

Röntgenabsorption (XA(F)S): EXAFS und XANES

—



Vorlesung: Methoden der Festkörperchemie, WS 2016/2017, C. Röhr

Einleitung

Spektroskopie der Elektronenhülle (Wdh.)

Grundlagen der Röntgenabsorption

Experimentelles

XANES

Grundlagen

Beispiele

EXAFS

Theorie: Ableitung der EXAFS-Gleichung

Messung und Datenauswertung

Beispiele

Literatur, Links

Einleitung

Spektroskopie der Elektronenhülle (Wdh.)

Grundlagen der Röntgenabsorption

Experimentelles

XANES

Grundlagen

Beispiele

EXAFS

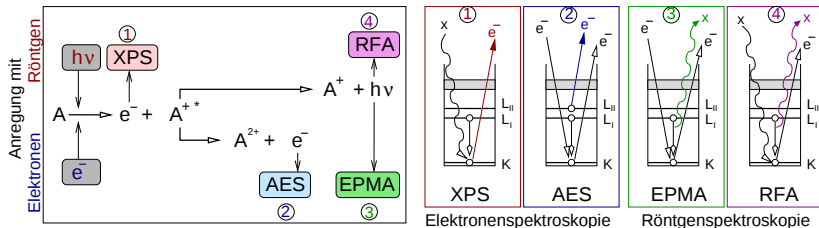
Theorie: Ableitung der EXAFS-Gleichung

Messung und Datenauswertung

Beispiele

Literatur, Links

Röntgen/Elektronenspektroskopie zur Elementanalytik (Wdh.)

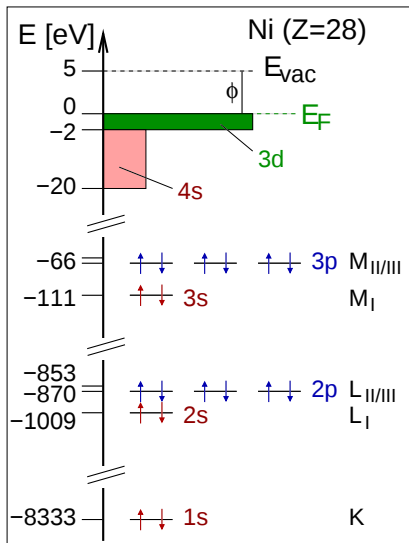


Elektronenspektroskopie

Röntgenspektroskopie

	Methode	Information	laterale Auflösung [μm]	Nachweisgrenze [ppm]	quantitativ mit Standard [%]
1	XPS (ESCA)	E, C $\geq$ He	10-1000	10^3	5
2	AES	E, (C) $\geq$ Li	0.1-3	10^3	5
3	EPMA (EDX)	E $\geq$ C	< 1	$< 10^3$	10
	EPMA (WDX)	E $\geq$ C	1	10^2	10
4	RFA	E $\geq$ F	1000	0.1	< 1

Elektronen-Energien: Beispiel Ni-Metall



Energiebereiche und Methoden

► 'Core'-Zustände

- Energien > 1 keV
- nicht/kaum von 'Chemie' beeinflusst $\mapsto$ Elementanalytik
- Methoden:
 - ① XPS ($X \mapsto e^-$)
 - ② AES ($e^- \mapsto e^-$)
 - ③ EPMA ($e^- \mapsto X$)
 - ④ RFA ($X \mapsto X$)
- praktische Limits
 - e^- : begrenzte Eindringtiefe $\mapsto$ Oberflächen-Methoden
 - e^- : im EM auch orts aufgelöst
 - Röntgen: Quellen: Röhren (eingeschränkte E -Verteilung), Synchrotron

► Valenz-Zustände

- Energien: 10-100 eV
- chemische Bindung = Energie (und Impuls) der Valenzelektronen
- Methoden (analog der entsprechenden 'Core'-Spektroskopie?)
 - ① (AR)UPS (besetzte Zustände); IPE (unbesetzte Zustände)
 - ② —
 - ③ —
 - ④ Lumineszenz-Spektroskopie (Absorption: UV/Vis-Spektroskopie)

Energiebereiche und Methoden

► 'Core'-Zustände

- Energien > 1 keV
- nicht/kaum von 'Chemie' beeinflusst $\mapsto$ Elementanalytik
- Methoden:
 - ① XPS ($X \mapsto e^-$)
 - ② AES ($e^- \mapsto e^-$)
 - ③ EPMA ($e^- \mapsto X$)
 - ④ RFA ($X \mapsto X$)
- praktische Limits
 - e^- : begrenzte Eindringtiefe $\mapsto$ Oberflächen-Methoden
 - e^- : im EM auch orts aufgelöst
 - Röntgen: Quellen: Röhren (eingeschränkte E -Verteilung), Synchrotron

► Valenz-Zustände

- Energien: 10-100 eV
- chemische Bindung = Energie (und Impuls) der Valenzelektronen
- Methoden (analog der entsprechenden 'Core'-Spektroskopie?)
 - ① (AR)UPS (besetzte Zustände); IPE (unbesetzte Zustände)
 - ② –
 - ③ –
 - ④ Lumineszenz-Spektroskopie (Absorption: UV/Vis-Spektroskopie)

Einleitung

Spektroskopie der Elektronenhülle (Wdh.)

