

# Strukturaufklärung in komplexen amorphen Systemen mittels Reverse-Monte-Carlo Simulationen

**Dissertation**

zum Erlangen der Doktorwürde

dem Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

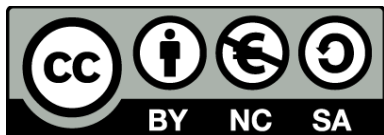
Benjamin Danilo Klee

aus Marburg

Marburg, Oktober 2020



Originaldokument gespeichert auf dem Publikationsserver der  
Philipps-Universität Marburg  
<http://archiv.ub.uni-marburg.de>



Dieses Werk bzw. Inhalt steht unter einer  
Creative Commons  
Namensnennung  
Keine kommerzielle Nutzung  
Weitergabe unter gleichen Bedingungen  
3.0 Deutschland Lizenz.

Die vollständige Lizenz finden Sie unter:  
<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/3.0/de/>

Erstgutachter:	Prof. Dr. Wolf-Christian Pilgrim
Zweitgutachterin:	Prof. Dr. Stefanie Dehnen
Annahmedatum:	24.11.2020
Mündliche Prüfung am:	25.11.2020

## Danke

In den vergangenen Jahren bin ich vielen Menschen begegnet, die nicht nur meine Arbeit, sondern auch meine persönliche Wahrnehmung und mein Weltbild stark beeinflusst haben. Insbesondere denke ich dabei an Menschen, die mit Eifer und Leidenschaft versuchen die Natur zu verstehen. Ich denke an Menschen, die den Egoismus bezwingen und mit einer beeindruckenden Offenheit und Ehrlichkeit in Gemeinschaft wissenschaftlichen Fragestellungen nachgehen. Menschen, denen die Neugier nicht am Ende ihrer Kindheit abhanden gekommen ist. Und ich denke an Menschen denen es ein Herzensanliegen ist, anderen etwas beizubringen und ebendiese Neugier zu entfachen, die die Wissenschaft so weit gebracht hat. Ich durfte solchen Menschen begegnen unter den Professoren, von denen ich lernen durfte, unter meinen Kollegen hier am Fachbereich, unter den Wissenschaftlern der internationalen community und auch unter den Studenten, an deren Ausbildung ich mitgewirkt habe. Ich bin maßlos inspiriert. Danke.

# Inhaltsverzeichnis

**Abstract**

**Kurzzusammenfassung**

<b>1</b>	<b>Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Streuung</b>	<b>3</b>
2.1	Anomale Röntgenstreuung . . . . .	6
2.2	Synchrotron Experimente . . . . .	8
2.3	Paarverteilungsfunktionen . . . . .	9
<b>3</b>	<b>Datenkorrektur</b>	<b>13</b>
3.1	Polarisation . . . . .	13
3.2	Absorption . . . . .	14
3.2.1	Flache Proben in Reflexion . . . . .	16
3.2.2	Flache Proben in Transmission . . . . .	18
3.2.3	Zylindrische Proben . . . . .	19
3.3	Compton-Streuung . . . . .	20
3.4	Mehrfachstreuung . . . . .	21
3.5	Normierung . . . . .	21
3.6	Weitere Korrekturen . . . . .	22
3.6.1	Subtraktion einer Konstante . . . . .	22
3.6.2	Fourier-Filterung . . . . .	23
3.6.3	Korrekturfunktionen in der RMC . . . . .	24
<b>4</b>	<b>Reverse-Monte-Carlo Simulationen</b>	<b>27</b>
4.1	Der RMC Algorithmus . . . . .	28
4.2	Was mit RMC (un)möglich ist . . . . .	30
4.3	Nebenbedingungen . . . . .	32
4.4	Molekulare Systeme . . . . .	33
<b>5</b>	<b>GaGeSe-Gläser</b>	<b>35</b>
5.1	Motivation und Zielsetzung . . . . .	36

5.2	Synthese . . . . .	38
5.3	Daten . . . . .	38
5.4	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	44
<b>6</b>	<b>Zinn-Chalkogenid Cluster</b>	<b>51</b>
6.1	Motivation und Zielsetzung . . . . .	52
6.2	Synthese . . . . .	54
6.3	Anpassungen des Programmcodes . . . . .	54
6.3.1	Programmablauf . . . . .	55
6.3.2	Notwendigkeit der Quellcodeanpassung . . . . .	56
6.3.3	Bewegungsfunktion . . . . .	58
6.3.4	Erstellen von Startkonfigurationen . . . . .	61
6.3.5	Optimierung . . . . .	63
6.4	Daten . . . . .	65
6.5	Ergebnisse und Diskussion . . . . .	68
	<b>Summary</b>	<b>85</b>
	<b>Zusammenfassung</b>	<b>86</b>
	<b>References</b>	<b>87</b>

## Abstract

This work focusses on applying the Reverse-Monte-Carlo method for structure determination in complex amorphous materials using X-ray diffraction data. The complete data analysis starting with raw data corrections and finishing with the interpretation of results will be described on the basis of two different sample materials. Advantages and disadvantages of the Reverse-Monte-Carlo method are discussed and the need to critically judge structure models resulting from this method is highlighted. For the first material in question, which is a chalcogenide glass with the chemical composition  $\text{Ga}_{14.3}\text{Ge}_{21.4}\text{Se}_{64.3}$ , the short range order is characterized. Most importantly, hints are found for a gallium-gallium correlation on a second-neighbour length scale which may be linked to the commercially relevant increase of rare-earth solubility in gallium containing glasses. The second material is an amorphous powder consisting of  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn})_4\text{S}_6]$  molecules. The molecular nature of this material poses difficulties for the structure determination and is the reason for Reverse-Monte-Carlo method development which was done in this project. As a result, first information regarding the relative positions of molecules could be gained and a strategy for further structure determination is suggested.



## Kurzzusammenfassung

Kern der vorliegenden Arbeit ist die Anwendung der Reverse-Monte-Carlo Methode zur Gewinnung von Informationen über die Anordnung von Atomen in komplexen amorphen Materialien auf Basis von Röntgenstreuung. Dazu wird der gesamte Vorgang der Datenanalyse, von der Korrektur der Rohdaten bis hin zur abschließenden Interpretation der Ergebnisse, anhand zweier aktuell in der Forschung relevanter Materialien durchleuchtet. Ein besonderes Augenmerk wird dabei auf die Diskussion der Vor- und Nachteile der Reverse-Monte-Carlo Methode, sowie auf den kritischen Umgang mit den aus der Anwendung dieser Methode resultierenden Strukturmodellen gelegt. Das erste untersuchte Material ist ein Chalkogenidglas mit der Zusammensetzung  $\text{Ga}_{14.3}\text{Ge}_{21.4}\text{Se}_{64.3}$ , für das in dieser Arbeit eine vollständige Beschreibung der Nahordnung herausgearbeitet wird. Insbesondere werden Hinweise für eine Korrelation zwischen Gallium-Atomen in der zweiten Koordinationssphäre gefunden, die möglicherweise mit der aus kommerzieller Sicht interessanten erhöhten Löslichkeit von Seltenerdmetallen in galliumhaltigen Gläsern zusammenhängt. Das zweite untersuchte Material besteht aus molekularen Einheiten der Zusammensetzung  $[(\text{C}_6\text{H}_5\text{Sn})_4\text{S}_6]$ . Die molekulare Natur dieses amorphen Materials stellt eine besondere Schwierigkeit bei der Strukturaufklärung dar und bedingt damit Fortschritte in der Methodenentwicklung, die im Rahmen dieser Arbeit an der Reverse-Monte-Carlo Methode durchgeführt wurden. Infolge dessen werden erste Informationen zur relativen Lage der Moleküle im Probenmaterial gewonnen und eine Strategie für die weitere Strukturaufklärung vorgeschlagen.



# 1 Einleitung

Die Strukturaufklärung, also die Bestimmung der relativen Lage von Atomen in einem Material, ist seit vielen Jahren ein Kernstück der naturwissenschaftlichen Forschung und hat unter anderem in den Bereichen der chemischen Grundlagenforschung und der Pharmazie Fortschritte und Entwicklungen ermöglicht, was sich in der Vergabe von über einem Dutzend Nobelpreise in diesem Gebiet äußerte.<sup>[1]</sup> Der erste Nobelpreis in Physik im Jahre 1901 wurde für die wohl bedeutendste Entdeckung in diesem Themengebiet an Conrad Röntgen für die Entdeckung der Röntgenstrahlung verliehen. In den darauf folgenden Jahren wurden mit der Erarbeitung der Streutheorie die Grundlagen für die Kristallstrukturanalyse gelegt, die bis heute verwendet wird, um die Struktur wichtiger Verbindungen aufzuklären. Die Interpretation von Streudaten war zudem eine der ersten wissenschaftlichen Anwendungen für elektronische Rechenmaschinen, die ungefähr zeitgleich mit den ersten Diffraktometern entwickelt wurden, da bei der Analyse und Interpretation der Streudaten viele Rechenschritte durchgeführt werden müssen. Heutzutage stehen leistungsfähige Computersysteme zur Verfügung, mit deren Hilfe auf Basis von atomistischen oder grobkörnigen Modellsystemen und unterschiedlichen experimentell erhaltenen Informationen Strukturaufklärung betrieben werden kann. Beispiele dafür sind Molekulardynamik<sup>[2]</sup> und Reverse-Monte-Carlo<sup>[3]</sup> Simulationen, von denen letztere in dieser Arbeit genutzt werden.

In der Kristallstrukturanalyse können Symmetrien und die vorhandene Fernordnung im Material genutzt werden, um die begrenzte Zahl einzigartiger Atompositionen in einer Einheitszelle zu bestimmen. Damit ist die vollständige Strukturaufklärung an Einkristallen ohne weiteres möglich und wird als Standardmethode verwendet. Dies ist in amorphen, also nicht-kristallinen Systemen nicht möglich, da weder Symmetrien noch eine Fernordnung über das gesamte untersuchte Probenvolumen vorliegen und entsprechend die Anzahl einzigartiger Atompositionen der Gesamtzahl Atome im System entspricht. Dieses grundsätzliche Problem führt dazu, dass die Strukturaufklärung in amorphen Systemen noch immer eine große Herausforderung und ein aktives Forschungsgebiet darstellt. Gleichzeitig sind in den letzten Jahrzehnten für unterschiedlichste Anwendungen zunehmend inter-

## *1 Einleitung*

essante Materialien entdeckt worden, die nicht kristallin sind. Während kristalline Phasen nur in einer begrenzten Zahl fester Elementverhältnisse gebildet werden, können amorphe Phasen in ihrer Zusammensetzung wesentlich freier variiert werden. So können die Eigenschaften von Gläsern durch gezielte Variationen der Zusammensetzung für ihr jeweiliges Anwendungsgebiet optimiert werden und sind damit flexibel einsetzbar.

In der vorliegenden Arbeit werden zwei sehr unterschiedliche wissenschaftliche Fragestellungen bearbeitet, deren Gemeinsamkeit darin liegt, dass jeweils eine besondere Materialeigenschaft eines amorphen Materials durch die Aufklärung der amorphen Struktur erklärt werden soll. In beiden Fällen wird als experimentelle Methode die Streuung gewählt, die in Abschnitt 2 erläutert wird. Für die Datenanalyse spielt die bereits erwähnte Reverse-Monte-Carlo Methode eine zentrale Rolle und wird in Abschnitt 4 erklärt. Den einzelnen wissenschaftlichen Fragestellungen sind die Abschnitte 5 und 6 gewidmet, in denen eine gesonderte Einleitung und Motivation für das jeweilige Arbeitsfeld zu finden ist.

## 2 Streuung

In diesem Kapitel soll in leicht verständlicher Form ein Überblick über die bei Streuexperimenten zu berücksichtigenden Zusammenhänge geboten werden, während für Details und eine ausführlichere mathematische Behandlung auf entsprechende Lehrbücher verwiesen wird.<sup>[4-6]</sup> Die Betrachtungen in dieser Arbeit beziehen sich in erster Linie auf Röntgen- und Synchrotronstrahlung, so dass Effekte, die für diesen Energiebereich vernachlässigbar sind, nicht näher erläutert werden.

Im klassischen Bild kann das zeitlich oszillierende elektrische Feld elektromagnetischer Strahlung auf geladene Teilchen, wie Elektronen und Atomkerne, eine Kraft ausüben. Aufgrund der relativ großen Masse eines Atomkerns ist dessen resultierende Beschleunigung vernachlässigbar klein. Elektronen hingegen besitzen eine hinreichend kleine Masse, um durch diese Beschleunigung selbst wieder als Dipolstrahler zu fungieren. Die dabei ausgesandte Strahlung wird als (am Elektron oder am Atom) gestreute Strahlung bezeichnet. Der Prozess wird Streuung genannt. Wird dabei keine Energie vom Photon auf das Elektron übertragen, bleibt die Wellenlänge durch den Streuprozess unverändert und man spricht von elastischer Streuung, kohärenter Streuung oder auch von Rayleigh-Streuung. Die Differenz der Wellenvektoren der eingehenden und gestreuten Strahlung,  $\vec{k}_0$  und  $\vec{k}_1$  respektive, wird als Streuvektor  $\vec{Q}$  bezeichnet. Der Betrag des Streuvektors  $Q$  hängt gemäß Formel 2.2 von der Wellenlänge der eingehenden Strahlung  $\lambda$  sowie vom Streuwinkel  $2\theta$  ab und trägt die Einheit  $\text{\AA}^{-1}$ .

$$\vec{Q} = \vec{k}_1 - \vec{k}_0 \quad (2.1)$$

$$Q = |\vec{Q}| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) \quad (2.2)$$

Gebundene Elektronen als quantenmechanische Teilchen können nicht durch einen festen Aufenthaltsort relativ zum Atomkern beschrieben werden, sondern sind räumlich delokalisiert. Die Aufenthaltswahrscheinlichkeit eines Elektrons wird mit der Ladungsdichtefunktion  $\varphi$  beschrieben, wobei die Normierungsbedingung  $\int \varphi dV = 1$  mit dem Volumen  $V$  für jedes Elektron gilt. Die messtechnisch zugängliche Größe ist die Intensität  $I$  elektromagnetischer Strahlung, die in dieser Arbeit

## 2 Streuung

als die von der Strahlung transportierte Energie pro Fläche und Zeit definiert ist. Diese ist proportional zum mittleren Quadrat der Amplitude des elektrischen Feldes der Strahlung. Die an verschiedenen Raumelementen der Ladungswolke eines Elektrons kohärent gestreute Strahlung interferiert teilweise destruktiv mit sich selbst, so dass abhängig von  $\vec{Q}$  eine Abnahme der mittleren Amplitude um den Faktor  $f_e$  im Vergleich zu der Streuung an einem klassischen Elektron resultiert.  $f_e$  ist der sogenannte Elektronen-Formfaktor und kann unter Annahme einer kugelsymmetrischen Ladungsdichtefunktion  $\varphi = \varphi(r)$ , die nur vom Abstand  $r$  zum Atomkern abhängt, als Funktion vom Betrag des Streuvektors  $Q$  gemäß Gleichung 2.3 berechnet werden. Anders ausgedrückt ist  $f_e$  die Wurzel aus der Streustärke eines Elektrons in Elektroneneinheiten und  $f_e^2$  ist proportional zum mittleren Quadrat der Amplitude des elektrischen Feldes am Ort der Detektion und damit auch zur messbaren Intensität.

$$f_e = \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \varphi(r) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad (2.3)$$

Werden ganze Atome betrachtet, wird die Annahme einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung um den Atomkern dadurch gerechtfertigt, dass geschlossene Schalen innerer Elektronen ebendiese Symmetrie aufweisen. Die Streustärke eines Atoms mit  $Z$  Elektronen ist gegeben durch den Atomformfaktor  $f$  und wird berechnet über die Summe aller elektronischen Formfaktoren im Atom.

$$f = \sum_Z f_e \quad (2.4)$$

Wenn mehrere Atome kohärent streuen, interferiert die an unterschiedlichen Atomen gestreute Strahlung miteinander, was ebenfalls zu einer Intensitätsänderung am Detektor führt. Diese ist abhängig von der Anordnung der Atome relativ zueinander sowie zum Strahlengang und von  $\vec{Q}$ . Da der Faktor, der diese Intensitätsabnahme beschreibt, somit Informationen zur Anordnung der Atome im Material enthält, wird dieser als statischer Strukturfaktor  $S(\vec{Q})$  bezeichnet. Die messbare gestreute Intensität  $I_{exp}$  ist dann unter anderem proportional zur Intensität der eingehenden Strahlung  $I_0$ , der mittleren Streustärke der beteiligten Atome  $\overline{f^2}$  und

dem einheitenlosen Strukturfaktor.

$$I_{exp} \propto I_0 \cdot \overline{f^2} \cdot S(\vec{Q}) \quad (2.5)$$

Im Gegensatz zum Kristall kann bei einer amorphen Probe davon ausgegangen werden, dass die Orientierung der Probe in Relation zum Strahlengang keine Rolle spielt und über alle Orientierungen lokaler Strukturen gemittelt wird. In diesem Fall hängt der Strukturfaktor nur vom Betrag des Streuvektors  $Q$  ab:  $S(Q) = S(|\vec{Q}|)$ .

In einem System mit  $l$  unterschiedlichen chemischen Elementen kann der Strukturfaktor  $S(Q)$  als eine Linearkombination aus  $l \cdot (l + 1)$  beziehungsweise  $l \cdot (l + 1)/2$  unterschiedlichen sogenannten partiellen Strukturfaktoren  $S_{ab}(Q) = S_{ba}(Q)$  ausgedrückt werden.<sup>[7]</sup> Die Gewichtungsfaktoren  $w_{ab} = w_{ba}$  sind dabei abhängig von den Formfaktoren  $f$  und den Stoffmengenanteilen  $x$  der Elemente im System.

$$S(Q) = \sum_a^l \sum_b^l w_{ab} \cdot S_{ab}(Q) \quad (2.6)$$

$$w_{ab}(Q) = \frac{x_a x_b f_a f_b^*}{\overline{f^2}} \quad (2.7)$$

Der hochgestellte Stern \* kennzeichnet hier eine komplex konjugierte Größe. Der hier definierte Strukturfaktor ist auch als Faber-Ziman-Strukturfaktor bekannt und es sei an dieser Stelle lediglich erwähnt, dass auch noch andere Definitionen existieren. Auf Basis dieser Definitionen von Faber und Ziman ist der Strukturfaktor direkt mit den normierten Intensitäten  $I_k(Q)$  (siehe Datenkorrektur Abschnitt 3) aus einem Streuexperiment verknüpft<sup>[7]</sup>:

$$S(Q) = \frac{I_k(Q) - (\overline{f^2} - \overline{f^2})}{\overline{f^2}}. \quad (2.8)$$

## 2.1 Anomale Röntgenstreuung

$\overline{f^2}$  und  $\overline{f^2}$  sind der gemittelt quadratische und der quadratisch gemittelte Formfaktor, jeweils definiert gemäß den Gleichungen 2.9 und 2.10.

$$\overline{f^2} = \left( \sum_a^l x_a \cdot f_a \right)^2 \quad (2.9)$$

$$\overline{f^2} = \sum_a^l (x_a \cdot f_a)^2 \quad (2.10)$$

## 2.1 Anomale Röntgenstreuung

Wenn die bei einem Atom eintreffende Strahlung in der Nähe einer Absorptionskante liegt, dann zeigt sich eine signifikante Abhängigkeit des Formfaktors von der Wellenlänge. Im Allgemeinen wird der Formfaktor als komplexe Größe definiert und enthält dann die energieabhängigen Dispersionsterme  $f'$  und  $f''$ , die über theoretische Rechnungen zugänglich sind.<sup>[8;9]</sup> Der in Gleichung 2.4 erwähnte Formfaktor kann hier als der energieunabhängige Term  $f_0$  verstanden werden.

$$f = f_0(Q) + f'(E) + if''(E) \quad (2.11)$$

Da die Dispersionsterme  $f'$  und  $f''$  über große Energiebereiche nahezu konstant sind und sich nur in der Nähe einer Kante stark ändern, kann bei Variation der Wellenlänge in der Nähe einer Absorptionskante gezielt der Formfaktor eines chemischen Elements verändert werden, während die Formfaktoren der anderen Elemente unbeeinträchtigt bleiben. Somit sind Änderungen in der gestreuten Intensität durch gezielte Variation der Primärstrahl-Energie auf einzelne Elemente zurückführbar. Da die Energieabhängigkeit des Formfaktors früher auch als "anomale Dispersion" bezeichnet wurde spricht man in der Regel noch immer von "anomaler Röntgenstreuung" (engl. anomalous x-ray scattering, AXS) wenn man sich diesen Effekt zu Nutze macht. Das typische Vorgehen dabei beinhaltet die Differenzbildung zweier Datensätze, die bei unterschiedlichen Energien unterhalb einer Absorptionskante gemessen wurden. Durch diese Differenzbildung bleiben in erster Näherung nur Beiträge zur Intensität übrig, die von dem chemischen Element stammen, an dessen Absorptionskante gemessen wurde. Die Entscheidung, unterhalb der Kante zu messen, verhindert den störenden Einfluss von Fluoreszenz,



die oberhalb einer Kante stark auftritt, sowie die damit einhergehenden energieabhängigen Oszillationen in der Intensität der Fluoreszenz, die man bei XAFS-Experimenten<sup>[10]</sup> (engl. X-ray Absorption Fine Structure) nutzt und die a priori nicht bekannt sind. Der Verlauf von  $f'$  und  $f''$  in der Nähe einer Kante ist am Beispiel von Gallium und Germanium in Abbildung 1 zu sehen.

