0 eV für A, 7101,8 eV für B und 7106,6 eV für C. Diese charakteristische Form ändert sich drastisch im LS Zustand gemessen bei 44,4 GPa mit einem breitem Maximum bei $\approx 7100,4$ eV begleitet mit einer Intensitätssteigerung des $K\beta''$ Satellitenmaximums. Gemäß Delgado-Jaime et al. [194] steht die Intensität der Maxima A und B im engen Zusammenhang mit der Anzahl der CO-Liganden pro Eisenzentrum. Für das Maximum C liefern die Fe 3d Elektronen den größten Beitrag. Alle Maxima A, B und C zeigen eine Abhängigkeit von der Fe3p/4p Hybridisierung und dem Ladungstransfer. Eine solche spektrale Form der Fe $K\beta_{2,5}$ Emission mit drei Maxima wurde auch von Bauer [146] am Beispiel von unterschiedlich koordinierten eisenhaltigen Carbonylverbindungen wie $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Fe}_2\text{Cp}_2(\text{CO})_4$ beobachtet. Der Intensitätsanstieg des Satellitenmaximums $K\beta''$ beim Übergang vom HS zum LS Zustand wurde auch in Ref. [47, 195] beobachtet und ist korreliert mit der Verkürzung der oktaedrischen Fe-O Bindungslänge um 4 % durch die Spinzustandsänderung [43].

Diese spektralen Formänderungen zeigen insgesamt, dass die vtc Emission sensitiv auf

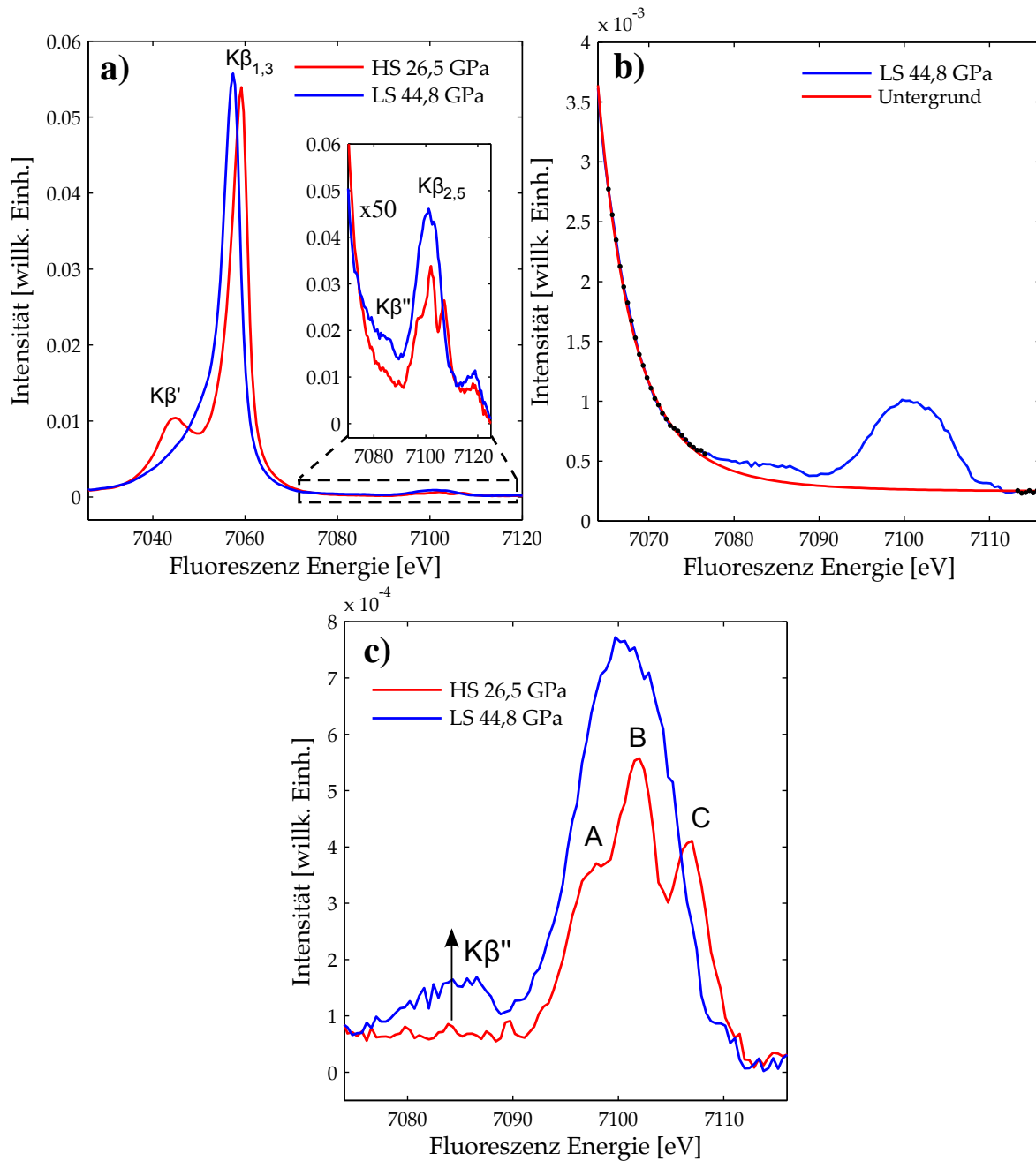


Abbildung 5.9: a) Siderit $K\beta_{1,3}$ und $K\beta_{2,5}$ (vtc) Emissionsspektren gemessen in der nahe 90° Geometrie unter der Verwendung einer pDAC. Die sehr schwache vtc Emission wurde zur besseren Veranschaulichung mit 50 faktorisiert. b) Untergrundanpassung der vtc Emission mit einer Pearsonfunktion. Das Anpassungsintervall im Bereich vor und nach der Emissionslinie ist schwarz gekennzeichnet. Hierbei handelt es sich um die Energiebereiche von 7065 – 7077 eV und 7113 – 7119 eV. c) Extrahierte vtc Spektren. Die drei charakteristischen Maxima der vtc Emission für Fe im HS Zustand sind mit A, B und C gekennzeichnet. Der Intensitätsanstieg des $K\beta''$ Satellitenmaximums unter Druck ist mit einem Pfeil gezeigt. Modifiziert nach [138].

den Spinzustand sowie die lokale Koordination ist. Die Belichtungsdauer für ein vtc Emissionsspektrum mit ausreichender Statistik ist in etwa vergleichbar verglichen mit der Belichtungsdauer bei XRS. Daher können parallel Absorptionskanten von Elementen mit kleinen

bis großen Ordnungszahlen mittels XRS sowie $K\beta_{1,3}$ und $K\beta_{2,5}$ vtc Emissionslinien von Elementen mit größerem Z vermessen werden. Beide Methoden können ergänzende strukturelle und elektronische Erkenntnisse des Probensystems bei den gleichen Druck- und Temperaturbedingungen liefern. In zukünftigen Untersuchungen sollten die gemessenen vtc Emissionsspektren mit Rechnungen konfrontiert werden.

5.3.3 Siderite $K\beta_{1,3}$ Emission bei extremen Drücken und Temperaturen

Die Hochdruck Fe $K\beta_{1,3}$ Spektren wurden nicht nur bei Raumtemperatur, sondern auch bei extremen Temperaturen mit einem Laserheizsystem an der Strahllinie P01 bei PETRA III durchgeführt. Hierbei wurden jeweils ein XES Spektrum im HS und LS Zustand bei hohen Drücken (5,5 GPa und 51 GPa) und Raumtemperatur aufgenommen. Zusätzlich wurde der Siderit Einkristall nach der Messung bei 51 GPa und Raumtemperatur für 30 Minuten auf eine Temperatur von 1500 K geheizt und parallel die Emission detektiert.

Die Ergebnisse dieser Messungen sind in Abbildung 5.10a gezeigt. Die spektralen Veränderungen zwischen den Fe $K\beta_{1,3}$ Emissionslinien des ungeheizten Siderit Einkristalls gemessen bei 5,5 GPa und 51 GPa stehen im Einklang mit den Formänderungen aus Abbildung 5.8a und bestätigen, dass sich die Probe bei einem Druck von 51 GPa im LS Zustand befindet. Wie beispielsweise von Müller et al. [20] und Liu et al. [54] gezeigt, vergrößert

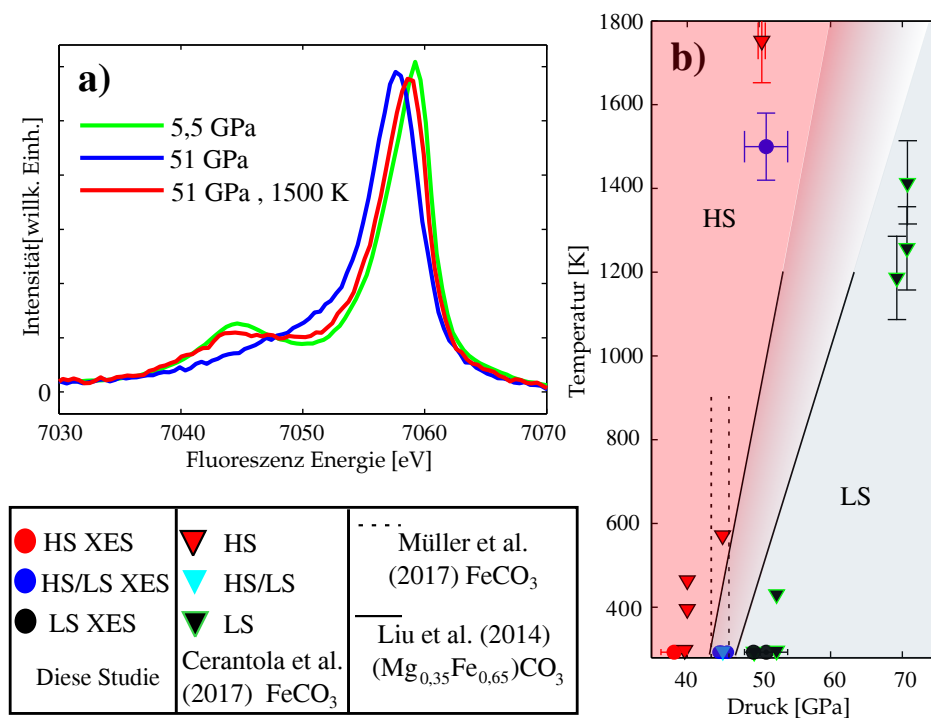


Abbildung 5.10: a) Siderit Fe $K\beta_{1,3}$ XES Spektren gemessen bei 5,5 GPa im HS und bei 51 GPa im LS Zustand. Durch das Laserheizen der Probe bei einem Druck von 51 GPa auf eine Temperatur von 1500 K wird ein Übergang vom LS zurück zum HS Zustand durch das Wiederauftreten des $K\beta'$ Satellitenmaximums beobachtet. b) Bestimmte Fe Spinzustände für die in dieser Studie gezeigten Emissionsspektren mittels IAD Analyse zusammen mit den Datenpunkten von Cerantola et al. [33]. Die gestrichelten und durchgezogenen Linien zeigen die Begrenzungen für die HS und LS Regionen im Phasendiagramm nach Müller et al. [20] gültig für Temperaturen bis 1200 K für Siderit und nach Liu et al. [54] für (Mg_{0,35}Fe_{0,65})CO₃. Modifiziert nach [138].

sich bei höheren Temperaturen der Übergangsdruck für Siderit. Eine Temperaturerhöhung bei gleichbleibendem Druck führt daher zu einer Änderung des Spinzustandes in den HS Zustand. Während der 30 minütigen Laserheizung des Siderit Einkristalls bei 51 GPa auf 1500 K wird ein Intensitätsanstieg des $K\beta'$ Satellitenmaximums beobachtet, was einen klaren Hinweis auf Fe im HS liefert. Die IAD Analyse zeigt, dass sich 80 % der Fe Atome im HS und 20 % im LS Zustand für die lasergeheizte Probe bei 51 GPa befinden.

Die in dieser Studie gesammelten Daten sind in der Abbildung 5.10b zusammen mit den Daten von Cerantola et al. [33] im Sideritphasendiagramm gezeigt. Die durchgezogenen und gestrichelten Linien zeigen den Bereich, der den Spinübergang nach Liu et al. [54] für $(\text{Mg}_{0,35}\text{Fe}_{0,65})\text{CO}_3$ und nach Müller et al. [20] (gültig für Temperaturen bis 1200 K) für synthetisches FeCO_3 begrenzt. Unsere Messung entspricht dem von Liu et al. [54] skizzierten Übergangsbereich und weist daher auf eine Temperaturabhängigkeit des Übergangsdrucks auch im FeCO_3 bei höheren Temperaturen hin.

Auf Grund der kurzen Belichtungsdauern ermöglicht die $K\beta_{1,3}$ XES eine vollständige Kartierung des Spinzustandes in einem großen p/T Bereich. Mit einem optimierten Aufbau, wie er für die in Abbildung 5.9 gezeigten Spektren verwendet wurde, kann man eventuell auch auf die schwache vtc XES zugreifen. XRS Messungen sind möglicherweise auch bei ausgewählten p/T Bedingungen möglich. Hierfür müssen die Druck- und Temperaturbedingungen aber über einen längeren Zeitraum von etwa 2 – 4 Stunden stabil sein.

5.4 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Studie des druckinduzierten Spinüberganges von Fe^{2+} in synthetischen Siderit und Magnesiosiderit Einkristallen bei Raumtemperatur bis zu einem Druck von 57 GPa mittels XRS an der Fe $M_{2,3}$ und $L_{2,3}$ -Kante und XES an der Fe $K\beta_{1,3}$ und $K\beta_{2,5}$ vtc Emissionslinie wurde aufgezeigt, dass die gemessenen Spektren nicht nur sensitiv auf den Spinzustand von Fe sondern im Falle der XES Spektren auch sensitiv auf die lokale Koordination sind. Beide Messmethoden bieten den Vorteil, dass die Energie des einfallenden Röntgenstrahls frei gewählt werden kann und damit in-situ Untersuchungen bei extremen Temperatur- und Druckbedingungen möglich sind.

Die druckinduzierten spektralen Veränderungen an den XRS Fe $M_{2,3}$ und $L_{2,3}$ -Kanten konnten eindeutig der Änderung des Spinzustandes von Fe^{2+} vom HS zu einem LS Zustand zugeordnet werden. Über eine detaillierte Kantenformanalyse der Spektren im Spinübergangsbereich mittels Differenzbildung sowie der Anpassung mittels Superpositionsanalyse von HS und LS Referenzspektren konnte der Gesamtspin S als Funktion des Druckes bestimmt werden. Hierbei haben beide Auswertemethoden konsistente Ergebnisse im Hinblick auf den Übergangsdruck und den Übergangsbereich geliefert. Genaues Augenmerk wurde hierbei auf die Ergebnisse abhängig vom verwendeten Druckmedium (unterschiedliche Druckgradienten) gelegt.

Die Analyse der druckinduzierten Siderit Fe $M_{2,3}$ - und $L_{2,3}$ -Kantenformänderungen mit He als Druckmedium zeigen einen sehr scharfen Übergang vom HS zum LS Zustand in einem Druckbereich von $\Delta p = 0,7$ GPa bei $40,4 \pm 0,1$ GPa. Dieser Übergangsdruck ist signifikant niedriger als bisher in der Literatur angegeben. Unter Verwendung von Argon als Druckmedium wurde der HS zu LS Übergang bei $44,3 \pm 0,4$ GPa und $44,8 \pm 0,8$ GPa für Siderit beziehungsweise Magnesiosiderit mit einer starken Verbreiterung des Übergangsbereichs auf $\Delta p = 4,4$ GPa beobachtet. Der starke Einfluss des Druckmediums ist auf den Unterschied in den quasi-hydrostatischen Bedingungen zurückzuführen, was bei Argon zu

größeren Druckgradienten führt. Aus den Ergebnissen dieser Hochdruckstudie kann geschlossen werden, dass bei Raumtemperatur der Übergangsdruck durch die Zusammensetzung des Mischkristalls kaum beeinflusst wird. Das erfolgreiche Modellieren der in-situ XRS Spektren mittels Komponentenanpassung von HS und LS Referenzspektren innerhalb des Spinübergangsbereiches lässt vermuten, dass nur Teile der Probe den Spinübergang vollzogen haben und eine Koexistenz von HS und LS Fe (hervorgerufen durch den Druckgradienten im Probenvolumen) vermutet werden kann.

Die kombinierte XRS/XES Studie an der Fe $M_{2,3}$ -Kante und Fe $K\beta_{1,3}$ Emissionslinie hat aufgezeigt, dass beide Messmethoden die gleichen Informationen liefern. Die ermittelten Werte des Gesamtspins S als Funktion des Druckes beider komplementärer Methoden zeigen nur sehr geringe Abweichungen voneinander und bestätigen, dass man mit den Analysen den gleichen Informationsgehalt gewinnt. Auch die $K\beta_{1,3}$ Emissionslinien konnten erfolgreich mit der Hilfe von HS und LS Referenzspektren modelliert werden und bekräftigen die These, dass auf Grund des Druckgradienten im Probenvolumen im Spinübergangsbereich die Koexistenz von HS und LS Arealen im Einkristall anzunehmen ist. Die Analyse der Fe vtc Emission hat aufgezeigt, dass diese in kurzer Zeit mit hoher Genauigkeit unter nahe 90° Streugeometrie simultan zur Fe $K\beta_{1,3}$ Emissionslinie vermessen werden kann. Die druckinduzierte Kantenformänderung zeigt auf, dass die vtc Emission noch zusätzlich Informationen über die Liganden des Eisens in der Kristallstruktur liefert, was die Anwendung auch für amorphe Systeme besonders interessant macht.

Die vorgestellten Ergebnisse der kombinierten XRS/XES Studie des druckinduzierten Spinüberganges von Siderit zeigen die Möglichkeit auf, dass geologisch relevante Verbindungen simultan mit XRS an Absorptionskanten von Elementen mit kleinen Ordnungszahlen und XES Emissionslinien von Elementen mit größeren Ordnungszahlen in-situ bei extremen Drücken und Temperaturen untersucht werden können. Die erfolgreichen Messungen von $K\beta_{1,3}$ Emissionslinien lasergeheizter Proben bei extremen Drücken hat aufgezeigt, dass mittels XES das gesamte p/T Phasendiagramm auf Grund der kurzen Belichtungsdauern eingehend untersucht werden kann. Mit einem optimierten Aufbau wie er für die in Abbildung 5.9 gezeigten Spektren verwendet wurde, kann man eventuell auch auf die schwache vtc XES zugreifen. XRS Messungen sind möglicherweise auch bei ausgewählten p/T Bedingungen möglich. Hierfür müssen die Druck- und Temperaturbedingungen über einen längeren Zeitraum von etwa 2 – 4 Stunden stabil sein.

In diesem Kapitel wurde gezeigt, dass die Aufklärung der Dynamik des druckinduzierten HS zu LS Überganges von geologisch relevanten Probensystemen unter extremen Drücken und Temperaturen entscheidend für das Verständnis der Erddynamik ist. Die Ergebnisse im Bezug auf den Spinübergangsdruck eisenhaltiger Karbonate zeigen auf, dass diese mit Hilfe der absinkenden Subduktionsplatten auf eine Tiefe von über 1200 km (entspricht einem Druck von etwa 40 GPa) transportiert werden müssen, um dort vom HS in den LS Zustand überzugehen. Die im Rahmen dieser Arbeit bestimmte Spinübergangsdruck sowie die Breite des Spinüberganges deuten darauf hin, dass sich der HS zu LS Übergang im duktilen unteren Erdmantel über einen sehr kleinen Druckbereich abspielt, falls dieser nicht durch die Einflüsse der hohen Temperaturen verbreitert bzw. zu größeren Drücken verschoben wird. Der Spinübergang tritt bei eisenhaltigen Karbonaten im Vergleich zu anderen Hauptmineralien wie Magnesiowüstit und Bridgmanit [196–198] bei kleineren Drücken auf. Der kleinere ionische Radius von Eisen im LS Zustand im Vergleich zu den Mg Atomen und Fe Atomen im HS Zustand von Magnesiowüstit und Bridgmanit kann eventuell dazu führen, dass das Eisen bevorzugt in der Karbonatstruktur auftritt. Die Aufteilung gilt auf Basis der Unabhängigkeit des Spinübergangsdruckes von der Komposition des eisenhaltigen Karbonats auch für eventuell repräsentativere Karbonate in der Subduktionsplatte, die

eine Zusammensetzung näher an den Magnesit- und Calcitendgliedern aufweisen. In Zukunft sollte diese Implikationen mit weiteren Experimenten bei hohen Drücken und Temperaturen mit Fokus auf die Temperatureffekte auf den Spinübergang oder Experimente zur Eisenverteilung zwischen den zuvor genannten Phasen, überprüft werden.

Kapitel 6

Strukturelle Eigenschaften von Gläsern

In diesem Kapitel werden die Struktur und die Eigenschaften von Gläsern erläutert. Sie bilden die Grundlagen für die in Kapitel 7 und 8 vorgestellten experimentellen Studien. Hierfür werden zunächst die strukturellen Aspekte vorgestellt und der Effekt von Netzwerkwandlern, Zwischenoxiden und Netzwerkbildnern auf Gläser diskutiert. Schließlich werden einige Strukturmodelle für den Einbau von H_2O in Gläsern dargelegt und erläutert.

6.1 Struktur und Eigenschaften von Gläsern

Bei Glas handelt es sich um eine amorphe feste Zustandsform, die auch als unterkühlte Schmelze bezeichnet wird. Wird eine Schmelze hinreichend schnell unter die Liquidustemperatur abgekühlt, dann verhindert der damit verbundene Anstieg der Viskosität die Kristallisation. Die Flüssigkeit erstarrt zu einem Festkörper mit ungeordneter atomarer Struktur, die sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befindet [15, 199].

Die Struktur von Gläsern kann am einfachsten Fall des Quarzglases SiO_2 erläutert werden. Zachariasen [200] hat bereits 1932 eine Netzwerkhypothese aufgestellt, die später mittels XRD von Warren bestätigt [201] wurde. Daher ist oft von der Zachariasen-Warren-Netzwerktheorie die Rede, derzufolge im Glas die selben Struktureinheiten und Bindungszustände wie im entsprechenden Kristall vorliegen. Diese Struktureinheiten sind im Kristall regelmäßig und im Glas unregelmäßig angeordnet, was zum Verlust der Fernordnung im Glaszustand führt.

Beim SiO_2 Glas/Quarzkristall stellen auf Grund des Ionenradienverhältnisses von $r_{\text{Si}}/r_{\text{O}} = 0,3$ $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder die stabile Struktureinheit dar, die über Ecken miteinander verknüpft ist [15]. Die Verknüpfung der $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder ist am Beispiel von kristallinem α -Quarz in der Abbildung 6.1 gezeigt. Jeweils zwei $[\text{SiO}_4]$ -Tetraeder, bestehend aus dem 4-fach koordinierten Si^{4+} Kation, werden über das an der gemeinsamen Ecke befindlichen O-Atome verknüpft. Stellt das O^{2-} eine Verbindung zwischen zwei benachbarten Si^{4+} her, dann spricht man auch von einem Brückensauerstoff (BO, engl.: bridging oxygen). Handelt es sich in einem Glas wie im Quarzkristall bei allen O um ein BO, dann bilden die Tetraeder eine dreidimensionale Netzwerkstruktur und das Silikat wird in die Kategorie der Gerüstsilikate (Tektosilikate) eingeordnet [202]. Zu dieser Silikatategorie gehören auch die gesteinsbildenden Feldspate wie das im Rahmen dieser Arbeit untersuchte $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (Näheres zur Struktur siehe Kapitel 6.1.1). Quarz und Feldspate sind mit jeweils 12 wt.% und 41 wt.% in der Erdkruste in großen Mengen vertreten [203]. Die Gerüstsilikate enthalten große Hohlräume, die von Kationen wie Na^+ oder auch Molekülen wie molekularem

Wasser [15] besetzt werden können (siehe Kapitel 6.1.1 und 6.1.2). Da SiO_2 die starke Tendenz zur Bildung von Netzwerken hat, wird die Glaskomponente SiO_2 auch als Netzwerkbildner bezeichnet. Neben den Netzwerkbildnern existieren auch Oxide, die das Netzwerk aufbrechen können (Netzwerk wandler), und sogenannte Zwischenoxide, die je nach Zusammensetzung des Glases als Netzwerk wandler oder -bildner fungieren. Näheres hierzu findet sich in Kapitel 6.1.1. Um den Unterschied zwischen der kristallinen Form und dem

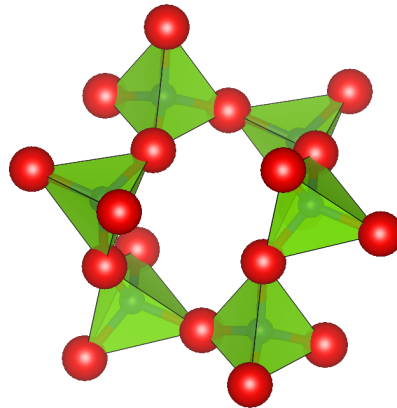


Abbildung 6.1: Schematische Darstellung der Verknüpfung von $[\text{SiO}_4]$ -Tetraedern zu einem dreidimensionalen Netzwerk am Beispiel von α -Quarz. Die Si-O Bindungslänge beträgt hierbei $1,61\text{\AA}$.

Glaszustand am Beispiel eines vollständig polymerisierten Netzwerkes zu verdeutlichen ist in der Abbildung 6.2 das Silikatnetzwerk für die beiden Zustände schematisch in zwei Dimensionen zu sehen. Hierbei zeigt die vierte Bindung des Si aus der Zeichenebene heraus.

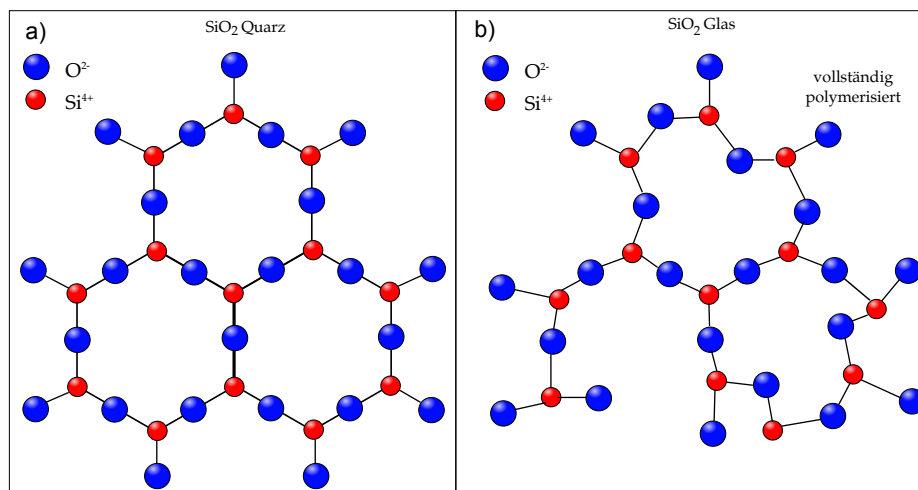


Abbildung 6.2: Ebene Darstellung des SiO_2 Netzwerkes von Quarz im kristallinen Zustand in **a)** und dem vollständig polymerisierten amorphen Glaszustand in **b)** (modifiziert nach [199]). Für beide Darstellungen gilt, dass das vierte O aus der Ebene schaut. In beiden Fällen treten nur BOs auf.

Gemäß der Zachariasen-Warren Netzwerktheorie müssen die folgenden vier Bedingungen erfüllt sein, damit es zur Glasbildung kommt [199, 200]:

1. Die Koordinationszahl (CN, engl.: coordination number) von Sauerstoff darf nicht größer als 2 sein.
2. Die CN des Kations muss klein sein (in der Regel drei).
3. Polyeder dürfen nur über die Ecken und nicht über Kanten oder Flächen verbunden sein.
4. Mindestens drei von vier O müssen als BO fungieren.

Die genannten Bedingungen für die Glasbildung gelten nur für nicht komprimierte Gläser. Bei hohen Drücken kann die CN des Anions sowie des Kations größere Werte annehmen (siehe Kapitel 7).

6.1.1 Netzwerkbildner, Zwischenoxide und Netzwerkwandler

Wie oben bereits gezeigt, gehört die Komponente SiO_2 in Gläsern zu den Netzwerkbildnern. Neben SiO_2 gibt es auch noch weitere Netzwerkbildner (Glasformer) wie z.B. B_2O_3 , As_2O_3 , GeO_2 und P_2O_5 . Zu den Netzwerkwandlern gehören Oxide wie Na_2O , Li_2O , K_2O , CaO , MgO und ZnO . Im linken Teil der Abbildung 6.3 ist der Einfluss von Netzwerkwandlern auf die Glasstruktur am Beispiel von Na_2O schematisch dargestellt. Der Einbau von

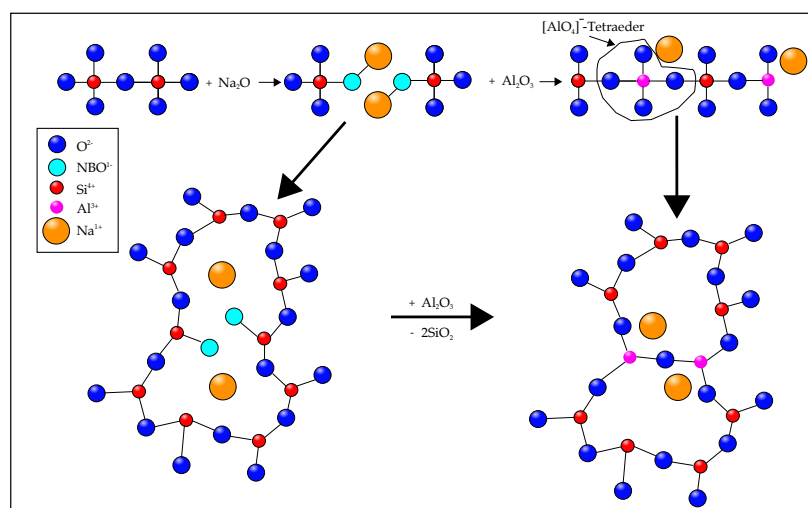


Abbildung 6.3: Schematische ebene Darstellung des Einbaus von Netzwerkwandlern am Beispiel von Na_2O in reinem SiO_2 (links) und der netzwerkstabilisierende Effekt nach der Beimischung von Al_2O_3 (rechts) (kombiniert modifiziert nach [199, 204]). Während im oberen Teil der Abbildung alle O Atome dargestellt (Summenformelartige Darstellung) sind, schaut im unteren Teil der Abbildung das vierte O Atom aus der Ebene heraus.

Na_2O bewirkt, dass die Sauerstoffatome eine ionische Bindung mit dem Alkaliatom eingehen und damit nicht mehr als BO zwischen zwei Si^{4+} zum relativ starren Netzwerk beitragen. Diese Sauerstoffatome werden auch als Nicht-Brückenbildende-Sauerstoffe (NBO, engl.: non-bridging oxygen) bezeichnet. Kationen wie Na^+ werden von sechs oder mehr Sauerstoffen umgeben. Diese Aufspaltung des Polyedernetzwerkes hat beispielsweise zur

Folge, dass der Schmelzpunkt erniedrigt wird und die Glasviskosität bei gleicher Temperatur stark abnimmt. Die Viskosität kann in Gläsern bzw. Schmelzen über den Polymerisationsgrad abgeschätzt werden, der dem Verhältnis von den NBOs zu den tetraedrisch koordinierten Kationen entspricht.

Zur Gruppe der Zwischenoxide gehören Al_2O_3 , TiO_2 und Fe_2O_3 , die je nach Konzentration und Komposition des Glases als Netzbildner oder -wandler auftreten können. Der Einbau von Al_2O_3 in reinem SiO_2 beispielsweise bewirkt, dass Al^{3+} bis zu sechs O^{2-} Ionen an sich bindet. Dieser Oktaeder ist daher nicht zur Netzbildung fähig ist. Hierbei agiert das Aluminiumoxid als Netzwerk-wandler.

Wird Al_2O_3 in die Glaskonfiguration aus dem linken Teil der Abbildung 6.3 eingebaut, so kann das Al^{3+} unter Einbindung des leicht polarisierbaren NBO $[\text{AlO}_4]$ -Tetraeder bilden und die Verknüpfung des Netzwerkes wieder herstellen. In diesem Fall bewirkt der Einbau von Al_2O_3 eine Stabilisierung des Netzwerkes und das Aluminiumoxid fällt in diesem Fall in die Kategorie der Netzbildner. Der Wertigkeitsausgleich wird von dem benachbarten Na^+ -Ion übernommen (siehe rechter Teil von Abbildung 6.3). Gilt für das molare Verhältnis $\frac{\text{Na}_2\text{O}}{\text{Al}_2\text{O}_3} < 1$, dann kann der Wertigkeitsausgleich mit den Na^+ Ionen nicht für alle Al^{3+} -Ionen vorgenommen worden und es kommt zum Aufbrechen des Glasnetzwerkes durch den nicht Na-kompensierten Teil von Al_2O_3 [199].

Die Ausführungen zeigen, dass das in dieser Arbeit untersuchte $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Glas in einem vollständig polymerisierten Zustand vorliegt¹ und die Eigenschaften und die Struktur von Glas und Schmelze stark von den Bestandteilen und ihrer Mengenverhältnissen abhängt.

6.1.2 Einbau von H_2O in silikatische Schmelzen

In dem folgenden Kapitel wird der bisherige Kenntnisstand des Einflusses von Wasser auf die Glas/Schmelzstruktur am Beispiel von $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ diskutiert und erläutert. Der Mechanismus des Einbaus von H_2O in reines SiO_2 wurde eingehend und in vielfältiger Weise untersucht und die Ergebnisse der unterschiedlichen Messmethoden stehen in gutem Einklang miteinander. In allen Studien wird eine Aufspaltung des Silikatnetzwerkes in folgender Form beobachtet:



Ein Teil des Wassers wird auch als molekulares H_2O eingebaut. Eine quantitative Analyse der Glasstruktur kann mit der Q^n -Nomenklatur beschrieben werden. Hierbei steht Q für den SiO_4 Tetraeder und n steht für die Anzahl der BO pro Tetraeder. Ist die Glasstruktur jedoch etwas komplexer, wie z.B. im Falle des $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Glases, dann stehen die Ergebnisse und Schlussfolgerungen von Studien mittels unterschiedlicher Messmethoden im Bezug auf den Einbaumechanismus von H_2O nicht im Einklang miteinander.

Im folgenden Abschnitt werden die unterschiedlichen spektroskopischen Methoden und deren Vor- und Nachteile vorgestellt. Im Anschluss wird der aktuelle Kenntnisstand des Wassereinbaumechanismus in Gläsern/Schmelzen unterschiedlicher Komposition vorgestellt. Zu den spektroskopischen Messmethoden gehören die Infrarotspektroskopie (IR, engl.: Infrared spectroscopy), die Raman Spektroskopie, die Kernspinresonanz (NMR, engl.: nuclear magnetic resonance), XAS und die Röntgendiffraktion/Neutronenstreuung, die Auf-

¹Der Vollständigkeit halber sollte hier noch $\text{Na}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ (NS3) Glas genannt werden, das ein unvollständig polymerisiertes Glasnetzwerk aufweist.

schluss über das Verhältnis von OH/H₂O oder auch über die Struktur des Glases bzw. der Schmelze geben können. Die IR- und Raman Spektroskopie sind sehr sensitive Methoden, die auch für Proben mit kleinem Wassergehalt in-situ genutzt werden können. Aus IR Spektren können mittels Maximabestimmung das Verhältnis OH/H₂O errechnet werden. Der kritische Untergrundabzug und die Bestimmung des Extinktionskoeffizienten (eventuell abhängig von Glaskomposition, Wasserkonzentration und Temperatur) führen in der Literatur aber zu sehr unterschiedlichen Ergebnissen [27, 205, 206]. Die Raman Spektroskopie ist eine komplementäre Methode zur Infrarotspektroskopie und kann auch strukturelle Informationen liefern. Die Entstehung einiger Strukturen im Spektrum ist jedoch noch nicht vollständig verstanden (siehe z.B. [28]). Die NMR-Spektroskopie hat den großen Vorteil, dass sie element-sensitiv ist und damit die lokale Umgebung jedes Elementes untersucht werden kann. Es werden jedoch große Proben benötigt, die keine paramagnetischen Substanzen oder Eisen enthalten dürfen. Die Versuchsdurchführung ist für in-situ Messungen sehr schwierig. Die Fläche unter den Maxima im NMR Spektrum gibt Aufschluss über die Häufigkeit von OH und H₂O im Glas. Eine weitere elementsensitive Methode zur Gewinnung struktureller Informationen ist XAS. Die zu untersuchenden Gläser enthalten jedoch nur relativ leichte Elemente mit $Z \leq 14$, was ex-situ Messungen an Gläsern stark erschwert und insbesondere in-situ Messungen unter hohen Drücken und/oder Temperaturen unmöglich macht. XRD und Neutronendiffraktometrie geben Aufschluss über die atomare Struktur mittels der radialen Paarverteilungsfunktion. Für komplexe Glasstrukturen ist es wegen des Überlapps von Paarverteilungsfunktionen mitunter sehr schwierig, den Diffraktogrammen ein eindeutiges Modell zuzuordnen (siehe z.B. [207]).