Grundlagen der Röntgenabsorption

Experimentelles

XANES

Grundlagen

Beispiele

EXAFS

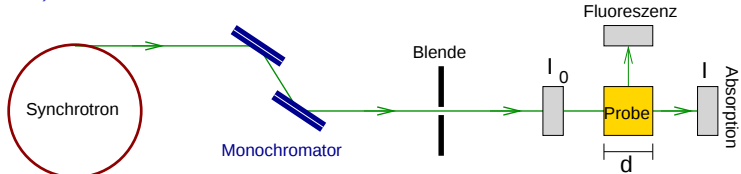
Theorie: Ableitung der EXAFS-Gleichung

Messung und Datenauswertung

Beispiele

Literatur, Links

XAS (RFA): Messprinzip



Prinzip der Messung von Röntgenabsorptionsspektren (und RFA)

- ▶ **XAS** (Absorption): Messung der Intensität hinter der Probe
- ▶ für Absorption gilt nach Lambert-Beer:

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

mit: I : Intensität hinter der Probe I_0 : Intensität des Primärstrahl
 d : Probendicke μ : Absorptionskoeffizient

- ▶ μ abhängig von E , Z , ρ , m , ...
- ▶ Variation von E (Synchrotron) $\mapsto$ Messung von $\mu = f(E, \dots)$
- ▶ komplementär: **RFA**
 - ▶ Fluoreszenz beim Wiederauffüllen der Core-Löcher
 - ▶ quantitative Element-Bestimmung bei bekanntem fixem 'passenden' λ (Röntgenröhre)

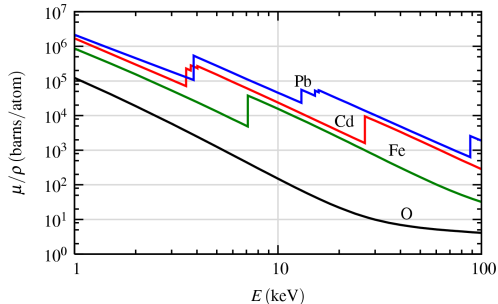
Absorptionskoeffizient $\mu = f(\text{Kernladungszahl } Z)$

- Abfall des Absorptionskoeffizienten μ mit E nach:

$$\mu \approx \frac{\rho Z^4}{m E^3}$$

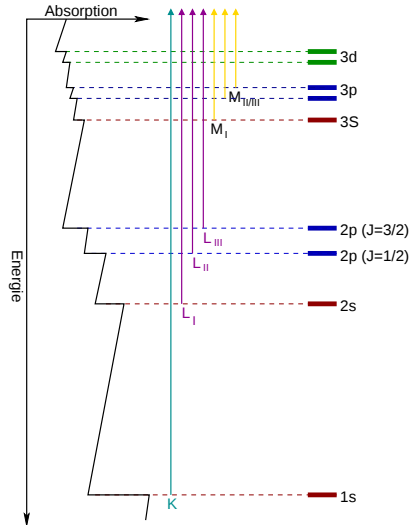
mit: ρ : Dichte der Probe Z : Ordnungszahl des absorbierenden Atoms
 E : Röntgenenergie m : Atommasse des absorbierenden Atoms

- d.h. $\mu \propto Z^4$ und $\mu \propto \frac{1}{E^3}$



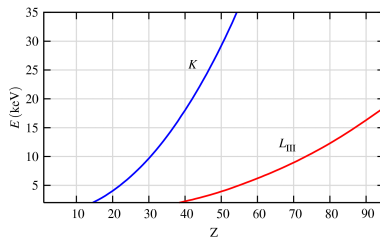
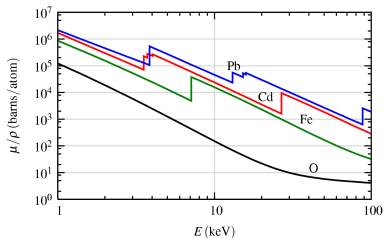
Absorptionskoeffizient $\mu = f(E \text{ der Core-Elektronen})$

- ▶ bei schwereren Elementen
 - ▶ sprunghafte Änderungen des Absorptionskoeffizienten μ
 - ▶ sog. 'Kanten'
- ▶ Grund: Photoeffekt
- ▶ Absorption der Röntgenstrahlung durch E -Übertrag auf Core-Elektronen 'passender' Energie
 - ▶ K : e^- aus $1s$ -Schale
 - ▶ L_I : e^- aus $2s$ -Schale
 - ▶ $L_{II/III}$: e^- aus $2p$ -Schale ($J = \frac{1}{2}$ und $\frac{3}{2}$)
- ▶ Folgeprozesse s. Einleitung, hier nicht relevant !