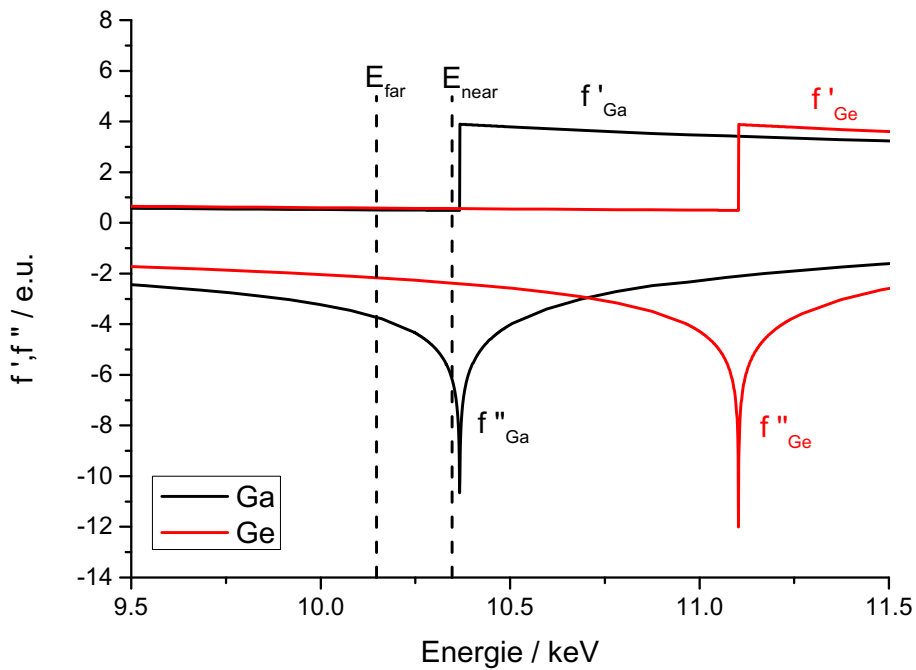


Abbildung 1: Die Dispersionsterme  $f'$  und  $f''$  der Elemente Ga und Ge sind in der Nähe der K-Absorptionskante gezeigt.

Im Folgenden erhalten Größen, die sich auf eine Messung nahe unterhalb einer Kante beziehen, den Index 'near' und solche für Messungen ferner unterhalb derselben Kante den Index 'far'. Die Indices  $a, b$  und  $c$  stehen im Folgenden für ein chemisches Element. In Anlehnung an Gleichung 2.8 kann ein sogenannter differentieller Strukturfaktor  $\Delta_c S(Q)$  an einer Absorptionskante des Elements  $c$  definiert werden, der nun von der Differenz  $\Delta_c I(Q)$  zweier normierter Datensätze

## 2.2 Synchrotron Experimente

bei den Energien  $E_{far}$  und  $E_{near}$  in der Nähe dieser Kante abhängt.

$$\Delta_c S(Q) = \frac{\Delta_c I(Q) - \Delta \left[ \overline{f^2} - \overline{f}^2 \right]}{\Delta \left[ \overline{f^2} \right]} \quad (2.12)$$

Mit dem  $\Delta$  in Gleichung 2.12 und in Gleichung 2.14 ist die Differenz der in eckigen Klammern dahinter enthaltenen Größe zwischen  $E_{far}$  und  $E_{near}$  gemeint. Auch differenzielle Strukturfaktoren sind eine Linearkombination aus den partiellen Strukturfaktoren. Die dazugehörigen differentiellen Gewichtungsfaktoren  $\Delta_c w_{ab}$  hängen dann ebenso von den Energien  $E_{far}$  und  $E_{near}$  beziehungsweise von den Formfaktoren der beteiligten Elemente bei diesen Energien ab.

$$\Delta_c S(Q) = \sum_a^l \sum_b^l \Delta_c w_{ab} \cdot S_{ab}(Q) \quad (2.13)$$

$$\Delta_c w_{ab}(Q) = \frac{x_a x_b \Delta [f_a f_b^*]}{\Delta \left[ \overline{f^2} \right]} \quad (2.14)$$

## 2.2 Synchrotron Experimente

Im Gegensatz zu kristallinen Substanzen, welche aufgrund langreichweitiger Ordnung scharfe, auf konstruktiver Interferenz basierende BRAGG-Signale zeigen, ist die Intensität der gestreuten Strahlung bei amorphen Proben um mehrere Größenordnungen geringer. Entsprechend ist es von Vorteil, besonders intensive Strahlung für Streuexperimente an amorphen Materialien zu verwenden. Im Hinblick auf die Brillianz der erzeugten Strahlung bieten moderne Elektronenbeschleuniger, sogenannte Synchrotrons, zurzeit die beste Leistung. Insbesondere anomale Röntgen-Streuexperimente haben hohe Anforderungen, sodass Synchrotronstrahlung für solche Experimente dringend erforderlich ist. Folgende Anforderungen müssen für AXS-Experimente erfüllt sein:

- Die Primärstrahlenergie muss variierbar sein, wobei eine Energie ca. 300 eV unter einer Absorptionskante der zu untersuchenden Elemente erreichbar sein muss.

- Die Primärstrahlung muss monochromatisch sein und eine Energieauflösung von mindestens  $\Delta E/E = 2 \cdot 10^{-4}$  besitzen. Das ist erforderlich, damit die energieabhängigen Formfaktoren wohldefiniert sind.
- Die Intensität der gestreuten Strahlung muss hinreichend hoch sein, dass selbst nach der Differenzbildung der Datensätze bei  $E_{near}$  und  $E_{far}$  das Signal-zu-Rausch-Verhältnis einen definierten Kurvenverlauf erkennen lässt.

Aufgrund des geringen Unterschieds in den Streueigenschaften der Probe bei unterschiedlichen Energien unterhalb einer Absorptionskante ist die Differenz der beiden Datensätze in der Regel eine Größenordnung kleiner als die Intensität der einzelnen Messungen, was den letzten aufgeführten Punkt kritisch macht. Dadurch ist es erforderlich selbst an modernen Synchrotronquellen mehrere Stunden Messzeit in jede AXS-Messung zu investieren. Einige zusätzliche Eigenschaften des experimentellen Aufbaus erleichtern die Datenanalyse eines AXS-Experiments, sind aber nicht dringend notwendig:

- Die Energieauflösung des Detektionssystems sollte gut genug sein, um Strahlung durch den resonant-RAMAN-Effekt<sup>[11;12]</sup> sowie nahe gelegene Fluoreszenzlinien von der elastisch gestreuten Strahlung zu trennen. Alternativ müssen Messungen nahe an der Absorptionskante empirisch korrigiert werden, um den konstanten Beitrag dieser Effekte zur gemessenen Intensität zu berücksichtigen.
- Ähnliches gilt für die inkohärente COMPTON-Streuung<sup>[13]</sup>, die abhängig von  $Q$  einen Beitrag zur gemessenen Intensität liefert. Dieser kann allerdings gut theoretisch quantifiziert werden, so dass bei mangelnder Auflösung eine Korrektur möglich ist. Problematisch ist, wenn die COMPTON-Streuung im mittleren  $Q$ -Bereich noch den Detektor erreicht, aber bei höheren  $Q$ -Werten allmählich abgeschnitten wird.

## 2.3 Paarverteilungsfunktionen

Es wurde bereits erwähnt, dass der Strukturfaktor  $S(Q)$  die Interferenz der an mehreren Atomen gestreuten Strahlung beschreibt und somit sämtliche Informationen über die Anordnung der Atome in einem Material im inversen Ortsraum

### 2.3 Paarverteilungsfunktionen

enthält. Um strukturelle Informationen im Realraum zu erhalten, kann ausgenutzt werden, dass der Strukturfaktor und die sogenannte Paarkorrelationsfunktion  $g(r)$  über eine FOURIER-Transformation miteinander verknüpft sind.<sup>[4;5]</sup> Die Begriffe Paarverteilungsfunktion und Paarkorrelationsfunktion werden in dieser Arbeit synonym verwendet.

$$g(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2 r \rho_N} \int_0^\infty Q \cdot [S(Q) - 1] \cdot \sin(Qr) \, dQ \quad (2.15)$$

$$S(Q) - 1 = \frac{4\pi\rho_N}{Q} \int_0^\infty r \cdot [g(r) - 1] \cdot \sin(Qr) \, dr \quad (2.16)$$

Die Paarkorrelationsfunktion  $g(r)$  beschreibt die Wahrscheinlichkeit im Abstand  $r$  zu einem Atom im Koordinatenursprung ein weiteres Atom zu finden.  $g(r)$  ist auf die Teilchenzahldichte  $\rho_N$  und auf das Volumen der betrachteten Kugelschale normiert, so dass in amorphen Proben  $\lim_{r \rightarrow \infty} g(r) = 1$  gilt. Die Koordinationszahl  $KZ$  in einem Abstandsbereich zwischen  $r_1$  und  $r_2$  kann dann durch Integration bestimmt werden:

$$KZ = 4\pi\rho_N \int_{r_1}^{r_2} g(r)r^2 \, dQ \quad (2.17)$$

In einem Mehrkomponentensystem sind analog hierzu die partiellen Struktur Faktoren mit partiellen Paarkorrelationsfunktionen  $g_{ab}(r)$  verknüpft.  $g_{ab}(r)$  gibt die Wahrscheinlichkeit an, im Abstand  $r$  zu einem Atom der Sorte  $a$  im Koordinatenursprung ein Atom der Sorte  $b$  anzutreffen.

$$g_{ab}(r) - 1 = \frac{1}{2\pi^2 r \rho_N} \int_0^\infty Q \cdot [S_{ab}(Q) - 1] \cdot \sin(Qr) \, dQ \quad (2.18)$$

$$S_{ab}(Q) - 1 = \frac{4\pi\rho_N}{Q} \int_0^\infty r \cdot [g_{ab}(r) - 1] \cdot \sin(Qr) \, dr \quad (2.19)$$

Die elementspezifische Koordinationszahl  $KZ_{ab}$ , die die Anzahl Atome der Sorte  $b$  um ein Atom der Sorte  $a$  herum angibt, kann unter Berücksichtigung der jeweiligen

### 2.3 Paarverteilungsfunktionen

Elementkonzentrationen aus den partiellen Paarkorrelationsfunktionen bestimmt werden.

$$KZ_{ab} = 4\pi\rho_N x_b \int_{r_1}^{r_2} g_{ab}(r)r^2 dQ \quad (2.20)$$



### 3 Datenkorrektur

Für die Planung von Streuexperimenten und die darauf folgende Interpretation der Daten ist es erforderlich, die Effekte, die bei der Wechselwirkung von Strahlung mit Materie auftreten, zu verstehen und quantitativ beschreiben zu können. Um aus den experimentell bestimmten Intensitäten  $I_{exp}$  den Strukturfaktor  $S(Q)$  mittels der Faber-Ziman-Gleichung 2.8 zu bestimmen, müssen die kohärenten Streubeiträge  $I_k$  von allen anderen Beiträgen isoliert und anschließend auf Elektroneneinheiten normiert werden. Die gesamte Datenkorrektur kann durch

$$I_k = \frac{C \cdot M \cdot \alpha \cdot I_{abs}}{P} \quad (3.1)$$

beschrieben werden. Die einzelnen Faktoren in dieser Gleichung werden in den folgenden Unterkapiteln erläutert. Die für die Rechnungen benötigten Atomformfaktoren  $f(Q)$  können aus theoretisch berechneten tabellierten Werten<sup>[14]</sup> interpoliert oder durch eine von Waasmaier und Kirfel parametrisierte Näherungsformel<sup>[15]</sup> berechnet werden. Für die Dispersionsterme  $f'(E)$  und  $f''(E)$  können ebenfalls tabellierte Daten genutzt werden.<sup>[16]</sup>

#### 3.1 Polarisation

Wenn die Polarisationsrichtung der eintreffenden elektromagnetischen Strahlung nicht orthogonal zur Streuebene liegt, dann ist die messbare gestreute Intensität in Abhängigkeit vom Streuwinkel verringert.<sup>[6]</sup> Dieser Polarisationsseffekt ist mithilfe der vereinfachten bildlichen Vorstellung in Abbildung 2 leicht zu verstehen: Die eintreffende elektromagnetische Strahlung regt ein Elektron zu einer Schwingung entlang des elektrischen Feldvektors an. Wenn dies zu einer Bewegung des Elektrons in direkter Linie zum Detektor führt, dann ist die vom Detektor beobachtete Schwingungsamplitude gleich Null. Nur wenn der Detektor orthogonal zur Schwingungsrichtung bewegt wird, ist die beobachtete Amplitude bei jedem Streuwinkel gleich. Da die messbare Intensität von dem Quadrat der Amplitude abhängt, ist diese im Falle einer Strahlpolarisation parallel zum Streuwinkel  $2\Theta$  proportional zu  $P = \cos^2(2\Theta)$ . An Synchrotronquellen ist die Strahlung linear polarisiert und in aller Regel wird der Detektor orthogonal zur Polarisationssebene bewegt, so dass

### 3.2 Absorption

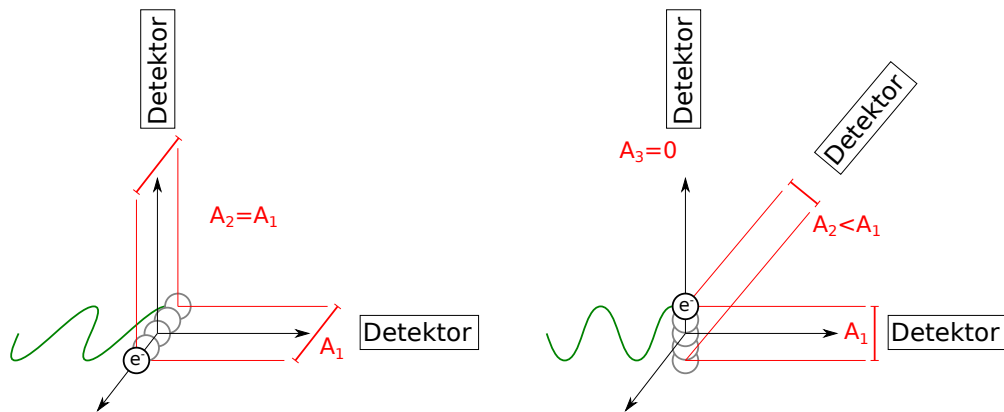


Abbildung 2: Die Schwingungsamplitude  $A$  eines durch Strahlung zum Schwingen angeregten Elektrons aus Sicht eines Detektors bei unterschiedlichen Streuwinkeln. Links ist die Polarisation des eingehenden Strahls und damit die Bewegung des Elektrons orthogonal zur Streuebene und rechts parallel dazu.

für die Korrektur von Synchrotrondaten immer

$$P = 1 \quad (3.2)$$

angenommen werden kann. Im Falle von unpolarisierter Strahlung, wie sie bei der Verwendung einer Röntgenröhre näherungsweise entsteht, gilt Gleichung 3.3.

$$P = \frac{1 + \cos^2(2\Theta)}{2} \quad (3.3)$$

### 3.2 Absorption

Beim Durchstrahlen von Materie nimmt die Intensität elektromagnetischer Strahlung durch Absorption und Streuung gemäß dem LAMBERT-BEERSchen Gesetz exponentiell mit der durchstrahlten Strecke  $\kappa$  ab. In diesem Zusammenhang wird meist nur von Absorption gesprochen, da diese im Bereich der Röntgen- und Synchrotronstrahlung den größten Beitrag zur Schwächung liefert.

$$I(\kappa) = I_0 \cdot \exp(-\mu \cdot \kappa) \quad (3.4)$$



Der lineare Massenschwächungskoeffizient  $\mu$  eines Materials hängt gemäß Gleichung 3.5 von dessen Elementzusammensetzung sowie Dichte  $\rho$  ab und kann aus tabellierten Massenschwächungskoeffizienten<sup>[16]</sup>  $\mu/\rho$  bestimmt werden. Dabei bezeichnet  $\rho_a$  die Massendichte jedes chemischen Elements  $a$  im Material.

$$\mu = \sum_a \left( \frac{\mu}{\rho} \right)_a \cdot \rho_a \quad (3.5)$$

Photonen, die ausreichend Energie besitzen, können beim Durchtritt durch Materie absorbiert werden, wobei ein gebundenes Elektron in einen energetisch höheren Zustand übergeht. Im Falle von Röntgen- oder Synchrotronstrahlung sind dies in der Regel kernnahe Elektronen, die auf ein freies Niveau in den äußeren Schalen angeregt werden oder das Atom mit einem Rest kinetischer Energie verlassen (Photoeffekt)<sup>[17]</sup>. Ein weiteres, gebundenes Elektron aus einer der äußeren Schalen kann dann das frei gewordene kernnahe Niveau besetzen. Die dabei frei werdende Energie kann als sogenannte charakteristische Röntgenstrahlung abgestrahlt werden oder durch den AUGER-MEITNER-Effekt<sup>[18;19]</sup> die Emission eines weiteren Elektrons bewirken. Der Übergang der durch Absorption angeregten Elektronen zu niedrigeren Niveaus führt zur Emission sogenannter charakteristischer Röntgenstrahlung.