Studien mittels optischer Raman Spektroskopie an Gläsern haben gezeigt, dass die Anzahl von Si-OH Bindungen mit steigender Wasserkonzentration zunimmt und auch molekulares Wasser vorliegt [24, 25, 208]. Farnan et al. [209] haben mittels ²⁹Si NMR herausgefunden, dass die Q⁴ Einheiten mit steigender Wasserkonzentrationen mehr und mehr durch Q³ ersetzt werden und bei sehr großen gelösten Wassermengen Q² Einheiten immer wahrscheinlicher werden.

Der strukturelle Einfluss von Wasser auf Aluminosilikate wie das in dieser Arbeit vermessene NaAlSi₃O₈ Glas wird in der Literatur kontrovers diskutiert (siehe Review von Kohn [16] oder [15]). Während in Alkalisilikaten der Einbau von H₂O zum Aufsprengen des Silikatnetzwerks mittels Bildung von NBO (Zunahme von Q² und Q³ und Abnahme von Q⁴ Einheiten) führt [210–212], wurden für Aluminosilikate keine Bildung von NBO verzeichnet [213, 214]. Nur für Proben mit einem sehr geringen Aluminiumgehalt wie (SiO₂)_{0,9}(NaAlSi₃O₈)_{0,1} gibt es Anzeichen für Q³ – (OH) Bindungen, die mit steigendem Aluminiumgehalt verschwinden [214]. Während in den Ramanspektren die Bande bei etwa 970 cm⁻¹ eindeutig der Si-OH Streckschwingung zugeordnet werden kann [24, 25], tritt im Spektrum des Systems SiO₂-NaAlO₂-H₂O eine Bande bei kleineren Wellenzahlen auf, deren Ursprung in der Literatur kontrovers diskutiert wird. Dieses spektrale Merkmal der Aluminosilikatgläsern kann eventuell der (Si-Al)-OH Streckschwingung zugeordnet werden. Untersuchungen von Mysen und Virgo [215] mittels Ramanspektroskopie haben jedoch gezeigt, dass sich die Bande im Spektrum als Funktion der Wasserkonzentration zu größeren Wellenzahlen verschiebt. Des Weiteren konnten sie zeigen, dass bei gleicher eingebauter Wassermenge sich die Bande als Funktion von Al/(Al+Si) zu kleineren Wellenzahlen verschiebt. Daher haben sie vorgeschlagen, diesen Beitrag im Spektrum nicht der (Si,Al)-OH Schwingung zuzuordnen, sondern einer Schwingung, an der NBO, Si und Al beteiligt sind. Stattdessen deuten Messungen mittels ²³Na NMR [216] und XANES [39] auf signifikante strukturelle Veränderungen in der Natriumumgebung durch den Einbau von H₂O in das Glas hin. Der Haupteffekt des Einbaus von H₂O in Aluminosilikaten ist also eventuell die

Wechselwirkung zwischen Na^+ und dem eingebauten H_2O (siehe auch [217]). Wenn das eingebaute Wasser nur sehr geringfügig mit dem Glasnetzwerk interagiert, sollte die von Mysen and Virgo diskutierte Ramanbande des $\text{SiO}_2\text{-NaAlO}_2\text{-H}_2\text{O}$ Systems nahe 900 cm^{-1} aber nicht beeinflusst werden [215].

Dass das Wasser als OH und molekulares H_2O in Gläser unterschiedlicher Komposition in die Glasstruktur eingebaut wird, wurde mittels vieler spektroskopischer Messmethoden gezeigt. Am Beispiel von $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ist das OH/ H_2O Verhältnis zum Einen von der eingebauten Wassermenge [218] und zum Anderen von der Temperatur [219] abhängig.

Kapitel 7

Lokale Struktur von Silizium und Sauerstoff in SiO_2 bei Drücken bis 110 GPa untersucht mit Röntgen-Raman-Streuung

Silizium ist nach Sauerstoff ein Hauptbestandteil der Erdkruste sowie des Erdmantels und bildet wie zuvor beschrieben bevorzugt SiO_4 -Tetraeder aus, die die Grundbausteine der Silikate darstellen. Letztere machen etwa 90 % der Erdkruste und einen großen Teil des Erdmantels aus. Die physikalischen Eigenschaften von Silikaten wie z.B. die Viskosität und die Dichte werden daher zum größten Teil von der Vernetzung der Grundbausteine beeinflusst. Daher ist eine Untersuchung der elektronischen und atomaren Struktur unter real vorliegenden Temperatur- und Druckbedingungen von äußerster Wichtigkeit, um beispielsweise den Transport von silikatischen Schmelzen im Inneren der Erde besser verstehen zu können. Die in diesem Kapitel vorgestellte experimentelle Studie von SiO_2 Glas bei Raumtemperatur und hohen Drücken mittels XRS wurde im Rahmen einer Kollaboration mit Dr. Sylvain Petitgirard vom Bayerischen Geoinstitut in Bayreuth durchgeführt. Die Ergebnisse wurden in *Geochemical Perspectives Letters* [220] eingereicht.

Im Rahmen dieser Studie haben wir SiO_2 Glas bei Raumtemperatur bis zu einem Druck von 108 GPa mit Hilfe von XRS an der Si $L_{2,3}$ - und O K-Kante an der Strahllinie ID20 der ESRF vermessen. Hierfür wurden von S. Petitgirard entwickelte Miniatur Diamantstempelzellen [147] verwendet, die den Photonenfluss am Ort der Probe um einen Faktor 3 erhöhen. Des Weiteren wurde, wie in Kapitel 4.4.2 beschrieben, eine zylindrische Aussparung in den Diamantsstirnflächen genutzt, die eine Vergrößerung der Probendicke in Strahlrichtung zur Folge hat. Diese optimierte Probenumgebung erlaubt es, XRS Spektren der Probe in einer Qualität aufzunehmen, wie es zuvor unter diesen p/T Bedingungen nicht möglich war. Die Si $L_{2,3}$ - und O K-Kanten wurden schließlich mit Simulationen konfrontiert, die mit Hilfe der MD Simulationstrajektorien von Wu et al. [68] mit dem OCEAN Code durch Lösung der Bethe-Salpeter Gleichung (BSE, engl.: Bethe-Salpeter Equation) berechnet wurden. Referenzmessungen von 6-fach koordiniertem Stishovit sowie die Berechnungen von SiO_2 in einer CaCl_2 Struktur unter der Verwendung einer linearen Extrapolation wurden herangezogen, um genaue Aussagen über die Koordinationszahl von SiO_2 bei extremen Druckbedingungen machen zu können. Die in diesem Kapitel gezeigten und diskutierten Rechnungen wurden von Dr. Christoph Sahle (christoph.sahle@esrf.de) und Dr. Keith Gilmore (keith.gilmore@esrf.fr) durchgeführt.

7.1 Berechnungen mittels der Bethe-Salpeter-Gleichung (BSE)

Die Berechnung der XRS Spektren mittels BSE erfolgte mit dem OCEAN code [221]. Die Elektronendichten sowie Wellenfunktionen wurden mit der Hilfe der Dichtefunktionaltheorie unter der Verwendung von Quantum ESPRESSO [222] erzeugt. Die dielektrische Abschirmung wurde mit Hilfe einer Realraumimplementierung der Random-Phase-Approximation in einer kurzreichweitigen, atomzentrierten Kugel ausgewertet. Außerhalb dieser Sphäre wurde die dielektrische Funktion des Levine-Louie-Modells verwendet. Die Ergebnisse wurden im Bezug auf die Änderung des Radius konvergiert [223]. Die finalen Elektron-Loch-Streuungszustände wurden durch die Lösung der BSE bestimmt. DFT Berechnungen wurden im Rahmen der lokalen Dichtenäherung (LDA, engl.: local density approximation) an die Austauschkorrelationsfunktion unter der Verwendung normerhaltender Pseudopotentiale aus dem ABINIT Datenspeicher durchgeführt. Hierfür wurden Pseudopotentiale aus <http://www.abinit.org> verwendet. Für die Berechnungen wurden eine cutoff Energie von 70 Ry verwendet. Die Elektronendichte des Grundzustandes wurde mittels Γ -point sampling bestimmt. Die Wellenfunktionen für das Abschirmen sowie die BSE Berechnungen wurden aus einer non-self-consistent-field Berechnung mit einem $2 \times 2 \times 2$ k-Punkt Gitter generiert.

7.2 Koordination von SiO_2 Glas bis 110 GPa

Der Transport silikatischer Schmelzen im Inneren der Erde (Aufstieg oder Absetzung im tiefen Erdmantel) ist eng mit ihren physikalischen Eigenschaften wie der Viskosität und der Dichte verknüpft. In-situ Untersuchungen silikatischer Schmelzen bei Drücken bis zur Kern-Mantel-Grenze (CMB, engl.: core-mantle boundary) stellen auf Grund der technischen Schwierigkeiten eine große Herausforderung dar. Es ist beispielsweise bisher nicht möglich, pure geschmolzene Endglieder-Oxide wie z.B. Al_2O_3 , SiO_2 und MgO auf Grund der sehr hohen Schmelztemperatur [224] mit konventionellen Röntgenstreuungsmethoden zu analysieren. Stattdessen werden abgeschreckte Gläser vermessen unter der Annahme, dass die reale Struktur der Schmelze eingefroren wird (keine Kristallisation bei der Glasübergangstemperatur). Obwohl sich die kinetischen Eigenschaften in Schmelze und Glas unterscheiden (Flüssigkeiten relaxieren schneller ins strukturelle Gleichgewicht unter Druck- oder Temperaturänderungen), bietet die Untersuchung von abgeschreckten Proben als Analogon für die Schmelze den Vorteil, dass der Versuchsaufbau weniger komplex ausfällt und chemische Reaktionen vermieden werden. Trotz all dieser Unterschiede ist es möglich, dass die abgeschreckte Schmelze unter Hochdruck nicht dieselben elektronischen und strukturellen Transformationen erfährt, wie die Schmelze selbst (siehe Kapitel 8).

Wie in [10–14] gezeigt, erfahren Gläser bei der Kompression signifikante strukturelle Veränderungen mit sehr ähnlichen Si Koordinationsveränderungen verglichen mit der Schmelze [12, 14, 42, 66–68]. Mehrere Studien mittels XRD haben belegt, dass Konfigurationsänderungen im Glas auf sehr kleinen Zeitskalen ablaufen, weil das erste scharfe Diffraktionsmaximum als Funktion der Zeit keine Formänderungen durchläuft [11–13, 42]. Viele Studien der Dichtebestimmung von SiO_2 Gläsern stehen trotz unterschiedlicher Startmaterialien nicht nur in guter Übereinstimmung miteinander [10, 14, 225], sondern auch mit Ergebnissen von MD Simulationen von abgeschreckten Schmelzen bei großen Drücken [68]. Die druckinduzierten strukturellen Veränderungen von SiO_2 Glas stehen auch in Einklang mit Simulationen von silikatischen Flüssigkeiten [66].

SiO₂ ist ein Hauptbestandteil silikatischer Schmelzen und wird oft auf Grund des netzwerkformenden Charakters in Silikaten als Referenzmaterial herangezogen, um das Verhalten amorpher silikatischer Verbindungen [36, 63, 64] und Schmelzen [42, 65] bei großen Drücken erklären zu können. Trotz der vielen Studien und Untersuchungen dieser Materialien unter extremen Bedingungen wird kontrovers diskutiert, welcher Mechanismus der hohen Kompressibilität und Verdichtung der Gläser zu Grunde liegt. Der Großteil der bisherigen Erkenntnisse über das SiO₂ Netzwerk wurde mit Hilfe von XRD oder Brillouin Spektroskopie erworben. Aus Diffraktogrammen können beispielsweise wie von [11–13] gezeigt Paarverteilungsfunktion extrahiert werden. Diese haben ergeben, dass die gemittelte CN von SiO₂ Glas ab 20 GPa von CN = 4 zu CN = 6 wechselt und diese CN-Transformation zwischen 40 und 60 GPa vollständig abgeschlossen ist [12, 13]. Während Prescher et al. [11] im Druckbereich von 60 – 130 GPa einen graduellen CN-Anstieg über 6 verzeichnet haben, wurde von Sato et al. [13, 14] ein CN-Plateau bei 6 verzeichnet. Oberhalb von 130 GPa steigt die Si-O CN schließlich auf > 6 [68]. Studien mittels Brillouinspektroskopie deuten auf Silizium mit CN > 6 ab etwa 110 GPa für Al-reiche Silikate, ab etwa 130 GPa für MgSiO₃ [36] und ab etwa 140 GPa für SiO₂ [226] hin.

Aufgrund der Diskrepanzen zwischen den Studien zur druckabhängigen CN Veränderung mittels XRD und Brillouinspektroskopie besteht großes Interesse an einer elementselektiven Messmethode, die die lokalen strukturellen und elektronischen Veränderungen von Silizium und Sauerstoff direkt auflösen kann. Beide genannten Varianten der Untersuchung sind sensitiv auf die langreichweitige atomare Struktur und geben keinen Aufschluss über die lokale elektronische Struktur, die strukturelle Neuordnungen widerspiegelt. XRD gibt des Weiteren nur Aufschluss über die gemittelte CN und nicht über die jeweiligen Anteile der vorliegenden CNs als Funktion des Druckes. Außerdem enthalten in der Natur vorkommende Silikate viele Kationen wie Silizium, Calcium, Aluminium, Eisen und Magnesium, deren Kation-Sauerstoff-Beiträge zur Paarverteilungsfunktion einen starken Überlapp aufweisen und damit eine feine Analyse struktureller Eigenschaften unmöglich machen. Des Weiteren beruht die Extraktion der CN aus der XRD Paarverteilungsfunktion auf der Dichte, die in vielen Fällen auf die höheren Drücke extrapoliert werden muss. Daher ist die Gesamtsicherheit bei solchen Analysen sehr groß. Dies wird zum Beispiel in der SI von Prescher et al. [11] deutlich. Der nur sehr kleine vermessene q -Bereich, die Extrapolation der Dichte bei größeren Drücken, sowie die unterschiedlichen Möglichkeiten für den Untergrundabzug führen zu sehr großen Unsicherheiten in der Si CN. In der SI von Prescher et al. [11] werden zwei unterschiedliche Auswertemethoden vorgestellt, deren Ergebnisse stark voneinander abweichen. Zwischen 50 und 100 GPa kann die Si CN zwischen 5,7 und 7 liegen. Des Weiteren nimmt der ermittelte Si-O Bindungsabstand bei einem Druck von > 50 GPa monoton ab, was sehr untypisch für die Erhöhung der CN ist (siehe z.B. die Daten zwischen 20 – 40 GPa).

Daher wurde für die vorliegende Studie die in Kapitel 2.1.2 beschriebene XRS Spektroskopie verwendet, um die lokale elektronische und strukturelle Veränderung von Silizium durch Messung der Si L_{2,3}-Kante und Sauerstoff an der K-Kante aufzulösen. XRS bietet den Vorteil, dass die CN aus den Kantenformänderungen und dem Kanteneinsatz extrahiert werden kann, ohne dass Annahmen über die Dichte gemacht werden müssen. Es gibt bisher nur wenige Untersuchungen an der O K-Kante von MgSiO₃ [50, 227] und SiO₂ [228], die auf eine Bildung von Sauerstoffclustern und eine Koordinationsänderung von Silizium hindeuten. Fukui et al. [229] sind bisher die einzigen, die die Si L_{2,3}-Kante von SiO₂ Glas bis zu einem Druck von 74 GPa vermessen haben. Auf Grund des schlechten Signal-zu-Rausch-Verhältnisses und der schlechten Energieauflösung konnten hier keine beweiskräftigen Aussagen über die lokale Struktur von Si getroffen werden.

Im Rahmen dieser Studie wurden die Si $L_{2,3}$ - sowie die O K-Kante jeweils bei großen und bei kleinen Impulsüberträgen q bis zu einem Druck von 110 GPa an der Strahllinie ID20 der ESRF vermessen. Näheres zu den experimentellen Details findet sich in Kapitel 4.4.2. Die gemessenen Daten werden mit Rechnungen konfrontiert, die mit Hilfe der MD Simulationstrajektorien von Wu et al. [68] mit dem OCEAN Code durch das Lösen der BSE berechnet wurden. In der Abbildung 7.1 und B.1 (siehe Anhang) sind die untergrundkorrigierten Si

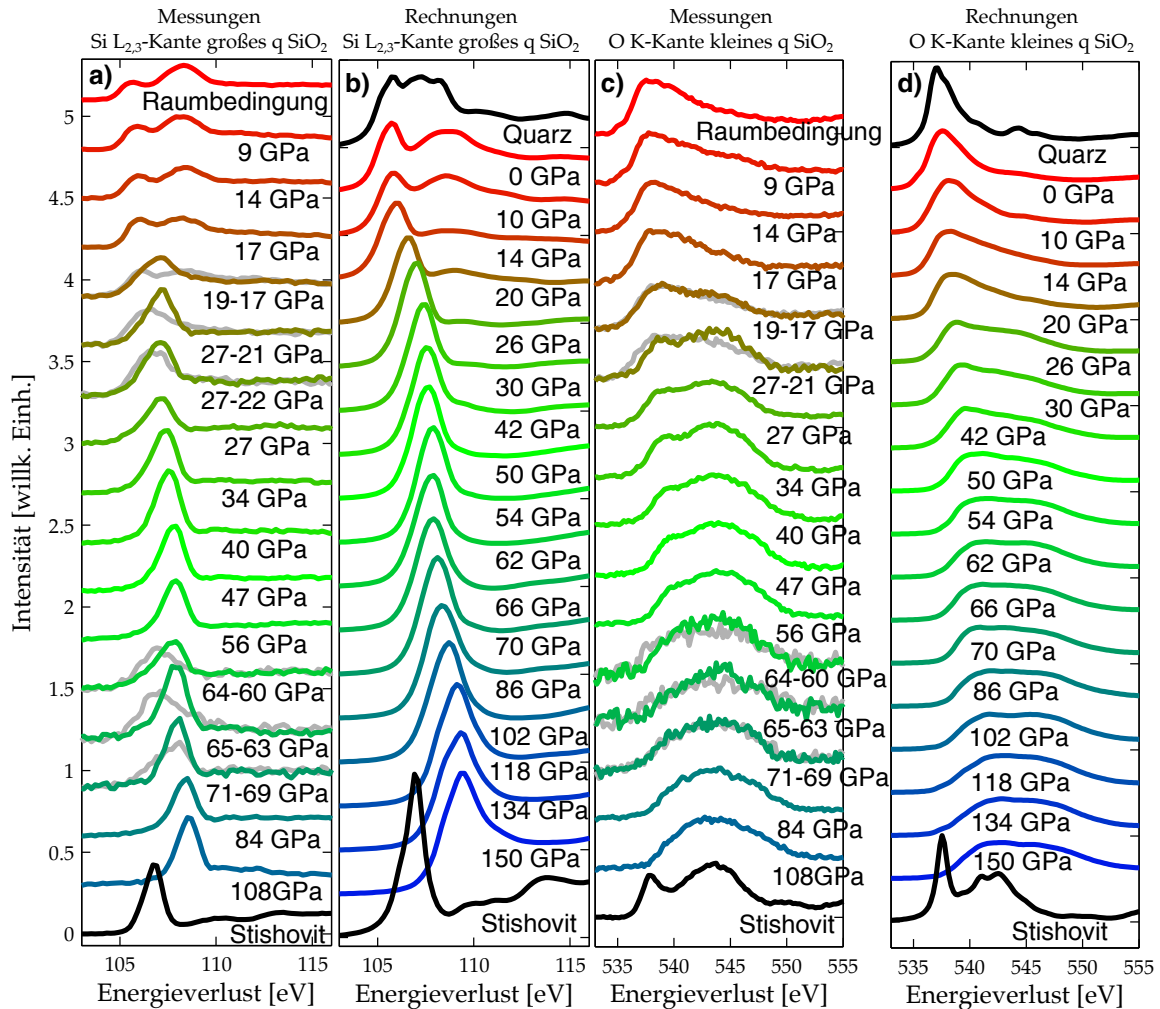


Abbildung 7.1: Gegenüberstellung der in-situ Si $L_{2,3}$ -Spektren bei großem und den O K-Spektren bei kleinem q in a)+c) mit den jeweiligen MD Simulationen in b)+d). Die Quarz und Stishovit Messungen und Rechnungen sollen als Referenz für 4-fach und 6-fach koordiniertes Si stehen. Die spektralen Formen der Kanten in den Übergangsbereichen $\approx 20 - 27$ GPa und $\approx 60 - 71$ GPa unterlagen einer Zeitentwicklung und wurden daher in den Anfangszustand (graue Linie) und Endzustand (farbige Linie) zerlegt. Der angegebene Druckbereich spiegelt den Druckabfall bei dieser Messung wider. Modifiziert nach [220].

$L_{2,3}$ - und O K-Kanten für jeweils große und kleine Impulsüberträge q zusammen mit den Rechnungen zu sehen. Die experimentellen Daten zeigen in den selben Druckbereichen signifikante druckinduzierte spektrale Formänderungen, die auch von den Rechnungen gut wiedergegeben werden. Der detaillierte Vergleich zwischen Messungen und Rechnungen wird am Ende dieses Kapitels vorgenommen. Die gerechneten Absorptionskanten wurden

hierbei so verschoben, dass der Kanteneinsatz mit den gemessenen XRS Spektren übereinstimmt und die Normierung der Si Kanten wurde von 103,0 – 113,5 eV und die Normierung der O K-Spektren von 532,0 – 555,0 eV vorgenommen.

Als Referenz für ein Glas mit einer Si CN von 6 wurde Stishovit bis zu einem Druck von 63 GPa vermessen. Die XRS Spektren wurden in dem gleichen Energiebereich normiert und sind in der Abbildung 7.2 zu sehen. Wie in Kapitel 4.5.1 bereits gezeigt, ist der Untergrun-

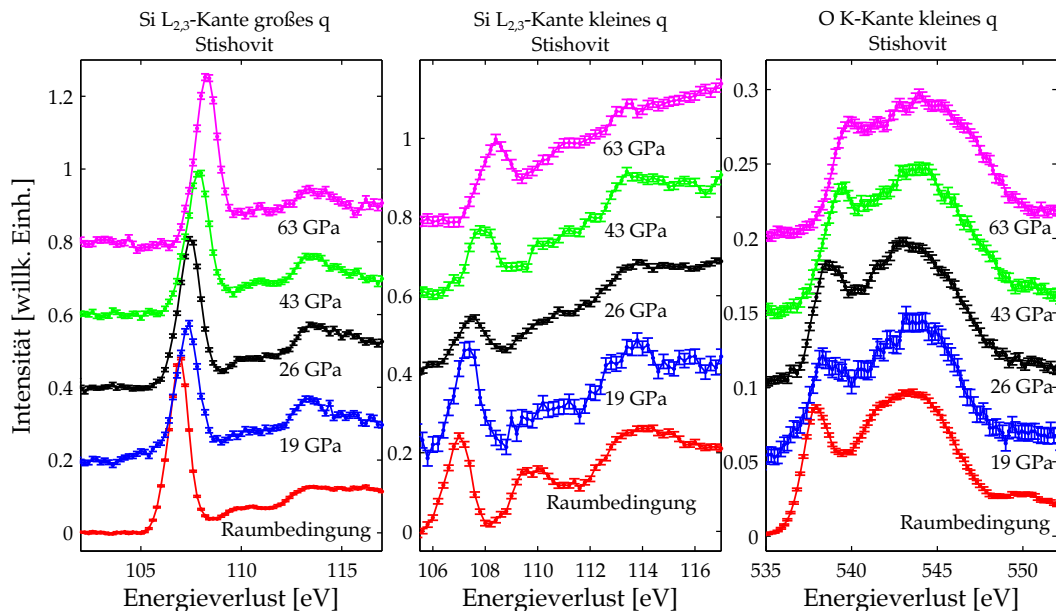


Abbildung 7.2: XRS Spektren der O K-Kante bei kleinem q sowie Si $L_{2,3}$ -Kante bei großem und kleinem Wellenvektorübertrag q von Stishovit gemessen in der Be-Geometrie.

dabzug der Si Kanten bei kleinem q und speziell der O K-Kanten bei großem q auf Grund des starken Comptonprofilbeitrages jedoch kritisch zu betrachten.

Um Aussagen über die Si und O Koordination als Funktion des Druckes treffen zu können, wurden für die XRS Spektren die Kanteneinsätze analysiert und in der Abbildung 7.3 für die Si Kanten bei großem und für die O Kanten bei kleinem q gezeigt¹. Für die Bestimmung der Kanteneinsätze wurde die erste Wendestelle des XRS Spektrums mittels Ableitung nach der Energie bestimmt. Die XRS Kantenmessungen wurden in unabhängigen Experimenten durchgeführt, wobei in jedem Experiment die Quarz und Stishovit Referenzen erneut gemessen wurden. Die Kantenposition der Referenzmessung hat sich auf Grund eines Problems mit der Linearität der Energieverlustskala im ersten Experiment deutlich unterschieden. Daher wurden die aufgenommenen Spektren des ersten Experimentes² so verschoben, dass der Kanteneinsatz der unabhängig gemessenen Referenzspektren aufeinander liegen. Für die Si $L_{2,3}$ -Kante wurde eine Energiekorrektur von $-0,48$ eV³ und für die O K-Kante eine Energiekorrektur von $-1,25$ eV vorgenommen. Ein Vergleich der Energieverlustskala nach der Korrektur mit Ergebnissen unabhängiger Messungen an anderen Synchrotronstrahlungsquellen (PETRAIII [152, 230], SPring8 [228, 229, 231, 232], APS [50, 228])

¹Die Kanteneinsatzanalyse wurde auch für die Si Kanten bei kleinem Wellenvektorübertrag durchgeführt und ist im Anhang in der Abbildung B.6 zu sehen.

²Die XRS Messungen des ersten Experimentes sind in der Abbildung 7.3 mit Diamantgeometrie metastabil, Diamantgeometrie und Berylliumgeometrie betitelt.

³Für die Si $L_{2,3}$ -Kante bei kleinem q wurde auch eine Energiekorrektur von $-0,48$ eV eingeführt.

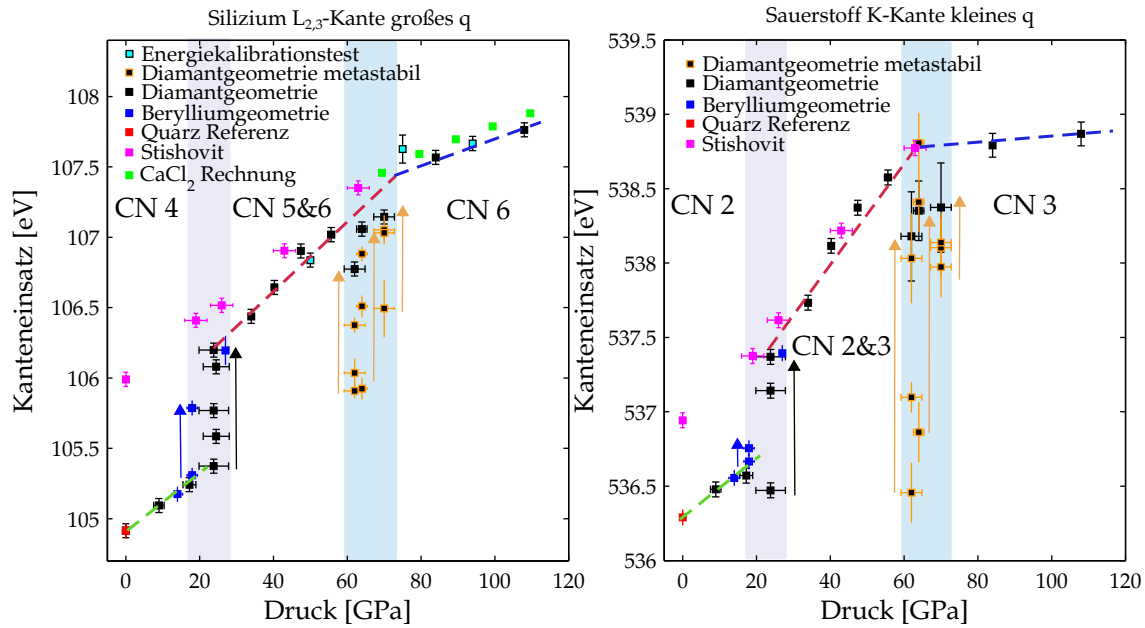


Abbildung 7.3: Kanteneinsätze der Si $L_{2,3}$ - gemessen bei großem q sowie der O K-Kante gemessen bei kleinem q . Die zeitliche Entwicklung der gemessenen Spektren in den beiden schattierten Übergangsbereichen wird mit Pfeilen hervorgehoben. Näheres zu der Kantenformentwicklung findet sich in den Abbildungen B.3 und B.5 im Anhang. Modifiziert nach [220].

zeigen eine gute Übereinstimmung. Die Nichtlinearität im Energieverlustbereich der jeweiligen Kantenmessung ist vernachlässigbar klein, daher ist eine additive Korrektur ausreichend. Des Weiteren sind die Differenz in den Kantenlagen als Funktion des Druckes bezogen auf die Quarz Messung in den unterschiedlichen Experimenten konsistent, was diese Energieverschiebungskorrektur rechtfertigt. In einem weiteren, unabhängigen Experiment wurde die Quarz Referenz erneut zusammen mit drei Hochdruckmessungen bei 50 GPa, 75 GPa und 94 GPa vermessen. Diese Messungen werden in der Abbildung 7.3 mit Energiekalibrierungstest betitelt. Der Kanteneinsatz der Referenzmessungen stimmt mit der vorherigen Messung (nach Energiekorrektur) überein und auch die Kantenpositionen der Hochdruckspektren liegen im Rahmen des Fehlers auf den alten Daten. Damit wurde gezeigt, dass trotz der Probleme mit dem Monochromator die Energieverlustskala vertrauenswürdig ist. Auch für die Stishovit Si- (Si CN = 6) und O-Kanten wurde der Kanteneinsatz bestimmt.

Die Si $L_{2,3}$ -Kante vom SiO_2 Glas weist bei Raumbedingungen eine Doppelpeakstruktur mit dem ersten Maximum bei 105,7 eV, dem zweiten Maximum bei 108,3 eV und einem Kanteneinsatz bei 104,9 eV auf. Bis zu einem Druck von 14 – 17 GPa bleibt bis auf eine Verschiebung der Spektren zu größeren Energieverlusten die Kantenform erhalten. Daraus kann abgeleitet werden, dass in diesem Druckbereich Si mit einer CN = 4 dominiert und die Verdichtung hauptsächlich durch topologische Veränderungen des Silikatnetzwerks zu Stande kommt [233]. Bei einem Druck von 17 GPa ändert sich das Verhältnis vom ersten zum zweiten Maximum und zwischen 19 und 27 GPa verschmelzen beide Maxima zu einem breitem Maximum mit einem deutlichen Sprung des Kanteneinsatzes von 105,4 eV zu 106,2 eV. In diesem Druckbereich ist der Druck durch den Phasenübergang während der Messungen um einige GPa gesunken und die spektrale Form unterlag einer zeitlichen Entwicklung. Daher wurden diese Messungen in einen Anfangs- und Endzustand unterteilt. In der Abbildung

7.1a+b sowie im Anhang in Abbildung B.1a+c sind die Anfangszustände als graue Linie und die Endzustände als bunte Linie dargestellt. Die detaillierte zeitliche Entwicklung mit allen Zwischenzuständen der Si Kanten bei großem und kleinen sowie der O Kanten bei kleinem q sind in den Abbildungen B.3, B.4 und B.5 zu sehen. Im Falle der O K-Kante bei kleinem q (Abb. 7.1c) verschiebt sich bis zu einem Druck von 17 GPa der Kanteneinsatz von 536,3 eV zu 536,6 eV. Zwischen 19 und 27 GPa bildet sich ein zweites Maximum im Nachkanteneinsatzbereich bei $\approx 543,5$ eV aus, begleitet von einer Verschiebung des Kanteneinsatzes auf 537,4 eV bei ≈ 27 GPa. Für Drücke im Bereich $27 \text{ GPa} < p \leq 56 \text{ GPa}$ treten an beiden Kanten keine merklichen Formänderungen auf und es kommt lediglich zu einer linearen Kantenverschiebung als Funktion des Druckes. Die O und Si Kanteneinsätze liegen bei 56 GPa bei 538,6 eV und 107,0 eV. Für die Si und O Kanten von Stishovit aus der Abbildung 7.2 lässt sich ein linearer Anstieg des Kanteneinsatzes (siehe Abbildung 7.3) bis zu einem Druck von 63 GPa verzeichnen. Im Falle der Si Spektren liegen die Kanteneinsätze der Stishovitreferenz für 6-fach koordiniertes Si bei größeren Energieverlusten als die Kanteneinsätze des Glases, nähern sich aber kontinuierlich einander an und tendieren dazu bei ≈ 60 GPa die gleichen Werte zu erreichen. Daraus lässt sich schließen, dass die CN von Si sich dem Wert 6 nähert, der Übergang aber noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Diese Erkenntnis steht beispielsweise im Gegensatz zu den XRD Studien von Sato et al. [13] oder Prescher et al. [11], in denen der Übergang von $\text{CN} = 4 \rightarrow \text{CN} = 6$ bereits bei 30 GPa oder 50 GPa abgeschlossen ist. Im Falle der O Kante scheint der strukturelle Übergang von Sauerstoff mit einer CN von 2 zu 3 schon bei einem Druck von ≈ 40 GPa abgeschlossen zu sein (Abbildung 7.3 rechts) und deutet darauf hin, dass die Kompressibilität der Sauerstoffatome eine größere Rolle als die der Siliziumatome spielt und das Modell harter Kugeln für die Erläuterung der strukturellen Neuordnung von SiO_2 nicht mehr ausreicht. Du et al. [234] haben mit Rechnungen gezeigt, dass das Volumenverhältnis (O/Si und O/Ge) bei SiO_2 und GeO_2 als Funktion des Druckes nicht konstant ist und der Grund in der stetigen Änderung der Elektronentopologie unter Kompression liegt. Daher erreichen die Sauerstoffatome schon bei einem kleineren Druck eine CN von 3, während die Siliziumatome ein höheres Potential für die elektronische Deformation aufbringen müssen und dementsprechend der Phasenübergang zu einer CN von 6 nicht komplett abgeschlossen ist.

Auch die gerechneten Absorptionsspektren der O und Si-Kanten in Abbildung 7.1b+d basierend auf den MD Trajektorien der abgeschreckten Schmelze zeigen ähnliche Kantenformänderungen als Funktion des Druckes. Im Falle der Si-Kante ändert sich das Verhältnis der zwei Maxima schon im Druckbereich 10 – 14 GPa und der Übergang zu einem einzelnen Maximum ist ähnlich wie bei den Messungen bei etwa 26 GPa vollständig abgeschlossen. Bei größeren Drücken ab etwa 30 GPa weisen die gemessenen Si und O XRS Spektren bis zu einem Druck von 60 GPa die gleiche Kantenform wie die Stishovit Referenzmessung auf (Einzelnes Maximum bei der Si und zwei Maxima bei der O-Kante). Im Gegensatz zu den Änderungen der Kantenlagen könnte man aus der Form der Spektren folgern, dass für Si die CN von 6 schon bei ≈ 30 GPa erreicht ist. Diese Erkenntnis steht im Gegensatz zu den bisherigen Studien [11–13] und auch zu den in dieser Arbeit verwendeten MD Simulationen, die eine Si CN von 5 bei diesen Drücken vorhersagen. Aus der Kantenlagenanalyse der experimentellen Daten in Abbildung 7.3 wird auch deutlich, dass der Kanteneinsatz der Messung in diesem Druckbereich deutlich geringer als die Stishovit Referenz ausfällt und damit der strukturelle Phasenübergang noch nicht vollständig abgeschlossen ist.

Es ist auch nicht möglich, die gemessenen Spektren in dem Druckbereich von 27–60 GPa mit Hilfe einer Superposition von Si 4-fach und 6-fach Referenzspektren zu modellieren. Die MD Simulationen weisen auf einen rapiden Rückgang des 4-fach koordinierten Si im

Bereich 20 – 27 GPa hin (siehe Abbildung 7.4), das von einer Mischung aus einem intermediären 5-fach koordinierten und 6-fach koordinierten Si ersetzt wird. Im Druckbereich von

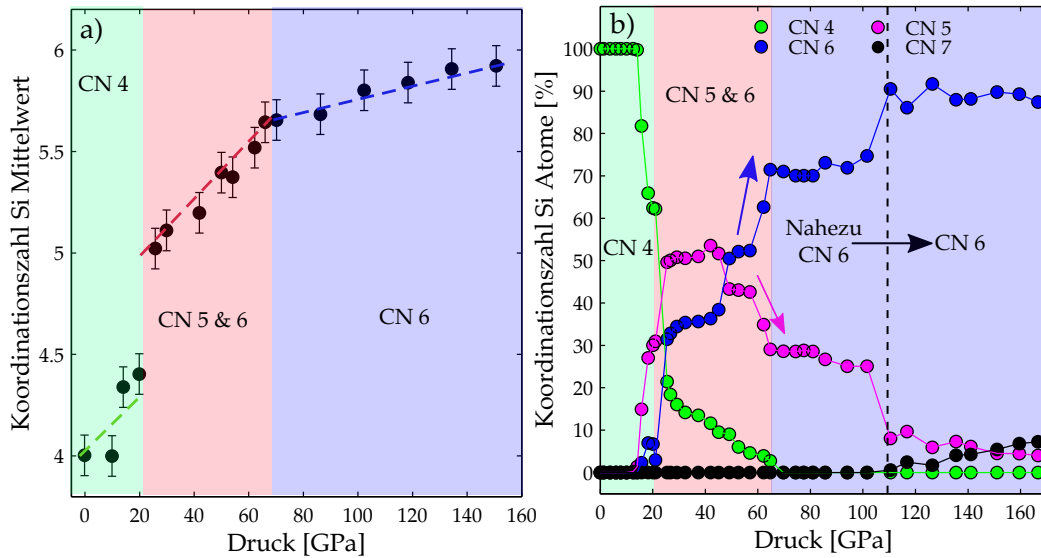


Abbildung 7.4: Aus den MD Simulationen extrahierte mittlere Si CN als Funktion des Druckes in **a)** sowie der jeweilige prozentuale Anteil der Si CN von 4,5,6 und 7 in **b)**. Die CN wurde abhängig von Abstandsgrenzwerten bestimmt. Dazu verwendeten wir das erste Minimum in der Si-O Radialverteilungsfunktion als Cut-off ($\approx 2,5 \text{ \AA}$) und die Anzahl der O Atome um ein Si Atom innerhalb einer Kugel mit diesem Cut-off Radius als CN. Der deutliche Rückgang der 5-fach koordinierten Si Atome bei gleichzeitig vermehrt auftretenden Si Atomen mit einer CN von 6 im Druckbereich von $\approx 56 - 64 \text{ GPa}$ ist mit Pfeilen gekennzeichnet. Modifiziert nach [220].

etwa 56 – 64 GPa wird in den MD Simulationen ein starker Rückgang der 5-fach koordinierten Si Atome und ein vermehrtes Auftreten von 6-fach koordinierten Si Atomen verzeichnet. Dieser Trend ist in der Abbildung 7.4b mit Pfeilen gekennzeichnet.