Lage der Röntgenkanten

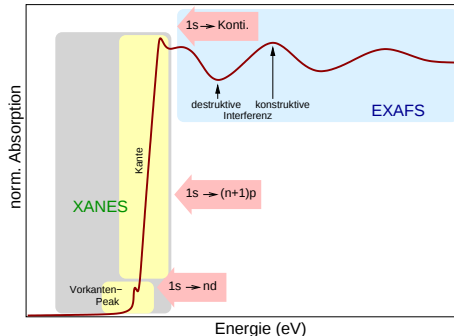
- ▶ für die Energie der K -Kante gilt: $E_K \propto Z^2$
- ▶ Elemente mit $Z > 18$
 - ↳ K - oder L -Kante zwischen 5-35 keV
 - ↳ gut erreichbar mit Synchrotron-Strahlung



- ▶ zusätzlich: Verschiebungen und Oszillationen von μ an den Kanten
- ▶ Basis von EXAFS und XANES

Details der Absorptionskanten

- ▶ mittels Synchrotron, d.h. brillianter durchstimmbarer Röntgenquellen
- ▶ Oszillationen hinter den Absorptionskanten (ca. 1975 zuerst beobachtet)
- ▶ heute zwei Methoden/Bereiche
 1. **XANES** < 50 eV: near-edge range (Nahkanten-Bereich)
(X-ray absorption near edges spectroscopy)
 2. **EXAFS** > 50 eV:
extended x-ray absorption fine structure ("innere Elektronenbeugung")



Einleitung

Spektroskopie der Elektronenhülle (Wdh.)

Grundlagen der Röntgenabsorption

Experimentelles

XANES

Grundlagen

Beispiele

EXAFS

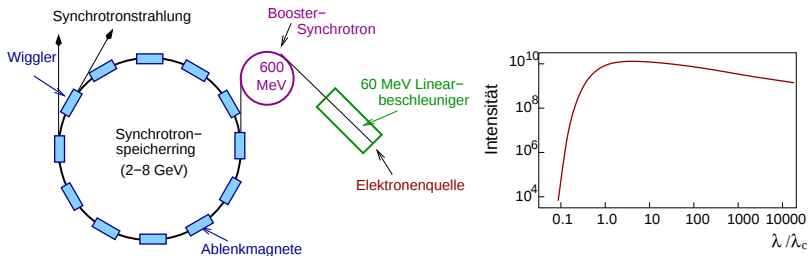
Theorie: Ableitung der EXAFS-Gleichung

Messung und Datenauswertung

Beispiele

Literatur, Links

Experimentelles



Schematischer Aufbau eines Synchrotrons und typisches Spektrum

- ▶ www.lightsources.org
 - ▶ Video-Gallery, Diamond Light Source, Synchrotron Technology
- ▶ www.aps.anl.gov/video/ Argonne, Advanced Photon Source (Videos)
- ▶ www.esrf.eu
 - ▶ EXAFS-Beamlines: BM26A, EH1 BrandA

Grundsätzliche Vor/Nachteile der Röntgenabsorptions-Methoden

- ▶ selektive Sonde für ausgewählte Atomsorte (best. Kante)
- ▶ $\ominus$ nur für Elemente mit $Z > 18$
- ▶ echte 'Bulk'-Methoden
- ▶ keine Translationsfernordnung (Kristall) erforderlich
 - ▶ amorphe Stoffe, Gläser, (Bio)polymere, 'Nano', flüssig
- ▶ auch Ortsaufgelöst (μ -XANES usw.)
- ▶ vielfältige Anwendungsgebiete
 - ▶ Chemie, Materialwissenschaften, Biologie, Geowissenschaften, ...
- ▶ $\ominus$ Synchrotron erforderlich
- ▶ je nach Methode unterschiedliche Information zum spezifischen Atom und seiner Umgebung

Einleitung

Spektroskopie der Elektronenhülle (Wdh.)

Grundlagen der Röntgenabsorption

Experimentelles

XANES

Grundlagen

Beispiele

EXAFS

Theorie: Ableitung der EXAFS-Gleichung

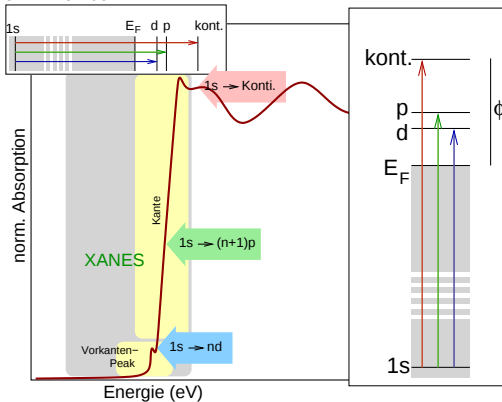
Messung und Datenauswertung

Beispiele

Literatur, Links

Grundlagen

- ▶ Vorkantenbereich: E kleiner als für Anregung ins Vakuum erforderlich
- ▶ Anregung des e^- aus jeweiliger Schale in unbesetzte Zustände
- ▶ z.B. für die K-Kante:



- ▶ Problem: ? unbesetzte Zustände ?