Der störende Beitrag der charakteristischen Röntgenstrahlung zur gemessenen Intensität kann in der Regel vernachlässigt werden und wird zum Teil durch empirische Korrekturen (Abschnitt 3.6) berücksichtigt. Die Absorption hingegen führt zu einer signifikanten streuwinkel- und energieabhängigen Modulation der messbaren gestreuten Intensität, da die an unterschiedlichen Raumelementen der Probe gestreute Strahlung beim Durchlaufen des Probenmaterials oder eines Probencontainers geschwächt wird. Die Streubeiträge der Probenumgebung werden durch eine sogenannte Leermessung  $I_{leer}$  erfasst, bei der die Messung unter gleichen Bedingungen wiederholt wird, ohne dass Probenmaterial im Strahlengang vorhanden ist. Solche Fremdbeiträge sind beispielsweise relevant, wenn die Probe in einem Container vorliegt, der bei der Messung teilweise durchstrahlt wird. Die Korrektur des Hintergrunds hängt ebenso wie die Absorptionskorrektur von der Probengeometrie ab, so dass es sich anbietet beides gemeinsam zu berücksichtigen. Das Ziel der Absorptionskorrektur ist es somit, aus den experimentell bestimmten

## 3.2 Absorption

Intensitäten  $I_{exp}$  und einer eventuellen Leermessung  $I_{leer}$  die absorptionskorrigierte Intensität  $I_{abs}$  zu erhalten. Einige relevante Probengeometrien werden im Folgenden diskutiert.

### 3.2.1 Flache Proben in Reflexion

Im Falle von Proben, die in ausreichender Menge als Block hergestellt werden, können bietet es sich oft an, diesen Block in Reflexionsgeometrie direkt und ohne Probencontainer zu messen. Die Oberfläche der Probe sollte in guter Näherung eben sein. Die Situation ist in Abbildung 3 dargestellt.

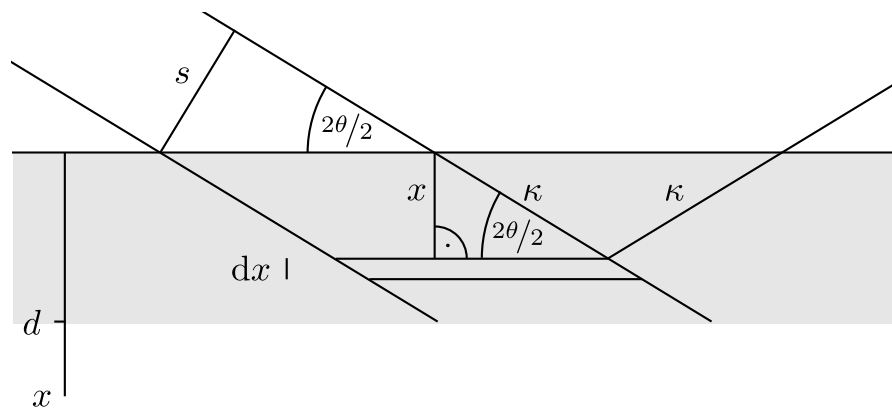


Abbildung 3: Seitenansicht eines Röntgenstrahls, der an einer grau hinterlegten, ebenen Probe endlicher Dicke in Reflexion gestreut wird.

Jedes von einem Strahl mit Querschnittsfläche  $s$  bestrahlte Volumenelement  $dV$  mit der Dicke  $dx$  leistet additiv einen Beitrag  $dI$  zur messbaren Intensität der gestreuten Strahlung. Unter der Annahme, dass der einfallende Strahl nicht divergiert gilt

$$dV = \frac{s}{\sin(2\theta/2)} dx. \quad (3.6)$$

Die gestreute Intensität  $dI$  ist proportional zu der Anzahl Streuzentren und damit bei homogenen Proben proportional zum Volumen  $dV$ . Die beim betrachteten Volumenelement eintreffende Strahlung hat bereits eine Strecke  $\kappa$  im Probenmaterial durchlaufen und die gestreute Strahlung muss erneut eine Strecke  $\kappa$

zurücklegen um zum Detektor zu gelangen, wobei jeweils ein LAMBERT-BEER Faktor zu berücksichtigen ist. Die Proportionalität der auf die Fläche  $s$  normierten Intensität  $dI$  kann demgemäß durch Gleichung 3.7 beschrieben werden.

$$\frac{dI}{s} \propto \frac{dV}{s} \cdot \exp(-2\mu\kappa) = \frac{dV}{s} \cdot \exp\left(-\frac{2\mu x}{\sin(2\theta/2)}\right) \stackrel{\text{def}}{=} dA \quad (3.7)$$

Aus der Integration von  $dA$  über die gesamte Probendicke  $d$  kann der Absorptionskorrekturfaktor  $A$  bestimmt werden, der die streuwinkelabhängige Änderung der messbaren Intensität aufgrund von Absorption und bestrahlter Probenmenge beschreibt.

$$\begin{aligned} A &= \int_{x=0}^d dA = \int_0^d \frac{1}{\sin(2\theta/2)} \cdot \exp\left(-\frac{2\mu x}{\sin(2\theta/2)}\right) dx \\ &= \frac{1}{2\mu} \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{2\mu d}{\sin(2\theta/2)}\right)\right] \end{aligned} \quad (3.8)$$

Bei dicken oder stark absorbierenden Proben vereinfacht sich der Ausdruck für  $A$  zu einer Konstante. Bei dünneren Proben kann die Strahlung die Probe durchdringen und Intensitätsbeiträge der Probenhalterung werden relevant. Jeder Streubeitrag des Untergrundes muss die Probe zweimal durchdringen, so dass eine vorhandene Leermessung der Probenhalterung  $I_{leer}$  ebenfalls gemäß LAMBERT-BEER geschwächt angerechnet werden muss. Die Absorptionskorrigierte Intensität  $I_{abs}$  kann für diese Geometrie gemäß Gleichung 3.9 berechnet werden.

$$I_{abs} = \frac{1}{A} \left[ I_{exp} - I_{leer} \cdot \exp\left(-2\mu \frac{d}{\sin(2\theta/2)}\right) \right] \quad (3.9)$$

Es kann auf den ersten Blick verwirrend sein, dass der in Gleichung 3.8 definierte Faktor  $A$  die Einheit einer Länge hat. Die Normierung auf die konstante Primärstrahl-Querschnittsfläche  $s$  in Gleichung 3.7 führt zu einer Berücksichtigung der Abhängigkeit des bestrahlten Volumens vom Streuwinkel und damit zu einer Normierung auf die Anzahl der Streuzentren. Alternativ kann in der Herleitung statt auf  $s$  auch auf das gesamte streuende Volumen normiert werden, was zu einem zusätzlichen Faktor  $d$  im Nenner des Vorfaktors in Gleichung 3.8 führen

### 3.2 Absorption

und  $A$  einheitenlos machen würde. Da  $d$  typischerweise konstant ist und aufgrund der späteren Normierung der Daten (Abschnitt 3.5) konstante Faktoren keine Rolle spielen, ist die hier vorgestellte Herleitung problemlos anwendbar.

#### 3.2.2 Flache Proben in Transmission

Der Fall einer dünnen Platte die in Transmissiongeometrie gemessen wird ist in Abbildung 4 dargestellt.

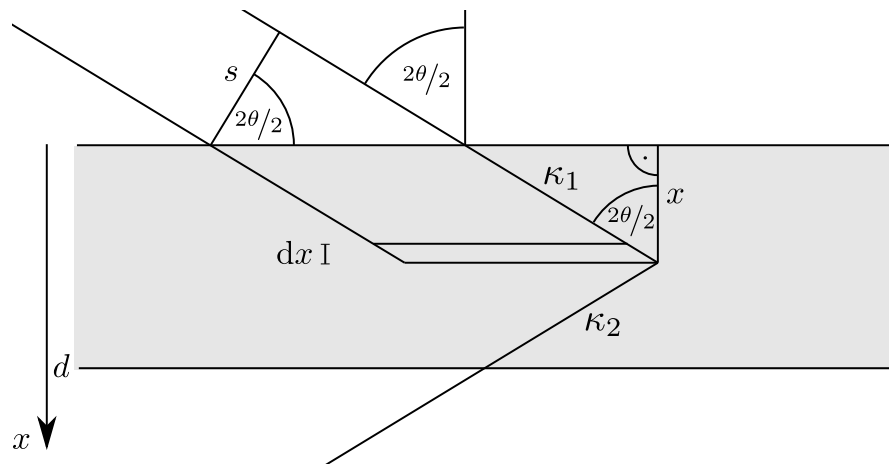


Abbildung 4: Seitenansicht eines Röntgenstrahls, der an einer grau hinterlegten, ebenen Probe endlicher Dicke in Transmission gestreut wird.

Die Herleitung eines Ausdruckes für die Absorptionskorrektur verläuft ähnlich wie im Falle der Reflexionsmessung, wobei die Probe bei Transmissionmessungen um  $90^\circ$  relativ zum Strahl verkippt ist, was zu einer anderen Definition des Streuwinkels  $2\Theta$  in der Abbildung führt. Das Volumen  $dV$  ergibt sich dann durch

$$dV = \frac{s}{\cos(2\theta/2)} dx. \quad (3.10)$$

Die am Detektor eintreffende Strahlung hat die Strecken  $\kappa_1$  vor und  $\kappa_2$  nach der Streuung durch das Probenmaterial zurückgelegt.

$$\kappa_1 = \frac{x}{\cos(2\theta/2)} \quad (3.11)$$

$$\kappa_2 = \frac{d-x}{\cos(2\theta/2)} \quad (3.12)$$

$$\kappa_1 + \kappa_2 = \frac{d}{\cos(2\theta/2)} \quad (3.13)$$

Für die flächennormierten Intensitätsbeiträge gilt dann

$$\frac{dI}{s} \propto \frac{dV}{s} \cdot \exp\left(-\mu \frac{d}{\cos(2\theta/2)}\right) \stackrel{\text{def}}{=} dA. \quad (3.14)$$

Die Integration über die gesamte Probendicke liefert in diesem Fall

$$\begin{aligned} A &= \int_{x=0}^d dA = \int_0^d \frac{1}{\cos(2\theta/2)} \cdot \exp\left(-\mu \frac{d}{\cos(2\theta/2)}\right) dx \\ &= \frac{d}{\cos(2\theta/2)} \cdot \exp\left(-\mu \frac{d}{\cos(2\theta/2)}\right). \end{aligned} \quad (3.15)$$

Probenzellen in einer solchen Transmissiongeometrie besitzen in der Regel dünne Fenster aus wenig absorbierendem Material auf beiden Seiten der Probe. Streubeiträge der Leierzelle in der Probenmessung sind dann durch den einmaligen Durchtritt der Strahlung durch das Probenmaterial geschwächt, wohingegen die Beiträge der Probe beide Fenster durchdringen müssen. Für Fenster der Dicke  $d_F$  und dem linearen Massenschwächungskoeffizienten  $\mu_F$  erfolgt die Datenkorrektur dann gemäß Gleichung 3.16.

$$I_{abs} = \frac{1}{A} \cdot \left[ \exp\left(\mu_F \frac{2d_F}{\cos(2\theta/2)}\right) \cdot I_{exp} - \exp\left(-\mu \frac{d}{\cos(2\theta/2)}\right) \cdot I_{leer} \right] \quad (3.16)$$

### 3.2.3 Zylindrische Proben

Transmissionmessungen können auch mit zylindrischen Proben durchgeführt werden, die in aller Regel in einer dünnwandigen Glaskapillare vorliegen. Dieser Fall

### 3.3 Compton-Streuung

ist wesentlich komplexer als die simpleren Geometrien, die in den vorangehenden Abschnitten behandelt wurden. Paalman und Pings haben für den Fall, dass der Strahl breiter ist als die Kapillare, eine numerische Näherungsformel für die Absorptionskorrektur bestimmt.<sup>[20]</sup> Für kleinere Strahlen, die nur einen Ausschnitt von der Kapillare treffen, wurde dieser Ansatz von Kendig und Pings später verallgemeinert.<sup>[21]</sup>

### 3.3 Compton-Streuung

Beim Auftreffen eines Photons auf ein Elektron kann dieses, analog zu einem klassischen Stoß zweier Teilchen, Energie auf das Elektron übertragen und dabei von seiner Bahn abgelenkt werden.<sup>[13]</sup> Dieser Prozess wird als COMPTON-Streuung, inelastische Streuung oder auch als inkohärente Streuung bezeichnet. Die Änderung der Wellenlänge des gestreuten Photons  $\Delta_C\lambda$  hängt dabei nur vom Streuwinkel  $2\Theta$  ab.  $c$  ist die Lichtgeschwindigkeit,  $h$  ist das PLANCKsche Wirkungsquantum und  $m_e$  ist die Masse eines Elektrons.

$$\Delta_C\lambda = \frac{h}{m_e c} (1 - \cos(2\Theta)) \quad (3.17)$$

Die inkohärenten Beiträge zur gestreuten Intensität tragen keine Informationen zur relativen Lage der Atome zueinander in sich und sind ein störender additiver Beitrag zu den Messdaten. Die Intensität der COMPTON-Streuung in Elektreneinheiten  $I_C$  wurde von Cromer et al. für verschiedene Elemente theoretisch berechnet.<sup>[22;23]</sup> Pálinkás et al. haben auf dieser Basis Näherungsformeln parametrisiert, mit denen sich  $I_C$  für beliebige Streuvektoren  $Q$  für nahezu alle Elemente gut beschreiben lässt.<sup>[24;25]</sup> Die COMPTON-Korrektur kann durch einen Faktor  $C$  ausgedrückt werden, indem die absolute COMPTON-Intensität  $I_C$  gemäß Gleichung 3.18 auf die mittlere Streustärke des Probenmaterials bezogen wird.

$$C = \frac{\overline{f^2}}{I_C + \overline{f^2}} \quad (3.18)$$

Generell gilt, dass die Intensität der COMPTON-Streuung bei kleinen Streuwinkeln vernachlässigbar klein ist, aber bei größeren Streuwinkeln signifikant wird. Da der

energetische Unterschied zwischen kohärent und inkohärent gestreuten Photonen ebenso mit zunehmendem Streuwinkel größer wird, muss nach experimentellen Parametern entschieden werden, ob und in welchem Winkelbereich eine COMPTON-Korrektur angewandt werden muss. Besondere Beachtung gilt in diesem Zusammenhang der Energieauflösung des Detektionssystems, da die COMPTON-Beiträge unter Umständen bei kleinen Streuwinkeln noch detektiert, aber bei größeren Streuwinkeln abgeschnitten werden.

### 3.4 Mehrfachstreuung

Photonen, die nach mehrfacher Streuung im Probenmaterial den Detektor erreichen, sind ebenfalls ein störender Beitrag zur gemessenen Intensität, da diese nicht unter dem zur Detektorposition passenden Streuwinkel gestreut wurden. Warren et al.<sup>[26]</sup> haben auf Basis numerischer Rechnungen für Proben unendlicher Dicke eine Näherungsformel für das Verhältnis zwischen Einfachstreuung und Zweifachstreuung bestimmt, die zur Korrektur von Mehrfachstreuung genutzt werden kann. Dwiggins et al. haben diese Rechnungen dann für andere Geometrien und Proben endlicher Dicke verallgemeinert.<sup>[27;28]</sup> Die in diesen Artikeln tabellierten Parameter können für unterschiedliche experimentelle Bedingungen interpoliert werden, um einen Faktor  $M$  zu bestimmen, der direkt mit den gemessenen Intensitäten verrechnet werden kann.

### 3.5 Normierung

Die Normierung der Daten auf Elektroneneinheiten muss auf Basis von Näherungen durchgeführt werden, da typischerweise keine absoluten Photonenzahlen gemessen werden können, sondern lediglich ein zur Anzahl der Photonen proportionales Signal mit unbekanntem Proportionalitätsfaktor. Für die Normierung wird der Umstand ausgenutzt, dass strukturbedingte Oszillationen mit steigendem Streuvektor  $Q$  abnehmen und die gestreute Intensität im Grenzfall  $Q \rightarrow \infty$  gegen die mittlere Streustärke  $\overline{f^2}$  des Probenmaterials geht. Damit zusammenhängend gilt

$$\lim_{Q \rightarrow \infty} S(Q) = 1. \quad (3.19)$$

### 3.6 Weitere Korrekturen

Ziel der Normierung ist es eine Normierungskonstante  $\alpha$  zu finden, mit der dieses Grenzverhalten gut beschrieben wird. Eine Möglichkeit um  $\alpha$  reproduzierbar zu bestimmen ist die von Krogh-Moe für monoatomare Systeme hergeleitete Formel für die Normierungskonstante zu verallgemeinern, was zu Formel 3.20 führt.<sup>[29]</sup>

$$\alpha = \frac{\int_0^{Q_{\max}} \frac{\overline{f^2}}{f^2} Q^2 dQ - 2\pi^2 \rho_N}{\int_0^{Q_{\max}} \frac{I_k(Q)}{C\overline{f^2}} Q^2 dQ} \quad (3.20)$$

Wenn der experimentell zugängliche  $Q$ -Bereich, zum Beispiel aufgrund einer niedrigen Primärstrahl-Energie, eingeschränkt ist und die strukturbedingten Oszillationen bei maximalem Streuwinkel noch immer dominieren, kann die Bestimmung einer geeigneten Normierungskonstante schwierig sein. Insbesondere bei der Berechnung von Differenziellen Struktur Faktoren nach Gleichung 2.12, in der die Differenz aus zwei normierten Datensätzen gebildet wird, führen bereits kleine Fehler in der Normierung zu Problemen in der weiteren Datenauswertung.

## 3.6 Weitere Korrekturen

Selbst bei sorgfältiger Berücksichtigung aller bisher genannten Effekte sind Streudaten in aller Regel dennoch mit weiteren Fehlern behaftet, die teilweise klar zu erkennen aber schwer quantitativ beschreibbar sind. Um einen plausiblen Strukturfaktor zu erhalten, müssen demnach mitunter zusätzlich zu den oben beschriebenen Korrekturen noch weitere, zum Teil empirische Korrekturen durchgeführt werden. Als genereller Anhaltspunkt, ob und inwieweit solche Korrekturen sinnvoll sind, können die korrigierten und normierten Daten  $I_k(Q)$  zusammen mit  $\overline{f^2}(Q)$  aufgetragen werden. Wenn  $I_k$  in guter Näherung um  $\overline{f^2}$  oszilliert ist die Korrektur vermutlich ausreichend, aber wenn eine deutliche Verkippung der Kurven zueinander sichtbar ist, dann sind noch signifikante Fehler in den Daten enthalten.

### 3.6.1 Subtraktion einer Konstante

Einige störende Beiträge zur Intensität sind unabhängig vom Streuwinkel und können daher als empirisch bestimmte Konstante von den Rohdaten  $I_{exp}$  sub-



trahiert werden. Insbesondere ist in diesem Zusammenhang der resonant-RAMAN Effekt<sup>[11;12]</sup> zu nennen, der zur Emission von Licht führt, wenn die Energie einfallender Strahlung nahe unterhalb der Absorptionskante eines Elements in der Probe liegt. Die Energie der resonant-RAMAN Strahlung ist dabei in Abhängigkeit von der Energie der einfallenden Strahlung gegenüber der elementspezifischen Fluoreszenzbande zu einer niedrigeren Energie verschoben. Bei der Berechnung differenzieller Strukturfaktoren ist es entsprechend oft nötig bei dem Datensatz, der nahe an der Absorptionskante gemessen wurde, eine Konstante abzuziehen.