Die spektrale Form der gerechneten Si XRS Spektren für 5-fach und 6-fach koordiniertes Si weisen nur geringfügige Unterschiede auf (siehe Abbildung B.2 im Anhang), was die starke Ähnlichkeit der Si Spektren im Druckbereich von 27 – 60 GPa mit der 6-fach koordinierten Referenzprobe erklärt ⁴.

Ab $\approx 60 \text{ GPa}$ durchläuft das Glas eine weitere Transformation, die sich in einer Verbreiterung sowie Kantenverschiebung während der Messung an der Si und O Kante widerspiegelt (siehe Abbildung 7.1a+c und 7.3) ⁵. Die spektrale Veränderung während der Messung fassen wir als strukturelle Umordnung des Glases und einer anschließenden Relaxation der Struktur auf. Die spektralen Veränderungen sowie der Druckverlust während der Messungen von 64 – 60 GPa, 65 – 63 GPa und 71 – 69 GPa deuten auf eine große Koordinationsveränderung hin, wie sie bereits im Druckbereich von $\approx 20 - 27 \text{ GPa}$ beobachtet wurde. Eine CN von > 6 halten wir bei den gemessenen Drücken für unwahrscheinlich, was zum Einen durch den Vergleich mit der 6-fach koordinierten Referenzprobe ausgeschlossen ist und zum Anderen eine größere Verdichtung des SiO_2 Glases unter Hochdruck im Vergleich zur kristallinen

⁴Auch das Fehlen einer SiO_2 Referenz mit 5-fach koordinierten Si erschwert die Analyse der Koordinationsentwicklung unter Hochdruck.

⁵Näheres zu der genauen zeitlichen Entwicklung mit allen Zwischenzuständen aller Kanten finden sich im Anhang in den Abbildungen B.3, B.4 und B.5.

Phase nicht beobachtet wurde [10]. Hier wurde ein Dichteplateau bei ≈ 60 GPa verzeichnet. Im Gegensatz dazu, wurde in GeO_2 Glas bei etwa 60 GPa eine Ge CN von größer als 7 beobachtet [235] mit einer etwa gleichen oder eventuell sogar größeren Dichte als die der Rutilstruktur [236]. Spiekermann et al. [95] konnten allerdings mittels Ge $K\beta''$ XES zeigen, dass bis zu Drücken von 100 GPa keine Ge CN > 6 existiert, was im Einklang mit unseren Beobachtungen im SiO_2 ist. Es wurde lediglich eine zunehmende oktaedrische Verzerrung beobachtet.

Bei $p \geq 70$ GPa verschieben sich die O und Si-Kanten ohne große spektrale Veränderungen zu größeren Energieverlusten. Hierbei ist der Kanteneinsatz der Si $L_{2,3}$ -Kante bei kleineren Energieverlusten als die der extrapolierten SiO_2 Referenz mit einer CaCl_2 Struktur für 6-fache Koordination (siehe Abbildung 7.3 links). Die MD Simulationen deuten in diesem Druckbereich auf eine Abnahme des Si mit CN = 5 mit gleichzeitigem Anstieg des Si mit CN = 6 hin (siehe Abbildung 7.4b). Mit diesen Erkenntnissen lässt sich die zweite Transformation im Druckbereich von 60 – 70 GPa als einen Übergang erklären, bei dem eine starke Reduktion des 5-fach koordinierten Si vorliegt und das 6-fach koordinierte Si an Dominanz gewinnt. Die gute Übereinstimmung von Rechnungen und Experiment zeigt sich auch in dem Trend der Kanteneinsatzverschiebung als Funktion des Druckes aus den experimentellen Daten (siehe Abbildung 7.3) im Vergleich zu dem gewonnenen Trends der CN aus gerechneten Daten (siehe Abbildung 7.4a). Zur Verdeutlichung der Trends wurden in beiden Fällen Geraden genutzt. Die Steigungsänderungen der Kantenvariation zwischen den Übergangsbereichen der experimentellen sowie der CN Trend zwischen den Übergangsbereichen der gerechneten Daten stehen in sehr guter Übereinstimmung. Erste Anzeichen für eine Si CN > 6 zeigen die MD Simulationen erst ab $p \approx 110$ GPa mit einem maßgeblichen Anstieg ab 150 GPa in guter Übereinstimmung mit Untersuchungen mittels Brillouin Spektroskopie, in denen Si CN > 6 erst ab Drücken von 140 GPa auftreten [226].

Die gute Übereinstimmung von Experiment und Rechnung in der Formanalyse für komprimiertes SiO_2 ist nochmal in der Abbildung 7.5 für beide Absorptionskanten und Übergangsbereiche gezeigt. Die MD Simulationen zeigen auch keine Anzeichen für ein freies Sauerstoffatom in der Silikatstruktur. Bemerkenswert ist ebenfalls, dass die von Meade et al. [237] gemessene Schubspannung (\propto Viskosität) von SiO_2 Glas in den gleichen Druckbereichen eine starke Änderung erfährt, in denen die MD Simulationen und XRS Messungen dieser Studie eine Koordinationsänderung zeigen.

Damit ist die Viskositätsänderung zu einem großen Teil auf die Veränderung der CN zurückzuführen und nicht wie bisher auf die mögliche Depolymerisation des Silikatnetzwerks [237]. Dennoch kann die Anwesenheit von kationischen Netzwerkwandlern im Magma zu einer Veränderung der Viskosität und der atomaren Struktur führen [36]. Nicht vollständig polymerisierte Schmelzen, die netzwerkmodifizierende Kationen wie z.B. Al, Mg und Ca enthalten, zeigen eine stärkere Verdichtung bei niedrigeren Drücken wie die Brillouin-Messungen an Al-reichen SiO_2 [35] und MgSiO_3 [36] Gläsern. Die depolymerisierte Natur solcher Zusammensetzungen würde den Anstieg von CN > 6 für Si bei Drücken des unteren Mantels erleichtern.

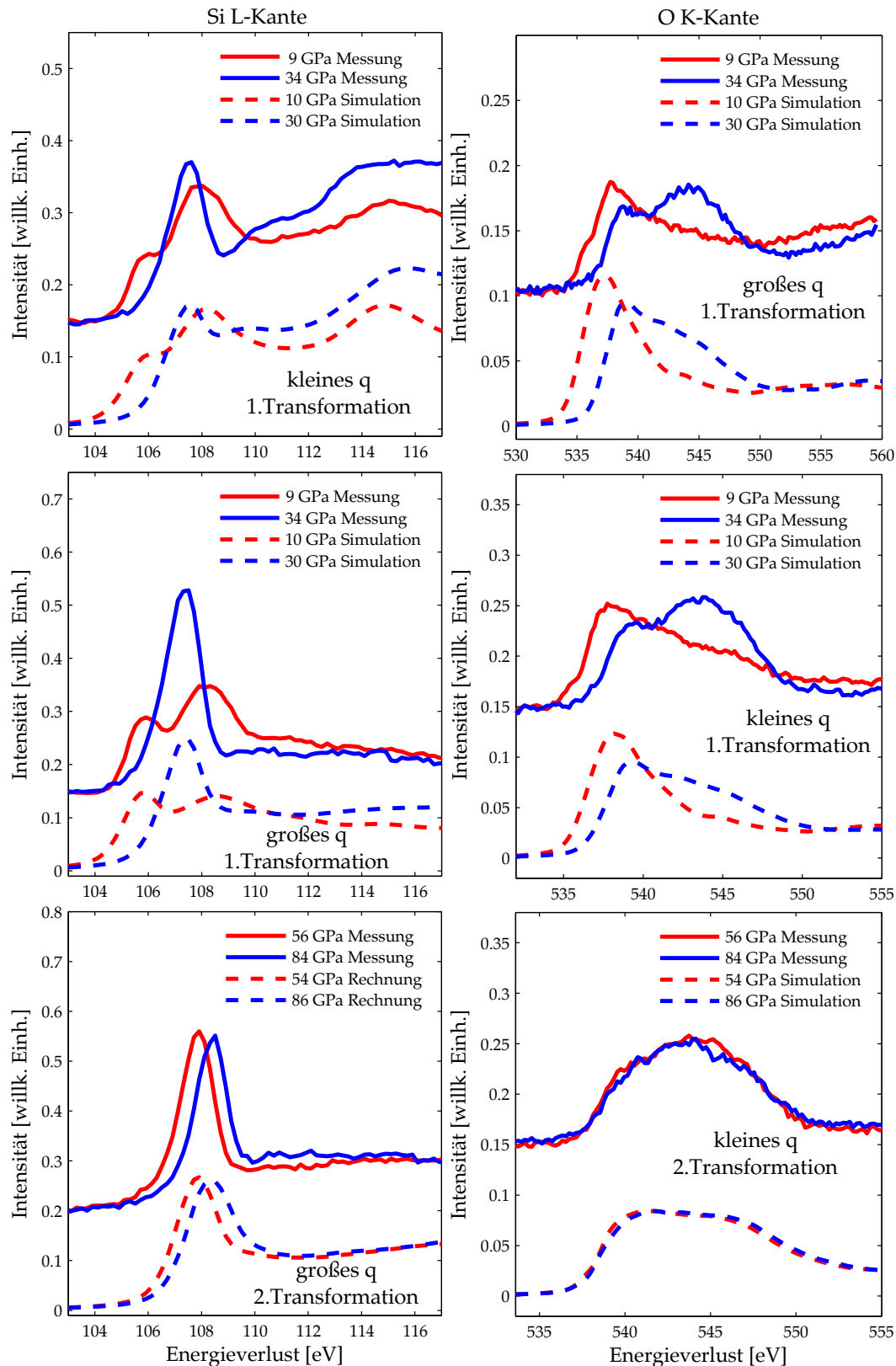


Abbildung 7.5: Direkter Vergleich der gemessenen Si und O Kanten vor und nach den beiden strukturellen Übergängen in den Druckbereichen von 20 – 27 GPa und 60 – 70 GPa mit den gerechneten Daten bei großem sowie kleinem Wellenvektorübertrag q . Diese Darstellung verdeutlicht die gute Übereinstimmung von Experiment und Rechnung und stützt die aus dieser Studie gewonnenen Erkenntnisse im Bezug auf die druckinduzierten Koordinationsänderungen des SiO_2 Glases.

7.3 Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Kapitel wurde XRS Spektroskopie an der Si $L_{2,3}$ - sowie der O K-Kante von abgeschreckten SiO_2 Glas genutzt, um die lokale atomare Struktur des Glases im Hinblick auf druckinduzierte Koordinationsänderungen zu bestimmen. Die XRS Spektren und die mit Hilfe der aus den MD Simulationen Strukturen mit dem OCEAN Code durch Lösung der BSE gerechneten Si und O XRS Spektren stehen in guter Übereinstimmung und zeigen zwei relativ schmale Transformationsbereiche bei ≈ 20 GPa sowie ≈ 60 GPa, in denen starke Koordinationsänderungen in der elektronischen Umgebung von O und Si auftreten.

Die erste Koordinationsänderung tritt im Druckbereich 20 – 27 GPa ($\hat{=}$ der Übergangszone zwischen oberen- und unterem Erdmantel [1]) auf, in dem das 4-fach koordinierte Si durch eine Mischung aus einem intermediären 5-fach koordinierten und 6-fach koordinierten Si ersetzt wird. Ähnliche strukturelle Veränderungen könnten auch in komplexen silikatischen Schmelzen, wie am Beispiel von in-situ XRD Messung an basaltischen Schmelzen gezeigt [42], auftreten. Dementsprechend können die Koordinationsveränderungen des netzwerkformenden Bausteins SiO_2 große Einflüsse auf die chemischen und physikalischen Eigenschaften wie die Segregation und die Viskosität von Schmelzen bei großen Drücken haben.

Der zweite strukturelle Übergang tritt im Druckbereich von 60 – 70 GPa ($\hat{=}$ unterer Erdmantel) auf, in dem das 5-fach koordinierte Si zum größten Teil durch Si mit CN = 6 ersetzt wird. Dieser strukturelle Phasenübergang erklärt die Änderung der Schubspannung (\propto Viskosität) [237] sowie der Kompressibilität des SiO_2 [10] bei solchen Drücken.

Die gute Übereinstimmung der Ergebnisse aus den MD Simulationen mit den experimentellen Daten im Bezug auf die Koordinationsänderung unterstreicht, dass große Viskositätsänderungen von silikatreichen Schmelze bei Drücken, die im unteren Erdmantel vorherrschen, zum großen Teil von Koordinationsänderungen ausgehen und nicht, wie häufig angenommen, durch die Depolymerisation des Silikatnetzwerks. Für größere Drücke bis 110 GPa (nahe der CMB) zeigen die MD Simulationen einen weiteren Anstieg des 6-fach koordinierten auf Kosten von 5-fach koordinierten Si auf. Erste, klare Anzeichen für Si mit CN > 6 gibt es erst ab $p \approx 150$ GPa mit guter Übereinstimmung mit Untersuchungen mittels Brillouin Spektroskopie. Im Gegensatz zu unseren Ergebnissen zeigen die XRD Studien schon bereits ab einem Druck 40 GPa eine mittlere Si CN von 6. Der Grund in dieser Diskrepanz könnte in der großen Ungenauigkeit dieser Messmethode liegen, die nur Aufschluss über die gemittelte CN und nicht über Verhältnisse von unterschiedlichen CNs als Funktion des Druckes gibt und damit die CN überschätzt wird. Auch müssen Annahmen für Dichten gemacht werden, wodurch die CN Bestimmung eine große Ungenauigkeit aufweist (CN \pm 0,65 [11]). Im Gegensatz dazu stehen die Dichtemessungen von Petitgirard et al. [10] im guten Einklang mit unseren Ergebnissen. Diese Studie hat ergeben, dass sich die Si CN bei ≈ 17 GPa von 4 auf eine gemischte 5/6 Koordination erhöht und ab ≈ 60 GPa eine Si CN von 6 vorliegt.

Die Rechnungen in Kombination mit den Referenzmessungen von 6-fach koordinierten Stishovit zeigen, dass bei diesen Drücken eine Mischung aus 5- und 6-fach koordinierten Si vorliegt. Mit Hilfe der O K-Kanten können auch Angaben über die O Koordination gemacht werden. Die O CN ändert sich über den gesamten gemessenen Druckbereich von CN = 2 zu CN = 3. Der Vergleich mit der Stishovit O Kante deckt auf, dass der strukturelle Endzustand von O schon bereits bei einem Druck von ≈ 40 GPa erreicht ist. Dieser Sachverhalt zeigt auf, dass das Modell harter Kugeln zur Erläuterung des Kompressionsmechanismus

nicht ausreicht, um die druckinduzierte Neuordnung der elektronischen Struktur der Atome zu erklären. Weil die Übereinstimmung mit den Simulationen gut ist, kann man annehmen, dass die Koordinationsänderung im abgeschreckten Glas ähnlich zu den strukturellen Änderungen in der Schmelze sind.

Kapitel 8

Lokale atomare Struktur von wasserhaltigen Gläsern und Schmelzen

Netzwerke von SiO_4 -Tetraedern stellen den Hauptbestandteil von Silikaten des Erdmantels sowie der Erdkruste dar. Die Bestimmung ihrer physikalischen und chemischen Eigenschaften im festen sowie geschmolzenen Zustand bei hohen Drücken und Temperaturen ist daher von äußerster Wichtigkeit, um globale geologische Prozesse wie zum Beispiel den Massen- und Wärmeübertrag ins Innere der Erde besser verstehen zu können.

Wasserhaltige Silikatschmelzen sind an vielen Prozessen wie der magmatischen Differentiation, der Magmakristallisation, dem partiellen Schmelzen der Asthenosphäre in der Nähe der subduzierten ozeanischen Kruste, dem Aufstieg von Magma und der Abgabe flüchtiger Elemente mittels Vulkanausbrüchen beteiligt [15, 16]. Der jeweilige sehr geringe Zusatz von nur 0,1 wt.% bzw. 0,18 wt.% Wasser in SiO_2 Glas bzw. Natriumtrisilikat, hat aber beispielsweise einen sehr großen Einfluss auf die Viskosität. Hierbei verursacht der Einbau von H_2O ein Aufsprengen des Silikatnetzwerks (Depolymerisierung) mittels Bildung von NBOs eine Abnahme der Viskosität um einen Faktor 10 für SiO_2 [69] und 5 für Natriumtrisilikat [70]. Durch die Subduktion wasserhaltiger Sedimente der ozeanischen Lithosphäre werden große Mengen Wasser ins Innere der Erde transportiert [238], wo es besonders bei großen Drücken zum Einbau von Wasser in die silikatischen Schmelzen kommt. Während in den Ramanspektren für SiO_2 Glas die Bande bei etwa 970 cm^{-1} eindeutig der Si-OH Streckschwingung zugeordnet werden kann [24, 25], tritt im Spektrum des Systems SiO_2 - NaAlO_2 - H_2O eine Bande bei kleineren Wellenzahlen auf, deren Ursprung in der Literatur kontrovers diskutiert wird. Die Schwierigkeit bei der Interpretation in Bezug auf die Strukturänderung durch den Einbau von H_2O liegt daran, dass viele Untersuchungen an abgeschreckten Gläsern vorgenommen werden, um die Struktur einer Schmelze aufzulösen. Diese Studien spiegeln jedoch nur die eingefrorene Struktur im Glasübergangsbereich wider, weil das Verhältnis des in der Schmelze eingebauten Wassers als molekulares Wasser und Hydroxid-Ion nicht abgeschreckt werden kann [219, 239].

Studien an wasserhaltigem $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Glas mittels Kernspinresonanzspektroskopie haben gezeigt, dass der Einbau von H_2O eine Veränderung der Natriumumgebung bewirkt. Auch die Röntgen-Nahkanten-Absorptions-Spektroskopie an der Si, Al und Na K-Kante von wasserhaltigem und trockenem $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Glas deutet auf strukturelle Veränderungen in der Natriumumgebung hin [39]. Die sehr geringe Volumensensitivität von XAS in Verbindung mit der Veränderung der Probenoberfläche während der Probenpräparation lässt jedoch keine genaueren Schlüsse auf die Schmelzstruktur zu [240].

Um die Absorptionskanten der im $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ System vorhandenen Elemente volumensensitiv untersuchen zu können, wurde XRS verwendet. Zunächst wird der Einfluss von H_2O auf die Struktur abgeschreckter Gläser untersucht, in dem die gemessenen Spektren mit Ergebnissen aus berechneten Spektren (BSE)¹ (siehe Kapitel 7.1) auf Basis von Strukturen aus MD Simulationen gegenübergestellt werden. Im Anschluss wurden erste Experimente in-situ an der Schmelze bis zu einem Druck von 0,5 GPa und Temperaturen von 400 °C mittels XRS durchgeführt.

8.1 Rechnungen

Die MD Simulationen für $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ und $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8 + 10\text{wt. \% H}_2\text{O}$ wurden von Volker Haigis² durchgeführt. Die Struktur der Schmelzen wurde mit Hilfe von Born-Oppenheimer Molekulardynamik (MD)-Simulationen mit dem QUICKSTEP-Modul [241] des CP2K-Codes simuliert. Die Austausch-Korrelationsenergie wurde mit der PBE-Funktion [242] berechnet. Für die elektronische Dichte wurde ein plane-wave cutoff von 500 Ry verwendet und für die Erweiterung der Kohn-Sham-Orbitale aller Elemente wurden polarisierte Doppel-Zeta-Valenz-Basissätze genutzt. Die ionischen Kerne wurden durch Goedecker-Teter-Hutter-Pseudopotentiale beschrieben. Für die wasserfreie Simulation wurden 12 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Moleküle in einer quadratischen Box mit einer Kantenlänge von 12,93 Å und für die Simulationen mit Wasser 10 $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ und 16 H_2O in einer Box mit der Kantenlänge 13,22 Å untergebracht. In beiden Fällen wurden periodische Randbedingungen verwendet. Alle Simulationen wurden bei konstantem Volumen und konstanter Temperatur (NVT-Ensemble) mit einem Zeitschritt von 1 fs durchgeführt, wobei die Temperatur mittels eines Velocity Rescaling-Algorithmus [243] gesteuert wird. Die wasserfreie Schmelze wurde zunächst bei 3000 K für 25 ps equilibriert und dann sofort auf 973 K abgeschreckt. Der Produktionslauf dauerte 12 ps bei 973 K. Für die wasserführende Schmelze folgte eine Equilibrierung von 29 ps bei 3000 K, gefolgt von einem sofortigen Abschrecken und einem Produktionslauf von 24 ps bei 973 K. Hierbei muss angemerkt werden, dass es sich trotz Abschreckens noch um eine Schmelze handelt. Für jedes Atom in der Box wurden wie schon bereits im Kapitel 7.1 erläutert, XRS Spektren mittels der BSE Methode mit dem OCEAN code (siehe [221]) berechnet.

In den folgenden Kapiteln werden die gemessenen XRS Spektren mit den Rechnungen verglichen. Hierfür wurden die Atome nach bestimmten Eigenschaften wie der CN oder auch nach Abständen zu H_2O Molekülen und Hydroxylgruppen sortiert, um spektrale Änderungen durch den Einbau von H_2O in die Glas-/Schmelzstruktur zuordnen zu können.

8.2 Ex-situ Messungen

In diesem Kapitel werden die ex-situ gemessenen XRS Spektren von wasserhaltigem und trockenem $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Glas vorgestellt und mit den Rechnungen konfrontiert.

Wie zuvor erwähnt, wird das Wasser in Abhängigkeit von der Wasserkonzentration als molekulares Wasser und als Hydroxylgruppen eingebaut, was zunächst an der Struktur der MD Simulation untersucht wird. Besitzt ein O Atom genau zwei benachbarte H Atome in

¹Diese Berechnungen wurden von Dr. Christoph Sahle (christoph.sahle@esrf.de) und Dr. Keith Gilmore (keith.gilmore@esrf.fr) durchgeführt.

²Laboratoire de Synthèse et Fonctionnalisation des Céramiques, UMR3080 CNRS/Saint-Gobain CREE, Ca-vaillon, France (volker-haigis@gmx.de)

einem Abstand $< 1,2 \text{ \AA}$, dann handelt es sich um ein Wassermolekül. Liegt nur ein H Atom im Abstand $< 1,2 \text{ \AA}$ vor, dann ordnet man dem Sauerstoff eine Hydroxylgruppe zu. In den 9 Momentaufnahmen der Simulationen wurden 36 H_2O und 216 OH^- identifiziert. Die lokale Umgebung aller H Atome ist damit gelöst. Die an der Bildung von H_2O und OH^- beteiligten O Atome zeigen auf, dass das in den MD Simulationen eingebrachte H_2O mit dem Glas wechselwirken muss. Pro Momentaufnahme sind 16 H_2O im Simulationsraum untergebracht. Damit ergibt sich für 9 Momentaufnahmen eine Gesamtzahl von 144 O Atomen. An der Bildung der identifizierten 36 H_2O und 216 OH^- sind allerdings 252 O Atome und damit mehr als vom Wasser stammende O beteiligt. Wie bereits im Kapitel 6.1.2 gezeigt, kann der Einbau von H_2O gemäß der Vorschrift (6.1) zur Aufspaltung des Glasnetzwerkes durch die Bildung von NBOs führen. Hierbei werden pro eingebautem H_2O Molekül zwei NBOs erzeugt. Daher wird in der folgenden Analyse die lokale Umgebung der O Atome der identifizierten OH^- genauer untersucht. Hierbei wird speziell die CN mit Si und Al bestimmt. O wird als gebunden mit Si bzw. Al betrachtet, sobald der Abstand $< 2,5 \text{ \AA}$ (siehe erstes Minimum in der radialen Verteilungsfunktion am Beispiel von $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ von Karki et al. [244]) beträgt. Bei einer CN von 0 bezüglich Al und Si kann das OH^- als frei angesehen werden. Für $\text{CN}_{\text{Si,Al}} = 1$ handelt es sich bei dem O um ein NBO und bei $\text{CN}_{\text{Si,Al}} = 2$ um ein BO mit einem angrenzenden H^+ Kation. Diese Analyse ergab 162 Si-OH, 37 Al-OH, 16 Al-O(H^+)-Al und 1 Si-O(H^+)-Al Strukturen. Freie OH^- lagen nicht vor. Die Anzahl der NBOs beläuft sich dementsprechend auf 199. In den Simulationen werden demnach von den insgesamt 144 Wassermolekülen der 9 Momentaufnahmen 36 als molekulares H_2O eingebaut. Die restlichen 108 H_2O reagieren mit dem Glasnetzwerk gemäß (6.1) und erzeugen 199 OH^- und 17 O(H^+) Verbindungen, bei denen das O ein CN von 2 mit Al und Si aufweist und sich ein H^+ in der Nähe befindet.

Um die Auswirkungen von NBOs oder BOs auf die lokale elektronische und atomare Umgebung der Si und Al Atome zu untersuchen, werden in den MD Simulationen speziell nach Si und Al Atomen gesucht, die eine Bindung mit NBO oder BO eingehen. Während für das an das NBO gebundene Al oder Si Atom auch eine Bindung mit einem BO vorliegen kann, wird für die Bindung mit einem BO nur Si und Al Atome kategorisiert, die keine Bindung mit einem NBO eingehen. Für die Identifikation der BOs des Glasnetzwerkes wurde die CN aller O Atome, die nicht zu den bereits gefundenen OH^- und H^+ Komplexen gehören, in Bezug auf Al und Si nächste Nachbarn analysiert. Ist $\text{CN}_{\text{Si,Al}} > 1$, dann ist das O Atom ein BO. Diese Analyse ergab 577 BOs.

Im Falle der Na Atome werden speziell die Na Atome in der unmittelbaren Nähe ($< 3 \text{ \AA}$) vom geometrischen Zentrum der Hydroxylgruppe oder dem molekularen H_2O untersucht. Um den Effekt von H_2O und der OH-Gruppe auf die Form der XRS Spektren separat zu untersuchen, wurden aus den Simulationen nur Na Atome herausgesucht, die nur in der unmittelbaren Nähe von H_2O oder der OH Gruppe liegen, aber nicht in der Nähe von beiden.

Die Analyse der MD Simulationen hat ergeben, dass bei insgesamt 864 O Atomen (O XRS Spektren) 4,2 % dem Wasser und 23,0 % den OH^- zugeordnet werden können. Bei 66,8 % aller O Atome handelt es sich um BOs. In Gewichtsprozent kommen die MD Simulationen auf 2,5 wt.% H_2O und 12,9 wt.% OH^- . Gemäß dem Modell aus [245] überwiegen bei kleinen Wasserkonzentrationen bis etwa 3,9 wt.% der Einbau als OH^- und oberhalb der Einbau als molekulares Wasser in $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Glas. Bei einem wasserhaltigen Glas mit 5 wt.% Wasser sollten nach dem Modell aus [245] etwa 2,1 wt.% als OH und 2,9 wt.% als H_2O eingebaut sein. Für 10 wt.% Wasser sind es schon etwa 7,6 wt.% H_2O und 2,4 wt.% OH. Als Funktion der Temperatur wird ein anderer Trend erwartet, wie von Nowak et al. [219] am Beispiel von $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ - KAlSi_3O_8 - SiO_2 Glas und Schmelze gezeigt. Hierbei nimmt der Einbau als H_2O

mit steigender Temperatur ab und der Einbau als Hydroxylgruppe mit steigender Temperatur zu.

Hier wird bereits deutlich, dass die ab initio MD Simulationen der wasserhaltigen $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Schmelze ein deutlich anderes $\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ Verhältnis als die in der Literatur untersuchten, abgeschreckten Gläser aufweist. Grund für dies kann sein, dass dieses Verhältnis nicht abgeschreckt werden kann und es dazu noch von der Abschreckrate abhängt. Daher ist es vor allen Dingen beim Vergleich der Rechnungen mit den ex-situ Messungen von äußerster Wichtigkeit, die Atome in Gruppen mit speziellen Umgebungen einzuordnen.

In den folgenden Unterkapiteln werden nur die ex-situ Messungen der Proben vorgestellt, die in dem IHPV behandelt wurden. Hierbei handelt es sich um wasserfreies $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Glas, $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Glas mit 5 wt.% H_2O und $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Glas mit 10 wt.% H_2O . Auch das aus dem Brennofen entnommene trockene Glas sowie kristallines $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ (nicht für alle Elemente vermessen) wurde im Rahmen dieser Arbeit vermessen. Die Ergebnisse sind im Anhang in den Abbildungen C.1 und C.2 zu sehen.

8.2.1 XRS O K-Kante

Für die XRS Spektren bei kleinem q wurde ein konstanter Untergrundabzug und bei den Spektren bei großem q eine Gerade für den Untergrundabzug verwendet. Die Spektren wurden im Energieverlustbereich von 533,6 – 558,0 eV normiert. Die gerechneten Spektren wurden kollektiv um den selben Energieverlustbetrag von 538 eV verschoben und im selben Energiebereich normiert. In der Abbildung 8.1a+b sind die untergrundkorrigierten und normierten O K-Kanten jeweils bei großem und kleinem q im Vergleich zu den gerechneten Spektren aller O Atome der MD Simulationen zu sehen. Die O K-Kanten zeigen ein breites asymmetrisches Maximum bei ≈ 539 eV. Die Spektren bei großem und kleinem q zeigen, dass das Maximum des Spektrums vom $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Glas mit 10 wt.% H_2O vor allen Dingen gemessen bei großem q im Vergleich zur trockenen und wasserhaltigen Probe mit 5 wt.% H_2O an Intensität gewinnt. Das asymmetrische Maximum ist bei den Spektren der wasserhaltigen Proben zusätzlich schmaler im Vergleich zum Spektrum des wasserfreien Glases.

Es fällt auf, dass die gerechneten Spektren keine Übereinstimmung mit den gemessenen XRS Spektren aufzeigen. Der Grund hierfür könnte wie bereits zuvor angedeutet an dem zu großen $\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ Verhältnis in den MD Simulationen liegen. Daher sind in der Abbildung 8.1c+d die gerechneten Spektren der identifizierten Wassermoleküle, der NBOs sowie der BOs für die Simulation der wasserhaltigen Schmelze gezeigt. Für die Rechnungen des O Atoms der Wassermoleküle tritt der Kanteneinsatz bei kleinem und großem q im Vergleich zu den Rechnungen der Hydroxylgruppen erst bei größeren Energieverlusten auf und es liegt ein deutlich ausgeprägtes Vormaximum vor. Diese Formunterschiede stehen in guter Übereinstimmung mit XAS Messungen [246]. Weil in den MD Simulationen nur wenige H_2O Moleküle auftreten, ist die statistische Qualität der H_2O Spektren unzureichend. Es können keine eindeutigen Formunterschiede festgestellt werden. Die Intensitätszunahme sowie das schmaler werdende Hauptmaximum des H_2O Spektrums im Vergleich zu den Spektren des BOs und NBOs der MD Simulation der wasserhaltigen Schmelze ist angedeutet, kann aber auf Grund der schlechten Statistik nicht eindeutig zugeordnet werden. Um genauere Aussagen über die Formunterschiede machen zu können, wurden Differenzen zwischen den Messungen der wasserhaltigen Gläser und den Messungen des wasserfreien Glases gebildet und mit Differenzen von gerechneten XRS Spektren von Atomen mit einer speziellen Umgebung verglichen. Die Differenzen der Messungen sind zusammen mit der

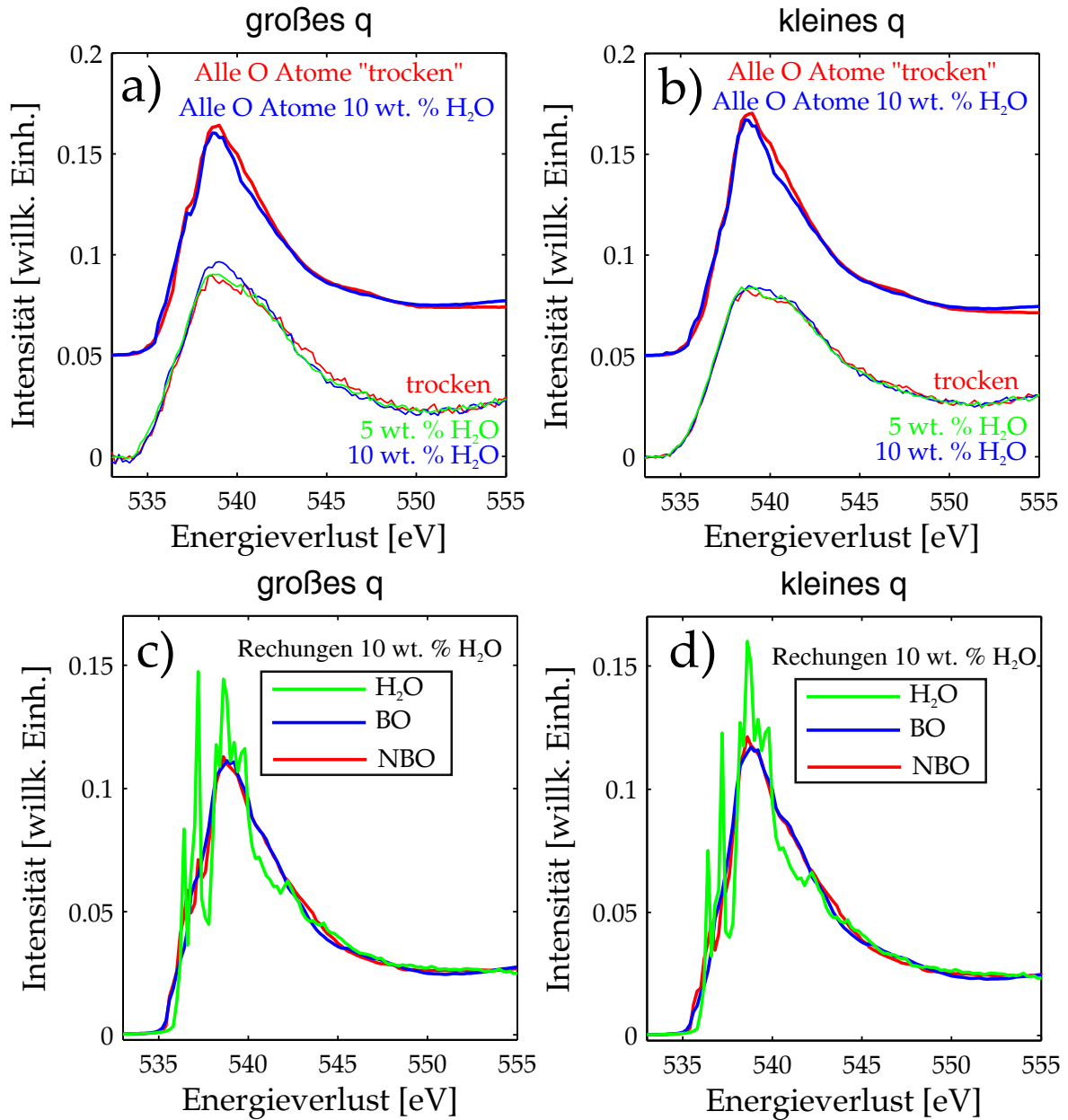


Abbildung 8.1: a)+b) Gegenüberstellung der ex-situ O K-Spektren bei großem und bei kleinem q mit den gerechneten Spektren aller in den MD Simulationen vorhandenen O Atome. c)+d) zeigt die gerechneten Spektren der O Atome aus den MD Simulationen der wasserhaltigen Schmelze jeweils bei kleinem und großem q , die zum H₂O, OH⁻ und BO angehören.