Interpretation

- ▶ keine einfache mathematische/physikalische Vorhersage des Vorkantenbereichs
- ▶ Berechnung angeregter E -Niveaus noch extrem schwierig,

daher:

1. Verwendung als 'Fingerprint'-Methode
2. qualitative Erklärungen
 - ▶ Koordinationschemie: symmetrisch, verzerrt, oktaedrisch, tetraedrisch, ...
 - ▶ MO-Beschreibung: Hybridisierung, Kristallfeldtheorie ...
 - ▶ Bandstrukturen: Verlauf der tDOS zwischen E_F und $E_F + \phi$

Einleitung

Spektroskopie der Elektronenhülle (Wdh.)

Grundlagen der Röntgenabsorption

Experimentelles

XANES

Grundlagen

Beispiele

EXAFS

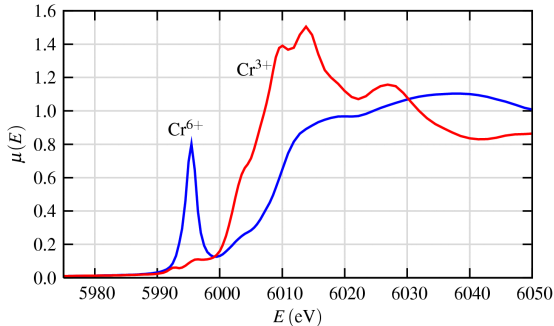
Theorie: Ableitung der EXAFS-Gleichung

Messung und Datenauswertung

Beispiele

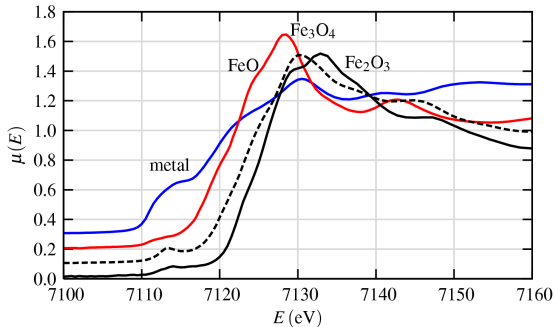
Literatur, Links

Beispiel I: Oxidationsstufen von Chrom



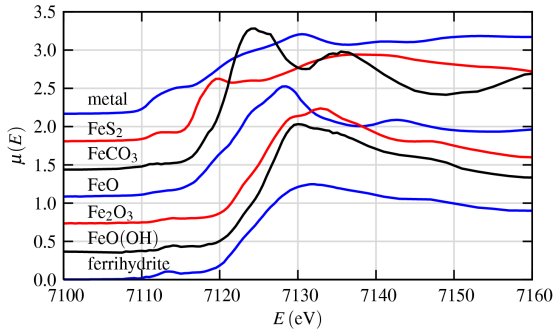
- ▶ Unterschiede zwischen Cr^{3+} und Cr^{6+} sofort deutlich
- ▶ Cr^{3+} (d^3): partiell gefüllte d -Zustände $\mapsto$ Verzerrung des Oktaeders durch p - d -Hybridisierung
- ▶ Cr^{6+} in CrO_4^{2-} : sehr ausgeprägter Vorkanten-Peak durch Anregung in lokalisierte unbesetzte d -Zustände

Beispiel II: Vergleich verschiedener Eisenoxide



- ▶ Lage der Kante qualitativ von Fe-Oxidationsstufe abhängig
- ▶ Höhe und Position des Vorkanten-Peaks geeignet zur Bestimmung des $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ -Verhältnisses

Beispiel III: Fe in Mineralien



- ▶ als 'Fingerprint' sogar für (experimentell gut bekannte) einzelne Phasen geeignet

Fazit zu XANES

- ▶ XANES-Signal deutlich intensiver als EXAFS-Signal
- ▶ auch bei niedrigen Atomkonzentrationen und wenig perfekten Proben möglich
- ▶ leicht qualitativ interpretierbar ('Fingerprint', Vergleich mit Bekanntem/Modellverbindungen)
- ▶ grundlegende vollständige Interpretation problematisch/kaum möglich

Einleitung

Spektroskopie der Elektronenhülle (Wdh.)

Grundlagen der Röntgenabsorption

Experimentelles

XANES

Grundlagen

Beispiele

EXAFS

Theorie: Ableitung der EXAFS-Gleichung

Messung und Datenauswertung

Beispiele

Literatur, Links

Fotoelektron und seine Wellenlänge

- ▶ hinter der Absorptionskante: E ausreichend für Anregung des 'Core'-Elektrons ins Vakuum
- ▶ $\mapsto$ Fotoelektron
- ▶ mit der Energie:

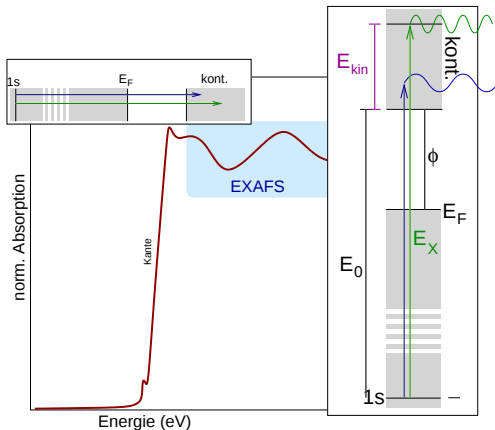
$$E_{kin.} = E_X - E_0 = h\nu_x - E_0$$

- ▶ wegen

$$E = \frac{1}{2} m_e v_e^2 = \frac{p^2}{2m_e} \text{ ist } p \propto \sqrt{E}$$

- ▶ gilt für die De-Broglie-Wellenlänge des Foto- e^- :

$$\lambda = \frac{h}{p} \propto \frac{1}{\sqrt{E_X - E_0}}$$



Superposition mit gestreuten $e^- \mapsto$ 'die EXAFS'

- ▶ ohne Streuung an Nachbaratomen

$$\mu_0(E)$$

('bare atom background')

- ▶ durch Superposition mit gestreuten e^-

$$\mu(E)$$

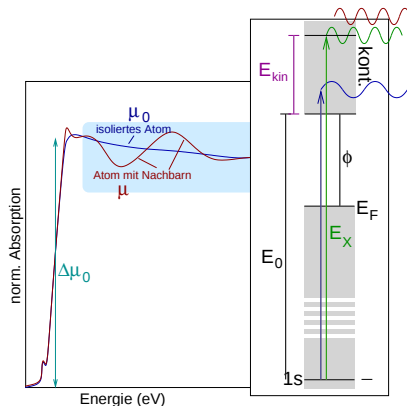
= gemessene Absorptionskante

- ▶ Information über die Umgebung:

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

('die EXAFS')

- ▶ $\Delta\mu_0(E_0)$ = 'Höhe' der Absorptionskante des freien Atoms



Vereinfachte theoretische Beschreibung

- $\mu(E)$ hängt vom Übergang zwischen zwei Quantenzuständen ab

$$\mu(E) \propto |\langle \mathbf{i} | \mathcal{H} | \mathbf{f} \rangle|^2$$

- mit

$\langle \mathbf{i} |$: Ausgangszustand ('Core'-Elektronen und Photon); nicht durch Nachbaratome beeinflusst

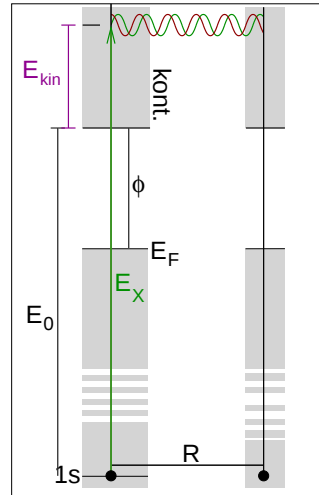
$\mathcal{H}$: Wechselwirkung, in der Dipolnäherung $\mathcal{H} = e^{ikr} \approx 1$

$| \mathbf{f} \rangle$: Endzustand: Fotoelektron (nicht Photon!), durch Streuung an Nachbarn beeinflusst

- Zerlegung von $\mathbf{f}$ in Anteil $\mathbf{f}_0$ für freies Atom und Änderung $\Delta \mathbf{f}$ durch Rückstreuung an Nachbarn:

$$| \mathbf{f} \rangle = | \mathbf{f}_0 + \Delta \mathbf{f} \rangle$$

- ergibt nach Einsetzen ...



Vereinfachte theoretische Beschreibung

- ▶ $|\mathbf{f}\rangle = |\mathbf{f}_0 + \Delta\mathbf{f}\rangle$ Einsetzen in $\mu(E) \propto |\langle \mathbf{i} | \mathcal{H} | \mathbf{f} \rangle|^2$

$$\mu(E) \propto |\langle \mathbf{i} | \mathcal{H} | \mathbf{f}_0 \rangle|^2 \left[1 + \frac{\langle \mathbf{i} | \mathcal{H} | \Delta\mathbf{f} \rangle \langle \mathbf{f}_0 | \mathcal{H} | \mathbf{i} \rangle^*}{|\langle \mathbf{i} | \mathcal{H} | \mathbf{f}_0 \rangle|^2} + C.C. \right]$$

- ▶ Vergleich mit der Definition der EXAFS

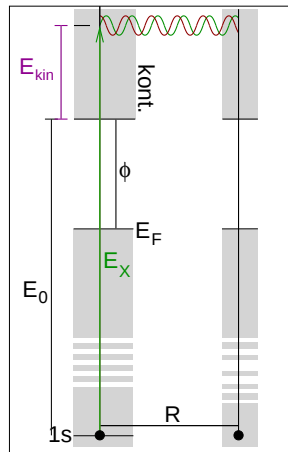
$$\mu(E) = \mu_0(E)[1 + \chi(E)]$$

- ▶ und da $\mu_0(E) = |\langle \mathbf{i} | \mathcal{H} | \mathbf{f}_0 \rangle|^2$ folgt:

$$\chi(E) \propto \langle \mathbf{i} | \mathcal{H} | \Delta\mathbf{f} \rangle \propto \langle \mathbf{i} | \Delta\mathbf{f} \rangle$$