### 3.6.2 Fourier-Filterung

Ein durch die Datenkorrektur erhaltener Strukturfaktoren  $S(Q)$  kann über die Fourier-Transformation 2.15 in die Paarkorrelationsfunktion  $g(r)$  überführt werden. Dabei treten insbesondere bei kleinen Abständen  $r$  physikalisch eindeutig unsinnige Oszillationen auf, die zum Teil aus Abschneidefehlern der Fourier-Transformation mit begrenztem  $Q$ -Bereich und zum Teil aus Fehlern in den experimentellen Daten stammen. Ein typisches Vorgehen ist, das aus dieser Transformation erhaltene  $g(r)$  zu korrigieren, so dass  $g(r)$  für alle  $r$  unter dem ersten zu erwartenden Atom-Atom-Abstand sowie alle negativen Teile von  $g(r)$  gleich Null sind. Ein Beispiel für diesen Korrekturschritt ist in Abbildung 5 gezeigt.

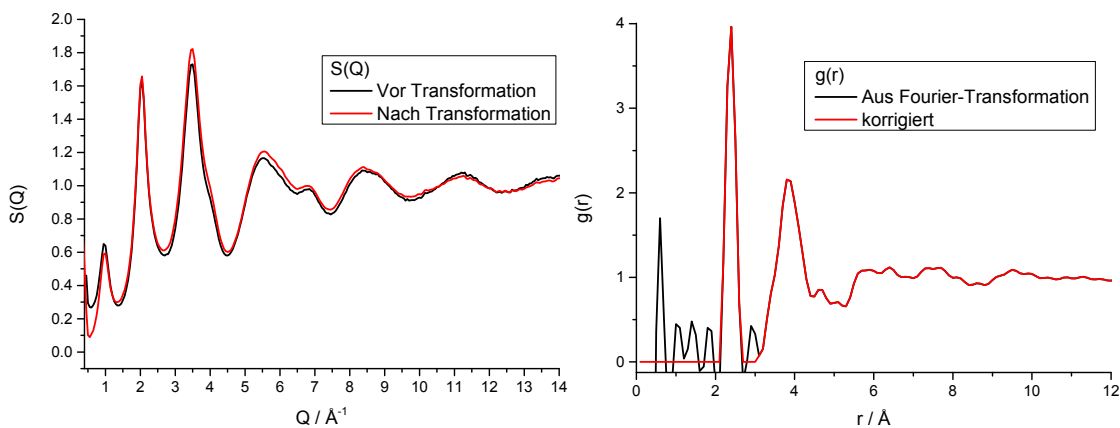


Abbildung 5: Links gezeigt ist ein Strukturfaktor vor (schwarz) und nach (rot) der Fourier-Filterung. Rechts gezeigt ist  $g(r)$  wie es aus der Fouriertransformation erhalten wird (schwarz) und wie es in korrigierter Form für die Rücktransformation genutzt wurde (rot):

### 3.6 Weitere Korrekturen

Durch diesen Korrekturschritt wird in der Regel das zu erwartende Grenzverhalten des Strukturfaktors sichergestellt und dadurch die Normierung der Daten erleichtert.

#### 3.6.3 Korrekturfunktionen in der RMC

Das verwendete RMC-Programm verfügt über die Möglichkeit, während der laufenden Simulation eine Korrektur der Messdaten vorzunehmen. Jeder im Rahmen der Simulation verwendete Strukturfaktor  $S(Q)_{RMC}$  wird auf Basis des übergebenen Datensatzes  $S(Q)$  jeweils mit 5 Parametern  $a_1$  bis  $a_5$  modifiziert:

$$S(Q)_{RMC} = a_1 \cdot S(Q) - a_2 - a_3 \cdot Q - a_4 \cdot Q^2 - a_5 \cdot Q^3. \quad (3.21)$$

Die Verwendung der einzelnen Parameter kann für jeden Datensatz vom Benutzer gestattet oder untersagt werden. Sind die Parameter untersagt, dann sind der Amplitudenfaktor  $a_1 = 1$  und die Parameter für die Konstante  $a_2$ , die lineare Korrektur  $a_3$ , die quadratische Korrektur  $a_4$  und die kubische Korrektur  $a_5$  jeweils gleich Null. Wenn dem Programm die Verwendung einiger oder aller dieser Parameter gestattet wird, dann werden **bei jedem Simulationsschritt** die Parameter so gewählt, dass die Fehlerquadratsumme  $\chi^2$  (siehe Abschnitt 4.1) für diesen Datensatz minimal wird. Das kann dazu führen, dass die Ergebnisse der Simulation stark von der Startkonfiguration abhängen, insbesondere bei der Verwendung eines Amplitudenfaktors  $a_1$  und wenn die Startkonfiguration die experimentellen Daten sehr schlecht reproduziert. Die Verwendung der Parameter  $a_2$  bis  $a_4$  und zum Teil auch des Amplitudenfaktors  $a_1$  ist trotz der vorherigen Datenkorrektur oft notwendig, um eine akzeptable Übereinstimmung der Konfiguration mit einem Datensatz zu erhalten. Dennoch sollten die vom Programm gewählten Parameter bei der Begutachtung von Simulationsergebnissen besonders beachtet werden, denn wenn eine starke Abweichung von den korrigierten Messdaten notwendig ist, kann das ein Hinweis auf verbleibende Probleme in der Datenkorrektur oder in der Wahl der Simulationsparameter sein.

Weiterhin bietet das verwendete Programm die Möglichkeit, eine durch thermische Effekte verursachte Unsicherheit in den Atompositionen zu berücksichtigen. Dazu

wird angenommen, dass die Atompositionen einer Gauß-Verteilung  $f(d)$  unterliegen, in der  $d$  der Abstand zur Gleichgewichtsposition ist:

$$f(d) = \frac{1}{\sigma_g \sqrt{2\pi}} \exp -\frac{d^2}{2\sigma_g^2}. \quad (3.22)$$

$\sigma_g^2$  ist ein Maß für die mittlere quadratische Auslenkung der Atome aus deren Gleichgewichtsposition und wird dem Programm für jedes Element vom Benutzer übergeben. Jeder über Gleichung 4.1 (siehe Abschnitt 4.1) definierte Histogrammbalken wird mit der Gauß-Funktion  $f(d)$  gefaltet, was zu einer Verbreiterung der Paarverteilungsfunktion führt. Dies führt im Allgemeinen zu einer Verbreiterung der Signale und damit zur Abnahme der Amplitude des Strukturfaktors  $S(Q)$  mit steigendem  $Q$ .



## 4 Reverse-Monte-Carlo Simulationen

In den vergangenen 30 Jahren haben sich Reverse-Monte-Carlo (RMC) Simulationen zur Interpretation experimenteller Daten strukturaufklärender Methoden etabliert.<sup>[3;30;31]</sup> RMC gehört zu den sogenannten Monte-Carlo Methoden, bei denen Zufallszahlen genutzt werden, um stochastische Prozesse zu untersuchen und z.B. aus einer großen Zahl simulierter mikroskopischer Vorgänge auf makroskopische Größen zu schließen. In der Regel werden Monte-Carlo Methoden angewandt, wenn die Gesetzmäßigkeit, der ein Prozess folgt, bekannt ist oder angenommen wird, um das Ergebnis eines realen Experiments vorauszusagen. Die Bezeichnung Reverse-Monte-Carlo folgt daraus, dass in dieser speziellen Anwendung das Ergebnis eines realen Experiments genutzt wird um ein Modell zu finden, welches dieses Experiment rechnerisch reproduziert.

Eine der ersten verbreiteten Implementierungen von RMC Simulationen als Computerprogramm, programmiert in Fortran, war RMCA.<sup>[32]</sup> Kurz darauf wurde begonnen das Konzept der RMC auch auf kristalline Substanzen zu übertragen, um Unordnung in Kristallen zu untersuchen. Als Programm hat sich dazu RMC-Pow etabliert.<sup>[33]</sup> RMCA wurde später in die modernere Programmiersprache C++ übertragen, weiterentwickelt und als RMC++ veröffentlicht<sup>[34]</sup>, während für kristalline und polykristalline Substanzen ein moderneres Programm namens RMCProfile<sup>[35]</sup> entwickelt wurde. Mit der Zeit wurden den Programmen für RMC Simulationen weitere Funktionen hinzugefügt. Die zurzeit neueste veröffentlichte Iteration des RMC++ Programms namens RMC\_POT++ beinhaltet zum Beispiel die Möglichkeit Wechselwirkungspotenziale zwischen Atomen zu berücksichtigen, was eine Hybrid-Technik zwischen RMC und Molekulardynamik ermöglicht.<sup>[36]</sup> Auch heutzutage wird noch immer an der Verbesserung der RMC Methode gearbeitet<sup>[37]</sup>, wobei ein sehr vielversprechendes Projekt namens FullRMC<sup>[38]</sup> sogar maschinelles Lernen verwendet um den Prozess zu optimieren. In dieser Arbeit wurde Version 1.4 des Programms RMC\_POT++ von Gereben et al. verwendet. Im Folgenden beziehen sich programmspezifische Einzelheiten auf diese Version und beschränken sich in der Regel auf in dieser Arbeit genutzte Funktionen.

## 4.1 Der RMC Algorithmus

Der Algorithmus, der sich für RMC Simulationen etabliert hat, basiert auf dem Metropolis-Monte-Carlo Algorithmus, der bereits 1953 für Monte-Carlo Methoden vorgeschlagen wurde.<sup>[39;40]</sup> Im Wesentlichen ist der Algorithmus seit den ersten RMC Programmen bis hin zu RMC\_POT++ gleich geblieben und ist in der Literatur in vielen Artikeln verständlich erklärt.<sup>[31;41-43]</sup> Nichtsdestotrotz sollen die zentralen Aspekte des Algorithmus hier noch einmal dargelegt werden, da dessen Verständnis wesentlich für die vorliegende Arbeit ist.

1.  $N$  Atome werden in einer kubischen Box angeordnet, wobei die Dimensionen der Box derart gewählt werden, dass die Teilchenzahldichte  $\rho_N = N/V$  und das Verhältnis verschiedener Elemente zueinander denen einer realen Probe entsprechen. Die Kombination aus den Koordinaten all dieser Atome und der Größe der Box wird als **Konfiguration** bezeichnet. Die Konfiguration wird zu Beginn einer RMC Simulation vorgegeben und kann eine Zufallsanordnung, ein Ausschnitt aus einer Kristallstruktur oder das Ergebnis einer vorangegangenen RMC Simulation sein. Typischerweise wird eine periodische Randbedingung angenommen. Das bedeutet, dass für alle Zwecke der Berechnungen und Bewegungen von Atomen angenommen wird, die Box sei mit identischen Kopien ihrer selbst umgeben.
2. Die partiellen Paarkorrelationsfunktionen  $g_{ab}(r)$  werden berechnet. Dazu werden für jedes Atom der Spezies  $a$  alle Atome der Spezies  $b$  im Abstandsbereich von  $r$  bis  $r + \Delta r$  gezählt und als Histogramm abgespeichert. Die einzelnen Elemente des Histogramms  $N_{ab}^{hist}(r)$  werden dann auf das Kugelschalenvolumen und die jeweilige Teilchenzahldichte normiert.

$$g_{ab}(r) = \frac{N_{ab}^{hist}(r)}{4\pi((r + \Delta r)^3 - r^3)\rho_N x_a} \quad (4.1)$$

3. Die partiellen Strukturfaktoren  $S_{ab}(Q)$  werden gemäß Gleichung 2.19 aus den partiellen Paarkorrelationsfunktionen  $g_{ab}(r)$  berechnet.
4. Mittels Gleichung 2.6 wird mit den zu einem experimentellen Datensatz passenden Gewichtungsfaktoren  $w_{ab}(Q)$  der Strukturfaktor  $S^C(Q)$  berechnet.

5. Aus der Differenz des berechneten Strukturfaktors  $S^C(Q)$  und dem experimentell bestimmten Strukturfaktor  $S^E(Q) = S(Q)_{RMC}$  wird eine Fehlerquadratsumme gebildet.

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(S^C(Q_i) - S^E(Q_i))^2}{\sigma^2} \quad (4.2)$$

Die Summe läuft über alle  $m$  Datenpunkte der Messkurve.  $\sigma$  ist ursprünglich als Standardabweichung des experimentellen Datensatzes eingeführt worden. Da die Standardabweichungen experimenteller Datensätze oft nicht bekannt sind, ist  $\sigma$  im Rahmen der RMC-Simulationen meist nur ein Parameter der geschickt gewählt werden muss.

6. Ein Atom oder eine Gruppe von Atomen wird auf zufälliger Basis bewegt. Wenn dabei ein Atom aus der Simulationsbox heraus bewegt wird, dann betritt es die Box auf der gegenüberliegenden Seite wieder (periodische Randbedingung). Dieser Vorgang wird im Folgenden als Bewegung bezeichnet. Wenn dabei eine harte Nebenbedingung (siehe Abschnitt 4.3) verletzt wird, wird die Änderung rückgängig gemacht und es wird erneut versucht eine Bewegung durchzuführen.
7. Nach dieser Bewegung werden auf Basis der neuen Konfiguration ( $n$ ) die partiellen Paarkorrelationsfunktionen  $g_{ab}^n(r)$ , die partiellen Strukturfaktoren  $S_{ab}^n(Q)$  und der Strukturfaktor  $S^{Cn}(Q)$  errechnet und daraus eine neue Fehlerquadratsumme  $\chi_n^2$  gebildet.

$$\chi_n^2 = \sum_{i=1}^m \frac{(S^{Cn}(Q_i) - S^E(Q_i))^2}{\sigma^2} \quad (4.3)$$

8. Wenn  $\chi_n^2 < \chi^2$ , dann wird die Bewegung akzeptiert und die Konfiguration wird beibehalten. Wenn aber  $\chi_n^2 > \chi^2$ , dann wird die Bewegung nur mit einer Wahrscheinlichkeit  $\exp(-(\chi_n^2 - \chi^2)/2)$  akzeptiert. Falls die Bewegung nicht akzeptiert wird, dann wird die Konfiguration von vor der Bewegung wiederhergestellt.

## 4.2 Was mit RMC (un)möglich ist

9. Die Schritte ab 6 werden wiederholt, bis ein vom Benutzer festgelegtes Abbruchkriterium erfüllt ist. In der Regel ist dies eine vorher festgelegte Simulationszeit. Diese Schleife wird als Metropolis-Schleife bezeichnet.

Dem Programm können mehrere Datensätze übergeben werden, die gleichzeitig angepasst werden sollen. Dazu werden die Fehlerquadratsummen jedes Datensatzes und jeder Nebenbedingung addiert und die Entscheidung, ob eine Bewegung akzeptiert wird, basiert auf dem gesamt- $\chi^2$ . Jedem Datensatz und jeder Nebenbedingung ist ein eigenes  $\sigma$  zugeordnet, so dass dieser Parameter eine Gewichtung von Datensätzen und Nebenbedingungen bei der Berechnung von  $\chi^2$  erlaubt.

## 4.2 Was mit RMC (un)möglich ist

Reverse-Monte-Carlo Simulationen sind seit der Entwicklung der Methode bis heute umstritten.<sup>[44;45]</sup> Das Problem, mit dem man sich bei der Untersuchung amorpher Strukturen konfrontiert sieht, ist der Mangel an Informationen. Experimentelle Methoden, wie die Streuung, liefern in aller Regel lediglich Informationen über den statistischen Mittelwert einer Messgröße über ein Probenvolumen, das sehr viele Atome beinhaltet. Gleichzeitig gibt es eine nahezu unbegrenzte Zahl möglicher Konfigurationen, die im Mittel die gleichen experimentellen Ergebnisse zur Folge hätten. Somit ist es prinzipiell unmöglich, die echte Atomanordnung in einer amorphen Probe zu erhalten. Bei der Interpretation von RMC-Ergebnissen ist es wichtig, genau diesen Umstand nicht zu vergessen und nicht fälschlicherweise anzunehmen, dass jede lokale Struktur aus einer zu den Experimenten passenden Simulation auch wirklich existiert. Die andere Seite der gleichen Münze ist, dass die in Wirklichkeit auftretenden lokalen Atomanordnungen in einer guten Simulation möglicherweise nur in geringem Maße, stark verzerrt oder gar nicht zu finden sind. Die RMC-Simulation suggeriert dem unachtsamen Wissenschaftler, dass sämtliche Informationen über das System verfügbar sind, indem die Koordinaten einer großen Zahl Atome als Ergebnis der Simulation zur Verfügung stehen, und verleitet damit zu einer Überinterpretation der Daten. Dies ist der Kern der, durchaus berechtigten, Kritik an der Methode. Eine Alternative für die Interpretation von Streudaten ist die direkte Analyse der Strukturfaktoren und der aus der Fourier Transformation erhaltenen Paarkorrelationsfunktionen wie sie zum Beispiel von



Salmon et al. durchgeführt wird.<sup>[46;47]</sup>

Das Ziel einer jeden RMC-gestützten Datenanalyse ist es, eine Konfiguration zu finden, die mit allen experimentellen Daten und sonstigen Informationen über das System übereinstimmt. Um die Übereinstimmung mit den Daten zu quantifizieren wird der Parameter  $R_w$  analog zum R-Faktor aus der Kristallographie für jeden experimentellen Datensatz definiert, wobei die Summen in Gleichung 4.4 über alle Datenpunkte laufen.

$$R_w = \sum_{i=1}^m \frac{(S^C(Q_i) - S(Q_i)_{RMC})^2}{\sum_{i=1}^m S(Q_i)_{RMC}^2} \quad (4.4)$$

Niedrige Werte für  $R_w$  bedeuten eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Daten, wobei in RMC-Simulationen für amorphe Systeme ein  $R_w < 20\%$  für Synchrotron-Streudaten in der Regel als akzeptable Übereinstimmung eingestuft werden kann.

Die erste Stärke der RMC-Simulation als Methode liegt darin, alle verfügbaren Informationen aus unterschiedlichen experimentellen Techniken in einem Modell zu vereinen. Findet man eine gute Übereinstimmung mit allen Datensätzen, dann können **statistische** Aussagen über das Modellsystem getroffen werden. Im besten Fall kann dann davon ausgegangen werden, dass die Mittelwerte interessanter Größen, wie der Koordinationszahl bestimmter Atome, mit dem realen System gut übereinstimmen. Ob das zutrifft muss allerdings sorgfältig überprüft werden. Die zweite Stärke der RMC-Simulation liegt darin, Möglichkeiten bereitzustellen, um abschätzen zu können, wie gut strukturelle Parameter durch die Daten bestimmt sind. Eine Möglichkeit besteht darin, die Streuung der Ergebnisse mehrerer unabhängiger Simulationen zu betrachten, eine Andere ist die Verwendung von Nebenbedingungen. Zu Letzterer siehe Abschnitt 4.3. Somit sind RMC-Simulationen als Hilfsmittel für die Datenanalyse zu verstehen, die helfen können ein konsistentes Strukturmodell zu finden und dessen Plausibilität mit experimentellen Daten zu stützen.