Differenz der Rechnung aller in den Simulationen vorkommenden O Atome in den Abbildungen 8.2a+b für große und kleine q gezeigt. Hier wird der große spektrale Unterschied

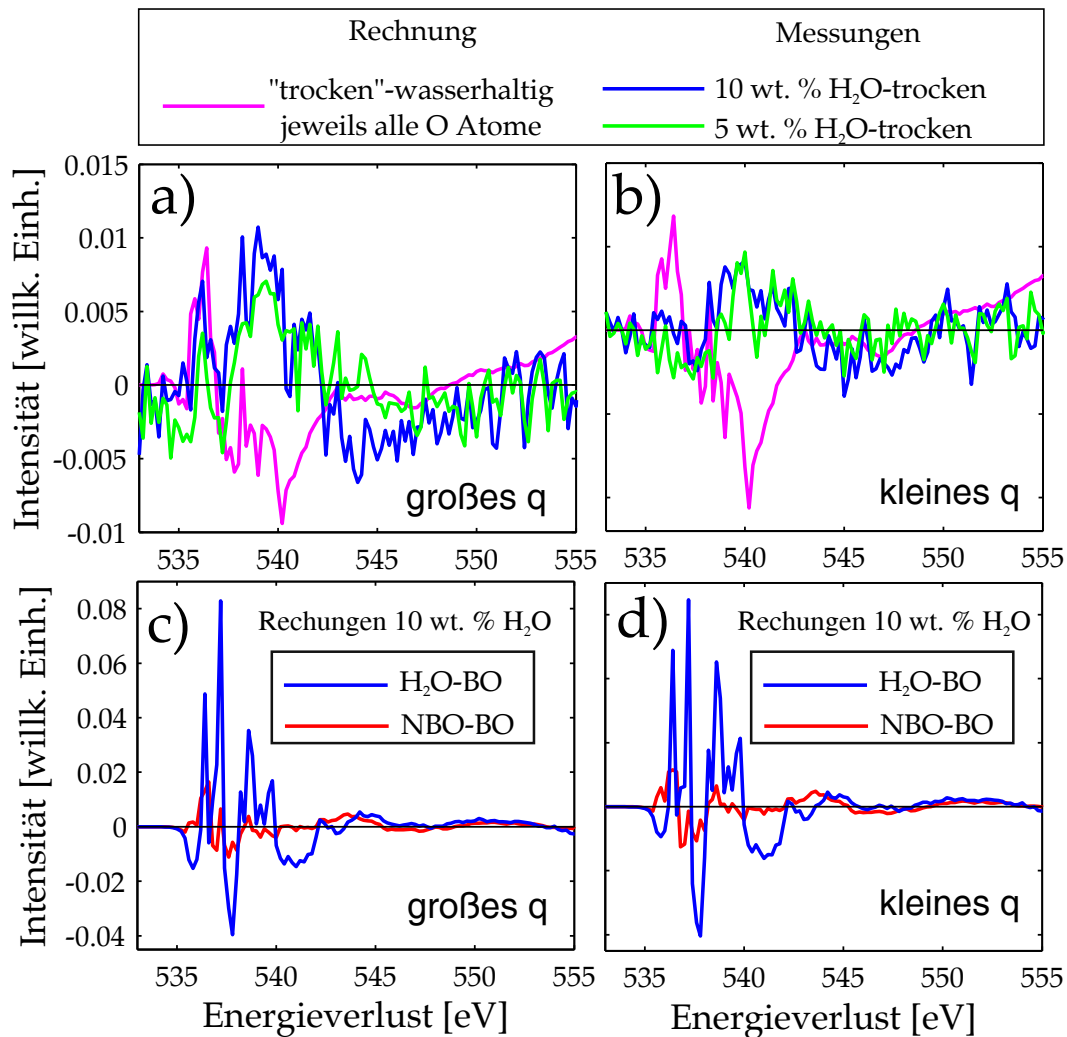


Abbildung 8.2: a)+b) Differenzen der in den Abbildungen 8.1a)+b) gezeigten Messungen und Rechnungen zwischen dem wasserhaltigen und dem wasserfreien $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Probensystem. c)+d) Differenzen der in den Abbildungen 8.1c)+d) gezeigten Messungen und Rechnungen zwischen dem wasserhaltigen und dem wasserfreien $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Probensystem.

zwischen Messungen und Rechnungen deutlich. Während die Differenzen der Messungen ein Maximum bei etwa 539 eV zeigen, weisen die Differenzen der Rechnungen aller O Atome dort gerade ein Minimum bei ≈ 539 eV auf. Diese großen spektralen Unterschiede lassen sich erklären, wenn jeweils Differenzen zwischen den gerechneten XRS Spektren der in den Rechnungen identifizierten H_2O Moleküle und den durch die OH^- Gruppen erzeugten NBOs mit den fest im Glasnetzwerk verbauten BOs gebildet werden. Diese Differenzen sind in den Abbildungen 8.2c+d für die Rechnung des wasserhaltigen Glases für großes und kleines q gezeigt. Während die Differenzen der gerechneten NBO und BO Spektren nur geringe Abweichungen aufweisen, fällt der spektrale Unterschied zwischen der gerechneten O K-Kante vom H_2O und dem fest im Glasnetzwerk verbauten BOs groß aus. Die Differenzen Letzterer zeigen wie die Differenzen der Messungen aus den Abbildungen 8.2a+b ein Maximum bei etwa 539 eV. Die experimentellen Daten zeigen im Vergleich zur Theorie, dass

in den vermessenen Gläsern eindeutig mehr molekulares H_2O vorliegt, was zu den Werten aus [245] passt. In den 9 Momentaufnahmen der MD Simulationen kommt man auf 2,5 wt.% H_2O und 12,9 wt.% OH^- . Trotzdem können, wie gezeigt, spektrale Veränderungen in den experimentellen Daten durch das Heraussuchen bestimmter Atome und/oder Atomgruppen, die separat von OH oder H_2O beeinflusst werden, bestätigt werden. Diese Ergebnisse haben auch gezeigt, dass die O K-Kante sehr sensitiv auf die Art und Weise des Einbaus von Wasser in die Glasstruktur ist. Der Vergleich von gerechneten Spektren einer wasserfreien und wasserhaltigen $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Schmelze mit den vermessenen Gläsern zeigen die Relevanz von in-situ Messungen und verdeutlichen, dass die Struktur der Schmelze keine Übereinstimmung mit der Struktur der abgeschreckten Schmelze aufweist.

8.2.2 XRS Na $L_{2,3}$ - und K-Kante

In diesem Kapitel werden die Referenzmessungen von trockenem Glas mit den Messungen von wasserhaltigem Glas an der Na $L_{2,3}$ - und K-Kante bei Raumbedingungen miteinander verglichen und mit den Rechnungen konfrontiert. Wie zuvor erwähnt, deuten XANES Messungen speziell auf eine strukturelle Veränderung in der Natriumumgebung durch den Einbau von H_2O in das Glas hin [39]. Daher werden in den Rechnungen speziell Na Atome in der unmittelbaren Nähe ($< 3 \text{ \AA}$) der im Kapitel 8.2.1 identifizierten H_2O und OH^- herausgesucht. In den Simulationen wurden in den 9 Momentaufnahmen 6 Na Atome in der Nähe von H_2O , 56 Na Atome nur in der Nähe von OH, 16 in der Nähe von beiden und 12 alleinstehende Na identifiziert. Bezogen auf die Gesamtzahl von 90 Na Atomen ergeben sich 6,7 %, 62,2 %, 17,8 % und 13,3 %. Auf Grund der starken Überlagerung der SiO_2 Valenz- und Kernelektronen Beiträge (z.B. die O L_1 Absorptionskante bei 41,6 eV [78]), wurde im Energieverlustbereich der Na $L_{2,3}$ -Absorptionskante SiO_2 α -Quarz vermessen und von der Messung abgezogen. In der Abbildung 8.3a ist der Untergrundabzug am Beispiel des $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Glases gezeigt. Zusätzlich zum SiO_2 wurde noch eine Konstante abgezogen. Der Skalierungsfaktor für den SiO_2 Beitrag wurde so gewählt, dass nach Abzug ein linearer Verlauf im Energieverlustbereich von 25 – 32 eV erreicht wird. Die Spektren sind im Energieverlustbereich von 31,8 – 50 eV normiert. Alle Spektren wurden gleich behandelt, was eine Vergleichbarkeit spektraler Änderung ermöglicht. Für die Na K-Kanten wurde für den Untergrundabzug eine Gerade verwendet. Die Spektren wurden im Energieverlustbereich von 1073 – 1090 eV normiert. Die gerechneten Spektren wurden so verschoben, dass die Lage im Falle der Na $L_{2,3}$ -Kante des ersten Maximums und im Falle der Na K-Kante des zweiten Maximums jeweils für die trockene und wasserhaltige Probe übereinstimmen. Hierfür musste für die Na $L_{2,3}$ -Kante die Rechnung für das trockene Glas um zusätzliche $-0,4 \text{ eV}$ verschoben werden. Für die Na K-Kante beläuft sich die zusätzliche Verschiebung auf $-1,2 \text{ eV}$.

In der Abbildung 8.3b sind die untergrundkorrigierten und normierten Na $L_{2,3}$ -Kanten bei großem q im Vergleich zu den gerechneten Spektren aller Na Atome der MD Simulationen zu sehen. Die Messungen an der Strahllinie P01 von PETRA III wurden in einem unabhängigen Experiment bei größerem Wellenvektorübertrag vermessen. Für die Untergrundanpassung wurde die α -Quarz Messung bei kleinerem q genutzt. Auch die thermische Geschichte des untersuchten Glases ist unterschiedlich (Vorbehandlung, Abschreckrate usw.). Daher sollten die Kantenformen der P01 Messungen nicht direkt mit den gemessenen Spektren des Experimentes an der ID20 verglichen werden.

Die Kantenformänderung zwischen trockenem und wasserhaltigem $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Glas sollte jedoch vergleichbar sein. Die L-Kante der wasserhaltigen und trockenen Probe weisen

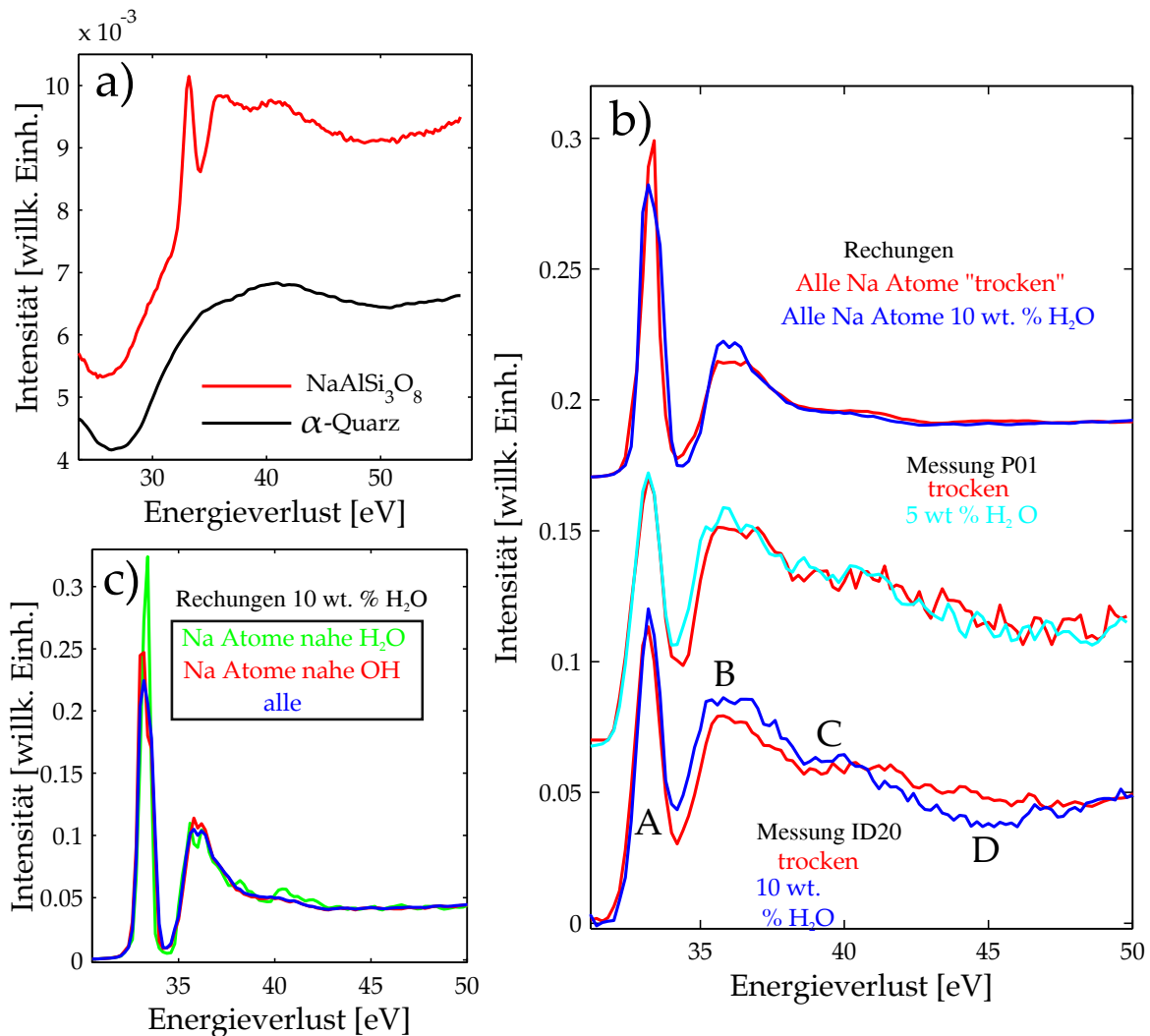


Abbildung 8.3: a) Untergrundanpassung der Na $L_{2,3}$ -Kante am Beispiel $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Glases ohne Einbau von H_2O mittels α -Quarz XRS Messung. b) Gegenüberstellung der ex-situ XRS Na $L_{2,3}$ -Spektren bei großem Wellenvektorübertrag mit den gerechneten Spektren aller in den MD Simulationen vorhandenen Na Atome. c) Gerechnete Spektren der Na Atome aus den MD Simulationen der wasserhaltigen Schmelze, die sich in der Nähe von OH oder H_2O befinden. Auch das Spektrum aller Na Atome ist gezeigt. Für eine bessere Darstellung wurden alle Rechnungen in a)+b) mit 0,5 faktorisiert.

einen scharfes Vormaximum A auf mit einem breiteren Nachmaximum B, einer Schulter C und für die wasserhaltige Probe ein Unterschwinger D. Das Vormaximum verschiebt sich zwischen der trockenen und wasserhaltigen Probe von 33,1 eV nach 33,2 eV begleitet von einem Intensitätsanstieg. Das Nachmaximum B bei ≈ 36 eV wird verbreitert und gewinnt an Intensität zwischen der trockenen und wasserhaltigen Glasprobe. Der Unterschwinger D erstreckt sich über einen Energieverlustbereich von 40,8 eV bis 48,4 eV. Im Falle der P01 Messung treten die gleichen Trends im Bereich von B (nur nicht so intensiv) wie bei der Messung an der Strahllinie ID20 auf. Der Unterschwinger D ist im Rahmen des Fehlers nicht sichtbar. Die errechneten Spektren aller Na Atome der MD Simulationen in Abbildung 8.3b (oben) zeigen auch die vier Strukturen A, B, C und D. Im Gegensatz zu den Messungen verliert A an Intensität und Struktur D ist in den Rechnungen kaum sichtbar. Im Großen und Ganzen weisen die Rechnungen und Messungen nur eine sehr moderate Übereinstimmung in

Form der betonteren Struktur B für das wasserhaltige Glas auf. In der Abbildung 8.3c sind die gerechneten XRS Spektren der Na Atome der wasserhaltigen Schmelze gezeigt, die in der Nähe von OH^- (rotes Spektrum) und H_2O (grünes Spektrum) liegen. Der Grund für die geringe Intensität des Vormaximums der Simulation des wasserhaltigen Glases in 8.3b im Vergleich zu den Messungen könnte an dem zu großen $\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ Verhältnis in den MD Simulationen liegen. In den gerechneten Spektren der Na Atome in der Nähe von H_2O aus Abbildung 8.3c ist eine etwas größere Intensität in der Struktur A angedeutet. Die Qualität dieses gerechneten Spektrums ist jedoch nicht gut genug, um genauere Aussagen zu tätigen. Die Struktur D kann durch die Rechnungen jedoch nicht erklärt werden. Dies könnte dem sehr komplexen Untergrundabzug mittels der SiO_2 α -Quarz Messung geschuldet sein.

In der Abbildung 8.4a+b sind die untergrundkorrigierten und normierten Na K-Kanten bei großem und kleinem q im Vergleich zu den gerechneten Spektren aller Na Atome der MD Simulationen zu sehen. Die Rechnungen und experimentellen Daten der trockenen Probe weisen bei großem und kleinem q drei Strukturen A,B und C auf. Hierzu gehören ein scharfes Vormaximum A, ein asymmetrisches Hauptmaximum B und eine schwach ausgeprägte Nachkantenschulter C. Diese spektrale Form des trockenen $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Glases ist in guter Übereinstimmung mit den XRS Messungen von Sternemann et al. [247]. Die Intensität des Vormaximums A ist bei den XRS Messungen bei kleinem q geringer als bei großem q , weil es sich hierbei um Beiträge von dipolverbotenen $1s$ zu $3s/3d$ Übergängen handelt und der Beitrag von nicht-dipolaren Übergängen zum Spektrum für große q stark zunimmt (siehe Kapitel 2.1.2). Bei großem und kleinem Wellenvektorübertrag ist die Kantenformänderung durch den Einbau von H_2O in das Glas in etwa gleich. Das Vormaximum verschiebt sich von 1075 eV nach 1075,8 eV für kleine q und von 1075 eV nach etwa 1075,7 eV für große q begleitet mit einer Intensitätsabnahme. Das Maximum B verschiebt von 1077,8 eV nach 1078,6 eV für kleine und von 1077,8 eV nach 1078,4 eV für große q . Für das trockene Glas liegt die Schulter bei etwas 1083,5 eV für kleine und bei etwa 1083,2 eV für große q vor. Die Rechnungen für das trockene und wasserhaltige Glas aus Abbildung 8.4a+b geben die spektrale Form der experimentellen Daten gut wieder bis auf den Intensitätsanstieg der Hinterkantenschulter C. In der Abbildung 8.4c+d sind die gerechneten XRS Spektren der Na Atome der wasserhaltigen Schmelze gezeigt, die in der Nähe von OH^- (rotes Spektrum) und H_2O (grünes Spektrum) liegen. Das rote Spektrum ist deutlicher betont als das grüne Spektrum bzw. die spektrale Form aller Na Atome der Simulation. Daher ist das Hauptmaximum der Rechnung in Abbildung 8.4a+b betonter als in den Messungen.

Auch die Untersuchung der Na XRS Spektren von trockenen und wasserhaltigen $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Gläsern haben gezeigt, dass die MD Simulationen nicht das korrekte $\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ Verhältnis der abgeschreckten Schmelze aufweisen. Trotzdem können durch das Gruppieren der Na Atome die auftretenden spektralen Unterschiede zwischen Experiment und Rechnung erklärt werden.

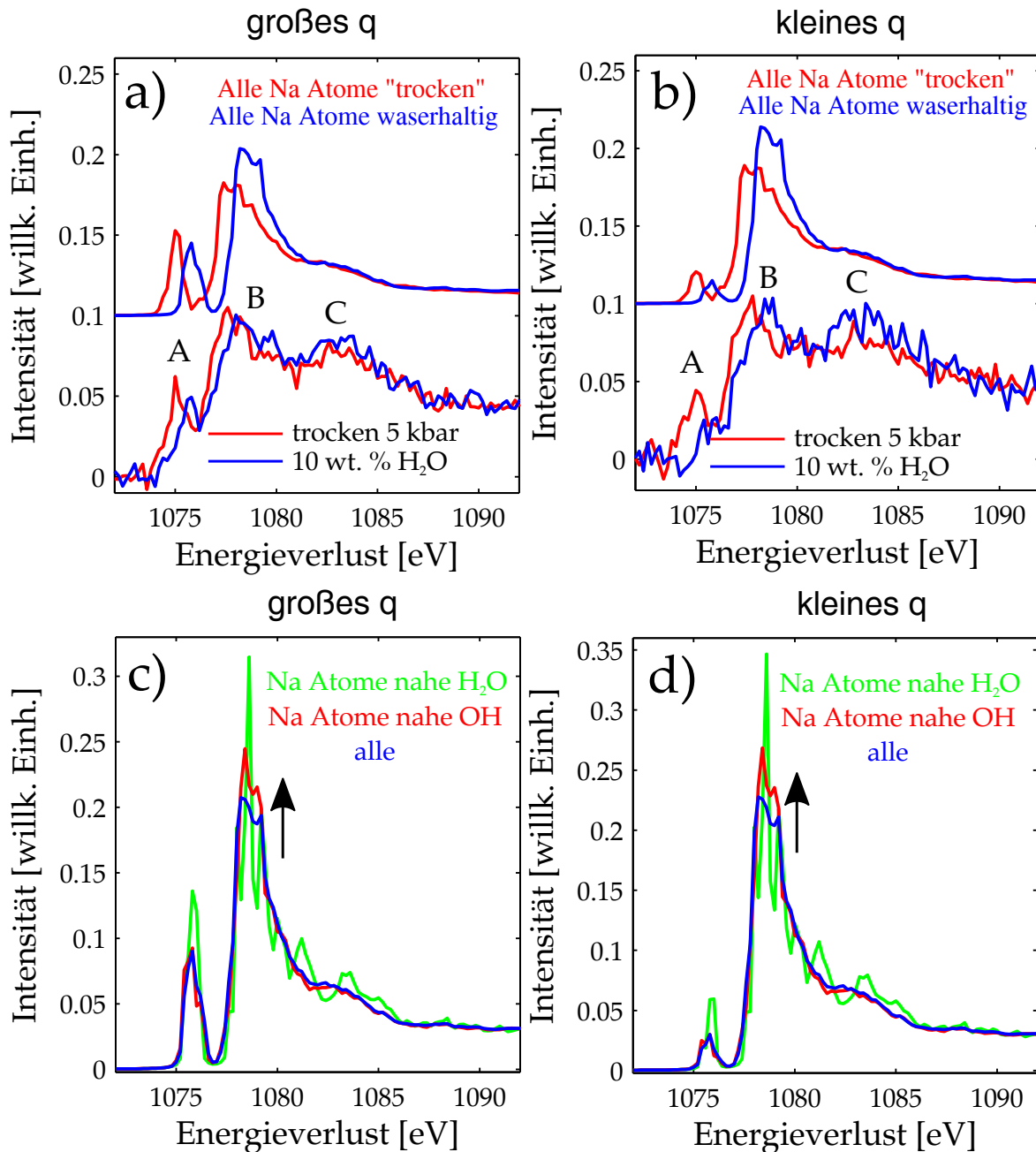


Abbildung 8.4: a)+c) Gegenüberstellung der ex-situ XRS Na K-Spektren bei großem und kleinem q mit den gerechneten Spektren aller in den MD Simulationen vorhandenen Na Atome. Markante spektrale Merkmale sind mit Buchstaben gekennzeichnet. b)+d) Gerechnete Spektren der Na Atome aus den MD Simulationen mit 10 wt.% H_2O , die sich in der Nähe von OH^- oder H_2O befinden. Auch das Spektrum aller Na Atome ist gezeigt. Das Hauptmaximum ist im Falle der Na Atome in der Nähe von OH^- deutlicher betont. Dieser Sachverhalt ist mit einem Pfeil gezeigt. Für eine bessere Darstellung wurden alle Rechnungen in a)+b) mit 0,5 faktorisiert.

8.2.3 XRS Al $L_{2,3}$ -Kante

In den 9 Momentaufnahmen der MD Simulationen wurden 37 Al Atome gebunden an ein NBO und 20 Al Atome nur gebunden an BOs identifiziert. Bezogen auf die Gesamtzahl von 90 Al Atomen ergeben sich 41,1 % und 22,2 %. Die Untergrundanpassung der Al Spektren wurde mit einer Gerade durchgeführt und die finalen Spektren wurden im Energieverlustbereich von 75,3 bis 91,1 eV normiert. In der Abbildung 8.5a sind die untergrundkorrigierten und normierten Al $L_{2,3}$ -Kanten bei großem Wellenvektorübertrag im Vergleich zu den gerechneten Spektren aller Al Atome der MD Simulationen zu sehen. Gemessene

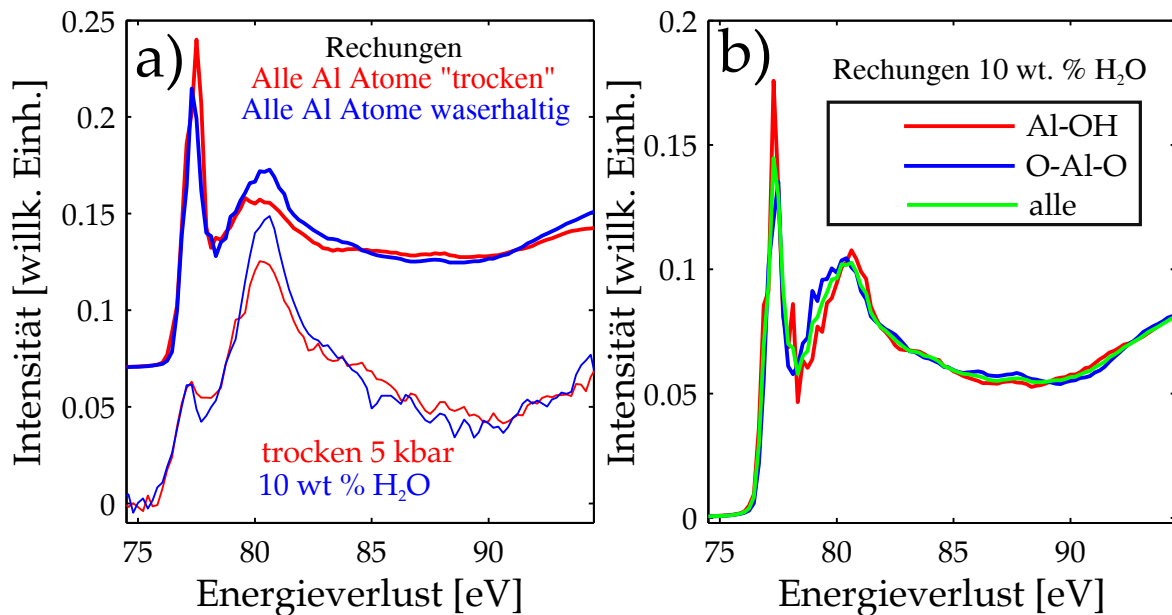


Abbildung 8.5: a) Gegenüberstellung der ex-situ XRS Al $L_{2,3}$ -Spektren bei großem Wellenvektorübertrag mit den gerechneten Spektren aller in den MD Simulationen vorhandenen Al Atomen. b) Gerechnete Spektren der Al Atome aus den MD Simulationen mit 10 wt. % H_2O die an ein NBO oder BO gebunden sind im Vergleich zu den Spektren aller Si Atome.

und gerechnete XRS Spektren stehen in guter Übereinstimmung. Die XRS Al $L_{2,3}$ -Spektren weisen für das trockene und wasserhaltige Glas ein Vor- bei 77,2 eV und ein Hauptmaximum bei 80,4 eV auf. In dem Spektrum der wasserhaltigen Probe bildet sich eine Schulter bei $\approx 83,2$ eV. Zusätzlich ist das Minimum zwischen Vor- und Hauptmaximum bei der wasserhaltigen Probe deutlicher ausgeprägt und im Energieverlustbereich von etwa 84 – 91 eV liegt das Spektrum der wasserhaltigen Probe unterhalb des Spektrums des trockenen Glases. Diese spektralen Unterschiede sind auch in den Rechnungen aus Abbildung 8.5a deutlich erkennbar. In der Abbildung 8.5b sind jeweils die Rechnungen der Al Atome der MD Simulationen der wasserhaltigen Schmelze zu sehen, die an ein NBO oder BO gebunden sind. Die Untersuchung der Al $L_{2,3}$ -Kanten zeigen im Allgemeinen eine gute Übereinstimmung, was daran liegen muss, dass die Unterschiede in den Spektren für Al-OH und Al-O-Al gering sind.

8.2.4 XRS Si $L_{2,3}$ -Kante

In den 9 Momentaufnahmen der MD Simulationen wurden 128 Si Atome gebunden an ein NBO und 108 Si Atome nur gebunden an BOs identifiziert. Bezogen auf die Gesamtzahl von 270 Si Atomen ergeben sich 47,4% und 40,0%. Die Untergrundanpassung der Si Spektren für große und kleine Wellenvektorüberträge wurde mit einer Gerade durchgeführt und die finalen Spektren wurden im Energieverlustbereich von 102 bis 121 eV normiert. Die gerechneten Spektren wurden kollektiv verschoben.

In der Abbildung 8.6a+b sind die untergrundkorrigierten und normierten Si $L_{2,3}$ -Kanten bei großem und kleinem q im Vergleich zu den gerechneten Spektren aller Si Atome der MD Simulationen zu sehen. Gemessene und gerechnete XRS Spektren stehen in guter Übereinstimmung. Die Si $L_{2,3}$ -Kanten besitzen bei großem und kleinen Wellenvektorübertrag drei Kantenstrukturen. Das Vormaximum (bei großem q deutlicher ausgeprägt), das Hauptmaximum und das Nachmaximum (bei kleinem q stärker ausgeprägt). Zunächst werden die

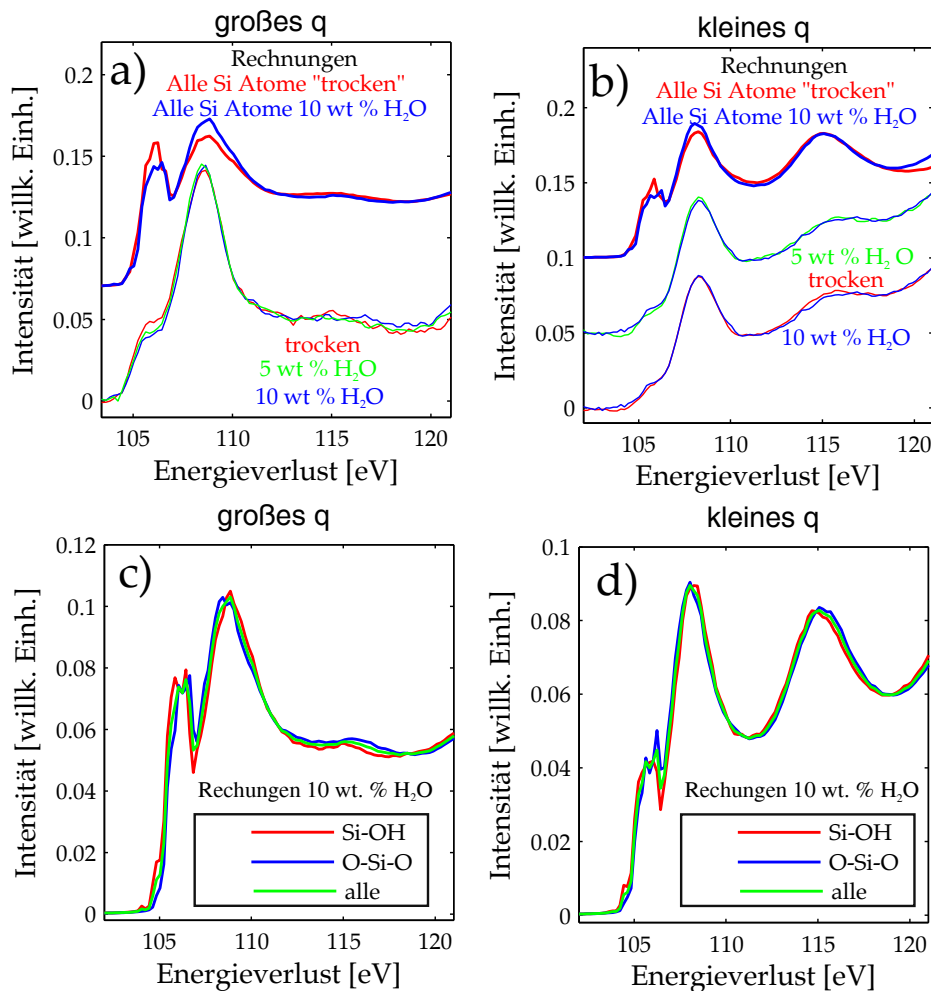


Abbildung 8.6: a)+b) Gegenüberstellung der ex-situ XRS Si $L_{2,3}$ -Spektren bei großem und kleinem Wellenvektorübertrag mit den gerechneten Spektren aller in den MD Simulationen vorhandenen Si Atomen. c)+d) Gerechnete Spektren der Si Atome aus den MD Simulationen mit 10 wt. % H_2O die an ein NBO oder BO gebunden sind im Vergleich zu den Spektren aller Si Atome.

Ergebnisse bei großem Wellenvektorübertrag diskutiert. Die Energieposition des Vormaximums liegt für die Messung der trockenen und wasserhaltigen Probe mit 10 wt.% H₂O bei ≈ 106 eV und verschiebt um $\approx 0,1$ eV zu kleineren Energieverlusten für die Messung der Probe mit 5 wt.% H₂O. Hierbei nimmt die Intensität des Vormaximums als Funktion des eingebauten Wassergehaltes ab. Auch das Hauptmaximum bei 108,5 eV ist für die Probe mit 5 wt.% H₂O um $\approx -0,1$ eV im Vergleich zu den anderen Messungen verschoben. Das Hauptmaximum der Probe mit 5 wt.% H₂O besitzt hierbei die größte Intensität. Das Nachmaximum ist für alle Messungen zu schwach, um eine genau Energieposition anzugeben. Auf Grund der nur sehr kleinen Änderungen im Spektrum und dem größeren Untergrundbeitrag der Si L_{2,3}-Kante bei kleinem q , können hier keine spektralen Unterschiede zwischen dem wasserfreien und wasserhaltigen Glas ausgemacht werden. Bei kleinem q liegt das Vorbei bei 105,6 eV, das Haupt- bei 108,3 eV und das Nachmaximum bei etwa 116 eV. In der Abbildung 8.6c+d sind jeweils die Rechnungen der Si Atome der MD Simulation der wasserhaltigen Schmelze zu sehen, die an ein NBO oder BO gebunden sind. Wie im Falle der Al L_{2,3}-Kanten, zeigen die Untersuchung der Si L_{2,3}-Kanten im Allgemeinen eine gute Übereinstimmung, was daran liegen muss, weil die Unterschiede in den Spektren für Si-OH und Si-O-Si gering sind.

8.3 In-situ Messungen

Nachdem in den letzten Abschnitten klar geworden ist, dass die Struktur der Schmelze keine Übereinstimmung mit der Struktur der abgeschreckten Schmelze aufweist und damit in-situ Messungen unerlässlich sind, wurden erste in-situ Hochdruck und -Temperatur XRS Spektren des/der NaAlSi₃O₈ Glases/Schmelze an der Na L_{2,3}-, Al L_{2,3}- und Si L_{2,3}-Kante bei großem q vermessen. Um spektrale Veränderungen durch den Einbau von H₂O in der Schmelze bzw. dem Glas identifizieren zu können, müssen diese mit den Referenzmessungen aus dem Kapitel 8.2 verglichen werden. Auf Grund der schlechteren Auflösung der in-situ Messungen werden die Referenzmessungen mit einer Gaußfunktion der Halbwertsbreite von 2 eV gefaltet. Die in Transmission aufgenommenen Livebilder der Proben während der in-situ Messungen sind in der Abbildung 8.7 gezeigt. Während der Messung bei 400 °C und $\approx 0,5$ GPa haben sich dunkle Stellen in der Probe gebildet, die als Funktion der Zeit zugenommen haben. Diese optische Veränderung könnte für das Einsetzen einer Kristallisation der Schmelze sprechen. Für die Messung bei 400 °C und $\approx 0,5$ GPa sind auch spektrale Formänderungen sichtbar. Daher wird diese Messung zeitlich folgend in drei Teile unterteilt. Die aufgeteilten Spektren werden zeitlich folgend mit Teil 1, Teil 2 und Teil 3 betitelt. Die Messungen von Teil 1 erstrecken sich über die ersten drei Stunden, Teil 2 etwa über die nächsten vier Stunden und Teil 3 über die letzten drei Stunden. Um einen Überblick über den Beitrag der vom Diamanten gestreuten Photonen zum Untergrund zu bekommen ist in der Abbildung 8.8 das Röntgenstreusignal von der Probe³ und dem Untergrundsignal des Diamanten für die Messung bei Raumtemperatur, 200 °C und 400 °C zu sehen. Auf Grund der großen Probendicke von 350 μ m in Röntgenstrahlrichtung ist dieser Beitrag jedoch als sehr gering einzuschätzen. Das wird in dem folgenden Kapitel am Beispiel der Na L_{2,3}-Kante deutlich. Hier ist der Diamantbeitrag am deutlichsten ausgeprägt und kann durch das aufsummieren ausgewählter Detektorpixel (siehe Kapitel 4.5.1) minimiert werden. Diese Pixel werden dann für die Si Absorptionsspektren übernommen. Die Al L_{2,3}-Kanten werden im Folgenden auf Grund des eigenartigen Streuuntergrundes (siehe

³Dieses Signal kann auch noch geringe Streubeiträge vom Diamanten enthalten.