- ▶ da der Ausgangszustand einer δ -Funktion nahekommt (nur am Ort des Absorberkerns $\neq 0$) folgt

$$\chi(E) \propto \int dr \delta r \psi_{\text{scat.}}(r) = \psi_{\text{scat.}}(0)$$



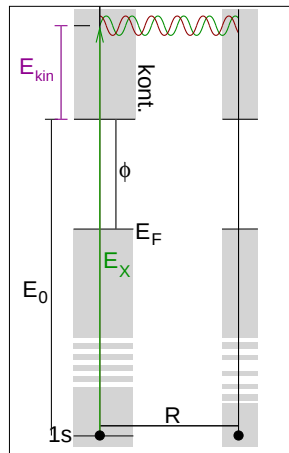
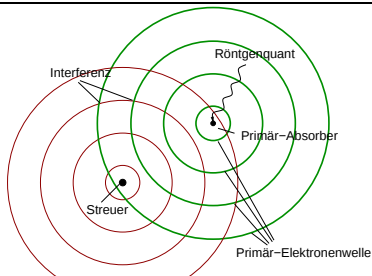
Vereinfachte theoretische Beschreibung: Fazit

- Wegen

$$\chi(E) \propto \psi_{\text{scat.}}(0)$$

- lässt sich zusammenfassen:

Die EXAFS $\chi(E)$ wird durch E/k -abhängige Änderungen der Wellenfunktion des Photoelektrons am Ort des absorbierenden Atoms erzeugt. Diese Änderungen resultieren aus der Streuung an den Nachbaratomen.



Ableitung der EXAFS-Gleichung für ein Nachbaratom

- Wegen $\chi(E) \propto \psi_{\text{scat.}}(0)$ kann als einfaches Modell verwendet werden:

1. Austritt einer Kugelwelle aus dem Absorberatom

$$\psi(k, r) = \frac{e^{ikr}}{kr}$$

2. Streuung am Nachbaratom im Abstand R

- mit der Streuamplitude $f(k)$
- und Phasenverschiebung $\delta(k)$
- $f(k)$ und $\delta(k)$ Atom-spezifisch (vor allem $f(Z)$ s.u.)

3. Rückkehr zum Absorberatom (•)

- für die Amplitude $\chi(k) = \psi_{\text{scat.}}(k, r = 0)$ nach der Wegstrecke ($2R + \text{Phasenverschiebung}$) und Skalierung durch $f(k)$:

$$\chi(k) = \frac{e^{ikR}}{kR} [2kf(k)e^{i\delta(k)}] \frac{e^{ikR}}{kR} + \text{C.C.}$$

- oder ausgerechnet (inklusive C.C.):

$$\chi(k) = \frac{f(k)}{kR^2} \sin[2kR + \delta(k)]$$

EXFAS-Gleichung für mehrere Nachbaratome

- ▶ für ein Nachbaratom:

$$\chi(k) = \frac{f(k)}{kR^2} \sin[2kR + \delta(k)]$$

- ▶ für N gleiche Nachbaratome, mit thermischer/statistischer Abweichung σ^2 (mittlere quadratische Auslenkung aus der Gleichgewichtslage, vgl. Debye-Waller-Faktor bei Röntgen-Beugung)

$$\chi(k) = \frac{Nf(k)e^{-2k^2\sigma^2}}{kR^2} \sin[2kR + \delta(k)]$$

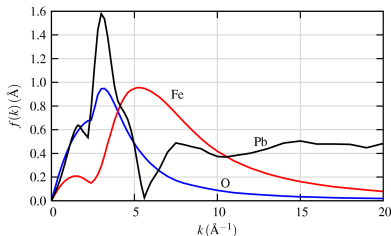
- ▶ für mehreren Nachbarn unterschiedlicher Sorte j

$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j f_j(k) e^{-2k^2\sigma_j^2}}{kR_j^2} \sin[2kR_j + \delta_j(k)]$$

- ▶ die EXAFS-Gleichung $\uparrow$
- ▶ meist noch Terme für inelastische Streuung, Mehrfachstreuung usw.

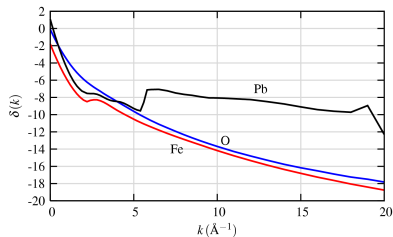
Atomspezifische Parameter (der Nachbaratome): $f(k)$ und $\delta(k)$

Streuamplitude $f(k)$:



- Maxima bei bestimmten k
- bei größerem Z zu höheren k ausgedehnt
- schwerere Atome mit ausgeprägter Struktur in $f(k)$

Phasenverschiebung $\delta(k)$:



- starke Änderungen mit k bei schwereren Atomen

Z kann durch Anpassung der EXAFS auf ca. ± 5 genau bestimmt werden.

Einleitung

Spektroskopie der Elektronenhülle (Wdh.)