## 4.3 Nebenbedingungen

Dem Programm können Nebenbedingungen übergeben werden, die das simulierte System erfüllen soll, um entweder zusätzlichen vorliegenden Informationen über das System gerecht zu werden oder ein physikalisch sinnvolles Ergebnis zu erzwingen. Diese Nebenbedingungen können in zwei Kategorien unterteilt werden: weiche und harte Nebenbedingungen. Harte Nebenbedingungen stellen eine strikte Regel dar, die entweder gebrochen wird oder nicht. Die verbreitetste Form einer harten Nebenbedingung ist das Festlegen eines Mindestabstandes den Atome festgelegter Elemente einhalten müssen. Dies kommt der Annahme eines Hartkugelpotenzials gleich, wobei jeweils ein Mindestabstand pro Elementpaar festgelegt wird statt eine Größe für Atome eines Elements zu verwenden. Das Verletzen einer harten Nebenbedingung führt dazu, dass die Bewegung abgelehnt wird. Weiche Nebenbedingungen können im Gegensatz dazu zu einem gewissen Maß erfüllt sein und tragen, gewichtet mit einem  $\sigma$ , entsprechend zum gesamt- $\chi^2$  bei. Damit stehen weiche Nebenbedingungen in der Simulation in direkter Konkurrenz mit experimentellen Datensätzen. Beispiele für weiche Nebenbedingungen sind das Festlegen von konkreten oder mittleren elementspezifischen Koordinationszahlen oder das Vorgeben von Winkelverteilungen.

Neben der Möglichkeit, bereits vorhandene Informationen in die Simulation einzubringen, können Nebenbedingungen auch für die Datenanalyse genutzt werden. Wie bereits erwähnt können experimentelle Daten durch unterschiedliche Konfigurationen reproduziert werden, so dass bei aus einer Simulation erhaltenen Bindungsabständen oder Koordinationszahlen immer hinterfragt werden muss, inwieweit diese Parameter durch die experimentellen Daten festgelegt sind. Um dieser Fragestellung zu begegnen, können Nebenbedingungen genutzt werden, um beispielsweise die Koordinationszahl eines bestimmten Elements in mehreren Simulationen auf unterschiedliche Werte festzulegen. Wenn die Koordinationszahl durch Nebenbedingungen stark variiert werden kann und mittels RMC dennoch Konfigurationen erstellt werden können, die gut zu den experimentellen Daten passen, dann ist dieser Parameter durch die vorhandenen Daten nicht gut cha-

rakterisiert. In anderen Worten, es ist möglich, die Unsicherheit von strukturellen Parametern auf diesem Wege abzuschätzen.

## 4.4 Molekulare Systeme

Die Untersuchung amorpher molekularer Systeme, wie molekularer Flüssigkeiten, mittels RMC wurde in der Vergangenheit bereits durchgeführt.<sup>[48-50]</sup> Diese Versuche beschränkten sich größtenteils auf kleine Moleküle, die in guter Näherung als starr angenommen werden können. Die Herangehensweise besteht darin ein Molekül, also eine Gruppe von Atomen, in einer Bewegung gemeinsam zu bewegen und zu rotieren, so dass die Molekülgeometrie erhalten bleibt. Ein erstes Problem wird an dieser Stelle bereits offenkundig: Die Molekülgeometrie muss für diesen Ansatz bekannt und wohldefiniert sein. Wenn ein Molekül signifikante interne Freiheitsgrade aufgrund von Schwingungen und Rotationen um Bindungen aufweist, dann wird eine starre Molekülstruktur möglicherweise kein sinnvolles Modell liefern können. Ein weiteres Problem ist, dass bei starren Molekülen mit steigender Zahl Atome pro Molekül die Mobilität während der RMC-Simulation rapide abnimmt. Bei der Bewegung einzelner Atome ist es recht wahrscheinlich durch eine zufällige Bewegung eine neue Position zu finden, die keine harte Nebenbedingung für Mindestabstände verletzt. Werden hingegen ganze Gruppen von Atomen bewegt, dann wird es zunehmend unwahrscheinlich durch eine zufällige Bewegung des Moleküls keine Kollision herbeizurufen.

Diese Probleme haben dazu geführt, dass RMC-Simulationen starrer Moleküle letztendlich nicht als passable Vorgehensweise für die Strukturaufklärung angesehen wurden.<sup>[31]</sup> Stattdessen sind für molekulare Systeme Simulationstechniken in den Vordergrund getreten, die die Molekülstruktur mittels interatomarer Potentiale definieren. Insbesondere Molekulardynamik-Simulationen (MD) sind hier zu erwähnen.<sup>[51-53]</sup> Die für diesen Ansatz nötigen Parametersätze für die Potentiale müssen durch ausgedehnte Untersuchungen verifiziert und beständig weiterentwickelt werden und können häufig nur einen Teil der experimentellen Ergebnisse reproduzieren.<sup>[54;55]</sup> Insbesondere für Wasser und einige organische sowie biologische Systeme ist in den letzten Jahrzehnten viel Arbeit in die Entwicklung solcher

#### *4.4 Molekulare Systeme*

Parametersätze geflossen, sodass für Fragestellungen in diesen Bereichen bereits erprobte Parameter als Ausgangspunkt zur Verfügung stehen.<sup>[56;57]</sup>

## 5 GaGeSe-Gläser

Eines der zwei Materialien, denen im Rahmen dieser Arbeit besondere Beachtung geschenkt wurde, ist ein Chalkogenidglas bestehend aus Gallium, Germanium und Selen.<sup>[58]</sup> Chalkogenidgläser tragen ihren Namen in Anlehnung an klassische Silikatgläser, bestehen allerdings im Gegensatz zu diesen aus schwereren Chalkogeniden als dem Sauerstoff und meist schwereren Elementen der dreizehnten und vierzehnten Hauptgruppe statt Silizium. Generelle Eigenschaften von Chalkogenidgläsern sind die Transparenz gegenüber Infrarot-Strahlung (IR) über weite Spektralbereiche<sup>[59–62]</sup>, eine ausgeprägte optische Nichtlinearität<sup>[59;62–64]</sup> und eine gute Verarbeitbarkeit<sup>[60–62;65;66]</sup>.

Chalkogenidgläser weisen generell eine gute Glasbildungsfähigkeit auf und können daher in Bezug auf ihre Eigenschaften durch Variation der Zusammensetzung und Dotierung mit anderen Elementen stark variiert und für verschiedene Anwendungen optimiert werden. So zeigen unterschiedliche Chalkogenidgläser eine große Bandbreite photoinduzierter Effekte<sup>[64;67]</sup>, die sie zum Beispiel für die Verwendung als Photolacke<sup>[68]</sup>, rein optische Schalter<sup>[64;69]</sup> und Datenspeichermedien<sup>[70–72]</sup> nutzbar machen. Die IR-Transparenz und die gute Verarbeitbarkeit machen Chalkogenidgläser weiterhin zu einem idealen Material für Infrarotoptiken und die Anwendung in der IR-Bildgebung.<sup>[73]</sup> Bei lithiumhaltigen Chalkogenidgläsern wurde eine gute Ionenleitfähigkeit festgestellt, weshalb diese auf eine potenzielle Anwendung als Elektrolyt in Batterien hin untersucht werden.<sup>[74–76]</sup> Ein besonderes Anwendungsgebiet ergibt sich zudem aus der Kombination der geringen Absorption im IR-Bereich und der Dotierung mit Seltenerdmetallen: Photolumineszenz im infraroten Bereich, die vom Dotant ausgeht, kann das Material nahezu ungeschwächt verlassen, was zu einer guten Quantenausbeute führt. Dies ist interessant aus Sicht der Lasertechnik<sup>[64]</sup>, in der dotierte Chalkogenidgläser damit als aktives Medium für Infrarotlaser in Frage kommen, aber auch für die Telekommunikation<sup>[77]</sup>, in der Chalkogenidgläser zum Beispiel als Werkstoff für hocheffiziente Erbium-dotierte Faserverstärker<sup>[78;79]</sup> (EDFA) Anwendung finden können.

Wie gerade erwähnt ist die Dotierung eines Glases mit Erbium für die Herstellung

eines EDFA interessant. Ursprünglich wurde für dieses Anwendungsfeld ein Silikatglas verwendet und mit geringen Mengen Erbium dotiert<sup>[78;79]</sup>, wobei die Effizienz des Pump-Prozesses aufgrund von Aggregation des Erbiums bei ca. 0.1 atom% ein Maximum durchläuft.<sup>[80;81]</sup> Im Rahmen der Forschung an Chalkogenidgläsern hat sich dann herausgestellt, dass der Zusatz von Gallium die Löslichkeit von Seltenerdmetallen wie Erbium im Glas erhöht, also mehr Dotant zugesetzt werden kann, ohne dass eine Aggregation eintritt.<sup>[82;83]</sup> Chalkogenidgläser bestehend aus Gallium, Germanium und Selen können bis zu 2 atom% Erbium lösen<sup>[84]</sup> und eignen sich durch ihre sonstigen physikalischen Eigenschaften unter anderem als Material für die EDFA-Fertigung. Aufgrund dieser Eigenschaften und dem damit verbundenen kommerziellen Interesse an GaGeSe-Gläsern wurden in den vergangenen Jahren vermehrt Forschungsanstrengungen unternommen, um den strukturellen Einfluss der Gallium-Inkorporation in das gut charakterisierte Germaniumselenid<sup>[85]</sup> zu untersuchen, was diesen Teil der vorliegenden Arbeit mit einschließt.<sup>[58;86–89]</sup>

### 5.1 Motivation und Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit soll die Frage geklärt werden, welche strukturelle Rolle Gallium in ternären Chalkogenidgläsern bestehend aus Gallium, Germanium und Selen einnimmt. Dazu wurde das Chalkogenidglas  $\text{Ga}_{14.3}\text{Ge}_{21.4}\text{Se}_{64.3}$  mittels anomaler Röntgenstreuung untersucht, welches eine Zusammensetzung auf der pseudobinären Verbindungslinie  $(\text{Ga}_2\text{Se}_3)_x(\text{GeSe}_2)_{1-x}$  mit  $x = 0.25$  ist. Diese sehr allgemeine Fragestellung kann in einige konkrete Teilfragen unterteilt werden: Erstens, welche der sogenannten 'wrong bonds' (engl. falsche Bindungen) werden im Material gebildet? Damit sind Gallium-Gallium, Germanium-Germanium, Gallium-Germanium und Selen-Selen-Bindungen gemeint. Der Begriff 'wrong bonds' stammt daher, dass in Silikatgläsern nahezu überhaupt keine Bindungen zwischen den Anionen und Kationen untereinander erfolgen. Da in Chalkogenidgläsern die Bindungen einen eher kovalenten als ionischen Charakter haben, sind wrong bonds in diesen Materialien typisch.<sup>[90]</sup> So finden sich in kristallinem Gallium(II)-selenid (GaSe) Gallium-Gallium-Bindungen als fester Strukturbestandteil, wobei in binären kristallinen Germanium-Selen-Verbindungen keine Germanium-Germanium-Bindungen bekannt sind. In diesen Kristallen liegen

außerdem keine Selen-Selen-Bindungen vor, wobei Publikationen über amorphe GaGeSe-Gläser stark unterschiedliche Mengen Se-Se-Bindungen postulieren.<sup>[86–88]</sup> Zweitens stellt sich die Frage nach der Koordinationszahl des Selens. In kristallinem GeSe<sub>2</sub> sind alle Selen-Atome zweibindig während in Ga<sub>2</sub>Se<sub>3</sub> zwei Drittel und in Gallium(II)-selenid alle Selen-Atome drei Bindungspartner haben. Bei der Untersuchung amorpher GaGeSe-Gläser wurden in Bezug auf die Koordinationszahl des Selens bisher widersprüchliche Ergebnisse publiziert, die entweder eine mittlere Koordinationszahl des Selens von 2 oder größer als 2 unterstützen.<sup>[86–88]</sup> Zuletzt soll geklärt werden, ob in der amorphen Struktur auf mittlerer Längenskala (2. Koordinationssphäre) Regelmäßigkeiten in Bezug auf die Gallium-Atome zu erkennen sind, die möglicherweise mit der erhöhten Erbium-Löslichkeit in Verbindung stehen könnten.

Zu den typischen Methoden, um die Struktur eines amorphen Materials auch über die Nahordnung hinaus zu untersuchen, gehören die Röntgen- und die Neutronenstreuung. Im Falle eines Systems bestehend aus Gallium, Germanium und Selen liegen allerdings sowohl die Ordnungszahlen als auch die kohärenten Neutronen-Streuquerschnitte  $\sigma_{coh}$  der im Material enthaltenen Elemente nah beieinander. Diese sind für die natürliche Isotopenverteilung in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Ordnungszahlen und kohärente Neutronen-Streuquerschnitte der Elemente Gallium, Germanium und Selen unter Annahme der natürlichen Isotopenverteilung.

Element	Ordnungszahl	$\sigma_{coh}$ / barn <sup>[91]</sup>
Ga	31	6.675
Ge	32	8.42
Se	34	7.98

Bisherige Untersuchungen zur Struktur des GaGeSe-Systems nutzten XAFS<sup>[86;87]</sup>, Raman-Spektroskopie<sup>[89;92]</sup>, Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie (XPS)<sup>[86]</sup>, Neutronenstreuung<sup>[87]</sup> und Kernmagnetresonanz-Spektroskopie (NMR)<sup>[88;92]</sup>. Alle diese Techniken liefern entweder nur Informationen über die erste Koordinationssphäre oder sind aufgrund der oben erwähnten Streuquerschnitte nicht in der Lage ausreichend Kontrast zwischen den in der Probe enthaltenen Elementen zu liefern.

Die anomale Röntgenstreuung vereint diese Eigenschaften und ist deswegen für diese Probe ein ausgezeichnetes Mittel um die noch offenen Fragen zu klären.

### 5.2 Synthese

Insgesamt 5 g der reinen Elemente wurden in eine Quarzampulle gegeben, die bis zu einem Druck von  $10^{-4}$  Pa evakuiert und dann versiegelt wurde. Die Ampulle wurde in einem Schaukelofen mit einer Heizrate von  $1^\circ \text{ C/min}$  auf  $1050^\circ \text{ C}$  erhitzt und auf dieser Temperatur 12 Stunden geschaukelt. Anschließend wurde die Ampulle mit  $2^\circ \text{ C/min}$  auf  $850^\circ \text{ C}$  gekühlt, 1 Stunde auf dieser Temperatur ruhen gelassen und dann für ungefähr 10 s in kaltem Wasser abgeschreckt. Ohne weitere Verzögerung wurde die Probe danach 3 Stunden lang bei  $350^\circ \text{ C}$  getempert und dann langsam auf Raumtemperatur gekühlt. Der erhaltene Block des amorphen Materials wurde anschließend glatt geschliffen. Die Zusammensetzung der Probe wurde an mehreren Positionen an der Oberfläche mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDXS) bei einer Elektronenenergie von 30 kV bestätigt, um eine Inhomogenität auszuschließen. Die untersuchte Probe wurde von Dr. Milos Krbal vom Center of Materials and Nanotechnology der University of Pardubice in Tschechien hergestellt.

### 5.3 Daten

Bei den an der europäischen Synchrotron-Forschungsanlage ESRF in Grenoble (Frankreich) an der Beamline BM02<sup>[93]</sup> durchgeführten Experimenten konnten differenzielle Strukturfaktoren  $\Delta S(Q)$  an den Absorptionskanten aller in der Probe enthaltenen Elemente aus Messungen 20 und 200 eV unterhalb der entsprechenden Kante bestimmt werden. Zudem konnte noch ein Strukturfaktor bei einer höheren Primärstrahlenergie von 17.008 keV gemessen werden. Die Gewichtungsfaktoren aller in den RMC-Simulationen verwendeten Datensätze sind in Tabelle 2 zusammen mit den Gewichtungsfaktoren, die sich für ein Neutronen-Experiment ergäben, als Vergleich aufgelistet.



Tabelle 2: Gewichtungsfaktoren aller in den RMC-Simulationen verwendeten Datensätze bei  $Q = 2 \text{ \AA}^{-1}$  sowie die Gewichtungsfaktoren die sich bei der Verwendung von Neutronen ergeben würden.

Datensatz	$w_{GaGa}$	$w_{GaGe}$	$w_{GaSe}$	$w_{GeGe}$	$w_{GeSe}$	$w_{SeSe}$
17 keV	0.018	0.057	0.178	0.043	0.273	0.430
$Se_{far}$	0.021	0.064	0.184	0.049	0.279	0.403
$\Delta_{Ga}S(Q)$	0.096	0.177	0.555	0.020	0.086	0.067
$\Delta_{Ge}S(Q)$	-0.011	0.117	-0.039	0.180	0.675	0.077
$\Delta_{Se}S(Q)$	-0.001	-0.005	0.149	-0.004	0.220	0.641
Neutronen	0.017	0.058	0.170	0.049	0.286	0.419

Die Rohdaten, als Auftragung der Intensität gegen  $Q$ , und die daraus erhaltenen Strukturformfaktoren, so wie sie für die diskutierten Simulationen verwendet wurden, sind in den Abbildungen 6 bis 14 gezeigt.

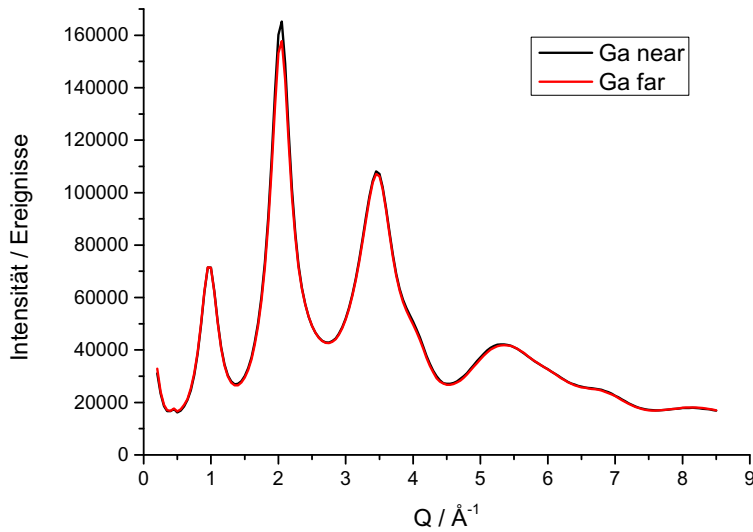


Abbildung 6: Gemessene Intensitäten 20 bzw 200 eV unterhalb der Gallium-Kante.

## 5 GaGeSe-Gläser

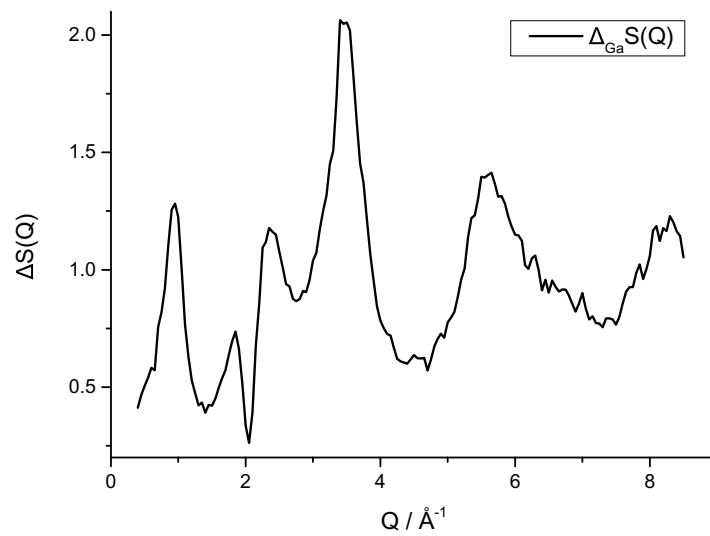


Abbildung 7: Der differentielle Strukturfaktor an der Gallium-Kante  $\Delta_{\text{Ga}} S(Q)$ .<sup>[58]</sup>

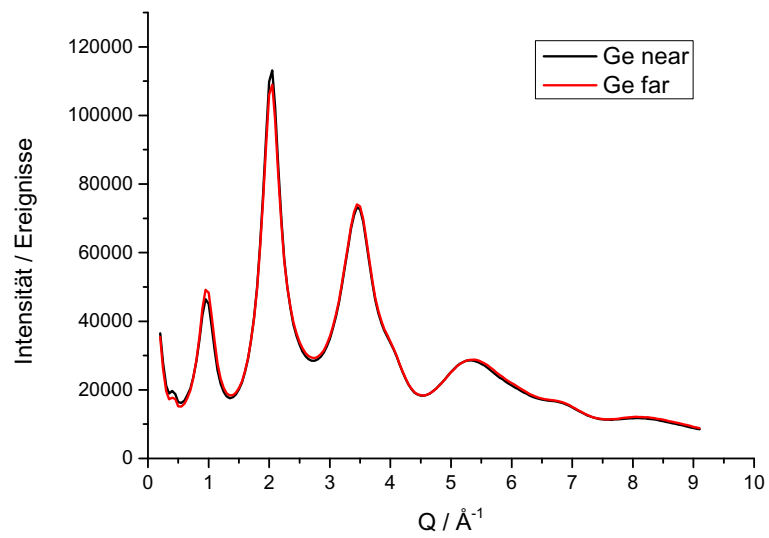


Abbildung 8: Gemessene Intensitäten 20 bzw 200 eV unterhalb der Germanium-Kante.