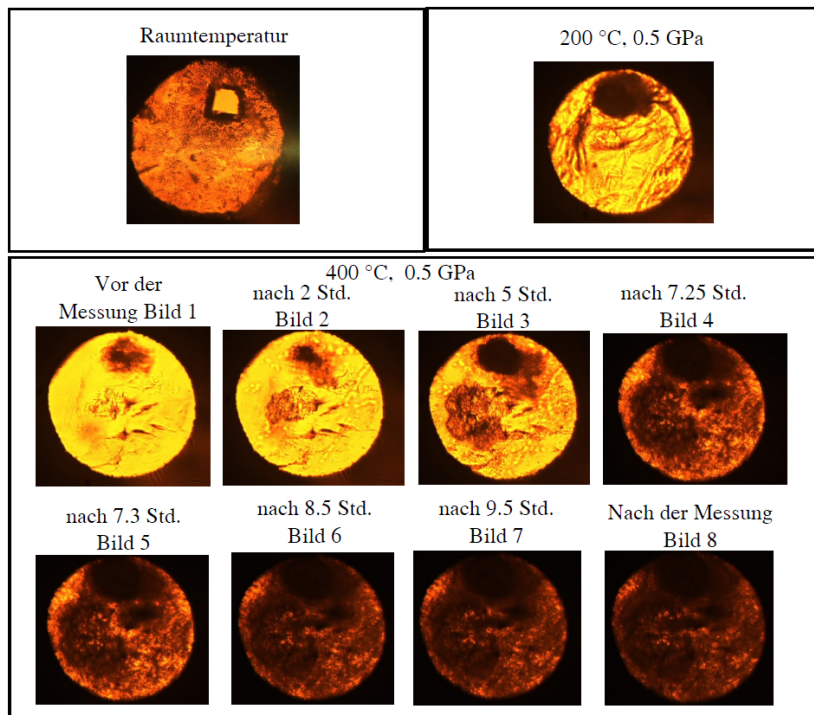


Abbildung 8.7: Visuelle Betrachtung der Probe während der XRS Messung des Glases bei Raumtemperatur, der Schmelze bei 200 °C und $\approx 0,5$ GPa sowie 400 °C und $\approx 0,5$ GPa in der Iridiumdichtung mit einem Durchmesser von 350 μm . Während bei der Messung bei 400 °C und $\approx 0,5$ GPa hat sich das Bild der Probe als Funktion der Zeit merklich verändert.

eingekreister Bereich in Abbildung 8.8) im Nachkantenbereich der Messung bei 0,5 GPa und 400 °C nicht analysiert.

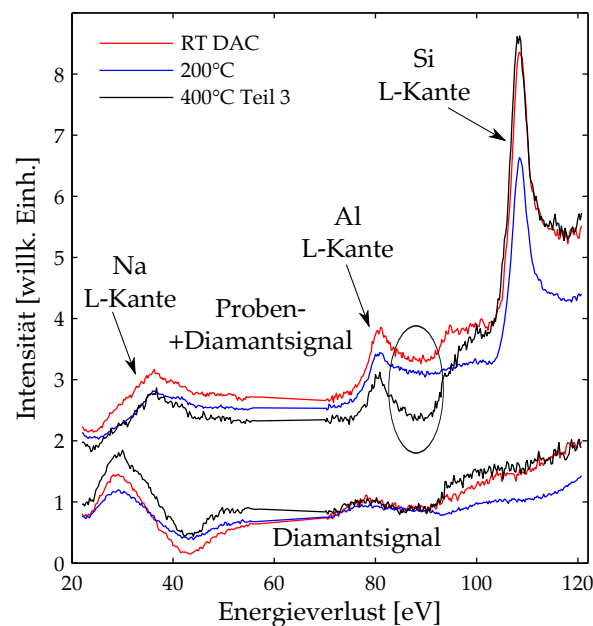


Abbildung 8.8: Summierte Signale für ausgewählte Detektorpixel, die nur Untergrundsignal (unten) enthalten und Spektren von Pixeln die Probe und Untergrundsignal enthalten (oben) im Energieverlustbereich der Na $L_{2,3}$ -, Al $L_{2,3}$ - sowie Si $L_{2,3}$ -Kante. Die Unstetigkeit bei ≈ 95 eV kommt dadurch zu Stande, weil hier die getrennten Messungen der Al und Si mit unterschiedlichen Zählzeiten kombiniert wurden. Während der 400 °C Messung hat sich die Kantenform verändert, daher wurde diese chronologisch in drei Teile eingeteilt. Hier ist der letzte Teil zu sehen. Auf Grund des mit einem Kreis hervorgehobenen eigenartigen Streuuntergrundes im Nachkantenbereich der Al $L_{2,3}$ -Kante, wird diese in den folgenden Kapiteln nicht analysiert. Die O K-Kante ist in-situ bei diesem q leider nicht zugänglich, weil diese direkt auf dem Comptonprofilmaximum liegt und damit der Untergrundabzug kritisch wird.

8.3.1 Na L_{2,3}-Kante

In der Abbildung 8.9a sind die in-situ gemessenen Na L_{2,3}-Kanten zu sehen. Für die Untergrundanpassung wurde eine Konstante verwendet und die Spektren wurden im Energieverlustbereich von 29,7–55,0 eV normiert. Bei der Analyse der Na L_{2,3}-Kanten, wurden zum Einen alle Pixel, die Probensignal enthalten, aufsummiert (graue Linien) und zum Anderen Pixel ausgewählt, bei denen der Diamantbeitrag minimal ausfällt (farbige Linie), aufsummiert. Bei der groben Pixelwahl ist der Einfluss des Diamanten durch das Herauswachsen einer Schulter im Vorderkantenbereich deutlich erkennbar. Der Diamantuntergrund sowie die α -Quarz Messung, die für den Untergrundabzug der Referenzmessungen verwendet wurde, sind zusätzlich dargestellt. Letztere wurde bei deutlich kleinerem q gemessen und kann daher für die Untergrundanpassung nicht verwendet werden. Der Verlauf soll aber andeuten, wie der Beitrag von SiO₂ im Energieverlustbereich der Na L_{2,3}-Kante aussieht.

In Abbildung 8.9b sind die mit dem minimalen Diamantstreubeitrag ausgewerteten Na L_{2,3}-Kanten zusammen mit den Differenzen zwischen den Hochtemperaturmessungen und dem Spektrum bei Raumtemperatur zu sehen. Die Differenz wurde zur besseren Veranschaulichung mit 3 faktorisiert. Speziell der dritte Teil der Messung bei 400 °C und $\approx 0,5$ GPa weist spektrale Änderungen mit charakteristischen Strukturen A und B auf. Die mit B ange deuteten Oszillationen in den Differenzen der in-situ Messungen sind aber auf Grund der Statistik nicht eindeutig. Hier können auf Grund des großen Fehlerbalkens sowie des kritisch zu betrachtenden Untergrundabzugs keine genauen Aussagen getroffen werden. Zwischen der Messung bei Raumtemperatur, 200 °C sowie die ersten beiden Teilspektren der 400 °C Messung lassen sich im Rahmen des Fehlers keine spektralen Veränderungen festmachen. In der Abbildung 8.9c sind die gefalteten und ungefalteten Referenzmessungen aus Kapitel 8.2.2 zu sehen. Die optischen sowie spektralen Veränderungen während der Messung bei der höchsten Temperatur deuten auf eine Kristallisation der Probe, induziert durch ein Absinken des Druckes in der HDAC, hin. Daher wurde zusätzlich noch kristallines NaAlSi₃O₈ bei Normalbedingungen vermessen (siehe Abbildung C.1a im Anhang). Im unteren Teil der Abbildung 8.9c sind Differenzen zwischen der Messung des Glases mit 10 wt.% H₂O und der Messung des kristallinen Albits zu sehen. Diese Differenz wurde zur besseren Veranschaulichung mit 5 faktorisiert. Die große Differenz zum Spektrum der kristallinen Probe bei Energieverlusten < 32 eV kann mit dem kleinen Unterschied im Impulsübertrag der Messungen liegen. Auch in den Differenzen zwischen der Glasprobe mit 10 wt.% H₂O und der kristallinen Probe sind die spektralen Merkmale A und B sichtbar und deuten auf eine Kristallisation der Probe bei der höchsten Temperatur hin. Auf Grund der sehr schlechten Auflösung der in-situ Messungen konnten keine Aussagen über die Struktur der Schmelze im Vergleich zur Struktur des Glases gemacht werden.

In den folgenden Unterkapiteln wird wie zuvor erwähnt für die Si L_{2,3}-Kanten die Pixel aufsummiert, die gemäß der Na L Kantenform einen minimalen Diamantbeitrag aufweisen.

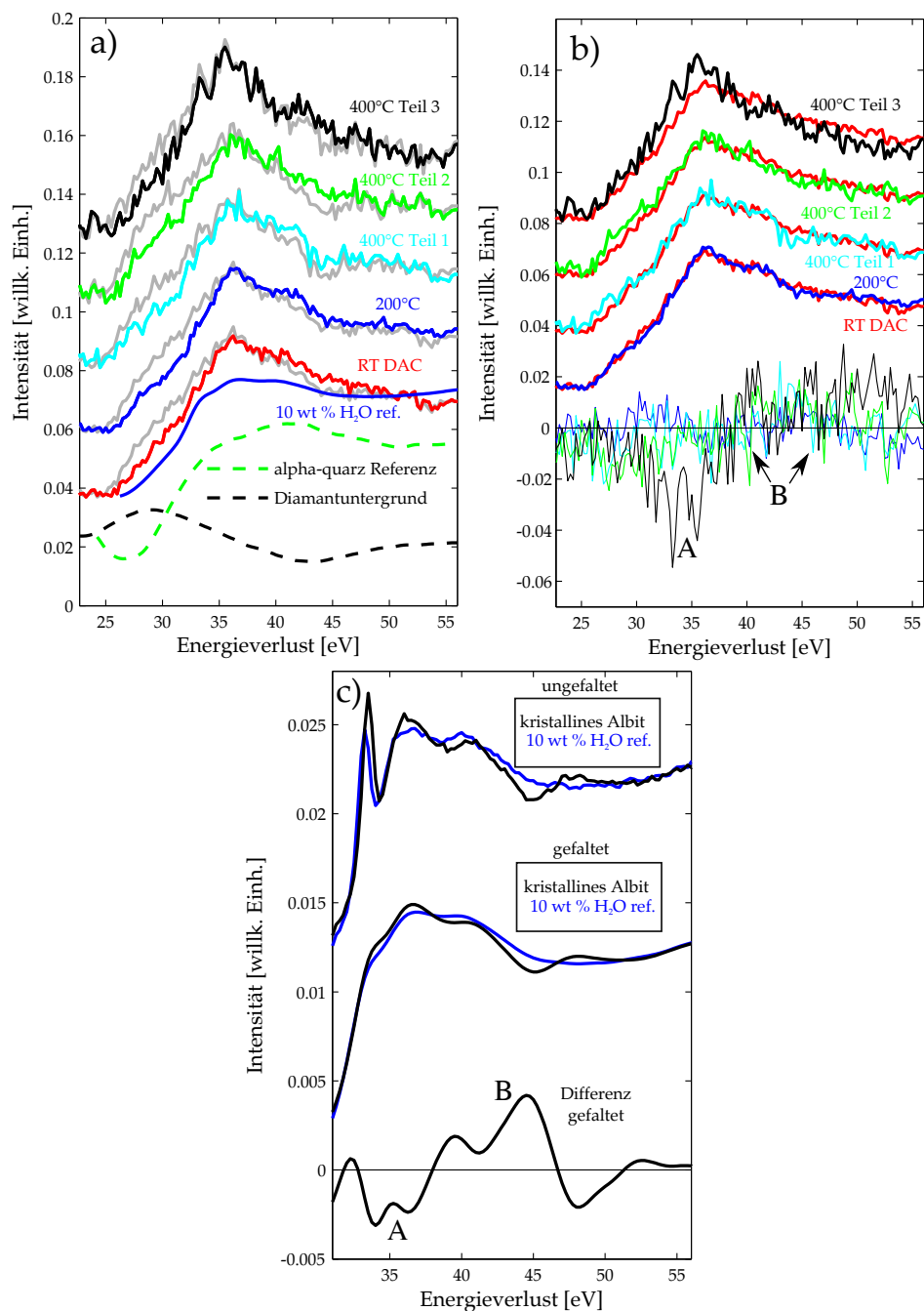


Abbildung 8.9: a) Summierte und untergrundbereinigte Na L_{2,3} Spektren für alle Detektorpixel die Probensignal enthalten (graue Linien) sowie ausgewählte Pixel in denen der Diamantuntergrund minimal erscheint (farbige Linie). Um eine Vorstellung für den Untergrund im Bereich der Na L-Kante zu bekommen, sind zusätzlich der Diamantuntergrund, die α -Quarz Referenzmessung und die gefaltete wasserhaltige Referenzmessung gezeigt. b) In-situ Na L_{2,3} Spektren mit minimalen Diamantstreubeitrag aus a) sowie die Differenzen zwischen dem Spektrum gemessen bei Raumtemperatur mit den Hochdruck- und -temperatur Spektren. c) Gefaltete und ungefaltete Referenzspektren aus Kapitel 8.2.2 und im unteren Bereich der Abbildung Differenzen zwischen dem jeweils gefalteten Spektrum der wasserhaltigen Probe und dem XRS Spektrum der kristallinen Probe.

8.3.2 Si $L_{2,3}$ -Kante

In der Abbildung 8.10a sind die untergrundkorrigierten Spektren der Si $L_{2,3}$ -Kanten zu sehen. Die Untergrundanpassung wurde mit einer Geraden durchgeführt und die finalen

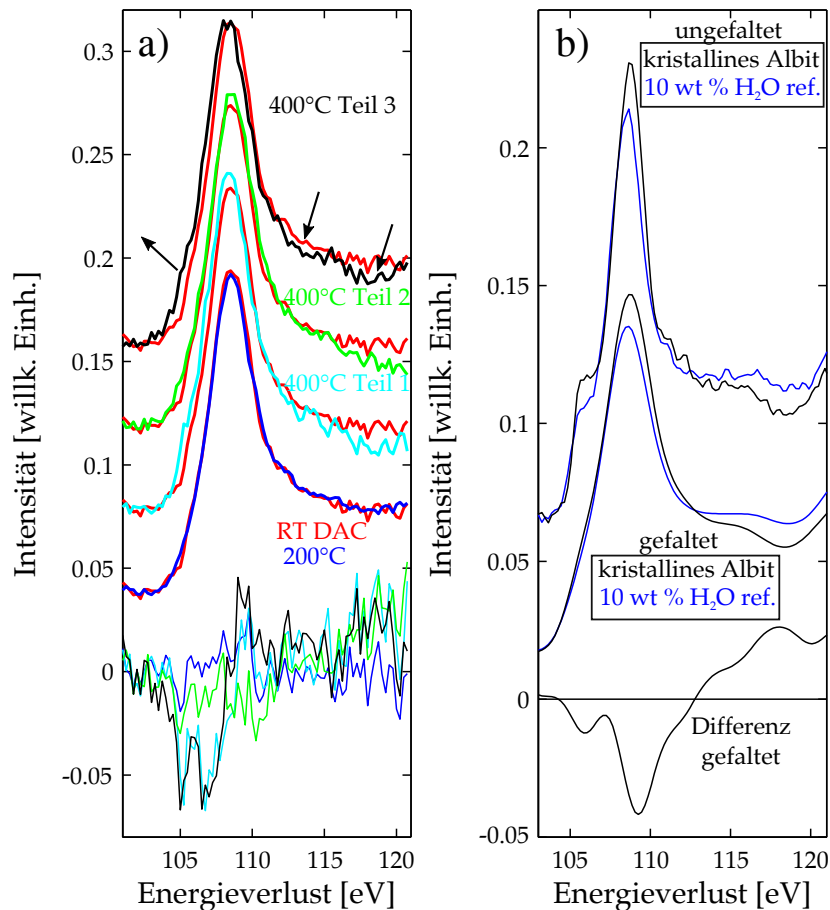


Abbildung 8.10: a) Summierte und untergrundbereinigte in-situ Si $L_{2,3}$ -Spektren. Im unteren Teil sind zusätzlich Differenzen zwischen den Hochtemperaturmessungen und dem Spektrum bei Raumtemperatur zu sehen. b) Gefaltete und ungefaltete Referenzspektren aus Kapitel 8.2.4. Im unteren Teil ist die Differenz zwischen dem jeweils gefalteten Spektrum des wasserhaltigen Glases mit 10 wt.% H_2O und dem Spektrum der kristallinen Probe zu sehen.

Spektren wurden im Energieverlustbereich von 101,3 – 120,3 eV vorgenommen. Im unteren Teil der Abbildung 8.10a sind zusätzlich Differenzen zwischen den Hochtemperaturmessungen und dem Spektrum bei Raumtemperatur zu sehen. Die Differenzen wurden zur besseren Veranschaulichung mit 3 faktorisiert. Auch die Si XRS Kante zeigt zwischen Raumtemperatur und 200 °C im Rahmen des Fehlers keine Änderung der Kantenform. Im Spektrum gemessen bei 400 °C tritt im Vorderkantenbereich eine Schulter auf. Zusätzlich zu der Schulter sind zwei zusätzliche Strukturen im Hinterkantenbereich zu erkennen. Die spektralen Veränderungen sind in der Abbildung 8.10a mit Pfeilen gekennzeichnet.

In der Abbildung 8.10b sind die gefalteten und ungefalteten Referenzspektren aus Kapitel 8.2.4 zu sehen. Auch das Referenzspektrum des kristallinen $NaAlSi_3O_8$ weist gegenüber der Messung des Glases mit 10 wt.% H_2O eine sehr schwach ausgeprägte Vorkantenschulter auf. Zusätzlich ist die Schulter bei etwa 115 eV und das Minimum bei 118,5 eV deutlich betonter als bei dem wasserhaltigen Glas. Im unteren Teil der Abbildung 8.10b ist die Differenz

zwischen der Messung des Glases mit 10 wt.% H₂O und der Messung des kristallinen Albits zu sehen. Die Differenzen der in-situ Messungen zwischen dem Glas bei Raumtemperatur und der Schmelze bei 400 °C zeigen den gleichen Verlauf, wie die Differenz der Referenzen gezeigt in 8.10b. Daher kann geschlossen werden, dass während der 400 °C Messung eine Kristallisation stattgefunden hat. Dieses sehr vielversprechende Ergebnis zeigt, dass in-situ bei extremen Drücken und Temperaturen strukturelle Veränderungen mittels XRS detektierbar sind und aufgelöst werden können. Auf Grund der Kristallisation sowie der schlechten Energieauflösung des Experimentes kann jedoch keine genauen Aussagen über die Struktur der Schmelze im Vergleich zur Struktur des Glases gemacht werden.

8.4 Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Studie wurde die lokale atomare Struktur ex-situ von trockenem NaAlSi₃O₈ und wasserhaltigem NaAlSi₃O₈ Glas und in-situ an der wasserhaltigen Schmelze bis zu einem Druck von 0,5 GPa und Temperaturen von 400 °C mittels XRS untersucht. Für die Erzeugung der extremen Druck- und Temperaturbedingungen wurden eine widerstandsgeheizte HDAC verwendet. Die mit einer Energieauflösung von 0,7 eV aufgenommenen ex-situ XRS Spektren wurden mit Simulationen konfrontiert, die mit Hilfe von MD Simulationstrajektorien mit dem OCEAN Code durch Lösung der BSE berechnet wurden. Hierbei wurden die in den Simulationen auftretenden Atome nach bestimmten Eigenschaften wie die CN oder auch nach Abständen zu H₂O Molekülen und OH⁻ sortiert, um die Kantenformänderungen durch den Einbau von H₂O in das Glas-/Schmelzstruktur zuordnen zu können. Diese Analyse hat gezeigt, dass das in der MD Simulation der wasserhaltigen Schmelze auftretende OH/H₂O Verhältnis viel zu groß ausfällt, um die experimentellen Befunde der O K-Kante, der Na L_{2,3}- und Na K-Kante eindeutig mit Rechnungen zu bestätigen. Durch die Kategorisierung der Atome nach bestimmten Umgebungen bezogen auf OH⁻ und H₂O konnte jedoch gezeigt werden, dass bei einem kleineren OH/H₂O Verhältnis in den Simulationen eine Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnungen gewährleistet werden könnte. Diese Schlussfolgerung ist jedoch nicht eindeutig, da die Qualität der gerechneten XRS Spektren auf Grund der sehr geringen Anzahl von Atomen in der unmittelbaren Nähe von H₂O nicht gut genug ist. Im Gegensatz zu der O K-Kante, der Na L_{2,3}- und Na K-Kante zeigen die Al L_{2,3}- und Si L_{2,3}-Kanten nur eine geringe Sensitivität auf die Art und Weise des Einbaus von H₂O in die Glasstruktur. Es zeigt sich eine sehr gute Übereinstimmung mit den gerechneten Spektren aller in den Simulationen auftretenden Atome.

Erste in-situ Experimente an der Na L_{2,3}-, Al L_{2,3}- und Si L_{2,3}-Kante der wasserhaltigen NaAlSi₃O₈ Schmelze haben aufgezeigt, dass die Messung einer Schmelze bei extremen Temperaturen und Drücken mittels XRS möglich ist. Die Synthese der Gläser zusammen mit den Dichtungen in einer Pt Kapsel hat dafür gesorgt, dass genug Probenvolumen vorhanden ist, um XRS Spektren mit guter Qualität auf kleinen Zeitskalen zu messen. Auf Grund der schlechten Energieauflösung können jedoch keine Schlussfolgerungen über die Struktur der Schmelze im Vergleich zum Glas gemacht werden. Während der Messung bei 0,5 GPa und 400 °C wurde auf Grund eines Absinkens des Druckes in der HDAC Kristallisation beobachtet. Die Kristallisation konnte mit Referenzspektren des wasserhaltigen Glases und kristallinen Albits an der Na L_{2,3}- sowie Si L_{2,3}-Kante bestätigt werden.

In zukünftigen Experimenten sollten die von S. Petitgirard entwickelten Miniaturdiamantstempel mit einer Dicke von nur 0,48 mm verwendet werden. Die damit verbundene Verkleinerung der Weglänge der Röntgenstrahlen durch den Diamanten ermöglicht die Nutzung des Si(660) Analysatorbraggreflexes mit einer Energieauflösung von 0,7 eV. Die

bessere Energieauflösung wird das Identifizieren feiner spektraler Veränderungen der XRS Spektren induziert durch den Einbau von H_2O in die Schmelze ermöglichen. Eine verbesserte Kamerakonstruktion könnte die Verwendung von Analysatoren bei kleinem q ermöglichen und würde zusätzlich Zugang zur auf Einbau von H_2O sensitiven O K-Kante geben. Auch eine Erhöhung der Anzahl simulierter Spektren sowie einer Verlängerung der Trajektorien sollten vorgenommen werden, um für die gerechneten Spektren der Atome mit speziellen Umgebungen eine ausreichende Qualität zu erhalten. Mit allen diesen Anpassungen können in Zukunft in-situ bei extrem Drücken und Temperaturen feinste spektrale Veränderungen induziert durch den Einbau von H_2O in Schmelzen mittels XRS detektiert und aufgelöst werden.

Kapitel 9

Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen dieser Dissertation wurden geologisch relevante Proben unter extremen Drücken und Temperaturen mittels Röntgen-Raman Streuung und Röntgenemissionsspektroskopie untersucht.

Im ersten Teil der experimentellen Arbeiten wurde der druckinduzierte Spinübergang eisenhaltiger Karbonate von Fe^{2+} in synthetischen Siderit FeCO_3 und Magnesiosiderit $(\text{Mg}_{0,74}\text{Fe}_{0,26})\text{CO}_3$ Einkristallen bei Raumtemperatur bis zu einem Druck von 57 GPa mittels XRS an der Fe $M_{2,3}$ - und $L_{2,3}$ -Kante und XES an der Fe $K\beta_{1,3}$ und $K\beta_{2,5}$ vtc Emissionslinie charakterisiert. Für die Datenauswertung der XRS Spektren wurde eine neue Auswerteprozedur entwickelt, bei der mittels Auswahl bestimmter Pixelregionen des Detektors des XRS Spektrometers die Absorptionskanten auch in Fällen eines sehr komplexen Untergrundverlaufs extrahiert werden können. Speziell bei Hochdruckexperimenten unter Verwendung von DACs nimmt der Diamantbeitrag zum Untergrund mit steigendem Druck stark zu, was zur Folge haben kann, dass der Untergrundabzug über den herkömmlichen Weg nicht mehr möglich ist. Mit dieser neuen Auswertemethode konnte gezeigt werden, dass die gemessenen Spektren nicht nur sensitiv auf den Spinzustand von Fe sondern im Falle der vtc XES Spektren auch sensitiv auf die Bindungslängen zwischen dem Zentralatom und den Liganden reagieren. Bei den analysierten Fe $L_{2,3}$ XRS Spektren handelt es sich um die ersten und bisher einzigen Messungen unter Hochdruck. Die mit Referenzmessungen von Cho et al. mittels XAS [37] (Hierbei wurde der Spinübergang mittels Laserlicht induziert) und mit Rechnungen in Einklang stehende Formänderung der $L_{2,3}$ -Kante unter extremen Drücken hat gezeigt, dass die Form der $L_{2,3}$ -Kanten eindeutig den Spinzustand von Eisen charakterisiert.

Da die $M_{2,3}$ -Kanten direkt vor den $L_{2,3}$ -Kanten gemessen wurden (gleiche Druckbedingungen), konnten die spektralen Änderungen der $M_{2,3}$ -Kanten den HS- und LS-Zuständen von Fe^{2+} eindeutig zugeordnet werden. Die Fe $M_{2,3}$ Spektroskopie erlaubt damit eine Analyse des Spinzustandes der Probe unter extremen Drücken. Die Analyse der Formänderungen der Fe $M_{2,3}$ -Kanten mittels Differenzbildung von Spektren bei einem bestimmten Druck p und einer bei Atmosphärendruck oder niedrigen Drücken aufgenommenen HS-Referenz sowie die Modellierung der Spektren mittels Komponentenanpassung von HS- und LS-Referenzspektren haben ergeben, dass der Spinübergang abrupt über einen sehr kleinen Druckbereich abläuft und ein breiter Übergang auf Druckgradienten im Probenvolumen zurückzuführen ist. Die bisher kontrovers diskutierten Ergebnisse der unterschiedlichen Studien können daher eindeutig auf die unterschiedlich starken Druckgradienten zurückgeführt werden. Für eine genaue Bestimmung des Übergangsbereichs müssen daher gute hydrostatische Druckbedingungen vorherrschen. Die erfolgreiche Modellierung der Spektren im Spinübergangsbereich mittels der HS- und LS-Referenzspektren hat auch gezeigt, dass sich im Spinübergangsbereich auf Grund des Druckgradienten entlang der Probe HS-

und LS-Bereiche ohne das Auftreten eines Zwischenzustandes ausbilden. Die Kantenanalysen des Magnesiosiderit Mischkristalls, in dem ein Teil der Fe Atome durch Mg Atome substituiert sind, haben ergeben, dass bei Raumtemperatur die chemische Komposition den Spinübergangsdruck nicht bzw. nur sehr gering im Rahmen des Fehlers beeinflusst.

Parallel zu einigen Messungen an der Fe $M_{2,3}$ -Kante wurde die Fe $K\beta_{1,3}$ Emission detektiert. Hierfür wurde ein kombinierter Aufbau entwickelt und im Experiment eingesetzt, bei dem simultan XRS und XES zur Anwendung kamen. Die Analyse der simultan vermessenen Spektren mittels XRS an der Fe $M_{2,3}$ -Kante und XES an der Fe $K\beta_{1,3}$ Emissionslinie von FeCO_3 im Bezug auf den Spinzustand von Fe über die Integration absoluter Differenzen sowie über die Anpassung mittels HS- und LS-Referenzspektren haben ergeben, dass beide komplementäre Messmethoden dieselben Informationen im Hinblick auf den Spinübergang liefern. Daher ist die Detektion der Fe $K\beta_{1,3}$ Emission auf Grund der nur sehr kurzen benötigten Belichtungsdauer für die Bestimmung des Spinzustandes besonders gut geeignet. Parallel dazu können XRS Absorptionskanten von Elementen mit kleinen Ordnungszahlen vermessen werden, um zusätzlich Informationen über die lokale strukturelle und elektronische Änderungen zu erhalten. Mit dem in der vorliegenden Arbeit entwickelten Aufbau können daher erfolgreich druckinduzierte Veränderungen in der lokalen atomaren und elektronischen Struktur von Elementen mit kleinem Z durch XRS bei gleichzeitiger Untersuchung der elektronischen Zustände von Elementen mit größeren Ordnungszahlen wie Ge, Mn, Fe und Cu durch XES bei extremen Druck- und Temperaturbedingungen aufgelöst werden.

Zusätzlich zur $K\beta_{1,3}$ Emission konnte simultan auch die $K\beta_{2,5}$ vtc Emission in einer bisher nicht erreichten Qualität unter Hochdruck vermessen werden. Die druckinduzierte Kantenformänderung der vtc Emission zeigt dabei auf, dass diese noch zusätzlich Informationen über die Liganden des Eisens in der Kristallstruktur liefert, was die Anwendung auch für amorphe Systeme besonders interessant macht.

Die erfolgreich durchgeführten Messungen an $K\beta_{1,3}$ Emissionslinien lasergeheizter Proben bei extremen Drücken haben gezeigt, dass auf Grund der kurzen Belichtungsdauern das gesamte p/T Phasendiagramm mittels XES eingehend untersucht werden kann. Mit dem optimierten Aufbau, wie er für die aufgenommenen vtc Spektren Anwendung gefunden hat, kann man eventuell auch auf die schwache vtc XES zugreifen. XRS Messungen sind möglicherweise auch bei ausgewählten p/T Bedingungen möglich. Hierfür müssen aber die Druck- und Temperaturbedingungen über einen längeren Zeitraum von etwa 2 – 4 Stunden stabil gehalten werden.

Im zweiten Teil der experimentellen Arbeiten wurde das Kompressionsverhalten von SiO_2 Glas an der Si $L_{2,3}$ - und O K -Kante mittels XRS bei Drücken bis zu 108 GPa mit dem Fokus auf druckinduzierte Koordinationsänderungen untersucht. Für diese Messungen wurden von Sylvain Petitgirard entwickelten Miniaturdiamantstempel [147] verwendet, die den Photonenfluss am Ort der Probe um einen Faktor 3 erhöhen. Es wurde zudem dabei eine zylindrische Aussparung in den Diamantsstirnflächen genutzt, die eine Volumenvergrößerung der Probe in Strahlrichtung zur Folge hat. Diese optimierte Probenumgebung erlaubte es XRS Spektren in einer Qualität aufzunehmen, wie es bisher unter diesen p/T Bedingungen nicht möglich war.

Die experimentellen Daten wurden mit Simulationen verglichen, die mit Hilfe von MD Simulationstrajektorien von Wu et al. [68] mit dem OCEAN Code durch Lösung der Bethe-Salpeter Gleichung (BSE, engl.: Bethe-Salpeter Equation) berechnet wurden. Referenzmessungen von 6-fach koordiniertem Stishovit sowie die Berechnungen von SiO_2 in einer CaCl_2

Struktur unter der Verwendung einer linearen Extrapolation wurden herangezogen, um z.B. genaue Aussagen über die Koordinationszahl von SiO_2 bei diesen extremen Druckbedingungen machen zu können.

Die Studie hat unter anderem ergeben, dass sich die Si Koordinationszahl zwischen 20 – 27 GPa von $\text{CN} = 4$ auf eine gemischte Koordination von $\text{CN} = 5/6$ erhöht und zwischen 60 – 70 GPa das 5-fach koordinierte Si zum größten Teil durch Si mit der Koordinationszahl $\text{CN} = 6$ ausgetauscht wird. Im zweiten Übergangsbereich zwischen 60 – 70 GPa wurde erstmalig ein metastabiler Zustand entdeckt, der während der Messung aufgrund struktureller Umordnung im Glas durch die auftretende Koordinationsänderung in den Grundzustand relaxierte. Für größere Drücke von bis zu 110 GPa zeigt die MD Simulation einen weiteren Anstieg des 6-fach koordinierten auf Kosten von 5-fach koordinierten Si auf. Erste, klare Anzeichen für Si mit $\text{CN} > 6$ gab es in den Simulationen erst ab $p \approx 150$ GPa mit guter Übereinstimmung mit Untersuchungen mittels Brillouin Spektroskopie.

Im Gegensatz zu unseren Ergebnissen zeigen die XRD Studien schon bereits ab einem Druck von 40 GPa eine mittlere Si CN von 6. Der Grund für die Diskrepanz könnte in der großen Ungenauigkeit dieser Messmethode liegen, die nur Aussagen über die gemittelte CN und nicht über die Verhältnisse von unterschiedlichen CNs als Funktion des Druckes macht und damit den Wert überschätzt. Auch müssen zusätzlich Annahmen für Dichten gemacht werden, wodurch die CN Bestimmung eine große Ungenauigkeit aufweist ($\text{CN} \pm 0,65$ [11]). Im Gegensatz dazu stehen die Dichtemessungen von Petitgirard et al. [10] im guten Einklang mit unseren Ergebnissen.

Im Falle der O Kante tritt der strukturelle Übergang von Sauerstoff mit einer $\text{CN} = 2$ auf $\text{CN} = 3$ schon bei einem Druck von ≈ 40 GPa auf und deutet darauf hin, dass die elektronische Umgebung von O und Si auf unterschiedliche Art und Weisen komprimiert und neu angeordnet wird. Das Modell harter Kugeln für die Erklärung der strukturellen Neuordnung von SiO_2 reicht nicht mehr aus. Da die Übereinstimmung der XRS Spektren des abgeschreckten Glases mit den MD Simulationen der Schmelze gut ist, kann man annehmen, dass die Koordinationsänderung im abgeschreckten Glas ähnlich zu den strukturellen Änderungen in der Schmelze sind. Es konnte auch gezeigt werden, dass das Auftreten einer Si CN von größer 6 bis zur Kernmantelgrenze sehr unwahrscheinlich ist und damit die Dichte silikatischer Schmelzen die Dichte der kristallinen Phase nicht überschreitet.

Im dritten Teil der experimentellen Arbeiten wurde zunächst die lokale atomare Struktur von trockenem $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ und wasserhaltigem $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Glas ex-situ mittels XRS untersucht. Der Vergleich der ex-situ XRS Spektren der O K-, der Na $L_{2,3}$ - und K-, der Al $L_{2,3}$ - sowie der Si $L_{2,3}$ -Kante des $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ Glases mit den Simulationen der Schmelze hat gezeigt, dass das in der MD Simulation der wasserhaltigen Schmelze auftretende OH/ H_2O Verhältnis zu groß ausfällt, um die experimentellen Befunde eindeutig mit Rechnungen zu bestätigen. Durch die Kategorisierung der Atome nach bestimmten Umgebungen bezogen auf OH^- und H_2O konnte jedoch gezeigt werden, dass bei einem kleineren OH/ H_2O Verhältnis in den Simulationen eine Übereinstimmung zwischen Experiment und Rechnungen gefunden werden kann. Diese Schlussfolgerung ist jedoch nicht eindeutig, da die Qualität der gerechneten XRS Spektren auf Grund der sehr geringen Anzahl von Atomen in der unmittelbaren Nähe von H_2O nicht ausreichend ist. Es kann allerdings davon ausgegangen werden, dass die Art des Wassereinbaus in Schmelzen nicht abgeschreckt werden kann und damit in-situ Messungen unerlässlich sind.

Erste in-situ Experimente an der Na $L_{2,3}$ -, Al $L_{2,3}$ - und Si $L_{2,3}$ -Kante der wasserhaltigen

NaAlSi₃O₈ Schmelze haben gezeigt, dass die Vermessung einer Schmelze bei extremen Temperaturen und Drücken mittels XRS generell möglich ist. Während der Messung bei 0,5 GPa und 400 °C wurde auf Grund eines Druckabfalls in der HDAC Kristallisation beobachtet. Die Kristallisation konnte mit Referenzspektren des wasserhaltigen Glases und kristallinen Albits an der Na L_{2,3}- sowie Si L_{2,3}-Kante bestätigt werden. Dieses sehr vielversprechende Ergebnis zeigt, dass in-situ bei extremen Drücken und Temperaturen strukturelle Veränderungen mittels XRS detektierbar sind und aufgelöst werden können. Auf Grund der Kristallisation sowie der schlechten Energieauflösung des Experimentes konnten jedoch keine genauen Aussagen über die Struktur der Schmelze im Vergleich zur Struktur des Glases gemacht werden.

Die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Studien haben insgesamt gezeigt, dass XRS und XES sehr mächtige Werkzeuge darstellen, um die lokale atomare und elektronische Struktur geologisch relevanter Proben ex-situ als auch in-situ unter extremen Drücken und Temperaturen untersuchen zu können. Die Verwendung von Miniaturdiamantstempeln mit einer zylindrischen Aussparung in der Stirnfläche der Diamanten sowie die neuartige Datenauswertung haben darüber hinaus zu einer signifikanten Verbesserung des Signal-zu-Rausch-Verhältnisses bei den XRS Messungen geführt.

In zukünftigen experimentellen Studien könnte die Kombination von XRS und XES genutzt werden, um die Kartierung des Spinzustandes von Probensystemen in einem weiten *p/T* Bereich zu ermöglichen. Ein gerade aktuelles Beispiel könnte die Untersuchung der Hochdruck- und Hochtemperaturphasen eisenhaltiger Karbonate sein. Bei Drücken über 80 GPa und Temperaturen über 1500 K wurden für Siderit und Magnesiosiderit neue Phasen entdeckt, bei denen die dreieckig-planaren CO₃²⁻ Strukturen zu tetraedisch koordinierten CO₄⁴⁻ Gruppen wechselt [33]. Diese Koordinationsänderungen können beispielsweise Einflüsse auf den Oxidationszustand sowie den Spinzustand von Eisen haben.