Grundlagen der Röntgenabsorption

Experimentelles

XANES

Grundlagen

Beispiele

EXAFS

Theorie: Ableitung der EXAFS-Gleichung

Messung und Datenauswertung

Beispiele

Literatur, Links

Messung, Auswertung der Daten

- ▶ Messung: E -abhängiger Absorptionskoeffizient $\mu(E)$
- ▶ Normalisierung, Abziehen des Vorkantenbereichs
- ▶ Abziehen von $\mu_0(E)$ (einstellbare glatte 'Spline'-Funktion) !
- ▶ $\mapsto$ 'die EXAFS' $\chi(E)$:

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

- ▶ Umrechnung in $\chi(k)$

$$k = \sqrt{\frac{2m(E - E_0)}{\hbar^2}}$$

- ▶ Wichtung von $\chi(k)$ mit k^3 (Verstärkung der Daten bei großem k)
- ▶ typisches 'Mess'ergebnis: $k^2\chi - k$ oder $k^3\chi - k$
- ▶ da χ aus sin-Funktionen besteht
 - $\mapsto$ Fourier-Transformation von k - in r/R -Raum $\mapsto$ Radiale Dichteverteilung

anschaulich mit Beispielen s. Tutorial 'Fundamentals of X-ray Absorption Fine Structure' unter xafs.org/Tutorials

Einleitung

Spektroskopie der Elektronenhülle (Wdh.)

Grundlagen der Röntgenabsorption

Experimentelles

XANES

Grundlagen

Beispiele

EXAFS

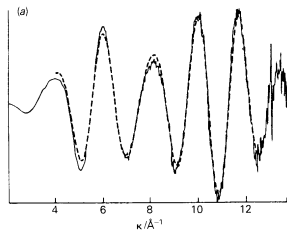
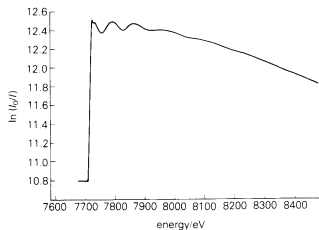
Theorie: Ableitung der EXAFS-Gleichung

Messung und Datenauswertung

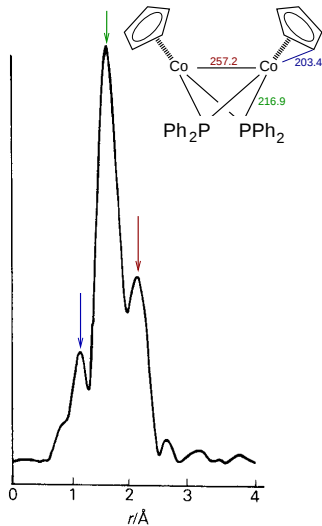
Beispiele

Literatur, Links

Beispiel I: Co-Komplex $\text{Co}_2(\text{P}\phi_2)_2\text{cp}_2$ (Co K-Kante)

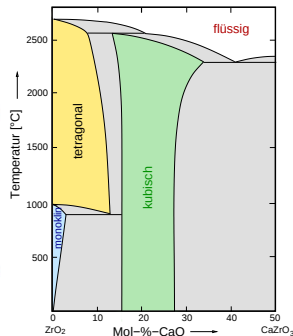
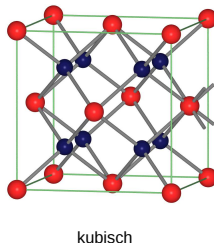
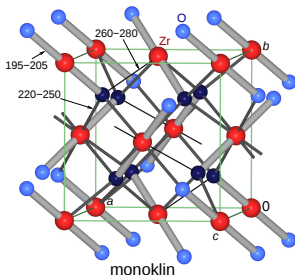


Feinstruktur als $f(k^3\chi)$



Beispiel II: Nano-CZ (Y- oder Ca-stabilisiertes kubisches ZrO_2)

- Struktur • (monoklin) und • (kubisch)

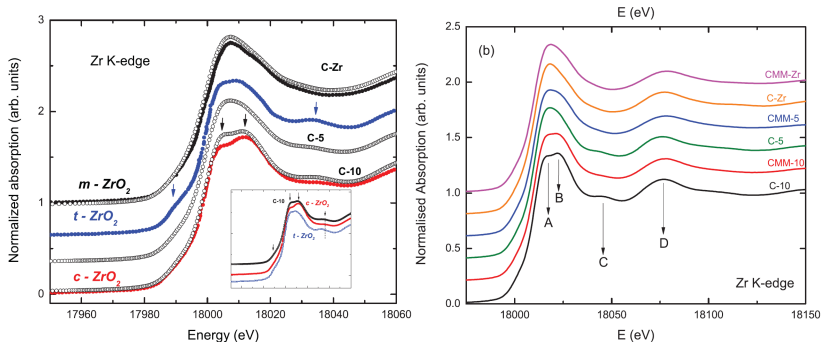


- $T_M = 2750^\circ\text{C}$
- Stabilisierung der kubischen Form (CaF_2 -Strukturtyp) durch Zusatz von ca. 15-20 % CaO oder Y_2O_3
- als Kristall: 'Diamant-Imitat'
- als Keramik: O^{2-} -Ionenleiter $\mapsto$ Brennstoffzellen, Sensoren (λ -Sonde)