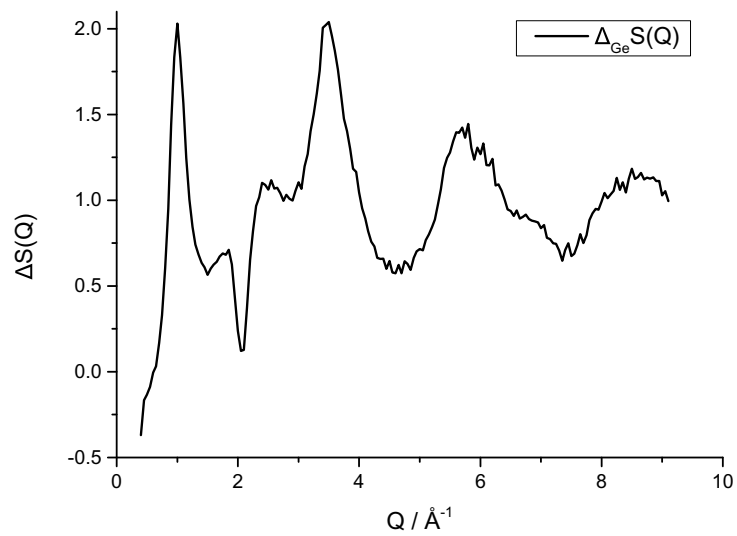


Abbildung 9: Der differenzielle Strukturfaktor an der Germanium-Kante  $\Delta_{Ge}S(Q)$ .<sup>[58]</sup>

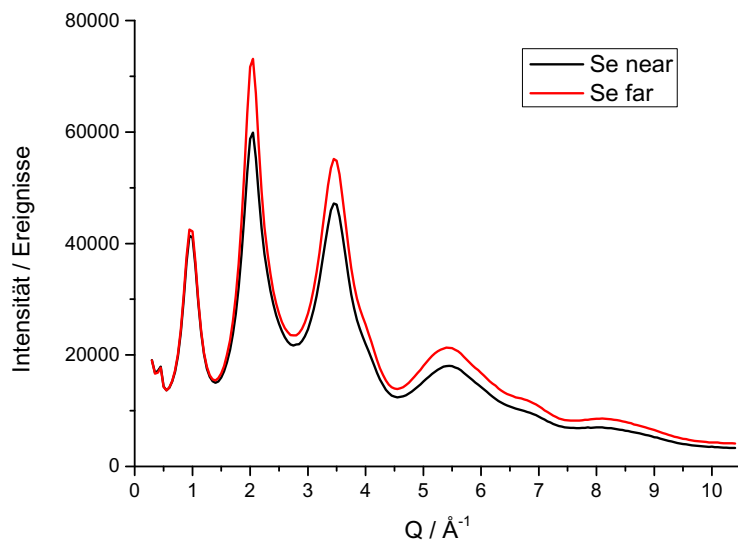


Abbildung 10: Gemessene Intensitäten 20 bzw 200 eV unterhalb der Selen-Kante.

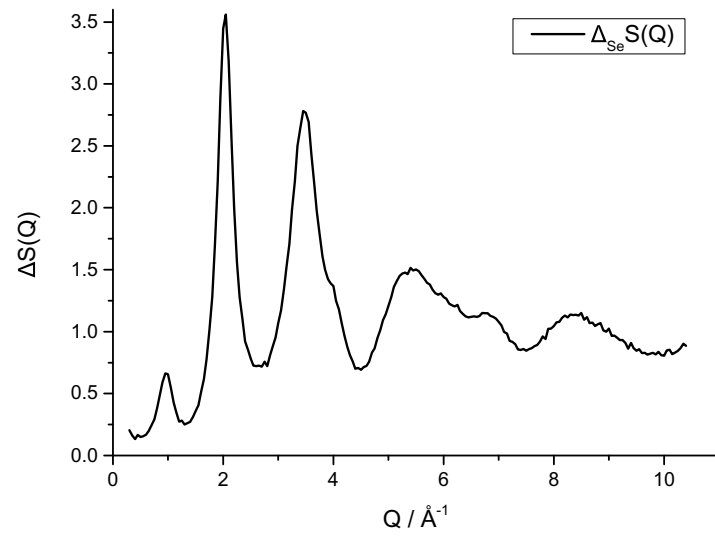


Abbildung 11: Der differentielle Strukturfaktor an der Selen-Kante  $\Delta_{Se}S(Q)$ .<sup>[58]</sup>

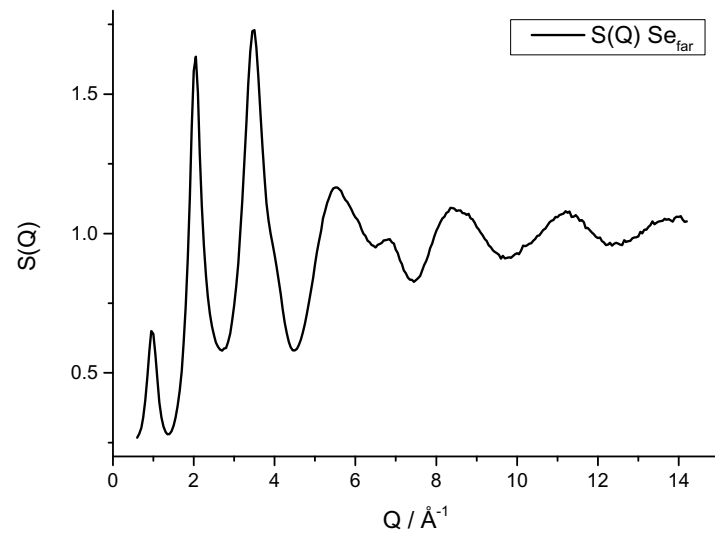


Abbildung 12: Der Strukturfaktor 200 eV unterhalb der Selen-Kante.<sup>[58]</sup>

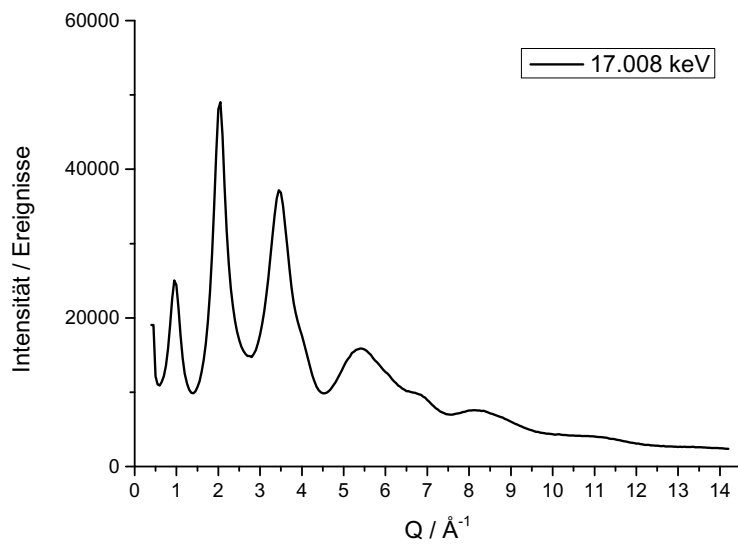


Abbildung 13: Gemessene Intensitäten bei 17.008 eV Primärstrahlenergie.

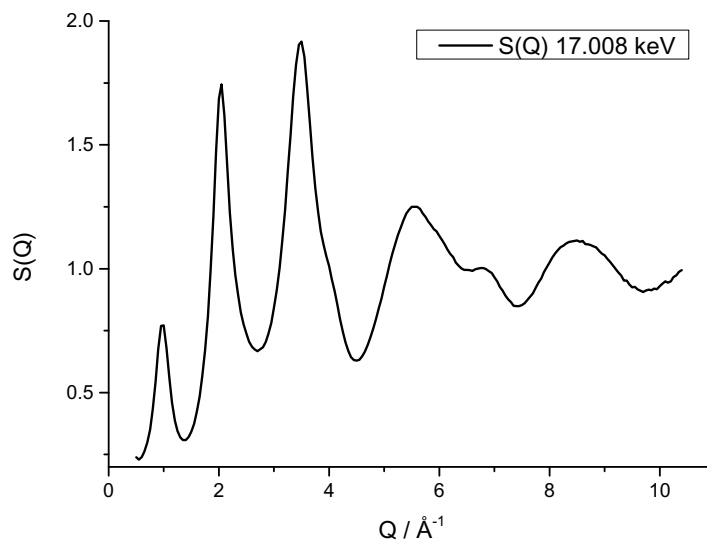


Abbildung 14: Der Strukturfaktor bei 17.008 keV. <sup>[58]</sup>

## 5.4 Ergebnisse und Diskussion

Als Ausgangspunkt für die hier vorgestellten RMC-Simulationen wurde eine zufällige Atomanordnung bestehend aus 20300 Atomen erstellt und für die Dichte des Materials wurden  $4.417 \text{ g/cm}^3$ <sup>[89]</sup> angenommen. Der Mindestabstand zwischen zwei beliebigen Atomen wurde auf  $2.0 \text{ \AA}$  festgelegt, wobei in einigen Simulationen gezielt Bindungen verboten wurden indem der Mindestabstand zwischen bestimmten Elementen auf  $2.9 \text{ \AA}$  erhöht wurde. Für die Bestimmung der Koordinationszahlen wurden alle Atome bis zu einem Abstand von  $2.8 \text{ \AA}$  gezählt. Neben der Übereinstimmung zwischen Simulation und Experiment, die mittels  $R_w$  beschrieben wird (siehe Kapitel 4.2), kann außerdem die Plausibilität der gefundenen Atomanordnung mit Hilfe der allgemeinen 8-N-Regel beurteilt werden. Hierfür kann aus den partiellen Koordinationszahlen einer beliebigen Atomanordnung direkt die mittlere Anzahl Elektronen in den Valenzschalen aller Atome berechnet werden.<sup>[94]</sup> Diese Zahl sollte idealerweise 8 betragen, da hier die d-Schale vernachlässigt wird. Für Chalkogenidgläser hat sich gezeigt, dass diese Regel gut erfüllt ist, so dass eine Abweichung vom Zahlenwert 8 ein Indiz für ein physikalisch nicht sinnvolles Ergebnis ist.<sup>[95;96]</sup>

In Tabelle 3 sind Ergebnisse von 7 Simulationsdurchläufen aufgelistet, in denen unterschiedliche Kombinationen von Bindungen verboten wurden. Sowohl das Verbot von Selen-Selen-Bindungen als auch das Verbot aller Ga/Ge-Ga/Ge Bindungen führt ausnahmslos dazu, dass die experimentellen Daten nicht reproduziert werden können, weswegen auf diese Simulationen nicht näher eingegangen wird. Die Qualität der Anpassungen für die Simulationen 1 bis 7 ist mit bloßem Auge nicht zu unterscheiden, weshalb nur die RMC-Anpassung der Simulation 5 an die Datensätze in Abbildung 15 beispielhaft gezeigt ist.

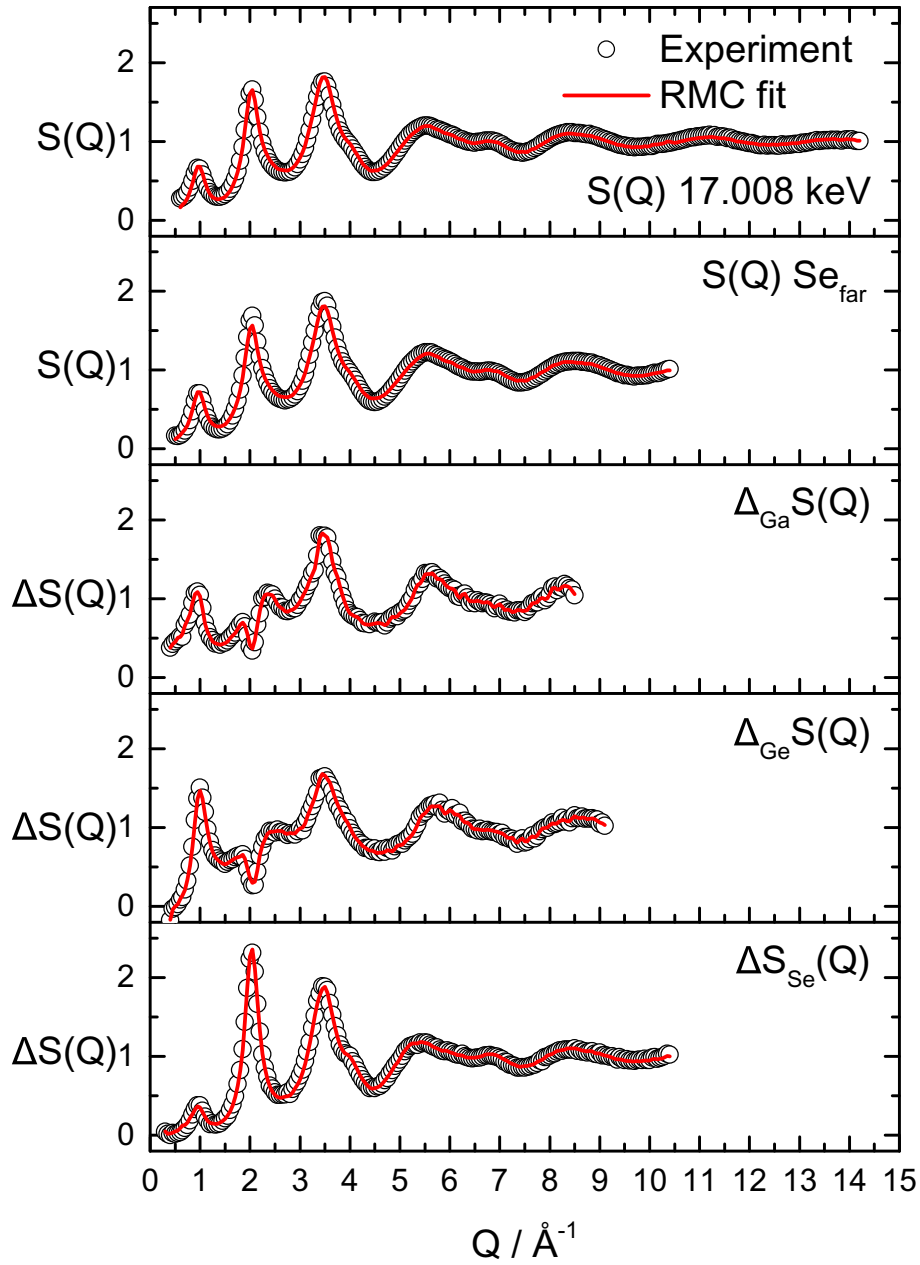


Abbildung 15: RMC-korrigierte experimentelle Strukturfaktoren (Kreise) mit der RMC-Anpassung aus Simulation 5.<sup>[58]</sup>

Tabelle 3: Übersicht über RMC-Simulationen des Chalkogenidglases  $\text{Ga}_{14.3}\text{Ge}_{21.4}\text{Se}_{64.3}$  mit unterschiedlichen erlaubten Bindungen. Verbotene Bindungen sind mit X markiert. Aufgeführt sind jeweils die absoluten Koordinationszahlen (KZ), der durchschnittliche  $R_w$ -Wert aller experimentellen Datensätze und das Ergebnis der allgemeinen 8-N-Regel.

Nummer	Ga-Ga	Ga-Ge	Ge-Ge	KZ Ga	KZ Ge	KZ Se	$\overline{R_w} / \%$	8-N-Regel
1				4.08	3.99	2.33	6.14	8.09
2	X			3.97	3.99	2.34	6.12	8.12
3		X		4.06	3.98	2.32	6.19	8.10
4			X	4.13	3.86	2.34	6.18	8.14
5	X		X	4.03	3.86	2.35	6.16	8.17
6	X	X		3.51	3.98	2.36	6.57	8.26
7		X	X	3.83	3.05	2.45	8.51	8.58

Diese Simulationen lassen sich in zwei Gruppen einteilen: Die Ergebnisse der Simulationen 1 bis 5 sind in Bezug auf die erhaltenen Koordinationszahlen und die Übereinstimmung mit den Daten sehr ähnlich. Die Koordinationszahlen von Gallium und Germanium betragen hier 4, wobei Selen im Mittel ca. 2.3-fach koordiniert ist. Aus der Ähnlichkeit dieser Simulationen ist ersichtlich, dass auf Basis der vorliegenden Streudaten keine spezifische Bindung ausgeschlossen werden kann. In Bezug auf die erste Koordinationssphäre spielen Gallium und Germanium im untersuchten Glas also eine sehr ähnliche Rolle und sind untereinander austauschbar. Außerdem kann aus der Konsistenz der Koordinationszahlen aus unterschiedlichen Simulationen geschlossen werden, dass diese durch die experimentellen Daten gut definiert sind.

Die Simulationen 6 und 7 weisen im Vergleich größere  $R_w$ -Werte auf und auch die mittlere Zahl Valenzelektronen weicht stärker von 8 ab. In diesen beiden Simulationen wurde Gallium beziehungsweise Germanium die Bildung aller wrong bonds untersagt. Die Abweichung der Gallium-/Germanium-Koordinationszahl von 4 ist hier auffällig, denn dass die Koordinationszahl von Gallium und Germanium in ähnlichen Materialien 4 beträgt, ist bereits mehrfach mit unterschiedlichen Methoden nachgewiesen worden.<sup>[86–89;92]</sup> Beim Germanium sind die Unterschiede stärker ausgeprägt, da die geringe Gallium-Konzentration in der Probe die Infor-



mationsdichte für Korrelationen dieses Elements begrenzt. Diese Beobachtungen weisen darauf hin, dass die Streudaten nur sinnvoll reproduziert werden können, wenn sowohl für Gallium als auch für Germanium wrong bonds vorliegen.

Für die erste Gruppe Simulationen sind die partiellen Koordinationszahlen aller Elementpaare in Tabelle 4 aufgeführt. Es ist zu erkennen, dass Gallium und Germanium im Schnitt 1 bis 1.5 wrong bonds ausbilden und die Selen-Selen Koordinationszahl  $0.8 \pm 0.1$  beträgt.

Tabelle 4: Die partiellen Koordinationszahlen aller Korrelationen in den Simulationen 1 bis 5.