Die bereits durchgeführten Untersuchungen zur Kompression bei hohen Drücken könnten auf komplexere Gläser wie SiO₂-Al₂O₃ oder (Ca,Mg)SiO₃ ausgeweitet und im Vergleich zu den Ergebnissen von SiO₂ in Bezug gebracht werden. In Zukunft werden aber zur Aufklärung der Struktur von Schmelzen viel mehr experimentelle Untersuchungen bei extremen *p/T* Bedingungen notwendig sein, die weitere Optimierungen des komplexen XRS und XES Aufbaus nötig machen.

Blickt man weit in die Zukunft, dann könnten die Experimente bei statischen Druck- und Temperaturbedingungen auf zeitaufgelöste Studien ausgeweitet werden, um zusätzlich Informationen über die Dynamik wie etwa der Spinzustands- sowie Koordinationsänderung zu erhalten. Dies ist allerdings ein sehr ambitioniertes Ziel.

Literaturverzeichnis

- [1] Duffy, T. S. Mineralogy at the extremes. *Nature*, 451:269–270, 2008.
- [2] Hemley, R. J. & Cohen, R. E. Silicate Perovskite. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 20:553–600, 1992.
- [3] Sherman, D. M. The high-pressure electronic structure of magnesiowustite (Mg,Fe)O: applications to the physics and chemistry of the lower mantle. *J. Geophys. Res.*, 96:14299–14312, 1991.
- [4] Brenker, F. E., Vollmer, C., Vincze, L., Vekemans, B., Szymanski, A., Janssens, K., Szaloki, I., Nasdala L., Joswig, W. & Kaminsky, F. Carbonates from the lower part of transition zone or even the lower mantle. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 260:1–9, 2007.
- [5] Dasgupta, R. & Hirschmann, M. M. The deep carbon cycle and melting in Earth's interior. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 298:1–13, 2010.
- [6] Müller, J., Speziale, S., Efthimiopoulos, I., Jahn, S. & Koch-Müller, M. Raman spectroscopy of siderite at high pressure: Evidence for a sharp spin transition. *Am. Mineral.*, 101:2638–2644, 2016.
- [7] Cerantola, V., McCammon, C., Kuppenko, I., Kantor, I., Marini, C., Wilke, M., Ismailova, L., Solopova, N., Chumakov A., Pascarelli, S. & Dubrovinsky, L. High-pressure spectroscopic study of siderite (FeCO₃) with a focus on spin crossover. *Am. Mineral.*, 100:2670–2681, 2015.
- [8] Lin, J.-F., Speziale, S., Mao, Z. & Marquardt, H. Effects of the electronic spin transitions of iron in lower mantle minerals: implications for deep mantle geophysics and geochemistry. *Rev. Geophys.*, 51:244–275, 2013.
- [9] Lavina, B., Dera, P., Downs, R. T., Prakapenka, V., Rivers, M., Sutton, S. & Nicol, M. Siderite at lower mantle conditions and the effects of the pressure-induced spin-pairing transition. *Geophys. Res. Lett.*, 36:L23306, 2009.
- [10] Petitgirard, S., Malfait, W. J., Journaux, B., Collings, I. E., Jennings, E. S., Blanchard, I., Kantor, I., Kurnosov, A., Cotte, M., Dane, T., Burghammer, M. & Rubie, D. C. SiO₂ Glass Density to Lower-Mantle Pressures. *Phys. Rev. Lett.*, 119:215701, 2017.
- [11] Prescher, C., Prakapenka, V. B., Stefanski, J., Jahn, S., Skinner, L. B. & Wang, Y. Beyond sixfold coordinated Si in SiO₂ glass at ultrahigh pressures. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 114:10041–10046, 2017.
- [12] Benmore, C. J., Soignard, E., Amin, S. A., Guthrie, M., Shastri, S. D., Lee, P. L. & Yarger, J. L. Structural and topological changes in silica glass at pressure. *Phys. Rev. B*, 81:054105, 2010.

- [13] Sato, T. & Funamori, N. High-pressure structural transformation of SiO₂ glass up to 100 GPa. *Phys. Rev. B.*, 82:184102, 2010.
- [14] Sato, T. & Funamori, N. Sixfold-Coordinated Amorphous Polymorph of SiO₂ under High Pressure. *Phys. Rev. Lett.*, 101:255502, 2008.
- [15] Mysen, B. O. & Richet, P. *Silicate Glasses and Melts: Properties and Structure. Developments in Geochemistry 10*, Elsevier Science, 2005.
- [16] Kohn, S. C. The dissolution mechanisms of water in silicate melts; a synthesis of recent data. *Mineral. Mag.*, 64:389–408, 2000.
- [17] Dubrovinsky, L., Dubrovinskaya, N., Narygina, O., Kantor, I., Kuznetsov, A., Praka-penka, V. B., Vitos, L., Johansson, B., Mikhaylushkin, A. S., Simak, S. I. & Abrikosov, I. A. Body-Centered Cubic Iron-Nickel Alloy in Earth's Core. *Science*, 316:1880–1883, 2007.
- [18] Dewaele, A., Mezouar, M., Guignot, N. & Loubeyre, P. Melting of lead under high pressure studied using second-scale time-resolved x-ray diffraction. *Phys. Rev. B*, 76:144106, 2007.
- [19] Hirose, K. Postperovskite phase transition and its geophysical implications. *Rev. Geo-phys.*, 44:RG3001, 2006.
- [20] Müller, J., Efthimiopoulos, I., Jahn, S. & Koch-Müller, M. Effect of temperature on the pressure-induced spin transition in siderite and iron-bearing magnesite: a Raman spectroscopy study. *Eur. J. Mineral.*, 29:785–793, 2017.
- [21] Spivak, A., Solopova, N., Cerantola, V., Bykova, E., Zakharchenko, E., Dubrovinsky, L. & Litvin, Y. Raman study of MgCO₃-FeCO₃ carbonate solid solution at high pressures up to 55 GPa. *Phys. Chem. Minerals*, 41:633–638, 2014.
- [22] Farfan, G., Wang, S., Ma, H., Caracas, R. & Mao, W. L. Bonding and structural changes in siderite at high pressure. *Am. Mineral.*, 97:1421–1426, 2012.
- [23] Lin, J.-F. & Wheat, A. Electronic spin transition of iron in the Earth's lower mantle. *Hyperfine Interact.*, 207:81–88, 2012.
- [24] McMillan, P. F. & Remmele, R. L. Hydroxyl sites in SiO₂ glass: a note on infrared and Raman spectra. *Am. Mineral.*, 71:772–778, 1986.
- [25] Stolen, R. H. & Walrafen, G. E. Water and its relation to broken bond defects in fused silica. *J. Chem. Phys.*, 64:2623–2631, 1976.
- [26] Lobanov, S. S., Goncharov, A. F. & Litasov, K. D. Optical properties of siderite (FeCO₃) across the spin transition: Crossover to iron-rich carbonates in the lower mantle. *Am. Mineral.*, 100:1059–1064, 2015.
- [27] Stolper, E. Water in Silicate Glasses: An Infrared Spectroscopic Study. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 81:1–17, 1982.
- [28] McMillan, P. Structural studies of silicate glasses and melts-applications and limitations of Raman spectroscopy. *Am. Mineral.*, 69:622–644, 1984.

- [29] Park, J., Heo, S., Chung, J. G. & Park, G.-S. Electron energy loss spectroscopy characterization of TANOS (TaN/Al₂O₃/Si₃N₄/SiO₂/Si) stacks. *Microsc. Microanal.*, 19:109–113, 2013.
- [30] Boulard, E., Menguy, N., Auzende, A. L., Benzerara, K., Bureau, H., Antonangeli, D., Corgne, A., Morard, G., Siebert, J., Perrillat, J. P., Guyot, F. & Fiquet, G. Experimental investigation of the stability of Fe-rich carbonates in the lower mantle. *J. Geophys. Res.*, 117:B02208, 2012.
- [31] Calvert, C. C., Brown, A. & Brydson, R. Determination of the local chemistry of iron in inorganic and organic materials. *J. Electron. Spectrosc. Relat. Phenom.*, 143:173–187, 2005.
- [32] Cavé, L., Al, T., Loomer, D., Cogswell, S. & Weaver, L. A STEM/EELS method for mapping iron valence ratios in oxide minerals. *Micron*, 37:301–309, 2006.
- [33] Cerantola, V., Bykova, E., Kuppenko, I., Merlini, M., Ismailova, L., McCammon, C., Bykov, M., Chumakov, A. I., Petitgirard, S., Kantor, I., Svitlyk, V., Jacobs, J., Hanfland, M., Mezouar, M., Prescher, C., Ruffer, R., Prakapenka, V. B. & Dubrovinsky, L. Stability of iron-bearing carbonates in the deep Earth's interior. *Nature Commun.*, 8:15960, 2017.
- [34] McCammon, C. A., Frost, D. J., Smyth, J. R., Laustsen, H. M. S., Kawamoto, T., Ross, N. L. & van Aken, P. A. Oxidation state of iron in hydrous mantle phases: implications for subduction and mantle oxygen fugacity. *Phys. Earth Planet. Inter.*, 143-144:157–169, 2004.
- [35] Ohira, I., Murakami, M., Kohara, S., Ohara, K. & Ohtani, E. Ultrahigh-pressure acoustic wave velocities of SiO₂-Al₂O₃ glasses up to 200 GPa. *Prog. Earth Planet. Sci.*, 3:18, 2016.
- [36] Murakami, M. & Bass, J. D. Evidence of denser MgSiO₃ glass above 133 gigapascal (GPa) and implications for remnants of ultradense silicate melt from a deep magma ocean. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 108:17286–17289, 2011.
- [37] Cho, H., Strader, M. L., Hong, K., Jamula, L., Gullikson, E. M., Kim, T. K., de Groot, F. M. F., McCusker, J. K., Schoenlein, R. W. & Huse, N. Ligand-field symmetry effects in Fe(II) polypyridyl compounds probed by transient X-ray absorption spectroscopy. *Faraday Discuss.*, 157:463–474, 2012.
- [38] Berry, A. J., Yaxley, G. M., Woodland, A. B. & Foran, G. J. A XANES calibration for determining the oxidation state of iron in mantle garnet. *Chem. Geol.*, 278:31–37, 2010.
- [39] Farges, F., de Wispelaere, S., Rossano, S., Muños, M., Wilke, M., Flank, A.-M. & Lagarde, P. Local Structures around Si, Al and Na in Hydrated Silicate Glasses. *AIP Conf. Proc.*, 882:214–216, 2007.
- [40] Cartier dit Moulin, Ch., Flank, A. M., Rudolf, P. & Chen, C. T. Electronic Structure from Iron L-edge Spectroscopy: An Example of Spin Transition Evidenced by Soft X-ray Absorption Spectroscopy. *Jpn. J. Appl. Phys.*, 32:308–310, 1993.
- [41] Als-Nielsen, J. & McMorrow, D. *Elements of Modern X-ray Physics*. Wiley, 2011.
- [42] Sanloup, C., Drewitt, J. W. E., Konôpková, Z., Dalladay-Simpson, P., Morton, D. M., Rai, N., van Westrenen, W. & Morgenroth, W. Structural change in molten basalt at deep mantle conditions. *Nature*, 503:104–107, 2013.

- [43] Lavina, B., Dera, P., Downs, R. T., Yang, W., Sinogeikin, S., Meng, Y., Shen, G. & Schiferl, D. Structure of siderite FeCO_3 to 56 GPa and hysteresis of its spin-pairing transition. *Phys. Rev. B*, 82:064110, 2010.
- [44] Ruffer, R. & Chumakov, A. Nuclear inelastic scattering. *Hyperfine Interact.*, 128:255–272, 2000.
- [45] Burkel, E. Phonon spectroscopy by inelastic x-ray scattering. *Rep. Prog. Phys.*, 63:171–232, 2000.
- [46] Glatzel, P. & Bergmann U. High resolution 1s core hole X-ray spectroscopy in 3d transition metal complexes-electronic and structural information. *Coord. Chem. Rev.*, 249:65–95, 2005.
- [47] Vankó, G., Neisius, T., Molnár, G., Renz, F., Kárpáti, S., Shukla, A. & de Groot, F. M. F. Probing the 3d Spin Momentum with X-ray Emission Spectroscopy: The Case of Molecular-Spin Transitions. *J. Phys. Chem. B*, 110:11647–11653, 2006.
- [48] Bergmann, U., Horne, C. R., Collins, T. J., Workman, J. M. & Cramer, S. P. Chemical dependence of interatomic X-ray transition energies and intensities - a study of Mn $K\beta''$ and $K\beta_{2,5}$ spectra. *Chem. Phys. Lett.*, 302:119–124, 1999.
- [49] Feroughi, O. M., Sternemann, C., Sahle, Ch. J., Schroer, M. A., Sternemann, H., Conrad, H., Hohl, A., Seidler, G. T., Bradley, J., Fister, T. T., Balasubramanian, M., Sakko, A., Pirkkalainen, K., Hämäläinen, K. & Tolan, M. Phase separation and Si nanocrystal formation in bulk SiO studied by x-ray scattering. *Appl. Phys. Lett.*, 96:081912, 2010.
- [50] Lee, S. K., Lin, J.-F., Cai, Y. Q., Hiraoka, N., Eng, P. J., Okuchi, T., Mao, H.-K., Meng, Y., Hu, M. Y., Chow, P., Shu, J., Li, B., Fukui, H., Lee, B. H., Kim, H. N. & Yoo, C.-S. X-ray Raman scattering study of MgSiO_3 glass at high pressure: Implication for triclustered MgSiO_3 melt in Earth's mantle. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 105:7925–7929, 2008.
- [51] Nyrow, A., Tse, J. S., Hiraoka, N., Desgreniers, S., Büning, T., Mende, K., Tolan, M., Wilke, M. & Sternemann, C. Pressure induced spin transition revealed by iron $M_{2,3}$ -edge spectroscopy. *Appl. Phys. Lett.*, 104:262408, 2014.
- [52] Weis, C., Sternemann, C., Cerantola, V., Sahle, Ch. J., Spiekermann, G., Harder, M., Forov, Y., Kononov, A., Sakrowski, R., Yavaş, H., Tolan, M. & Wilke, M. Pressure driven spin transition in siderite and magnesiosiderite single crystals. *Scientific Reports*, 7:16526, 2017.
- [53] Schülke, W. *Electron dynamics by inelastic x-ray scattering*. Oxford Series on Synchrotron Radiation. Oxford University Press., 2007.
- [54] Liu, J., Lin, J.-F., Mao, Z. & Prakapenka, V. B. Thermal equation of state and spin transition of magnesiosiderite at high pressure and temperature. *Am. Mineral.*, 99:84–93, 2014.
- [55] Hsu, H. & Huang, S.-C. Spin crossover and hyperfine interactions of iron in $(\text{Mg,Fe})\text{CO}_3$ ferromagnesite. *Phys. Rev. B*, 94:060404(R), 2016.
- [56] Lavina, B., Dera, P., Downs, R. T., Tschauner, O., Yang, W., Shebanova, O. & Shen, G. Effect of dilution on the spin pairing transition in rhombohedral carbonates. *High Pressure Res.*, 30:224–229, 2010.

- [57] Rueff, J.-P., Kao, C.-C., Struzhkin, V. V., Badro, J., Shu, J., Hemley, R. J. & Mao, H. K. Pressure-Induced High-Spin to Low-Spin Transition in FeS Evidenced by X-Ray Emission Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 82:3284–3287, 1999.
- [58] Rueff, J.-P., Mattila, A., Badro, J., Vankó, G. & Shukla, A. Electronic properties of transition-metal oxides under high pressure revealed by x-ray emission spectroscopy. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 17:S717–S726, 2005.
- [59] Lin, J.-F., Struzhkin, V. V., Jacobsen, S. D., Hu, M. Y., Chow, P., Kung, J., Liu, H., Mao, H.-K. & Hemley, R. J. Spin transition of iron in magnesiowüstite in the Earth's lower mantle. *Nature*, 436:377–380, 2005.
- [60] Lin, J.-F., Vankó, G., Jacobsen, S. D., Iota, V., Struzhkin, V. V., Prakapenka, V. B., Kuznetsov, A. & Yoo, C.-S. Spin Transition Zone in Earth's Lower Mantle. *Science*, 317:1740–1743, 2007.
- [61] Mattila, A., Pylkkänen, T., Rueff, J.-P., Huotari, S., Vankó, G., Hanfland, M., Lehtinen, M. & Härmäläinen, K. Pressure induced magnetic transition in siderite FeCO₃ studied by x-ray emission spectroscopy. *J. Phys.: Condens. Matter*, 19:386206, 2007.
- [62] Mao, Z., Lin, J.-F., Yang, J., Wu, J., Watson, H. C., Xiao, Y., Chow, P. & Zhao, J. Spin and valence states of iron in Al-bearing silicate glass at high pressures studied by synchrotron Mössbauer and X-ray emission spectroscopy. *Am. Mineral.*, 99:415–423, 2014.
- [63] Sanchez-Valle, C. & Bass, J. D. Elasticity and pressure-induced structural changes in vitreous MgSiO₃-enstatite to lower mantle pressures. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 295:523–530, 2010.
- [64] Sakamaki, T., Kono, Y., Wang, Y., Park, C., Yu, T., Jing, Z. & Shen, G. Contrasting sound velocity and intermediate-range structural order between polymerized and depolymerized silicate glasses under pressure. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 391:288–295, 2014.
- [65] Millot, M., Dubrovinskaia, N., Černok, A., Blaha, S., Dubrovinsky, L., Braun, D. G., Celliers, P. M., Collins, G. W., Eggert, J. H. & Jeanloz, R. Shock compression of stishovite and melting of silica at planetary interior conditions. *Science*, 347:418–420, 2015.
- [66] Karki, B. B., Bhattarai, D. & Stixrude, L. First-principles simulations of liquid silica: Structural and dynamical behavior at high pressure. *Phys. Rev. B*, 76:104205, 2007.
- [67] Meade, C., Hemley, R. J. & Mao, H. K. High-Pressure X-Ray Diffraction of SiO₂ Glass. *Phys. Rev. Lett.*, 69:1387–1390, 1992.
- [68] Wu, M., Liang, Y., Jiang, J.-Z. & Tse, J. S. Structure and Properties of Dense Silica Glass. *Scientific Reports*, 2:398, 2012.
- [69] Hetherington, G., Jack, K. H. & Kennedy, J. C. The viscosity of vitreous silica. *Phys. Chem. Glasses*, 5:130–136, 1964.
- [70] Shelby, J. E. & McVay, G. L. Influence of water on the viscosity and thermal expansion of sodium trisilicate glasses. *J. Non-Cryst. Solids*, 20:439–449, 1976.
- [71] Blume, M. Magnetic scattering of x-rays (invited). *J. Appl. Phys.*, 57:3615–3618, 1985.
- [72] Kroemer, H. The Thomas precession factor in spin-orbit interaction. *Am. J. Phys.*, 72:51–52, 2004.

- [73] Kotani, A. & Shin, S. Resonant inelastic x-ray scattering spectra for electrons in solids. *Rev. Mod. Phys.*, 73:203–246, 2001.
- [74] Kramers, H. A. & Heisenberg, W. Über die Streuung von Strahlung durch Atome. *Z. Phys.*, 31:681–708, 1925.
- [75] Tulkki, J. & Åberg, T. Statistical theory of electronic Raman resonance scattering by oriented atoms. *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.*, 13:3341–3360, 1980.
- [76] de Groot, F. M. F. & Kotani, A. *Core level spectroscopy of solids*. CRC Press, 2008.
- [77] Van Hove, L. Correlations in Space and Time and Born Approximation Scattering in Systems of Interacting Particles. *Phys. Rev.*, 95:249–262, 1954.
- [78] Thompson, A. C. & Vaughan, D., editors. *X-ray Data Booklet*. Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California, second edition, 2001.
- [79] Soininen, J. A., Ankudinov, A. L. & Rehr, J. J. Inelastic scattering from core electrons: A multiple scattering approach. *Phys. Rev. B*, 72:045136, 2005.
- [80] Soininen, J. A., Mattila, A., Rehr, J. J., Galambosi, S. & Hämäläinen, K. Experimental determination of the core-excited electron density of states. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 18:7327–7336, 2006.
- [81] Mizuno, Y. & Ohmura, Y. Theory of X-Ray Raman Scattering. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 22:445–449, 1967.
- [82] Krisch, M. H., Sette, F., Masciovecchio, C. & Verbeni, R. Momentum Transfer Dependence of Inelastic X-Ray Scattering from the Li K Edge. *Phys. Rev. Lett.*, 78:2843–2846, 1997.
- [83] Nagasawa, H., Mourikis, S. & Schülke, W. Momentum-Transfer Dependence of the Near Edge Structure of Li. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 66:3139–3146, 1997.
- [84] Sternemann, H., Soininen, J. A., Sternemann, C., Hämäläinen, K. & Tolan, M. Near-edge structure of nonresonant inelastic x-ray scattering from L-shell core levels studied by a real-space multiple-scattering approach. *Phys. Rev. B*, 75:075118, 2007.
- [85] Gordon, R. A., Seidler, G. T., Fister, T. T., Haverkort, M. W., Sawatzky, G. A., Tanaka, A. & Sham, T. K. High multipole transitions in NIXS: Valence and hybridization in 4f systems. *EPL*, 81:26004, 2008.
- [86] Nyrow, A., Sternemann, C., Wilke, M., Gordon, R. A., Mende, K., Yavaş, H., Simonelli, L., Hiraoka, N., Sahle, Ch. J., Huotari, S., Andreozzi, G. B., Woodland, A. B., Tolan, M. & Tse, J. S. Iron speciation in minerals and glasses probed by $M_{2/3}$ -edge X-ray Raman scattering spectroscopy. *Contrib. Mineral. Petrol.*, 167:1012, 2014.
- [87] Bradley, J. A., Moore, K. T., van der Laan, G., Bradley, J. P. & Gordon, R. A. Core and shallow-core d- to f-shell excitations in rare-earth metals. *Phys. Rev. B*, 84:205105, 2011.
- [88] Morosan, E., Natelson, D., Nevidomskyy, A. H. & Si, Q. Strongly Correlated Materials. *Adv. Mater.*, 24:4896–4923, 2012.
- [89] Haverkort, M. W., Tanaka, A., Tjeng, L. H. & Sawatzky, G. A. Non-resonant inelastic x-ray scattering involving excitonic excitations. *Phys. Rev. Lett.*, 99:257401, 2007.

- [90] Sahle, Ch. J., Sternemann, C., Sternemann, H., Tse, J. S., Gordon, R. A., Desgreniers, S., Maekawa, S., Yamanaka, S., Lehmkuhler, F., Wieland D. C. F., Mende, K., Huotari, S. & Tolan, M. The Ba 4d-4f giant dipole resonance in complex Ba/Si compounds. *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, 47:045102, 2014.
- [91] Bergmann, U. & Glatzel, P. X-ray emission spectroscopy. *Photosynth. Res.*, 102:255–266, 2009.
- [92] Peng, G., deGroot, F. M. F., Hämäläinen, K., Moore, J. A., Wang, X., Grush, M. M., Hastings, J. B., Siddons, D. P., Armstrong, W. H., Mullins, O. C. & Cramer, S. P. High-resolution manganese X-ray-fluorescence spectroscopy. Oxidation-state and spin-state sensitivity. *J. Am. Chem. Soc.*, 116:2914–2920, 1994.
- [93] Hermsmeier, B., Fadley, C. S., Krause, M. O., Jimenez-Mier, J., Gerard, P. & Manson, S. T. Direct Evidence from Gas-Phase Atomic Spectra for an Unscreened Intra-Atomic Origin of Outer-Core Multiplet Splittings in Solid Manganese Compounds. *Phys. Rev. Lett.*, 61:2592–2595, 1988.
- [94] Sinković, B. & Fadley, C. S. Spin-polarized photoelectron diffraction. *Phys. Rev. B*, 31:4665–4668, 1985.
- [95] Spiekermann, G., Harder, M., Gilmore, K., Zalden, P., Sahle, Ch. J., Petitgirard, S., Wilke, M., Biedermann, N., Weis, C., Morgenroth, W., Kulik, E., Nishiyama, N., Yavaş, H. & Sternemann, C. Determination of local structure of amorphous GeO₂ up to 100 GPa by Kβ'' X-ray emission spectroscopy. *Eingereicht bei Phys. Rev. X*, 2018.
- [96] Tsutsumi, K., Nakamori, H. & Ichikawa, K. X-Ray Mn Kβ emission spectra of manganese oxides and manganates. *Phys. Rev. B*, 13:929–933, 1976.
- [97] Condon, E. U. & Shortley, G. H. *The Theory of Atomic Spectra*. Cambridge U.P., London, 1935.
- [98] Weir, C. E., Lippincott, E. R., Van Valkenburg, A. & Bunting, E. N. Infrared Studies in the 1- to 15-Micron Region to 30.000 Atmospheres. *J. Res. Natl. Bur. Stand., Sect. A*, 63A:55–62, 1959.
- [99] Boehler, R. New diamond cell for single-crystal x-ray diffraction. *Rev. Sci. Instr.*, 77:115103, 2006.
- [100] Schmidt, C. & Chou, I.-M. *The Hydrothermal Diamond Anvil Cell (HDAC) for Raman spectroscopic studies of geological fluids at high pressures and temperatures*. In: *Raman spectroscopy applied to Earth sciences and cultural heritage*, chapter 7, pages 247–276. European Mineralogical Union, 2012.
- [101] Kantor, I., Prakapenka, V., Kantor, A., Dera, P., Kurnosov, A., Sinogeikin, S., Dubrovinskaia, N. & Dubrovinsky, L. BX90: A new diamond anvil cell design for X-ray diffraction and optical measurements. *Rev. Sci. Instrum.*, 83:125102, 2012.
- [102] Klotz, S., Chervin, J.-C., Munsch, P. & Le Marchand, G. Hydrostatic limits of 11 pressure transmitting media. *J. Phys. D.: Appl. Phys.*, 42:075413, 2009.
- [103] Mills, R. L., Liebenberg, D. H., Bronson, J. C. & Schmidt, L. C. Procedure for loading diamond cells with high-pressure gas. *Rev. Sci. Instr.*, 51:891–895, 1980.

- [104] Kurnosov, A., Kantor, I., Boffa-Balaran, T., Lindhardt, S., Dubrovinsky, L., Kuznetsov, A. & Zehnder, B. H. A novel gas-loading system for mechanically closing of various types of diamond anvil cells. *Rev. Sci. Instr.*, 79:045110, 2008.
- [105] Sakai, T., Yagi, T., Ohfuji, H., Irifune, T., Ohishi, Y., Hirao, N., Suzuki, Y., Kuroda, Y., Asakawa, T. & Kanemura, T. High-pressure generation using double stage micro-paired diamond anvils shaped by focused ion beam. *Rev. Sci. Instrum.*, 86:033905, 2015.
- [106] Lobanov, S. S., Prakapenka, V. B., Prescher, C., Konôpková, Z., Liermann, H.-P., Crispin, K. L., Zhang, C. & Goncharov, A. F. Pressure, stress, and strain distribution in the double-stage diamond anvil cell. *J. Appl. Phys.*, 118:035905, 2015.
- [107] Dubrovinsky, L., Dubrovinskaia, N., Prakapenka, V. B. & Abakumov, A. M. Implementation of micro-ball nanodiamond anvils for high-pressure studies above 6 Mbar. *Nat. Commun.*, 3:1163, 2012.
- [108] Dubrovinsky, L., Dubrovinskaia, N., Bykova, E., Bykov, M., Prakapenka, V., Prescher, C., Glazyrin, K., Liermann, H.-P., Hanfland, M., Ekholm, M., Feng, Q., Pourovskii, L. V., Katsnelson, M. I., Wills, J. M. & Abrikosov, I. A. The most incompressible metal osmium at static pressures above 750 gigapascals. *Nature*, 525:226–229, 2015.
- [109] Dubrovinskaia, N., Dubrovinsky, L., Solopova, N. A., Abakumov, A., Turner, S., Hanfland, M., Bykova, E., Bykov, M., Prescher, C., Prakapenka, V. B., Petitgirard S., Chuvashova, I., Gasharova, B., Mathis, Y.-L., Ershov, P., Snigireva I. & Snigirev, A. Terapascal static pressure generation with ultrahigh yield strength nanodiamond. *Sci. Adv.*, 2:e1600341, 2016.
- [110] Stevenson, D. J. A planetary perspective on the deep Earth. *Nature*, 451:261–265, 2008.
- [111] Ming, L.-C. & Bassett, W. A. Laser heating in the diamond anvil press up to 2000 °C sustained and 3000 °C pulsed at pressures up to 260 kilobars. *Rev. Sci. Instr.*, 45:1115–1118, 1974.
- [112] Bassett, W. A. The birth and development of laser heating in diamond anvil cells. *Rev. Sci. Instr.*, 72:1270–1272, 2001.
- [113] Dubrovinsky, L., Glazyrin, K., McCammon, C., Narygina, O., Greenberg, E., Übelhack, S., Chumakov, A. I., Pascarelli, S., Prakapenka, V., Bock, J. & Dubrovinskaia, N. Portable laser-heating system for diamond anvil cells. *J. Synchrotron Rad.*, 16:737–741, 2009.
- [114] Boehler, R., Musshoff, H. G., Ditz, R., Aquilanti, G. & Trapananti, A. Portable laser-heating stand for synchrotron applications. *Rev. Sci. Instr.*, 80:045103, 2009.
- [115] Kuppenko, I., Dubrovinsky, L., Dubrovinskaia, N., McCammon, C., Glazyrin, K., Bykova, E., Boffa Ballaran, T., Sinmyo, R., Chumakov, A. I., Potapkin, V., Kantor, A., Rüf-fer, R., Hanfland, M., Crichton, W. & Merlini, M. Portable double-sided laser-heating system for Mössbauer spectroscopy and X-ray diffraction experiments at synchrotron facilities with diamond anvil cells. *Rev. Sci. Instr.*, 83:124501, 2012.
- [116] Meng, Y., Shen, G. & Mao, H. K. Double-sided laser heating system at HPCAT for *in situ* x-ray diffraction at high pressures and high temperatures. *J. Phys.: Condens. Matter*, 18:S1097–S1103, 2006.

- [117] Schultz, E., Mezouar, M., Crichton, W., Bauchau, S., Blattmann, G., Andraut, D., Fiquet, G., Boehler, R., Rambert, N., Sitaud, B. & Loubeyre, P. Double-sided laser heating system for *in situ* high pressure-high temperature monochromatic X-ray diffraction at the ESRF. *High Pressure Res.*, 25:71–83, 2005.
- [118] Liermann, H.-P., Morgenroth, W., Ehnes, A., Berghäuser, A., Winkler, B., Franz, H. & Weckert, E. The Extreme Conditions Beamline at PETRA III, DESY: Possibilities to conduct time resolved monochromatic diffraction experiments in dynamic and laser heated DAC. *J. Phys. Conf. Ser.*, 215:012029, 2010.
- [119] Watanuki, T., Shimomura, O., Yagi, T., Kondo, T. & Isshiki, M. Construction of laser-heated diamond anvil cell system for *in situ* x-ray diffraction study at SPring-8. *Rev. Sci. Instr.*, 72:1289–1292, 2001.
- [120] Benedetti, L. R. & Loubeyre, P. Temperature gradients, wavelength-dependent emissivity, and accuracy of high and very-high temperatures measured in the laser-heated diamond cell. *High Pressure Res.*, 24:423–445, 2004.
- [121] Bassett, W. A., Shen, A. H., Bucknum, M. & Chou, I.-M. A new diamond anvil cell for hydrothermal studies to 2.5 GPa and from -190 to 1200 °C. *Rev. Sci. Instr.*, 64:2340–2345, 1993.
- [122] Zha, C.-S. & Bassett, W. A. Internal resistive heating in diamond anvil cell for *in situ* x-ray diffraction and Raman scattering. *Rev. Sci. Instrum.*, 74:1255–1262, 2003.
- [123] Pasternak, S., Aquilanti, G., Pascarelli, S., Poloni, R., Canny, B., Coulet, M.-V. & Zhang, L. A diamond anvil cell with resistive heating for high pressure and high temperature x-ray diffraction and absorption studies. *Rev. Sci. Instrum.*, 79:085103, 2008.
- [124] Fei, Y., Ricolleau, A., Frank, M., Mibe, K., Shen, G. & Prakapenka, V. Toward an internally consistent pressure scale. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 104:9182–9186, 2007.
- [125] Kantor, I. *High-pressure and high-temperature structural and electronic properties of (Mg,Fe)O and FeO*. PhD thesis, Universität Bayreuth, 2007.
- [126] Mao, H. K., Xu, J. & Bell, P. M. Calibration of the Ruby Pressure Gauge to 800 kbar Under Quasi-Hydrostatic Conditions. *J. Geophys. Res.*, 91:4673–4676, 1986.
- [127] Zha, C.-S., Mao, H.-K. & Hemley, R. J. Elasticity of MgO and a primary pressure scale to 55 GPa. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 97:13494–13499, 2000.
- [128] Holzapfel, W. B. Refinement of the ruby luminescence pressure scale. *J. Appl. Phys.*, 93:1813–1818, 2003.
- [129] Chijioke, A. D., Nellis, W. J., Soldatov, A. & Silvera, I. F. The ruby pressure standard to 150 GPa. *J. Appl. Phys.*, 98:114905, 2005.
- [130] Dorogokupets, P. I. & Oganov, A. R. Ruby, metals, and MgO as alternative pressure scales: A semiempirical description of shock-wave, ultrasonic, x-ray, and thermochemical data at high temperatures and pressures. *Phys. Rev. B*, 75:024115, 2007.
- [131] Dewaele, A., Torrent, M., Loubeyre, P. & Mezouar, M. Compression curves of transition metals in the Mbar range: Experiments and projector augmented-wave calculations. *Phys. Rev. B*, 78:104102, 2008.

- [132] Akahama, Y. & Kawamura, H. Pressure calibration of diamond anvil Raman gauge to 310 GPa. *J. Appl. Phys.*, 100:043516, 2006.
- [133] Dubrovinskaia, N., Dubrovinsky, L., Caracas, R. & Hanfland, M. Diamond as a high pressure gauge up to 2.7 Mbar. *Appl. Phys. Lett.*, 97:251903, 2010.
- [134] Hess, N. J. & Schiferl, D. Comparison of the pressure-induced frequency shift of Sm:YAG to the ruby and nitrogen vibron pressure scales from 6 to 820 K and 0 to 25 GPa and suggestions for use as a high-temperature pressure calibrant. *J. Appl. Phys.*, 71:2082–2086, 1992.
- [135] Trots, D. M., Kurnosov, A., Ballaran, T. B., Tkachev, S., Zhuravlev, K., Prakapenka, V., Berkowski, M. & Frost, D. J. The Sm:YAG primary fluorescence pressure scale. *J. Geophys. Res.: Solid Earth*, 118:5805–5813, 2013.
- [136] Verbeni, R., Pylkkänen, T., Huotari, S., Simonelli, L., Vankó, G., Martel, K., Henriquet, C. & Monaco, G. Multiple-element spectrometer for non-resonant inelastic X-ray spectroscopy of electronic excitations. *J. Synchrotron Rad.*, 16:469–476, 2009.
- [137] Huotari, S., Sahle, Ch. J., Henriquet, Ch., Al-Zein, A., Martel, K., Simonelli, L., Verbeni, R., Gonzales, H., Lagier, M.-C., Ponchut, C., Moretti Sala, M., Krisch, M. & Monaco, G. A large-solid-angle X-ray Raman scattering spectrometer at ID20 of the European Synchrotron Radiation Facility. *J. Synchrotron Rad.*, 24:521–530, 2017.
- [138] Weis, C., Spiekermann, G., Sternemann, C., Harder, M., Vankó, G., Cerantola, V., Sahle, Ch. J., Forov, Y., Sakrowski, R., Kuppenko, I., Petitgirard, S., Yavaş, H., Bressler, C., Gawelda, W., Tolan, M. & Wilke, M. Combining X-ray $K\beta_{1,3}$, valence-to-core, and X-ray Raman spectroscopy for studying Earth materials at high pressure and temperature: the case of siderite. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2018. DOI: 10.1039/C8JA00247A.
- [139] Sahle, Ch. J., Mirone, A., Niskanen, J., Inkinen, J., Krisch, M. & Huotari, S. Planning, performing and analyzing X-ray Raman scattering experiments. *J. Synchrotron Rad.*, 22:400–409, 2015.
- [140] Sahle, Ch. J., Mirone, A., Vincent, T., Kallonen, A. & Huotari, S. Improving the spatial and statistical accuracy in X-ray Raman scattering based direct tomography. *J. Synchrotron Rad.*, 24:476–481, 2017.
- [141] Sahle, Ch. J., Rosa, A. D., Rossi, M., Cerantola, V., Spiekermann, G., Petitgirard, S., Jacobs, J., Huotari, S., Moretti Sala, M. & Mirone, A. Direct tomography imaging for inelastic X-ray scattering experiments at high pressure. *J. Synchrotron Rad.*, 24:269–275, 2017.
- [142] Huotari, S., Pylkkänen, T., Verbeni, R., Monaco, G. & Hämmäläinen, K. Direct tomography with chemical-bond contrast. *Nature Mater.*, 10:489–493, 2011.
- [143] Alonso-Mori, R., Kern, J., Sokaras, D., Weng, T.-C., Nordlund, D., Tran, R., Montanez, P., Delor, J., Yachandra, V. K., Yano, J. & Bergmann, U. A multi-crystal wavelength dispersive x-ray spectrometer. *Rev. Sci. Instr.*, 83:073114, 2012.
- [144] Ponchut, C., Rigal, J. M., Clément, J., Papillon, E., Homs, A. & Petitdemange, S. MAXI-PIX, a fast readout photon-counting X-ray area detector for synchrotron applications. *J. Inst.*, 6:C01069, 2011.