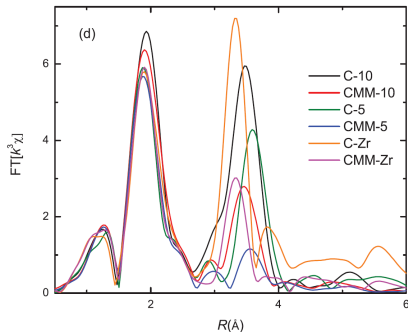
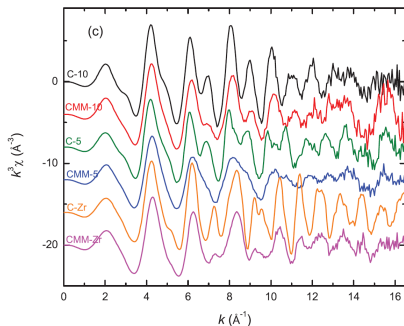
Beispiel II: Nano-CZ (Y-stabilisiertes kubisches ZrO_2)

- ▶ nanokristallin $\mapsto$ Verbesserung der Ionenleitfähigkeit
- ▶ Prozessierung: Mahlen des Pulvers (Kugelmühle), Sintern $\mapsto$ Keramik
- ▶ Fragen
 - ? bleibt die Modifikation erhalten
 - ? Koordination von Zr^{4+} und Y^{3+}
 - ? 'Verteilung' von Y^{3+}
- ▶ Probleme
 - ▶ da nanokristallin $\mapsto$ kein Pulverdiffraktogramm
 - ▶ Y^{3+} und Zr^{4+} im PSE benachbart
- ▶ Lösung
 - ▶ EXAFS !

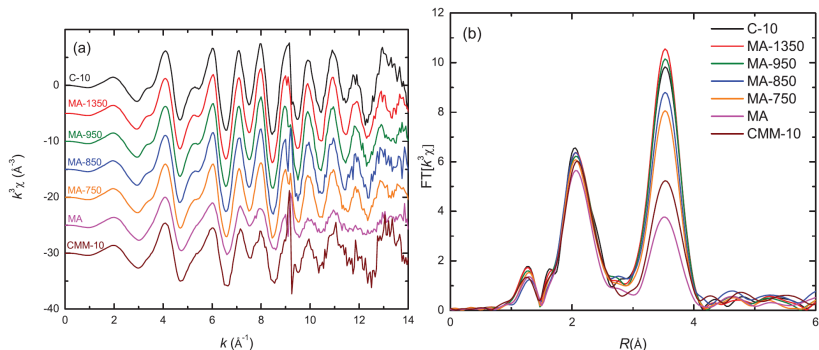
Beispiel II: Nano-CZ (Y-stabilisiertes kubisches ZrO_2): Zr K-Kante



Probe	Zusammen- setzung	Kristallit- größe
C-Zr	reines ZrO_2	μm
CMM-Zr	reines ZrO_2	16 nm
C-10	10 % Y_2O_3	μm
CMM-10	10 % Y_2O_3	21 nm

Beispiel II: Nano-CZ (Y-stabilisiertes kubisches ZrO_2): Zr K-Kante

Probe	Zusammen- setzung	Kristallit- größe	N_1	$r_{\text{Zr-O}}$ [pm]	N_2	$r_{\text{Zr-Zr}}$ [pm]
C-Zr	reines ZrO_2	μm	8	217(1)	12	374
CMM-Zr	reines ZrO_2	16 nm	8	216(1)	6(2)	373(2)
C-10	10 % Y_2O_3	μm	8	223	12	364
CMM-10	10 % Y_2O_3	21 nm	8	223(1)	6(2)	361(2)

Beispiel II: Nano-CZ (Y-stabilisiertes kubisches ZrO_2): Y K -Kante

Probe	Zusammen- setzung	Kristallit- größe	N_1	r_{Y-O} [pm]	N_2	r_{Y-Zr} [pm]
C-Zr	reines ZrO_2	μm	-	-	-	-
CMM-Zr	reines ZrO_2	16 nm	-	-	-	-
C-10	10 % Y_2O_3	μm	8	223	12	364
CMM-10	10 % Y_2O_3	21 nm	8	222(1)	7(2)	362

Literatur und Links

- ▶ xafs.org/Tutorials (u. A. Skripte und Präsentationen von Matt Newville)
- ▶ www.lightsources.org (Links zu allen Synchrotrons)
- ▶ www.aps.anl.gov Argonne National Laboratory, Advanced Photon Source (Videos, Bilder, Software, ...)
- ▶ J. Haase, *CHIUZ*, 26, 219-231 (1992).
- ▶ E. A. V. Ebsworth, D. W. H. Rankin, St. Cradock: Structural Methods in Inorganic Chemistry, Blackwell Scientific Publ. (1991).
- ▶ W. Göpel, Chr. Ziegler: Struktur der Materie: Grundlagen, Mikroskopie und Spektroskopie, Teubner (1994).