Nummer	1	2	3	4	5
Ga-Ga	0.52	-	0.97	0.52	-
Ga-Ge	0.88	1.05	-	1.22	1.31
Ga-Se	2.68	2.91	3.09	2.39	2.71
Ge-Ga	0.59	0.70	-	0.81	0.87
Ge-Ge	0.83	0.83	1.25	-	-
Ge-Se	2.57	2.46	2.73	3.04	2.99
Se-Ga	0.60	0.65	0.69	0.53	0.60
Se-Ge	0.86	0.82	0.91	1.01	1.00
Se-Se	0.88	0.87	0.73	0.80	0.75

In Abbildung 16 sind beispielhaft die partiellen Paarkorrelationsfunktionen gezeigt, die aus Simulation 5 erhalten wurden. Aus den Peakpositionen kann der Bindungsabstand sowie der Abstand zu Atomen in der zweiten Koordinationssphäre bestimmt werden. Bei größeren Abständen ist keine deutliche Ordnung mehr erkennbar. Die aus den unterschiedlichen Simulationen erhaltenen Abstände sind in guter Näherung identisch, was erneut dafür spricht, dass diese durch die experimentellen Daten gut definiert sind. Für die Simulationen 1 und 5 sind die erhaltenen Abstände in Tabelle 5 aufgelistet. Die mittleren Bindungslängen aller Elementpaare betragen  $2.4 \pm 0.05$  Å. Elementpaare die Selen enthalten sind in der zweiten Koordinationssphäre  $3.9 \pm 0.1$  Å voneinander entfernt wobei Ga-Ga, Ga-Ge und Ge-Ge Entfernungen mit  $3.7 \pm 0.1$  Å etwas kleiner sind.

## 5 GaGeSe-Gläser

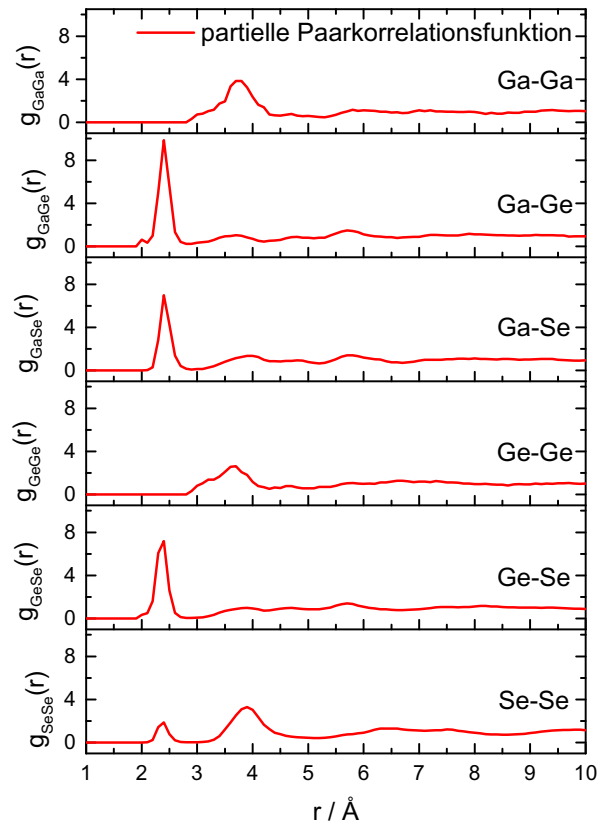


Abbildung 16: Die aus Simulation 5 erhaltenen partiellen Paarverteilungsfunktionen.<sup>[58]</sup>

Tabelle 5: Die mittleren Abstände in Å von Korrelationen in der ersten und zweiten Koordinationssphäre der Simulationen 1 und 5.

Nummer	erste Koordinationssphäre		zweite Koordinationssphäre	
	1	5	1	5
Ga-Ga	2.43	-	3.76	3.75
Ga-Ge	2.41	2.40	3.64	3.67
Ga-Se	2.41	2.42	3.93	3.94
Ge-Ge	2.36	-	3.68	3.66
Ge-Se	2.37	2.36	3.85	3.87
Se-Se	2.37	2.38	3.89	3.89

Die gefundenen Zweitnachbarabstände passen zum Bild eckenverknüpfter Tetraeder, die bei einer Bindungslänge von  $2.4 \text{ \AA}$  eine Kantenlänge von ca.  $3.9 \text{ \AA}$  aufweisen würden. Die Distanz zwischen zwei benachbarten Tetraederzentren von  $3.7(1) \text{ \AA}$  weist dann auf einen Bindungswinkel von  $101 \pm 4^\circ$  am die Tetraeder verknüpfenden Selen hin. Die Peaks der zweiten Koordinationssphäre für die Ga-Se und die Ge-Se Korrelationen sind sehr breit, was eine ebenso breite Winkelverteilung für Se-Se-Ga und Se-Se-Ge Bindungen vermuten lässt. Zusammen mit den gefundenen wrong bonds ergeben sich für das Strukturmodell der amorphen Substanz drei vorherrschende Struktur motive, die in Abbildung 17 gezeigt sind: (1) Gallium und Germanium sind tetraedrisch umgeben und sind über Selen zu weiteren Tetraedern eckenverknüpft. (2) Das Vorliegen von im Mittel einer Ga/Ge-Ga/Ge-Bindung weist darauf hin, dass die Tetraeder bevorzugt Dimerartig in Form von  $\text{Se}_3(\text{Ga/Ge}) - (\text{Ga/Ge})\text{Se}_3$  Einheiten vorliegen. (3) Teilweise sind die tetraedrischen Einheiten über Se-Se-Brücken verknüpft. Eine naheliegende Vermutung ist, dass Selen-Selen-Brücken bevorzugt an Gallium gebunden sind und dessen Elektronenmangel ausgleichen. Eine weitere Vermutung ist, dass die dreifach koordinierten Selen-Atome sowohl an der Bildung einer Se-Se-Brücke beteiligt sind als auch zu zwei Galliumatomen binden. Die Informationsdichte der verwendeten Daten reicht allerdings nicht aus um diese Thesen zu bestätigen oder zu widerlegen.

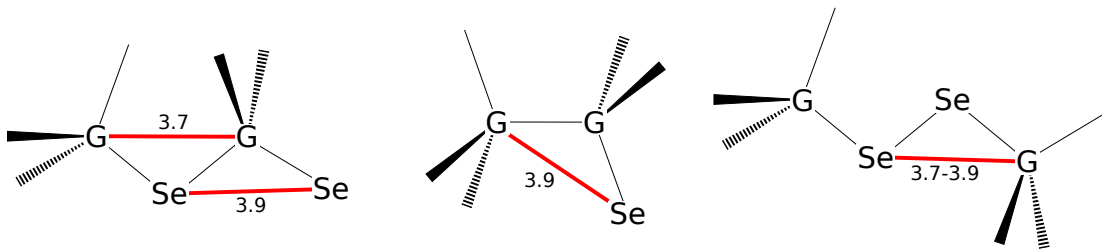


Abbildung 17: Die drei vorherrschenden Struktur motive in amorphem  $\text{Ga}_{14.3}\text{Ge}_{21.4}\text{Se}_{64.3}$ . Ein G steht hier stellvertretend für Gallium oder Germanium. Einige der typischen Entfernungen der zweiten Koordinationssphäre in  $\text{Å}$  sind durch rote Linien hervorgehoben.

Bezüglich einer potenziellen Ordnung der Gallium Atome auf größerer Längenskala fällt auf, dass die entsprechende partielle Paarkorrelationsfunktion  $g_{\text{GaGa}}(r)$

in der zweiten Koordinationssphäre die höchste Amplitude aller partiellen  $g(r)$  aufweist. Das ist ein Hinweis darauf, dass Gallium über Selen bevorzugt mit einem weiteren Gallium verknüpft ist, was eine Anhäufung von Gallium in bestimmten Teilen der Struktur bedeutet. Hinweise darauf, dass Seltenerdmetalle in dotierten Chalkogenidgläsern die Nähe von Gallium suchen könnten wurden bereits zuvor publiziert.<sup>[97;98]</sup> Regionen mit erhöhter Gallium-Konzentration, die aufgrund der bevorzugten Ga-Se-Ga-Bindungen entstehen, könnten dementsprechend besonders attraktive Orte für die Stabilisierung von Seltenerdmetallen wie Erbium und für deren erhöhte Löslichkeit verantwortlich sein.

## 6 Zinn-Chalkogenid Cluster

Das zweite Material, dessen Struktur mittels Röntgenstreuung und RMC-Simulationen untersucht wurde, ist amorphes molekulares  $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$ . Vor wenigen Jahren wurde festgestellt, dass dieses und ähnliche Materialien ausgeprägte nichtlineare optische Eigenschaften aufweisen: Wird das amorphe Material mit einem Infrarot-Laser bestrahlt, so emittiert es ein breites kontinuierliches Spektrum, ein sogenanntes Superkontinuum, im sichtbaren Bereich, das vom menschlichen Auge als weißes Licht empfunden wird.<sup>[99;100]</sup> Die durch diesen, bisher nicht vollständig aufgeklärten Prozess der Weißlichterzeugung emittierte Strahlung ist hoch gerichtet: Das ausgestrahlte weiße Licht behält die Propagationsrichtung des einstrahlenden Lasers mit einer geringfügig größeren Divergenz bei.

Die Erzeugung eines das sichtbare Spektrum abdeckenden Superkontinuums aus monochromatischer Laserstrahlung ist erstmals 1970 berichtet worden, als eine spektrale Verbreiterung energiereicher Laserpulse (5 mJ pro Puls, 4 bis 8 ps Pulsdauer, ca. 1 GW/cm<sup>2</sup>) beim Durchtritt durch Glas beobachtet wurde.<sup>[101]</sup> Die darauf folgende Entwicklung sogenannter photonischer Kristallfasern (engl. photonic-crystal fiber, PCF) eröffnete weitere Möglichkeiten zur Superkontinuums-Erzeugung durch das Durchstrahlen solcher Fasern mit Laserlicht. Für eine nähere Behandlung der theoretischen Aspekte solcher bereits bekannter Mechanismen der Superkontinuums-Erzeugung sei an dieser Stelle auf entsprechende Übersichtsartikel<sup>[102]</sup> und weitere Literatur<sup>[103]</sup> verwiesen. Diesen jedenfalls ist gemein, dass die Superkontinuums-Erzeugung auf nichtlinearen optischen Effekten höherer Ordnung, wie zum Beispiel der Vier-Wellen-Mischung (engl. four-wave mixing, FWM), der Selbstphasenmodulation (engl. self-phase modulation, SPM) oder der Soliton-spaltung (engl. soliton fission) beruht und daher prinzipiell hoher Feldstärken bzw. eines Lasersystems mit hoher Leistung bedarf. Kommerzielle Superkontinuum-Strahler benötigen mehrere Dutzend bis hunderte Watt Leistung und wiegen mehrere Kilogramm, was die Benutzbarkeit solcher Lichtquellen mit geringer Divergenz auf wissenschaftliche und hochtechnisierte Anwendungen begrenzt, wohingegen die beim  $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$  beobachtete Weißlichtemission lediglich Leistungen in der Größenordnung von 10 mW (10 W/cm<sup>2</sup>) benötigte.<sup>[99;104;105]</sup>

Für energieeffiziente Weißlichterzeugung hat sich die Licht-emittierende Diode (engl. light-emitting diode, LED) mittlerweile auch für alltägliche Anwendungen wie die Beleuchtung von Räumen durchgesetzt.<sup>[106;107]</sup> Diese allerdings emittieren, ähnlich wie Glühbirnen oder Leuchtstoffröhren, das erzeugte Licht ungerichtet, also mit sehr großer Divergenz. In einigen Anwendungsbereichen ist die niedrige Divergenz laserbasierter Systeme allerdings erforderlich oder vorteilhaft.<sup>[108]</sup> Eine günstige, energieschonende gerichtete Weißlichtquelle könnte beispielsweise für die Mikroskopie und die gerichtete Beleuchtung durch Scheinwerfer Anwendung finden. Daher geht von dem hier untersuchten  $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$  und dem bei diesem Material auftretenden Effekt der Weißlichterzeugung ein grundlegendes kommerzielles und umweltpolitisches Interesse aus.

### 6.1 Motivation und Zielsetzung

Bisherigen Untersuchungen zufolge zeigen ausschließlich amorphe molekulare Substanzen die zuvor beschriebene Weißlichterzeugung unter Einstrahlung von infrarotem Laserlicht und verlieren diese Eigenschaft in der kristallinen Phase, in welcher dann meist als nichtlinearer optischer Effekt die Erzeugung der zweiten Harmonischen (engl. second-harmonic generation, SHG) beobachtet wird.<sup>[99;100;109;110]</sup> Dies weist darauf hin, dass die fehlende Fernordnung im amorphen Material in irgendeiner Weise mit dem beobachteten Effekt der Weißlichterzeugung zusammenhängen muss und eine Klärung des Mechanismus vermutlich struktureller Informationen über die amorphe Phase bedarf.

Da  $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$  bisher nicht kristallin erhalten werden konnte, ist die erste zu klärende Frage, ob die auf Basis von Massenspektrometrie und Dichtefunktionaltheorie-Rechnungen (DFT) vorgeschlagene molekulare Struktur mit Streudaten bestätigt oder widerlegt werden kann. Diese DFT-Rechnungen von Rosemann et al. konnten zwei plausible molekulare Strukturen identifizieren die in Abbildung 18 gezeigt sind. Das Isomer mit Adamantan-artigem Grundgerüst (AD) zeigte dabei im Vergleich zu der alternativen Struktur, die aufgrund zweier übereinander liegender

paralleler Flächen von Zinn-Schwefel-Ringen als Doppeldecker-Isomer (DD) bezeichnet wurde, eine höhere energetische Stabilität.<sup>[100]</sup>

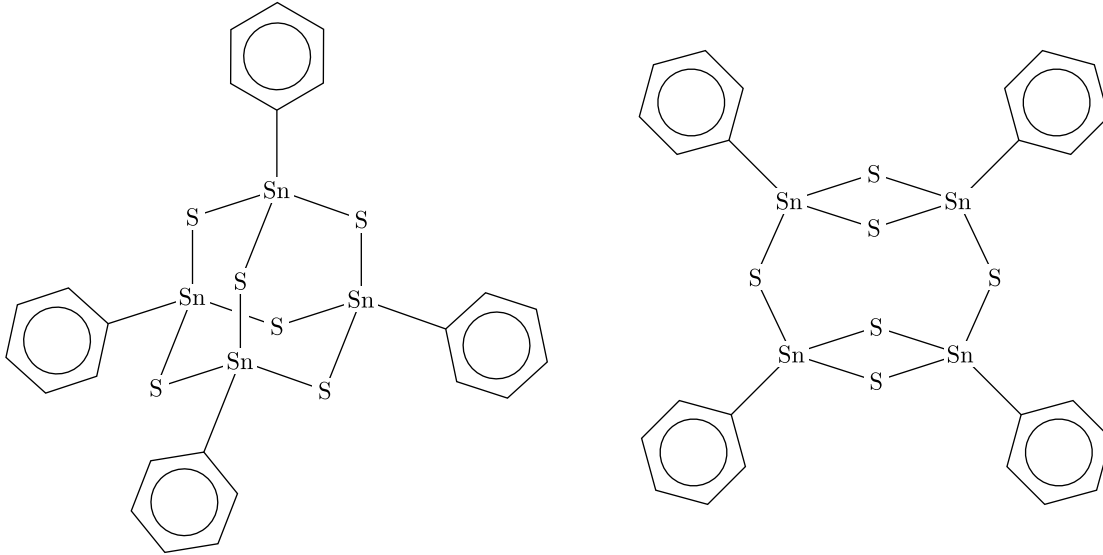


Abbildung 18: AD-Isomer (links) und DD-Isomer (rechts) von  $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$ . Das AD-Isomer ist laut DFT-Rechnungen um 28.2 kJ/mol stabiler.<sup>[100]</sup>

Weiterhin soll geklärt werden, ob mittels Streudaten die amorphe Struktur hinreichend aufgeklärt werden kann, um eine strukturelle Ursache für die Weißlichterzeugung zu identifizieren. Die molekulare Natur dieser Materialien impliziert viele Randbedingungen, die beim Finden eines konsistenten Strukturmodells beachtet werden müssen, nämlich die Bindungslängen und  $\angle$ -winkel, die durch die Molekülstruktur festgelegt sind. In Abschnitt 4.4 ist bereits zusammengefasst, welche Probleme das für RMC-Simulationen und die alternativen MD-Simulationen mit sich bringt.

Bekannte Parametersätze für MD-Simulationen unterscheiden Atome hinsichtlich ihrer chemischen Umgebung, da diese die intra- und intermolekulare Interaktion beeinflusst. Das zu untersuchende Material  $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$  beinhaltet mit Zinn-Schwefel- und Zinn-Kohlenstoff-Bindungen allerdings Bindungssituationen, die sich stark von bisher systematisch parametrisierten Molekülklassen unterscheiden. Entsprechend müsste einer MD-gestützten Strukturaufklärung zunächst eine Parametrisierung, z.B. auf Basis von ab-initio Methoden, für intra- und intermo-

lekulare Kräfte vorangehen. Das wiederum ist aufgrund der Größe der Moleküle nur für ein freies Molekül gut durchführbar, da die Anzahl der benötigten Atome bzw. Elektronen für die Berechnung der intermolekularen Wechselwirkungen für ab-initio Ansätze zu groß ist. Daher wurde für dieses Projekt eine RMC-gestützte Herangehensweise gewählt, was die Notwendigkeit einiger Anpassungen im Quellcode des verwendeten Programms nach sich zieht, auf die im Kapitel 6.3 näher eingegangen wird.

### 6.2 Synthese

Alle Syntheseschritte wurden mittels Schlenk-Techniken<sup>[111]</sup> unter Ausschluss von Sauerstoff und Feuchtigkeit ausgeführt. Tetrahydrofuran wurde unter Reflux über Kalium getrocknet und über ein Molekularsieb (3 Å) destilliert. Wasser wurde durch mehrstündiges Rühren unter Vakuum und anschließendes Fluten mit Argon entgast. Phenylzintrichlorid<sup>[112]</sup> und Natriumsulfid<sup>[113]</sup> wurden entsprechend bekannter Reaktionen hergestellt. Die Synthese von  $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$  wurde von einer literaturbekannten Synthese<sup>[114]</sup> abgeleitet: Wasserfreies Natriumsulfid (3.57 g, 45.6 mmol) wurde in 100 ml Tetrahydrofuran suspendiert, Phenylzintrichlorid (5.00 ml, 30.4 mmol) hinzugefügt und 24 Stunden lang bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde im Vakuum entfernt und das resultierende Pulver mit 40 ml Wasser aufgenommen, filtriert und fünf mal mit je 20 ml Wasser gewaschen. Die Synthese von  $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$  wurde von Dr. Jens Eußner und Dr. Eike Dornsiepen in der Arbeitsgruppe Dehnen der Philipps-Universität Marburg durchgeführt.

### 6.3 Anpassungen des Programmcodes

Die in dieser Arbeit durchgeführten Programmier-Arbeiten wurden anfänglich mit Microsoft Visual Studio 2012 durchgeführt, für das eine Lizenz im Rahmen des Microsoft Dreamspark Programms bereitgestellt wurde. Im späteren Verlauf wurde die freie Software Eclipse<sup>[115]</sup> zusammen mit dem GNU c++ compiler von cygwin<sup>[116]</sup> verwendet. Auf ein Zeigen von Quellcode in dieser Arbeit wird verzichtet, da die durchgeführten Änderungen umfangreich sind und das Verständnis des Codes vieler zusätzlicher Erläuterungen bedürfte. Eine Kopie der aktuellsten



Version des ausführlich kommentierten Programmcodes liegt dieser Arbeit als digitaler Anhang bei.