- [145] Pennicard, D., Lange, S., Smoljanin, S., Hirsemann, H. & Graafsma, H. LAMBDA-Large Area Medipix3-Based Detector Array. *J. Inst.*, 7:C11009, 2012.
- [146] Bauer M. HERFD-XAS and valence-to-core-XES: new tools to push the limits in research with hard X-rays? *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16:13827–13837, 2014.
- [147] Petitgirard, S., Spiekermann, G., Weis, C., Sahle, Ch., Sternemann, C. & Wilke, M. Miniature diamond anvils for X-ray Raman scattering spectroscopy experiments at high pressure. *J. Synchrotron Rad.*, 24:276–282, 2017.
- [148] Orlova, G. P. Solubility of water in albite melts - under pressure. *Int. Geol. Rev.*, 6:254–258, 1964.
- [149] Boehler, R. & De Hantsetters, K. New anvil designs in diamond-cells. *High Pressure Res.*, 24:391–396, 2004.
- [150] Biggs, F., Mendelsohn, L. B. & Mann, J. B. Hartree-Fock Compton profiles for the elements. *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 16:201–309, 1975.
- [151] Sternemann, H., Sternemann, C., Seidler, G. T., Fister, T. T., Sakko, A. & Tolan, M. An extraction algorithm for core-level excitations in non-resonant inelastic X-ray scattering spectra. *J. Synchrotron Rad.*, 15:162–169, 2008.
- [152] Sternemann, C. & Wilke, M. Spectroscopy of low and intermediate Z elements at extreme conditions: *in situ* studies of Earth materials at pressure and temperature via X-ray Raman scattering. *High Pressure Res.*, 36:275–292, 2016.
- [153] Badro, J. Spin Transitions in Mantle Minerals. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 42:231–248, 2014.
- [154] Liu, J., Lin, J.-F. & Prakapenka, V. B. High-Pressure Orthorhombic Ferromagnesite as a Potential Deep-Mantle Carbon Carrier. *Scientific Reports*, 5:7640, 2015.
- [155] Jerrard, R. D. Subduction fluxes of water, carbon dioxide, chlorine, and potassium. *Geochem Geophys Geosyst*, 4:8905, 2003.
- [156] Dasgupta, R. Ingassing, Storage, and Outgassing of Terrestrial Carbon through Geologic Time. *Rev. Mineral. Geochem.*, 75:183–229, 2013.
- [157] Alt, J. C., Schwarzenbach, E. M., Früh-Green, G. L., Shanks III, W. C., Bernasconi, S. M., Garrido, C. J., Crispini, L., Gaggero, L., Padrón-Navarta, J. A. & Marchesi, C. The role of serpentinites in cycling of carbon and sulfur: Seafloor serpentinitization and subduction metamorphism. *Lithos*, 178:40–54, 2013.
- [158] Keppler, H., Wiedenbeck, M. & Shcheka, S. S. Carbon solubility in olivine and the mode of carbon storage in the Earth's mantle. *Nature*, 424:414–416, 2003.
- [159] Panero, W. R. & Kabbes, J. E. Mantle-wide sequestration of carbon in silicates and the structure of magnesite II. *Geophys. Res. Lett.*, 35:L14307, 2008.
- [160] Hazen, R. M., Hemley, R. J. & Mangum, A. J. Carbon in Earth's Interior: Storage, Cycling, and Life. *Eos, Trans. Amer. Geophys. Union*, 93:17–18, 2012.
- [161] Wood, B. J. Carbon in the core. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 117:593–607, 1993.

- [162] Reeder, R. J. Crystal chemistry of the rhombohedral carbonates in reviews in mineralogy. *Rev. Mineral. Geochem.*, 11:1–48, 1983.
- [163] Litasov, K. D. & Ohtani, E. Solidus and phase relations of carbonated peridotite in the system CaO-Al₂O₃-MgO-SiO₂-Na₂O-CO₂ to the lower mantle depths. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 177:46–58, 2009.
- [164] Harte, B. Diamond Window into the Lower Mantle. *Science*, 334:51–52, 2011.
- [165] Walter, M. J., Kohn, S. C., Araujo, D., Bulanova, G. P., Smith, C. B., Gaillou, E., Wang, J., Steele, A. & Shirey, S. B. Deep Mantle Cycling of Oceanic Crust: Evidence from Diamonds and Their Mineral Inclusions. *Science*, 334:54–57, 2011.
- [166] Kaminsky F. Mineralogy of the lower mantle: A review of ‘super-deep’ mineral inclusions in diamond. *Earth-Sci. Rev.*, 110:127–147, 2012.
- [167] Isshiki, M., Irifune, T., Hirose, K., Ono, S., Ohishi, Y., Watanuki, T., Nishibori, E., Takata, M. & Sakata, M. Stability of magnesite and its high-pressure form in the lowermost mantle. *Nature*, 427:60–63, 2004.
- [168] Stagno, V., Tange, Y., Miyajima, N., McCammon, C. A., Irifune, T. & Frost, D. J. The stability of magnesite in the transition zone and the lower mantle as function of oxygen fugacity. *Geophys. Res. Lett.*, 38:L19309, 2011.
- [169] Boulard, E., Gloter, A., Corgne, A., Antonangeli, D., Auzende, A.-L., Perrillat, J.-P., Guyot, F. & Fiquet, G. New host for carbon in the deep Earth. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 108:5184–5187, 2011.
- [170] Boulard, E., Pan, D., Galli, G., Liu, Z. & Mao, W. L. Tetrahedrally coordinated carbonates in Earth’s lower mantle. *Nature Commun.*, 6:6311, 2015.
- [171] Lobanov, S. S., Holtgrewe, N. & Goncharov A. F. Reduced radiative conductivity of low spin FeO₆-octahedra in FeCO₃ at high pressure and temperature. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 449:20–25, 2016.
- [172] Dubrovinsky, L., Narygina, O. & Kantor, I. *Effect of Spin Transitions in Iron on Structure and Properties of Mantle Minerals*, pages 231–240. Springer Netherlands, Dordrecht, 2010.
- [173] Shi, H., Luo, W., Johansson, B. & Ahuja, R. First-principles calculations of the electronic structure and pressure-induced magnetic transition in siderite FeCO₃. *Phys. Rev. B*, 78:155119, 2008.
- [174] Nagai, T., Ishido, T., Seto, Y., Nishio-Haman, D., Sata, N. & Fujino, K. Pressure-induced spin transition in FeCO₃-siderite studied by X-ray diffraction measurements. *J. Phys. Conf. Ser.*, 215:012002, 2010.
- [175] Wilke, M., Farges, F., Petit, P.-E., Brown, G. E. & Martin, F. Oxidation state and coordination of Fe in minerals: An Fe K-XANES spectroscopic study. *Am. Mineral.*, 86:714–730, 2001.
- [176] Humphreys, C. J. Electrons seen in orbit. *Nature*, 401:21–22, 1999.
- [177] Burns, R. G. . *Mineralogical applications of crystal field theory*. Cambridge University Press, New York, second edition, 1993.

- [178] Larico, R., Assali, L. V. C. & Justo, J. F. Spin states of iron impurities in magnesium oxide under pressure: A possible intermediate state. *Phys. Rev. B*, 87:165113, 2013.
- [179] Lamonova, K. V., Zhitlukhina, E. S., Babkin, R. Y., Orel, S. M., Ovchinnikov, S. G. & Pashkevich, Y. G. Intermediate-Spin State of a 3d Ion in the Octahedral Environment and Generalization of the Tanabe-Sugano Diagrams. *J. Phys. Chem. A*, 115:13596–13604, 2011.
- [180] Nyrow, A., Sternemann, C., Tse, J. S., Weis, C., Sahle, Ch. J., Mende, K., Wieland, D. C. F., Cerantola, V., Gordon, R. A., Spiekermann, G., Regier, T., Wilke, M. & Tolan, M. Bulk sensitive determination of the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{Tot}}$ -ratio in minerals by Fe $L_{2/3}$ -edge X-ray Raman scattering. *J. Anal. At. Spectrom.*, 31:815–820, 2016.
- [181] Sparrow, T. G., Williams, B. G., Rao, C. N. R. & Thomas, J. M. L_3/L_2 white-line intensity ratios in the electron energy-loss spectra of 3d transition-metal oxides. *Chem. Phys. Lett.*, 108:547–550, 1984.
- [182] Thole, B. T. & van der Laan, G. Branching ratio in x-ray absorption spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 38:3158–3171, 1988.
- [183] Mao, H.-K. & Mao, W. L. 2.09 - *Theory and Practice - Diamond - Anvil Cells and Probes for High P - T Mineral Physics Studies*, pages 231–267. Elsevier Netherlands, 2007.
- [184] Jacobsen, S. D., Holl, C. M., Adams, K. A., Fischer, R. A., Martin, E. S., Bina, C. R., Lin, J.-F., Prakapenka, V. B., Kubo, A. & Dera, P. Compression of single-crystal magnesium oxide to 118 GPa and a ruby pressure gauge for helium pressure media. *Am. Mineral.*, 93:1823–1828, 2008.
- [185] de Groot, F. M. F., Glatzel, P., Bergmann, U., van Aken, P. A., Barrea, R. A., Klemme, S., Hävecker, M., Knop-Gericke, A., Heijboer, W. M. & Weckhuysen, B. M. 1s2p Resonant Inelastic X-ray Scattering of Iron Oxides. *J. Phys. Chem. B*, 109:20751–20762, 2005.
- [186] Hocking, R. K., Wasinger, E. C., Yan, Y.-L., de Groot, F. M. F., Walker, F. A., Hodgson, K. O., Hedman, B. & Solomon, E. I. Fe L-Edge X-ray Absorption Spectroscopy of Low-Spin Heme relative to Non-heme Fe Complexes: Delocalization of Fe d-Electrons into the Porphyrin Ligand. *J. Am. Chem. Soc.*, 129:113–125, 2007.
- [187] Stavitski, E. & de Groot, F. M. F. The CTM4XAS program for EELS and XAS spectral shape analysis of transition metal L edges. *Micron*, 41:687–694, 2010.
- [188] Cowan, R. D. *The Theory of Atomic Structure and Spectra*. Los Alamos Series in Basic and Applied Sciences, 1981.
- [189] Garvie L. A. J., Craven, A. J. & Brydson R. Use of electron-energy loss near-edge fine structure in the study of minerals. *Am. Mineral.*, 79:411–425, 1994.
- [190] van der Laan, G. $M_{2,3}$ absorption spectroscopy of 3d transition-metal compounds. *J. Phys.: Condens. Matter*, 3:7443–7454, 1991.
- [191] Badro, J., Rueff, J.-P., Vankó, G., Monaco, G., Fiquet, G. & Guyot, F. Electronic Transitions in Perovskite: Possible Nonconvecting Layers in the Lower Mantle. *Science*, 305:383–386, 2004.
- [192] Glatzel, P., Bergmann, U., de Groot, F. M. F. & Cramer, S. P. *X-Ray and Inner-Shell Processes*, pages 250–253. American Institute of Physics, Rome, 2002.

- [193] Gallo, E. & Glatzel, P. Valence to Core X-ray Emission Spectroscopy. *Adv. Mater.*, 26:7730–7746, 2014.
- [194] Delgado-Jaime, M. U., DeBeer, S. & Bauer, M. Valence-to-core X-ray emission spectroscopy of iron-carbonyl complexes: implications for the examination of catalytic intermediates. *Chem. Eur. J.*, 19:15888–15897, 2013.
- [195] Badro, J., Struzhkin, V. V., Shu, J., Hemley, J. S., Mao, H.-K., Kao, C.-C., Rueff, J.-P. & Shen, G. Magnetism in FeO at Megabar Pressures from X-Ray Emission Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.*, 83:4101–4104, 1999.
- [196] Kantor, I., Dubrovinsky, L., McCammon, C., Kantor, A., Pascarelli, S., Aquilanti, G., Crichton, W., Mattesini, M., Ahuja, R., Almeida, J. & Urusov, V. Pressure-induced phase transition in $\text{Mg}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}$ ferropericlyase. *Phys. Chem. Minerals*, 33:35–44, 2006.
- [197] Kantor, I.Y., Dubrovinsky, L. S. & McCammon, C. A. Spin crossover in $(\text{Mg,Fe})\text{O}$: A Mössbauer effect study with an alternative interpretation of x-ray emission spectroscopy data. *Phys.Rev. B*, 73:100101(R), 2006.
- [198] Kuppenko, I., McCammon, C., Sinmyo, R., Cerantola, V., Potapkin, V., Chumakov, A. I., Kantor, A., Rüffer, R. & Dubrovinsky, L. Oxidation state of the lower mantle: In situ observations of the iron electronic configuration in bridgmanite at extreme conditions. *Earth Planet. Sci. Lett.*, 423:78–86, 2015.
- [199] Scholze, H. *Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1988.
- [200] Zachariasen, W. H. The atomic arrangement in glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, 54:3841–3851, 1932.
- [201] Warren, B. E. Summary of work on atomic arrangement in glass. *J. Am. Ceram. Soc.*, 24:256–261, 1941.
- [202] Liebau, F. *Classification of Silicates*. In: *Reviews in Mineralogy*, volume 5. Mineralogical Society of America, 1982.
- [203] Anderson, R. S. & Anderson, S. P. *Geomorphology: The Mechanics and Chemistry of Landscapes*. Cambridge University Press., 2010, S.187.
- [204] Araujo, R. Colorless glasses containing ion-exchanged silver. *Appl. Opt.*, 31:5221–5224, 1992.
- [205] Behrens, H., Romano, C., Nowak, M., Holtz, F. & Dingwell, D. B. Near-infrared spectroscopic determination of water species glasses of the system MAlSi_3O_8 (M = Li, Na, K) : an interlaboratory study. *Chem. Geol.*, 128:41–63, 1996.
- [206] Zhang, Y., Belcher, R., Ihinger, P. D., Wang, L., Xu, Z. & Newman, S. New calibration of infrared measurement of dissolved water in rhyolitic glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 61:3089–3100, 1997.
- [207] Zotov, N., Yanev, Y., Epelbaum, M. & Konstantinov, L. Effect of water on the structure of rhyolite glasses - X-ray diffraction and Raman spectroscopy studies. *J. Non-Cryst. Solids*, 142:234–246, 1992.

- [208] Mysen, B. O. & Virgo, D. Volatiles in silicate melts at high pressure and temperature. 1. Interaction between OH Groups and Si^{4+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Na^+ and H^+ . *Chem. Geol.*, 57:303–331, 1986.
- [209] Farnan, I., Kohn, S. C. & Dupree, R. A study of the structural role of water in hydrous silica glass using cross-polarisation magic angle spinning NMR. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 51:2869–2873, 1987.
- [210] Kümmerlen, J., Merwin, L. H., Sebald, A. & Keppler, H. Structural role of H_2O in sodium silicate glasses: Results from ^{29}Si and ^1H NMR spectroscopy. *J. Phys. Chem.*, 96:6405–6410, 1992.
- [211] Zotov, N. & Keppler, H. The influence of water on the structure of hydrous sodium tetrasilicate glasses. *Am. Mineral.*, 83:823–834, 1998.
- [212] Xue, X. & Kanzaki, M. Dissolution mechanisms of water in depolymerized silicate melts: Constraints from ^1H and ^{29}Si NMR spectroscopy and ab initio calculations. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68:5027–5057, 2004.
- [213] Kohn, S. C., Dupree, R. & Smith, M. E. A multinuclear magnetic resonance study of the structure of hydrous albite glasses. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 53:2925–2935, 1989.
- [214] Schmidt, B. C., Riemer, T., Kohn, S. C., Behrens, H. & Dupree, R. Different water solubility mechanisms in hydrous glasses along the Qz-Ab Join: Evidence from NMR Spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64:513–526, 2000.
- [215] Mysen, B. O. & Virgo, D. Volatiles in silicate melts at high pressure and temperature. 2. Water in Melts Along the Join $\text{NaAlO}_2\text{-SiO}_2$ and a Comparison of Solubility Mechanisms of Water and Fluorine. *Chem. Geol.*, 57:333–358, 1986.
- [216] Kohn, S. C., Smith, M. E., Dirken, P. J., van Eck, E. R. H., Kentgens, A. P. M. & Dupree, R. Sodium environments in dry and hydrous albite glasses: Improved ^{23}Na solid state NMR data and their implications for water dissolution mechanisms. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 62:79–87, 1998.
- [217] Kohn, S. C., Dupree, R. & Mortuza, M. G. The interaction between water and aluminosilicate magmas. *Chem. Geol.*, 96:399–409, 1992.
- [218] Stolper, E. The speciation of water in silicate melts. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 46:2609–2620, 1982.
- [219] Nowak, M. & Behrens, H. The speciation of water in haplogranitic glasses and melts determined by in situ near-infrared spectroscopy. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 59:3445–3450, 1995.
- [220] Petitgirard, S., Sahle, Ch. J., Weis, C., Gilmore, K., Spiekermann, G., Tse, J. S., Wike, M., Cavallari, C., Cerantola, V. & Sternemann, C. Magma properties at Earth's lower mantle conditions inferred from electronic structure and coordination in silica. *Eingereicht bei Geochem. Persp. Lett.*, 2018.
- [221] Vinson, J., Rehr, J. J., Kas, J. J. & Shirley, E. L. Bethe-Salpeter equation calculations of core excitation spectra. *Phys. Rev. B*, 83:115106, 2011.

- [222] Giannozzi, P., Baroni, S., Bonini, N., Calandra, M., Car, R., Cavazzoni, C., Ceresoli, D., Chiarotti, G. L., Cococcioni, M., Dabo, I., Corso, A. D., de Gironcoli, S., Fabris, S., Fratesi, G., Gebauer, R., Gerstmann, U., Gougoussis, C., Kokalj, A., Lazzeri, M., Martin-Samos, L., Marzari, N., Mauri, F., Mazzarello, R., Paolini, S., Pasquarello, A., Paulatto, L., Sbraccia, C., Scandalo, S., Sclauzero, G., Seitsonen, A. P., Smogunov, A., Umari, P. & Wentzcovitch, R. M. QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials. *J. Phys.: Condens. Matter.*, 21:395502, 2009.
- [223] Levine, Z. H. & Louie, S. G. New model dielectric function and exchange-correlation potential for semiconductors and insulators. *Phys. Rev. B*, 25:6310–6316, 1982.
- [224] Kimura, T., Ohfujii, H., Nishi, M. & Irifune, T. Melting temperatures of MgO under high pressure by micro-texture analysis. *Nat. Commun.*, 8:15735, 2017.
- [225] Meade, C. & Jeanloz, R. Frequency-dependent equation of state of fused silica to 10 GPa. *Phys. Rev. B*, 35:236–244, 1987.
- [226] Murakami, M. & Bass, J. D. Spectroscopic Evidence for Ultrahigh-Pressure Polymorphism in SiO₂ Glass. *Phys. Rev. Lett.*, 104:025504, 2010.
- [227] Fukui, H. & Hiraoka, N. Electronic and local atomistic structure of MgSiO₃ glass under pressure: a study of X-ray Raman scattering at the silicon and magnesium L-edges. *Phys. Chem. Minerals*, 45, 2017.
- [228] Lin, J.-F., Fukui, H., Prendergast, D., Okuchi, T., Cai, Y. Q., Hiraoka, N., Yoo, C.-S., Trave, A., Eng, P., Hu, M. Y. & Chow, P. Electronic bonding transition in compressed SiO₂ glass. *Phys. Rev. B*, 75:012201, 2007.
- [229] Fukui, H., Kanzaki, M., Hiraoka, N. & Cai, Y. Q. Coordination environment of silicon in silica glass up to 74 GPa: An x-ray Raman scattering study at the silicon L edge. *Phys. Rev. B*, 78:012203, 2008.
- [230] Nyrow, A. *Iron containing compounds of the inner Earth: X-ray Raman scattering from ambient to extreme conditions*. PhD thesis, Technische Universität Dortmund, 2014.
- [231] Fukui, H., Kanzaki, M., Hiraoka, N. & Cai, Y. Q. X-ray Raman scattering for structural investigation of silica/silicate minerals. *Phys. Chem. Minerals*, 36:171–181, 2009.
- [232] Yi, Y. S. & Lee, S. K. Pressure-induced changes in local electronic structures of SiO₂ and MgSiO₃ polymorphs: Insights from ab initio calculations of O K-edge energy-loss near-edge structure spectroscopy. *Am. Mineral.*, 97:897–909, 2012.
- [233] Clark, A. N., Leshner, C. E., Jacobsen, S. D. & Sen, S. Mechanisms of anomalous compressibility of vitreous silica. *Phys. Rev. B*, 90:174110, 2014.
- [234] Du, X. P. & Tse, J. S. Oxygen Packing Fraction and the Structure of Silicon and Germanium Oxide Glasses. *J. Phys. Chem. B*, 121:10726–10732, 2017.
- [235] Kono, Y., Kenney-Benson, C., Ikuta, D., Shibazaki, Y., Wang, Y. & Shen, G. Ultrahigh-pressure polyamorphism in GeO₂ glass with coordination number >6. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 113:3436–3441, 2016.
- [236] Hong, X., Shen, G., Prakapenka, V. B., Rivers, M. L. & Sutton, S. R. Density measurements of noncrystalline materials at high pressure with diamond anvil cell. *Rev. Sci. Instr.*, 78:103905, 2007.

- [237] Meade, C. & Jeanloz, R. Effect of a Coordination Change on the Strength of Amorphous SiO₂. *Science*, 241:1072–1074, 1988.
- [238] Poli, S. & Schmidt, M. W. Petrology of subducted slabs. *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 30:207–235, 2002.
- [239] Zhang, Y., Xu, Z. & Behrens, H. Hydrous species geospeedometer in rhyolite: Improved calibration and application. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64:3347–3355, 2000.
- [240] Wispelaere, S. D., Cabaret, D., Levelut, C., Rossano, S., Flank, A.-E., Parent, P. & Farges, F. Na-, Al-, and Si K-edge XANES study of sodium silicate and sodium aluminosilicate glasses: influence of the glass surface. *Chem. Geol.*, 213:63–70, 2004.
- [241] VandeVondele, J., Krack, M., Mohamed, F., Parrinello, M., Chassaing, T. & Hutter, J. QUICKSTEP: Fast and accurate density function calculations using a mixed Gaussian and plan waves approach. *Comput. Phys. Comm.*, 167:103–128, 2005.
- [242] Perdew, J. P., Burke, K. & Ernzerhof, M. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, 1996.
- [243] Bussi, G., Donadio, D. & Parrinello, M. Canonical sampling through velocity rescaling. *J. Chem. Phys.*, 126:014101, 2007.
- [244] Karki, B. B., Bohara, B. & Stixrude, L. First-principles study of diffusion and viscosity of anorthite (CaAl₂Si₂O₈) liquid at high pressure. *Am. Mineral.*, 96:744–751, 2011.
- [245] Dixon, J. E., Stolper, E. M. & Holloway, J. R. An Experimental Study of Water and Carbon Dioxide Solubilities in Mid-Ocean Ridge Basaltic Liquids. Part I: Calibration and Solubility Models. *J. Petrol.*, 36:1607–1631, 1995.
- [246] Cappa, C. D., Smith, J. D., Messer, B. M., Cohen, R. C. & Saykally R. J. Nature of the Aqueous Hydroxide Ion Probed by X-ray Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A*, 111:4776–4785, 2007.
- [247] Sternemann, C., Sahle, Ch. J., Mende, K., Schmidt, C., Nyrow, A., Simonelli, L., Moretti Sala, M., Tolan, M. & Wilke M. X-ray Raman scattering: An exciting tool for the study of matter at conditions of the Earth's interior. *J. Phys. Conf. Ser.*, 425:202011, 2013.

Anhang A

Anhang Kapitel 5

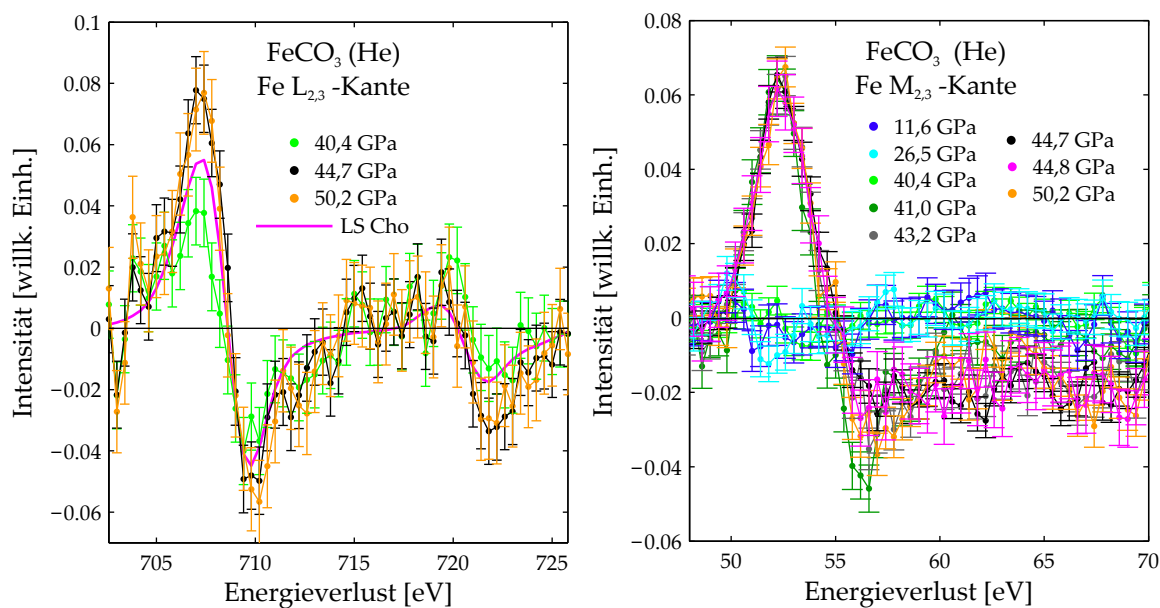


Abbildung A.1: Differenzen der in 5.2a)+b) gezeigten Siderit Fe $L_{2,3}$ - (links) und Fe $M_{2,3}$ -Kanten (rechts) zwischen Spektren die bei einem bestimmten Druck p und bei Atmosphärendruck oder niedrigen Drücken mit Helium als Druckmedium aufgenommenen wurden. Im Falle der XAS Messungen von Cho et al. [37] wurde die Differenz zwischen dem LS und HS Referenzspektrum gebildet.

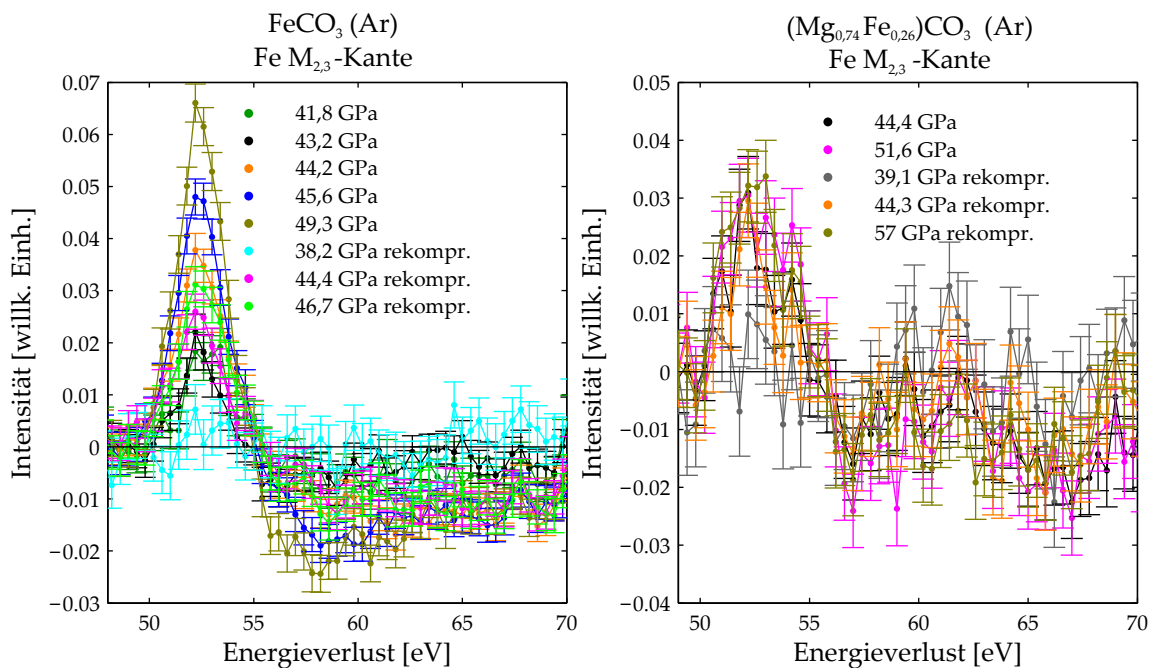


Abbildung A.2: Links: Differenzen der in 5.3a) gezeigten Siderit Fe $M_{2,3}$ -Spektren des Siderit Einkristalls zwischen Spektren die bei einem bestimmten Druck p und bei Atmosphärendruck oder niedrigen Drücken mit Argon als Druckmedium aufgenommenen wurden. Rechts: Differenzen der in 5.3b) gezeigten Magnesiosiderit Fe $M_{2,3}$ -Spektren (nach Abzug des Mg $L_{2,3}$ -Streubeitrages von $MgCO_3$) zwischen Spektren die bei einem bestimmten Druck p und bei Atmosphärendruck oder niedrigen Drücken mit Argon als Druckmedium aufgenommenen wurden.

Anhang B

Anhang Kapitel 7

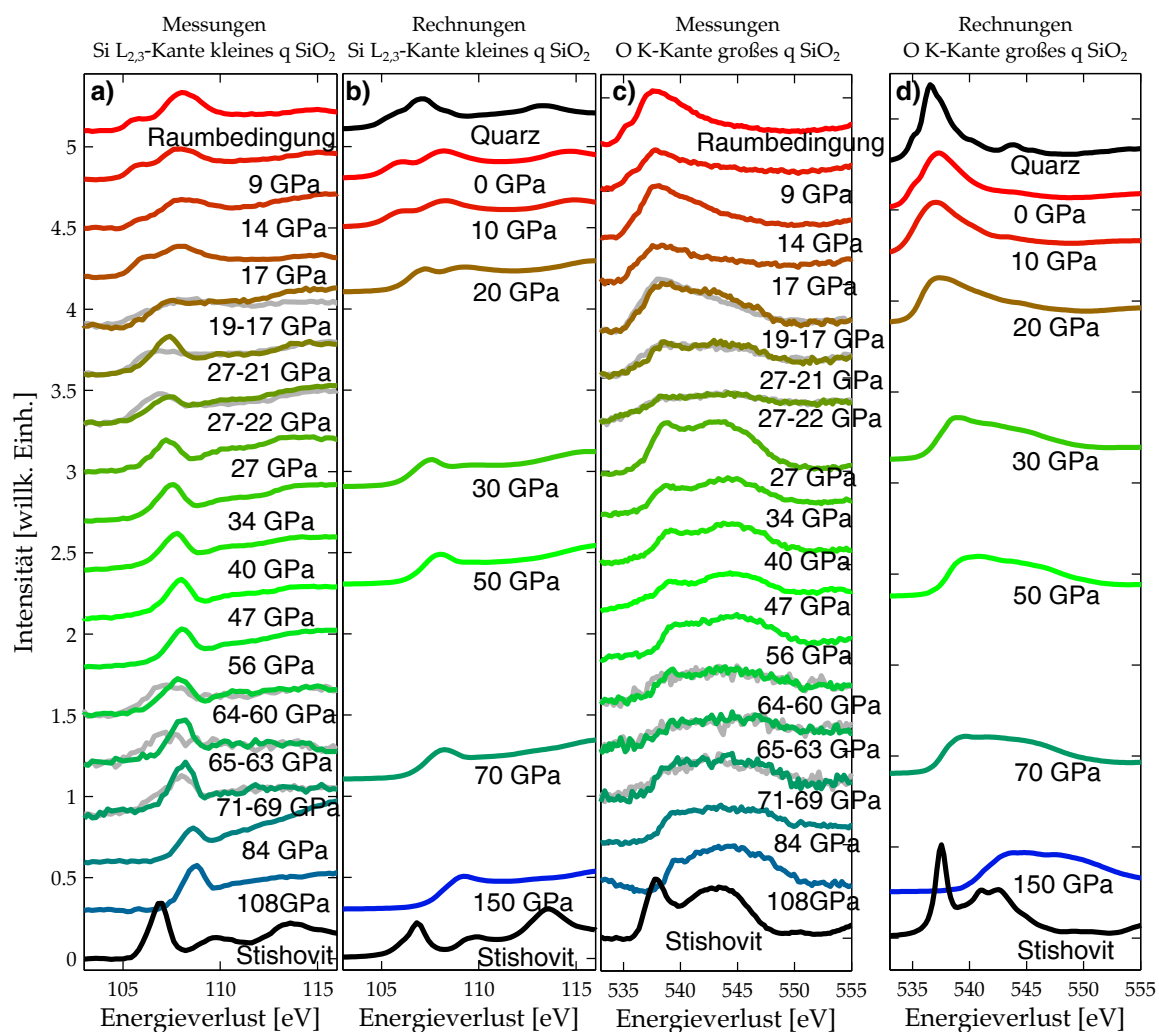


Abbildung B.1: Gegenüberstellung der in-situ Si $L_{2,3}$ Spektren bei kleinem und den O K Spektren bei großem q in a)+c) mit den jeweiligen MD Simulationen in b)+d). Die Quarz und Stishovit Messungen und Rechnungen sollen als Referenz für 4-fach und 6-fach koordiniertes Si stehen. Die spektralen Formen der Kanten in den Übergangsbereichen 20–27 GPa und 60–71 GPa unterlagen einer Zeitentwicklung und wurden daher in den Anfangszustand (graue Linie) und Endzustand (farbige Linie) zerlegt. Der angegebene Druckbereich spiegelt den Druckabfall bei dieser Messung wider.

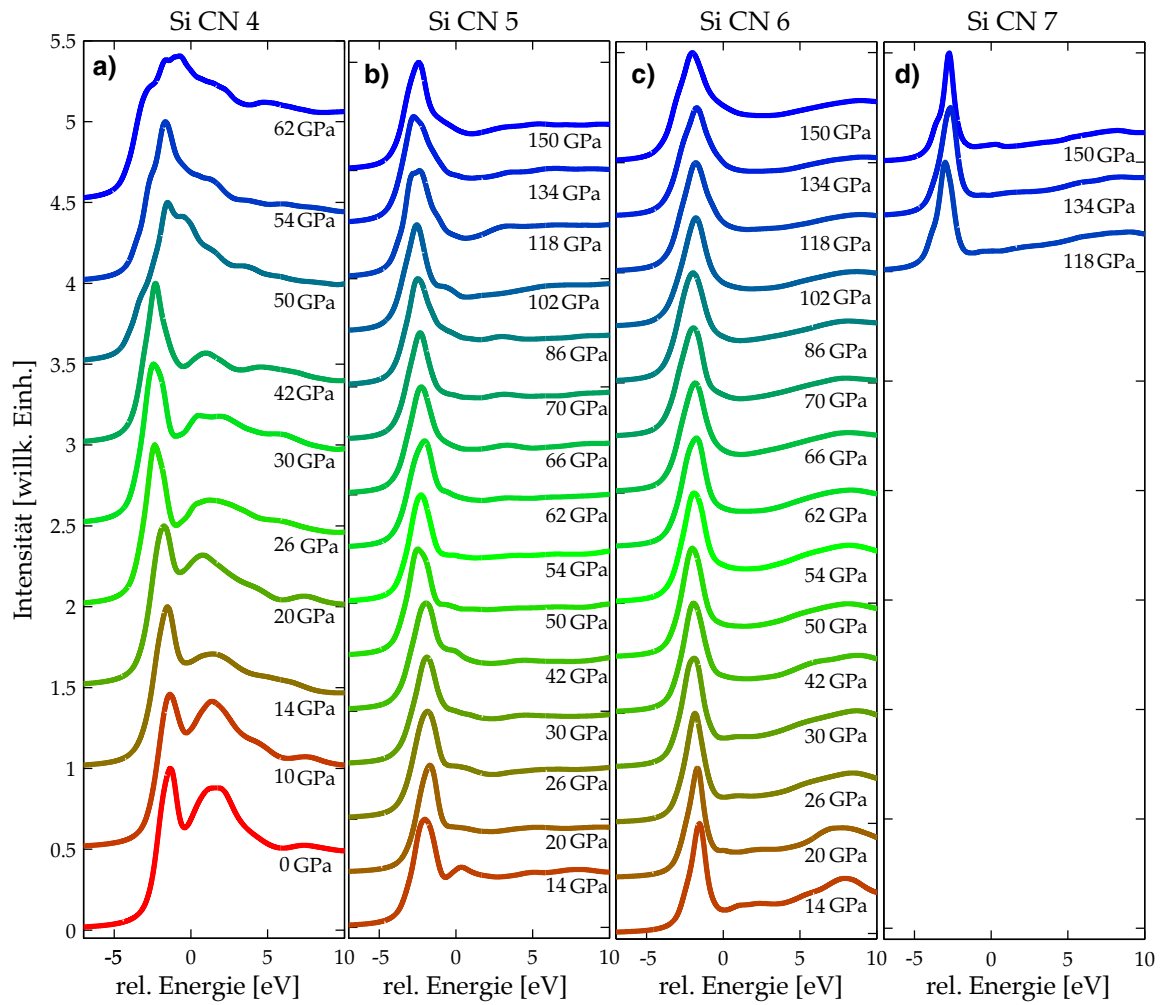


Abbildung B.2: Spektrale Form der gerechneten XRS Spektren für Si mit einer CN von 4 in a), von 5 in b), von 6 in c) und 7 in d).

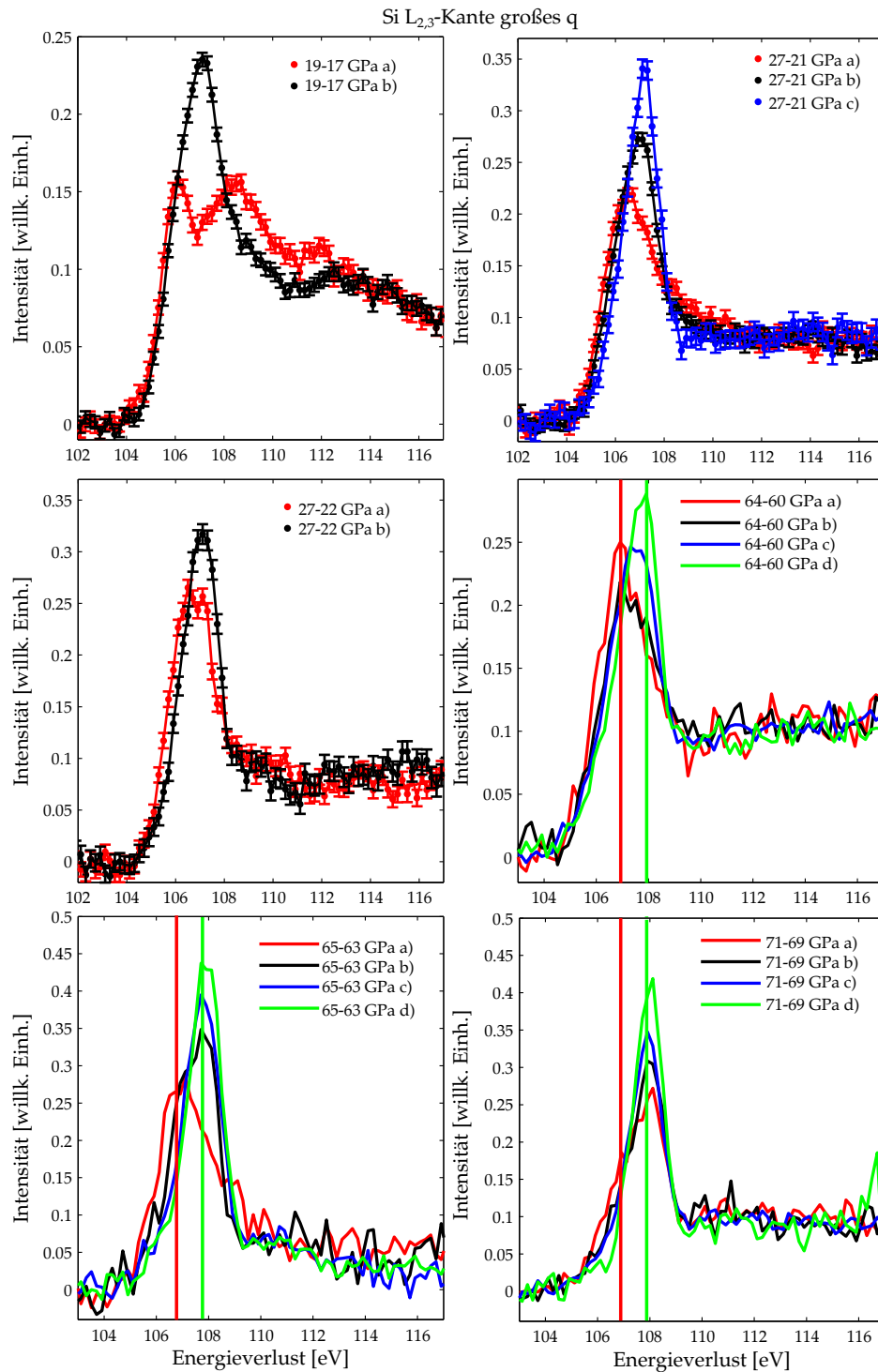


Abbildung B.3: Detaillierte Untersuchung der Si $L_{2,3}$ -Spektren bei großem q in beiden Übergangsbereichen bei etwa $p \approx 20$ und $p \approx 60$ GPa. Die XRS Kantenscans wurden chronologisch a) bis d) in Scangruppen mit gleicher Kantenform zerlegt. In jedem Fall sinkt der Druck während der Messung und die XRS Spektren verschieben zu größeren Energieverlusten. Die finale Kantenposition der 71 – 69 GPa Messung liegen sehr nahe an den Kantenpositionen der Messung vor und nach dem zweiten Phasenübergang und deuten auf eine strukturelle Umordnung im Glas durch den Übergang von CN = 5&6 zu CN = 6 hin (metastabiler Zustand), der dann während der Messung in den Grundzustand relaxiert.

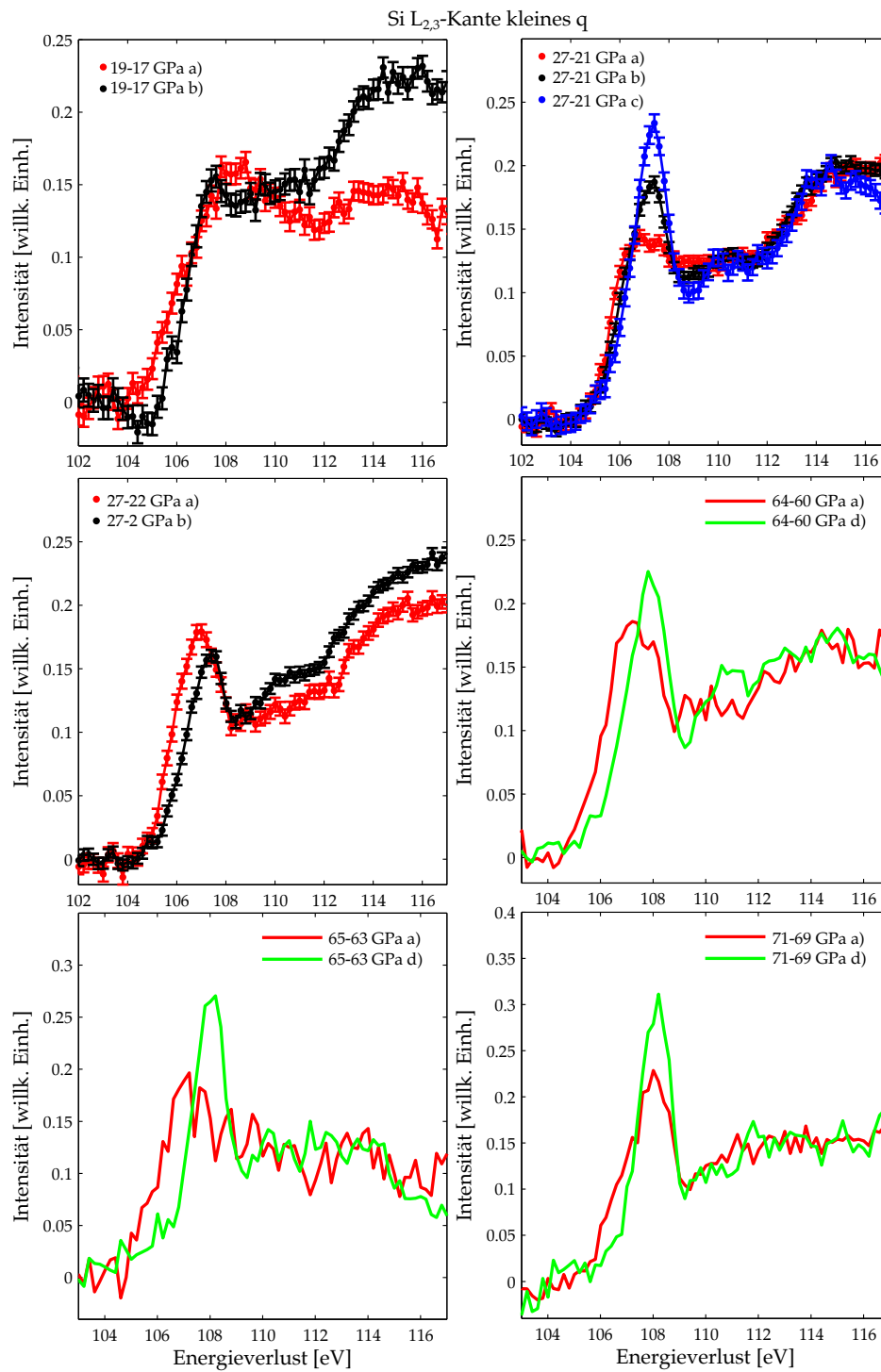


Abbildung B.4: Detaillierte Untersuchung der Si $L_{2,3}$ -Spektren bei kleinem q in beiden Übergangsbereichen bei etwa $p \approx 20$ und $p \approx 60$ GPa. Die XRS Kantenscans wurden chronologisch (a) bis d)) in Scangruppen mit gleicher Kantenform zerlegt. In jedem Fall sinkt der Druck während der Messung und die XRS Spektren verschieben zu größeren Energieverlusten. Die finale Kantenposition der 71 – 69 GPa Messung liegen sehr nahe an den Kantenpositionen der Messung vor und nach dem zweiten Phasenübergang und deuten auf eine strukturelle Umordnung im Glas durch den Übergang von CN = 5&6 zu CN = 6 hin (metastabiler Zustand), der dann während der Messung in den Grundzustand relaxiert.

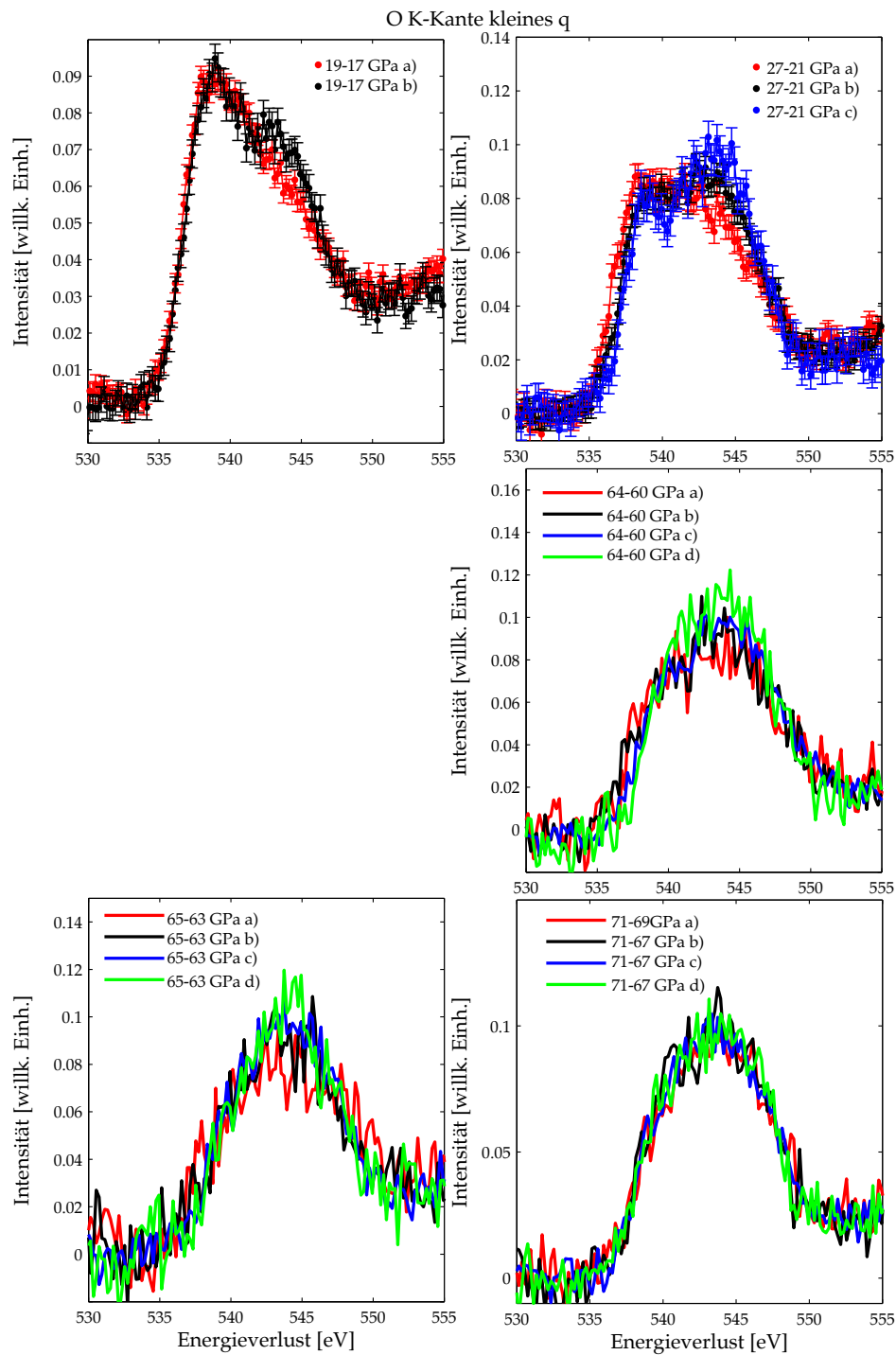


Abbildung B.5: Detaillierte Untersuchung der O K-Spektren bei kleinem q in beiden Übergangsbereichen bei etwa $p \approx 20$ und $p \approx 60$ GPa. Die XRS Kantenscans wurden chronologisch (a) bis d)) in Scangruppen mit gleicher Kantenform zerlegt. In jedem Fall sinkt der Druck während der Messung und die XRS Spektren verschieben zu größeren Energieverlusten. Die finale Kantenposition der 71 – 69 GPa Messung liegen sehr nahe an den Kantenpositionen der Messung vor und nach dem zweiten Phasenübergang und deuten auf einen kinetischen Effekt für den Übergang von CN = 5&6 zu CN = 6 im Glas hin.

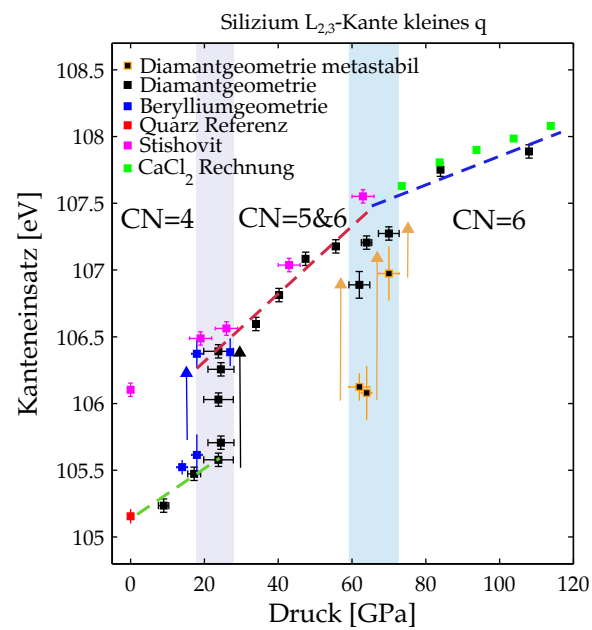


Abbildung B.6: Kanteneinsätze der Si $L_{2,3}$ bei kleinem q . Die zeitliche Entwicklung der gemessenen Spektren in den beiden markierten Übergangsbereichen wird mit Pfeilen hervorgehoben. Näheres zu der Kantenformentwicklung findet sich der Abbildung B.4.

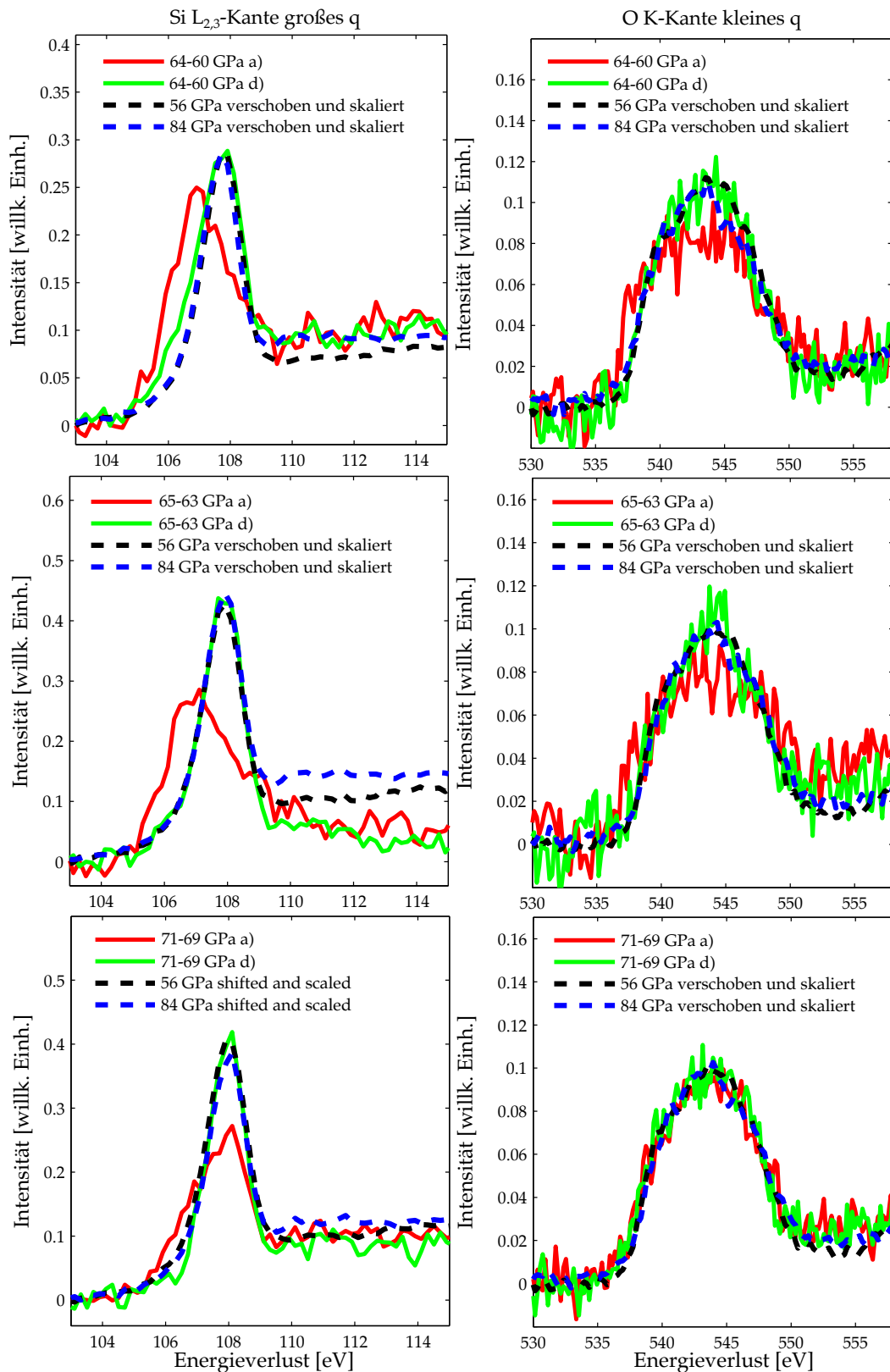


Abbildung B.7: Detaillierter Vergleich der metastabilen Zustände der Si Spektren bei großem q und O Spektren bei kleinem q innerhalb des zweiten strukturellen Übergangsbereichs zwischen 60 – 70 GPa mit gemessenen Spektren vor und nach der Transformation.

Anhang C

Anhang Kapitel 8

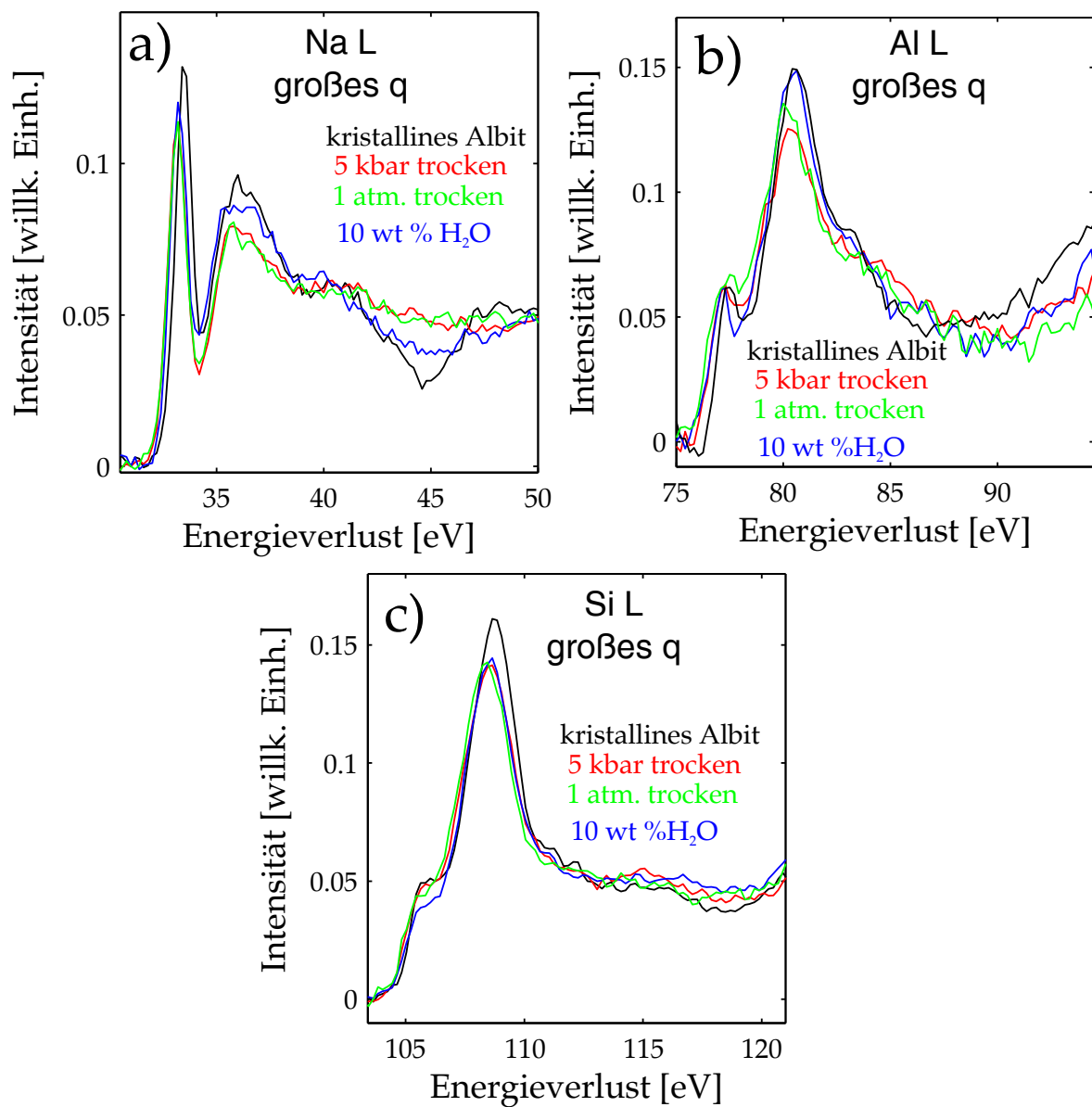


Abbildung C.1: a)+b)+c) Ex-situ Na L_{2,3}-, Al L_{2,3}- sowie Si L_{2,3}-Spektren der bei großem q vermessenen Gläser.

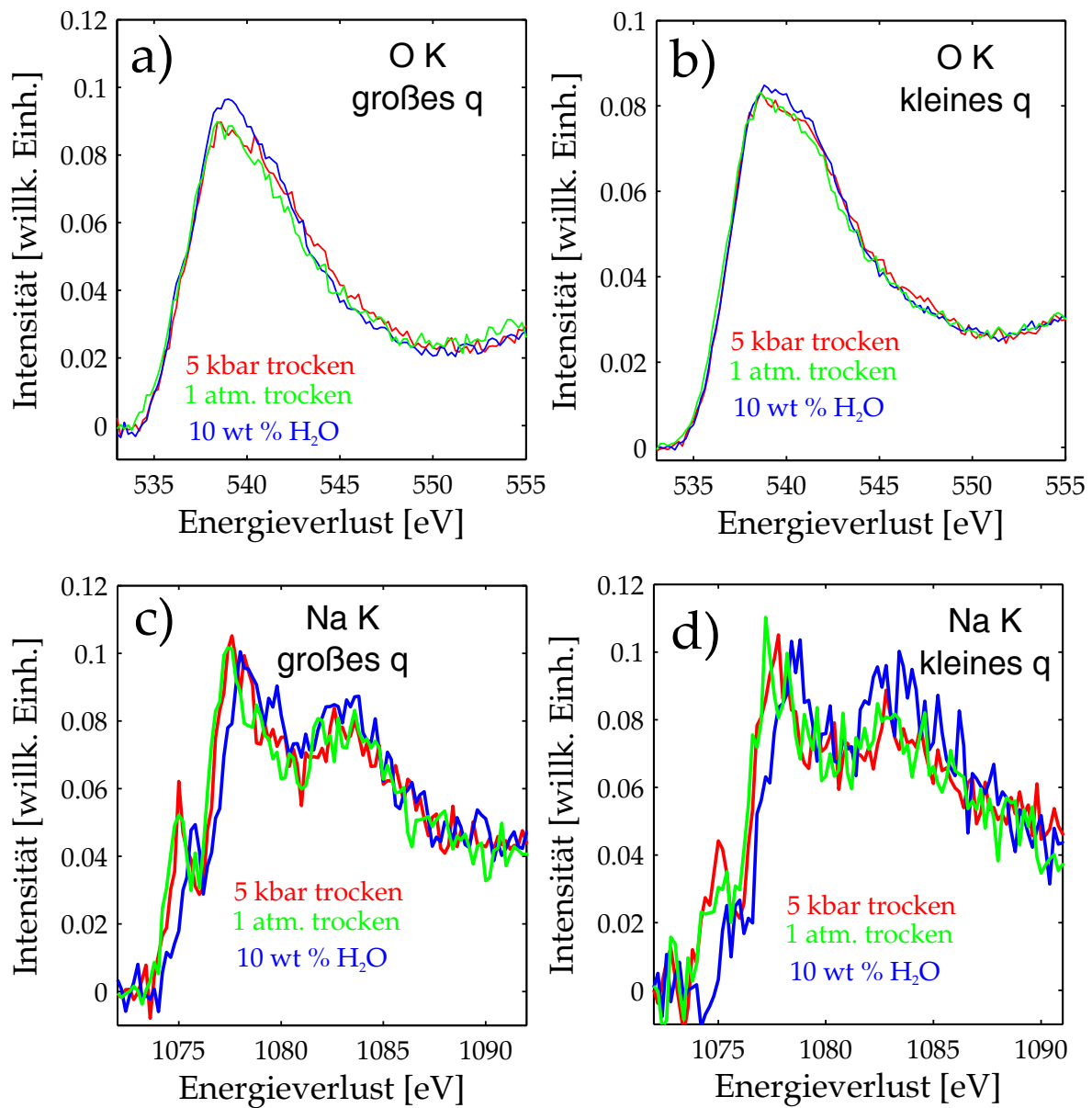


Abbildung C.2: a)+b) Ex-situ O K-Spektren der bei großem und kleinem q vermessenen Gläser. c)+d) Ex-situ Na K-Spektren der bei großem und kleinem q vermessenen Gläser.

Publikationen

- **C. Weis**, C. Sternemann, V. Cerantola, Ch. J. Sahle, G. Spiekermann, M. Harder, Y. Forov, A. Kononov, R. Sakrowski, H. Yavaş, M. Tolan und M. Wilke (2017). *Scientific Reports* 7:16526: "Pressure driven spin transition in siderite and magnesiosiderite single crystals".
- **C. Weis**, G. Spiekermann, C. Sternemann, M. Harder, G. Vankó, V. Cerantola, Ch. J. Sahle, Y. Forov, R. Sakrowski, I. Kuppenko, S. Petitgirard, H. Yavaş, C. Bressler, W. Gawelda, M. Tolan und M. Wilke (2018). *J. Anal. At. Spectrom.*, DOI: 10.1039/C8JA00247A: "Combining X-ray $K\beta_{1,3}$, valence-to-core, and X-ray Raman spectroscopy for studying Earth materials at high pressure and temperature: the case of siderite".
- S. Petitgirard, G. Spiekermann, **C. Weis**, Ch. J. Sahle, C. Sternemann und M. Wilke (2017). *J. Synchrotron Rad.* 24, 276-282: "Miniature diamond anvils for X-ray Raman scattering spectroscopy experiments at high pressure".
- S. Petitgirard, Ch. J. Sahle, **C. Weis**, K. Gilmore, G. Spiekermann, J. S. Tse, M. Wilke, C. Cavallari, V. Cerantola und C. Sternemann (2018). *Eingereicht bei Geochem. Persp. Lett.*: "Magma properties at Earth's lower mantle conditions inferred from electronic structure and coordination in silica".
- A. Nyrow, C. Sternemann, J. S. Tse, **C. Weis**, Ch. J. Sahle, K. Mende, D. C. F. Wieland, V. Cerantola, R. A. Gordon, G. Spiekermann, T. Regier, M. Wilke und M. Tolan (2016). *J. Anal. At. Spectrom.* 31, 815-820: "Bulk sensitive determination of the Fe^{3+}/Fe_{Tot} -ratio in minerals by Fe $L_{2/3}$ -edge X-ray Raman scattering".
- G. Spiekermann, M. Harder, K. Gilmore, P. Zalden, Ch. J. Sahle, S. Petitgirard, M. Wilke, N. Biedermann, **C. Weis**, W. Morgenroth, E. Kulik, N. Nishiyama, H. Yavaş und C. Sternemann (2018). *Eingereicht bei Phys. Rev. X*: "Determination of local structure of amorphous GeO_2 up to 100 GPa by $K\beta$ X-ray emission spectroscopy".
- Ch. J. Sahle, C. Sternemann, C. Giacobbe, Y. Yan, **C. Weis**, M. Harder, Y. Forov, G. Spiekermann, M. Tolan, M. Krisch, und A. Remhof (2016). *Phys. Chem. Chem. Phys.* 18, 19866-19872: "Formation of CaB_6 in the thermal decomposition of the hydrogen storage material $Ca(BH_4)_2$ ".
- F. Lehmkuhler, Y. Forov, M. Elbers, I. Steinke, Ch. J. Sahle, **C. Weis**, N. Tsuji, M. Itou, Y. Sakurai, A. Poulain und C. Sternemann (2017). *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19, 28470-28475: "Temperature dependence of the hydrogen bond network in trimethylamine N-oxide and guanidine hydrochloride-water solutions".
- Y. Forov, M. Paulus, S. Dogan, P. Salmen, **C. Weis**, T. Gahlmann, A. Behrendt, C. Albers, M. Elbers, W. Schnettger, S. Egger, E. Zwar, H. Rehage, I. Kiesel, T. Riedl und M. Tolan (2018). *Langmuir* 34, 5403-5408: "Adsorption Behavior of Lysozyme at Titanium Oxide-Water Interfaces".

- S. Dogan, M. Paulus, Y. Forov, **C. Weis**, M. Kampmann, C. Cewe, I. Kiesel, P. Degen, P. Salmen, H. Rehage und M. Tolan (2018). *J. Phys. Chem. B* 122, 3953-3960: "Human Apolipoprotein A1 at Solid/Liquid and Liquid/Gas Interfaces".

Danksagung

Zu guter Letzt möchte ich allen danken, die mich während meiner Promotion unterstützt und zu dem Gelingen der Arbeit beigetragen haben.

Ein besonderer Dank gebührt Prof. Dr. Metin Tolan, der mir die Möglichkeit gegeben hat meine Dissertation an seinem Lehrstuhl anfertigen zu können.

Des Weiteren möchte ich mich bei dem Bundesministerium für Bildung und Forschung für die Bereitstellung der finanziellen Mittel bedanken. Diese Arbeit wurde durch die BMBF-Projekte 05K13PE2 und 05K16PE1 sowie den BMBF-Forschungsschwerpunkt Freie-Elektronen-Laser (FSP-302) gefördert. Der Strahlungsquelle PETRA III (Strahllinie P01) und der ESRF (Strahllinie ID20) gebührt Dank für die Bereitstellung von Synchrotronstrahlung für die Experimente.

Dr. Christian Sternemann und Prof. Dr. Max Wilke möchte ich ganz besonders danken. Ihr Engagement, ihre Fachkompetenz und ihre hervorragende Betreuung haben maßgeblich zum Erfolg dieser Arbeit beigetragen.

Dr. Christoph Sahle danke ich für die vielen hilfreichen Diskussionen und die außerordentliche Betreuung an der Strahllinie ID20 der ESRF während der Experimente.

Mein herzlicher Dank gilt ebenfalls jenen, die mich bei meinen Experimenten in Frankreich und Hamburg tatkräftig unterstützt haben. Hierbei danke ich besonders Dr. Valerio Cerantola, Dr. Georg Spiekermann sowie Dr. Christian Schmidt für das Beladen und den Umgang mit den sehr komplexen Diamantstempelzellen. Dr. Georg Spiekermann sowie Manuel Harder danke ich im Speziellen für die Idee sowie die Umsetzung des kombinierten XRS/XES Aufbaus.

Dr. Christoph Sahle, Dr. Keith Gilmore sowie Dr. Volker Haigis danke ich für die Durchführungen von Rechnungen, Jan Latarius sowie Dr. Christoph Sahle für die Hilfe bei den Analysen der MD Simulationen.

Außerdem möchte ich Maria Stuff und Prof. Dr. Max Wilke für die Synthese der wasserfreien und wasserhaltigen Gläser und Dr. Valerio Cerantola für die Synthese der eisenhaltigen Karbonate besonders danken.

Mein herzlicher Dank gilt Dr. Sylvain Petitgirard, der mir die Auswertung der SiO₂ Messungen anvertraut hat und mir damit die Chance gegeben hat meinen wissenschaftlichen Horizont zu erweitern.

Der Forschergruppe CarboPaT unter der Leitung von Prof. Dr. Björn Winkler danke ich für die sehr hilfreichen Treffen und Diskussionen sowie der mechanischen Werkstatt der Technischen Universität Dortmund für die Anfertigungen diverser Bauteile meiner Versuchsaufbauten.

Ein ganz großes Dankeschön gebührt ebenfalls Jan Latarius und Yury Forov, die mich mit einer kleinen Matete- und Mariokartrunde aus so manchen Motivationstiefs geholt haben.

Meiner Familie, meiner Freundin Caren sowie meinen Freunden möchte ich für die moralische Unterstützung besonders während der Phase des Zusammenschreibens danken.

Dem gesamten Lehrstuhl möchte ich zudem für die sehr angenehme Atmosphäre danken, in der es mir Spaß bereitet hat, meine Dissertation anzufertigen.

Eidesstattliche Erklärung

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Doktorarbeit mit dem Titel '*Untersuchung von strukturellen und elektronischen Phasenübergängen geologisch relevanter Probensysteme bei extremen Drücken mittels XRS und XES*' selbständig und ohne unzulässige fremde Hilfe erbracht habe. Ich habe keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie wörtliche und sinngemäße Zitate kenntlich gemacht. Die Arbeit hat in gleicher oder ähnlicher Form noch keiner Prüfungsbehörde vorgelegen.

Ort, Datum

Unterschrift

Belehrung

Wer vorsätzlich gegen eine die Täuschung über Prüfungsleistungen betreffende Regelung einer Hochschulprüfungsordnung verstößt handelt ordnungswidrig. Die Ordnungswidrigkeit kann mit einer Geldbuße von bis zu 50.000,00 Euro geahndet werden. Zuständige Verwaltungsbehörde für die Verfolgung und Ahndung von Ordnungswidrigkeiten ist der Kanzler/die Kanzlerin der Technischen Universität Dortmund. Im Falle eines mehrfachen oder sonstigen schwerwiegenden Täuschungsversuches kann der Prüfling zudem exmatrikuliert werden (§ 63 Abs. 5 Hochschulgesetz -HG-). Die Abgabe einer falschen Versicherung an Eides statt wird mit Freiheitsstrafe bis zu 3 Jahren oder mit Geldstrafe bestraft. Die Technische Universität Dortmund wird ggf. elektronische Vergleichswerkzeuge (wie z.B. die Software "turnitin") zur Überprüfung von Ordnungswidrigkeiten in Prüfungsverfahren nutzen.

Die oben stehende Belehrung habe ich zur Kenntnis genommen.

Ort, Datum

Unterschrift