### 6.3.1 Programmablauf

Während im Abschnitt 4.1 auf den generellen Verlauf einer RMC-Simulation eingegangen wurde, sollen an dieser Stelle einige Eckpunkte der Implementierung im ursprünglichen RMC\_POT Programm angesprochen werden, die für das Verständnis der nachfolgenden Ausführungen von Belang sind.

Beim Start des Programms werden zunächst alle vom Nutzer festgelegten Parameter eingelesen und die verwendete Startkonfiguration, also die Koordinaten der Atome vor Simulationsstart, auf ein Verletzen von harten Nebenbedingungen überprüft. Hierbei werden für jede Verletzung eines Mindestabstandes das betroffene Atompaar und die Gesamtzahl der Verletzungen gespeichert. Sind an dieser Stelle Mindestabstände unterschritten, dann kann eine Simulation nur dann gestartet werden, wenn mittels der 'moveout option' zunächst eine Konfiguration gefunden wurde die alle Mindestabstände einhält. Die 'moveout option' wandelt den regulären Ablauf des Metropolis-Algorithmus (siehe dazu Abschnitt 4.1) dahingehend ab, dass Atome die zu einem Paar gehören, das den Mindestabstand verletzt, bevorzugt zufällig bewegt werden. Außerdem wird während der 'moveout option' nicht  $\chi_n^2$  als Entscheidungsgrundlage für das Ablehnen einer Bewegung genutzt, sondern stattdessen werden Bewegungen nur dann abgelehnt, wenn durch die Bewegung ein neues Atompaar den Mindestabstand verletzt oder ein bereits gespeichertes Atompaar nach der Bewegung einen noch kleineren Abstand zueinander aufweist. Verletzt ein Atompaar nach einer Bewegung den Mindestabstand nicht länger, dann wird es aus der Liste der zu nahen Paare gelöscht. Diese Regeln stellen sicher, dass während der 'moveout option' keine Rückschritte gemacht werden und die Zahl der Mindestabstandsverletzungen nur abnehmen kann. Die 'moveout option' hat ihren Zweck erfüllt und wird automatisch deaktiviert, sobald keine Atompaare mehr den Mindestabstand verletzen.

Der zeitaufwendigste Schritt während der RMC-Simulation ist die Bestimmung

der Histogramme als Grundlage für die Paarverteilungsfunktion  $g_{ab}(r)$  gemäß Gleichung 4.1. Dies erfordert die Berechnung der Abstände aller Atompaare bis hin zu einem Maximalabstand (meist die halbe Kantenlänge der Simulationsbox). Ein großer Zeitgewinn kann hierbei durch Parallelisierung erzielt werden. Der größte Teil des Programms wird von einem Prozess abgearbeitet, während die anderen Prozesse warten. Die rechenaufwendigen Aufgaben, also in erster Linie die Histogrammbestimmung, werden von allen Prozessen parallel bearbeitet, was die Nutzung mehrerer Prozessorkerne ermöglicht. Bereits bei Programmstart werden die zu berechnenden Abstandspaare auf die Prozesse aufgeteilt, was eine gleichmäßige Auslastung bewirkt. Des Weiteren macht es Sinn, die Histogrammbestimmung zu überspringen, wann immer dies möglich ist. Deshalb findet die Überprüfung der harten Nebenbedingungen, und damit eine Vorentscheidung ob die Bewegung akzeptiert werden kann, nach jeder Bewegung bereits vor der Histogrammberechnung statt. Dazu müssen nur die Atome geprüft werden, die an der aktuellen Bewegung beteiligt sind. An dieser Stelle wären nun wieder Distanzberechnungen zwischen den Bewegten und allen anderen Atomen nötig, um die Einhaltung der Mindestabstände zu prüfen, was allerdings durch ein geschicktes Unterteilen der Simulationsbox in Unterboxen, ein sogenanntes 'gridding', umgangen wird. Beim Programmstart wird für jedes Atom gespeichert, in welcher Unterbox sich das Atom befindet und nach jeder Bewegung wird diese Information für die bewegten Atome aktualisiert. Da die Überprüfung der Mindestabstände nur für sehr nahe Atome relevant ist, kann durch das 'gridding' die Abstandsberechnung auf Atome in den benachbarten Unterboxen beschränkt werden, wodurch der Rechenaufwand von der Systemgröße unabhängig wird.

### 6.3.2 Notwendigkeit der Quellcodeanpassung

Die Programmstruktur von RMC\_POT beinhaltet die Möglichkeit eine auf das zu betrachtende Molekül zugeschnittene Bewegungsfunktion zu erstellen, die die Atome eines Moleküls gemeinsam bewegt (siehe dazu Abschnitt 6.3.3). Dies erfordert lediglich die Anpassung einer einzigen Datei namens 'makemovecus.cpp' im Quellcode und das Kompilieren des Programms mit der angepassten Datei. Beispiele für 'makemovecus.cpp'-Dateien für kleine Moleküle liegen dem frei zugänglichen

Quellcode bei. Diese Umstände suggerieren, dass für die Anwendung molekularer RMC-Simulationen mittels RMC\_POT lediglich geringfügige Kenntnisse in C++ Programmierung und keine aufwendige Einarbeitung in die restlichen mehreren Zehntausend Zeilen Programmcode nötig sind.

Neben den in Abschnitt 4.4 angesprochenen Problemen tritt allerdings noch ein weiteres praktisches Problem auf: Die 'moveout-option', die im vorangegangenen Abschnitt erklärt wurde, versagt in molekularen Systemen. Das normale Vorgehen um eine RMC-Simulation zu starten sieht vor, dass von einer zufälligen Atom-/Molekülanordnung ausgegangen wird. Im atomaren Fall reicht es aus, die Atomkoordinaten aus Zufallszahlen zu erstellen und mittels der 'moveout-option' werden innerhalb kürzester Zeit die Mindestabstände eingehalten. Eine zufällige Anordnung größerer Moleküle mit komplexer Form wird zwangsweise signifikante Überlappungen zwischen Molekülen beinhalten. Wird nun eines der überlappenden Moleküle im Rahmen der 'moveout-option' bewegt, dann überlappen nach der Bewegung andere Teile der Moleküle miteinander, wie in Abbildung 19 beispielhaft gezeigt. Das führt zu einer Verletzung der Mindestabstände anderer, also neuer, Atompaaire und damit zur Ablehnung der Bewegung, selbst wenn die Moleküle nach dieser Bewegung weiter auseinander gerückt sind. Lediglich eine zufällige Bewegung, die in einem Zug sämtliche Mindestabstände des bewegten Moleküls aufhebt und auch nicht zur Kollision mit anderen benachbarten Molekülen führt, würde im Rahmen der 'moveout-option' akzeptiert werden können. In der Praxis führt das dazu, dass ein kleiner Teil der Moleküle in passende Lücken bewegt werden kann und dann jegliche Bewegungsversuche verboten werden, so dass das System einfriert und keine Simulation stattfinden kann. Alternativ zu zufälligen Startkonfigurationen könnten auch bekannte Kristallstrukturen als Ausgangssituation dienen, allerdings konnte  $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$  bisher nicht kristallin erhalten werden, so dass keine Struktur bekannt ist. Eine weitere Möglichkeit wäre, eine passende Anzahl Moleküle manuell in einer periodischen Box anzuordnen. Aufgrund der komplexen Form der Moleküle ist allerdings fraglich, ob es gelingt, dieses Puzzle ausreichend gut zu lösen. Für eine generelle Anwendbarkeit der Methode für verschiedene Moleküle und unterschiedliche Mindestabstände erscheint ein automatisierter Prozess vorteilhaft. Daher wurde der Beschluss gefasst, einen neuen

## 6 Zinn-Chalkogenid Cluster

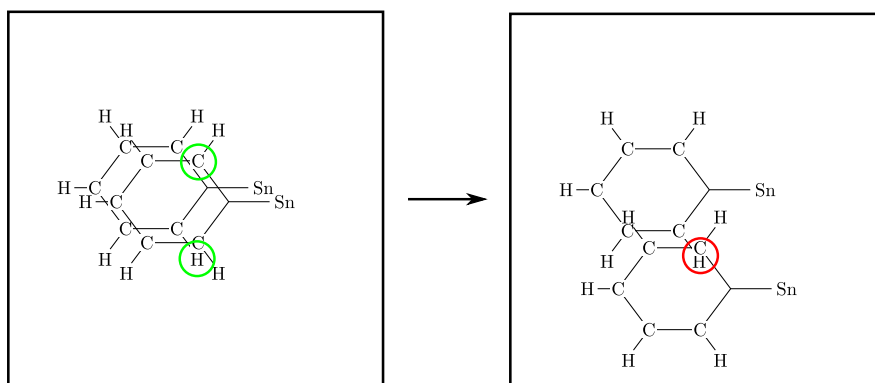


Abbildung 19: Teile zweier überlappender Moleküle vor (links) und nach (rechts) einer Bewegung, die beide voneinander entfernt. Die eingekreisten Atome der unterschiedlichen Moleküle sind nach der Bewegung zu dicht beieinander, waren es vorher allerdings nicht. Damit tritt eine neue Mindestabstandsverletzung auf, was gemäß der 'moveout-option' untersagt ist. Die Bewegung wird nicht akzeptiert, obwohl sie zur Separation der Moleküle beitragen würde. Doppelbindungen und einige Elementsymbole sind der Übersichtlichkeit halber ausgelassen.

Algorithmus zu implementieren, der in der Lage ist, eine zufällige Anordnung von Molekülen zu erzeugen. Diese Anordnung muss den Randbedingungen der RMC-Simulation genügen, also alle Mindestabstände zwischen Atomen einhalten und in einer periodischen kubischen Box vorliegen, deren Größe pro Molekül der physikalischen Dichte des Probenmaterials entspricht. Um diese Bedingungen intrinsisch zu erfüllen, ist es naheliegend die in RMC\_POT bereits vorhandene Metropolis-Schleifenstruktur für einen solchen Algorithmus zu nutzen, was dann allerdings tiefgreifendere Änderungen im Quellcode des Programms nach sich zieht. Der im Rahmen dieser Arbeit entwickelte Algorithmus wird in Abschnitt 6.3.4 vorgestellt.

### 6.3.3 Bewegungsfunktion

Der Kern der beiden zuvor in Abbildung 18 gezeigten Molekülstrukturen weist keine frei drehbaren Bindungen auf. Lediglich die Zinn-Kohlenstoff Bindungen, die jeweils den Kern mit den organischen Seitengruppen verbindet, sollte als drehbar angenommen werden. Als erste Näherung wird daher die Molekülstruktur als starr

angenommen, wobei die Drehbarkeit der genannten Bindungen eine Ausnahme darstellt. Da die organischen Seitengruppen aus vergleichsweise leichten Atomen bestehen und die wesentlichen Aspekte der Molekülstruktur bei einer Drehung um diese Bindung erhalten bleiben, sollte diese zwar einen verschwindend geringen Einfluss auf die Röntgen-Streudaten haben, allerdings könnte die Ausrichtung der Phenylgruppen wegen ihres Platzbedarfes einen wesentlichen Einfluss auf die Anordnungsmöglichkeiten der Moleküle haben. Damit sind in diesem Fall drei Bewegungsarten unterscheidbar:

- Die Translation des gesamten Moleküls in eine bestimmte Richtung, bei der alle Atomkoordinaten um denselben Vektor verschoben werden.
- Die Rotation aller Atomkoordinaten des gesamten Moleküls um dessen Mittelpunkt.
- Die Rotation der Phenylgruppen um die C-Sn-Bindungsachse.

Bei der Implementierung dieser Bewegungen ist zu beachten, dass die Atome eines Moleküls aufgrund der periodischen Randbedingung von einer oder mehreren Boxwänden vom Rest des Moleküls separiert sein können. Die Bewegung wurde wie folgt implementiert:

1. Ein Molekül wird zufällig gewählt und alle zu diesem Molekül gehörenden Atome auf Basis der Nummerierung der Atome bestimmt. RMC\_POT verwaltet die Atome in einer nach Element sortierten Liste, so dass die Indices der Atome die zu einem Molekül gehören nicht direkt aufeinander folgen können. Daher muss bereits vor der Erstellung einer Startkonfiguration die Reihenfolge der Atome in der Liste einem festen Muster folgen, um unter Berücksichtigung der Systemgröße und dieses Musters die Indices aller Atome eines beliebigen Moleküls berechnen zu können.
2. Aus den drei genannten Bewegungsarten wird eine zufällige Auswahl getroffen, welche dieser Bewegungsarten während der aktuellen Bewegung durchgeführt werden soll. Dabei können mehrere gleichzeitig oder nur einzelne gewählt werden unter Berücksichtigung eventuell vom Benutzer verbotener Bewegungsarten. Die Wahrscheinlichkeit für nur eine zufällige Bewegungsart

## 6 Zinn-Chalkogenid Cluster

beträgt ca. 50%. Für die exakten Wahrscheinlichkeiten jedes Falls sei an dieser Stelle lediglich auf den Quellcode verwiesen.

3. Der Mittelpunkt des Moleküls wird bestimmt und als Vektor gespeichert. Dieser wurde für beide Isomere definiert als der geometrische Mittelpunkt zwischen den vier Zinn-Atomen.
4. Das Molekül wird in den Koordinatenursprung (Mitte der Simulationsbox) bewegt, indem der Mittelpunktsvektor von allen Atomkoordinaten subtrahiert wird.
5. Das Molekül wird rotiert indem alle Atome des Moleküls mit Positionsvektor  $\vec{p}$  gemäß Gleichung 6.1 durch Multiplikation mit Rotationsmatrizen  $R$  sukzessive um die x-, y- und z-Achse rotiert werden.

$$\vec{p}_{new} = ((\vec{p} \times R_x) \times R_y) \times R_z \quad (6.1)$$

$$R_x = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & \cos(\beta_x) & -\sin(\beta_x) \\ 0 & \sin(\beta_x) & \cos(\beta_x) \end{pmatrix} \quad (6.2)$$

$$R_y = \begin{pmatrix} \cos(\beta_y) & 0 & \sin(\beta_y) \\ 0 & 1 & 0 \\ -\sin(\beta_y) & 0 & \cos(\beta_y) \end{pmatrix} \quad (6.3)$$

$$R_z = \begin{pmatrix} \cos(\beta_z) & -\sin(\beta_z) & 0 \\ \sin(\beta_z) & \cos(\beta_z) & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad (6.4)$$

$$\beta = Z \cdot A_{rot} , \quad Z \in [-\pi, \pi] \quad (6.5)$$

Für jede Koordinatenachse wird dazu eine Zufallszahl  $Z$  erzeugt, die zusammen mit dem Rotations-Amplitudenfaktor  $A_{rot}$  das Ausmaß der Drehung bestimmt.  $A_{rot}$  ist für jeden Programmdurchlauf vom Benutzer frei wählbar, um das Ausmaß möglicher Rotationen zu bestimmen. Bei  $A_{rot} = 1$  liefert die Rotation jede mögliche Orientierung unabhängig von der Ausgangsorientierung mit gleicher Wahrscheinlichkeit während  $A_{rot} < 1$  die Rotation einschränkt und  $A_{rot} = 0$  jegliche Rotation verbietet.

6. Nun wird auf Zufallsbasis eine der vier Phenylgruppen gewählt, die rotiert werden soll, wobei jede andere Phenylgruppe eine unabhängige Chance von 80% erhält ebenfalls rotiert zu werden. Für jede zu rotierende Seitengruppe wird gemäß Gleichung 6.6 analog zu Gleichung 6.5 ein zufälliger Rotationswinkel  $\gamma$  festgelegt.

$$\gamma = Z \cdot A_{Phrot} , \quad Z \in [-\pi/2, \pi/2] \quad (6.6)$$

Die Rotation erfolgt hier nicht um die Koordinatenachsen, sondern um die Kohlenstoff-Zinn-Bindungsachse. Aufgrund der Symmetrie der Phenylgruppen reicht für den Phenyl-Rotations-Amplitudenfaktor  $A_{Phrot} = 1$  ein Winkelbereich  $\gamma \pm 90^\circ$  aus, um jede Stellung der Seitengruppe mit gleicher Wahrscheinlichkeit zu erhalten. Ebenfalls analog zur Rotation der Moleküle deaktiviert  $A_{Phrot} = 0$  die Rotation der Seitengruppen.

7. Für die Translation des Moleküls wird ein Einheitsvektor erstellt und analog zu Gleichung 6.1 zufällig rotiert. Dieser wird mit einer Zufallszahl  $Z \in [0, A_{trans}]$  multipliziert. Die Translation findet statt, indem der resultierende Vektor sowie der Mittelpunktvektor aus Schritt 3 zu den Atomkoordinaten addiert werden. Wenn die maximale Translationsamplitude  $A_{trans} = 0$  gesetzt ist, dann wird das Molekül lediglich zu seiner ursprünglichen Position zurück bewegt.

#### 6.3.4 Erstellen von Startkonfigurationen

Um in einer Schleife mittels zufälliger Molekülbewegungen eine Startkonfiguration zu erhalten, muss ein Parameter definiert werden, der minimiert werden kann. In

der ursprünglichen 'moveout-option' war dies die Anzahl der Mindestabstandsverletzungen. Stattdessen wird hier die 'moveout-Summe' (engl. moveout sum)  $\mathbb{S}$  eingeführt:<sup>[117;118]</sup>

$$\mathbb{S} = \sum_a^N \sum_{b \geq a}^N \Delta d_{a,b} \quad (6.7)$$

$$\Delta d_{a,b} = \max(0, d_{a,b}^{\min} - d_{a,b}). \quad (6.8)$$

$d_{a,b}^{\min}$  ist hier der für ein Atompaar  $a, b$  definierte Mindestabstand und  $d_{a,b}$  der tatsächliche Abstand, so dass für jedes hinreichend weit voneinander entfernte Atompaar  $\Delta d_{a,b} = 0$  gilt. Atompaare, die den Mindestabstand verletzen, tragen hingegen  $\Delta d_{a,b} > 0$  zu  $\mathbb{S}$  bei. Somit ist  $\mathbb{S}$  ein Maß für die Gesamt-Mindestabstandsverletzung einer Konfiguration. Eine mindestabstandsverletzungsfreie Konfiguration ist erreicht, wenn  $\mathbb{S} = 0$  gilt. An dieser Stelle sei erwähnt, dass Atompaare, deren Abstand durch eine harte Nebenbedingung festgelegt sind, keinen Mindestabstand aufweisen. Alle chemischen Bindungen innerhalb der Moleküle sind daher durch entsprechende Nebenbedingungen (fest-Nachbar Bedingung, engl. fixed neighbour constraint; FNC) definiert, um diese Atompaare von der Überprüfung auszuschließen.

Die Grundlage der Entscheidung, ob eine zufällige Bewegung akzeptiert oder verworfen werden soll, muss für das Finden einer Startkonfiguration angepasst werden. Zunächst wurden dazu alle Quellcode-Segmente, die die Liste zu naher Atompaare verwalten und die im Falle einer Mindestabstandsverletzung das Ablehnen einer Bewegung zur Folge hätten, überbrückt. Diese Überbrückung ist an die Bedingung geknüpft, dass mittels des neuen Algorithmus eine Startkonfiguration erhalten werden soll, so dass bei einem Simulationslauf, der dem Anpassen einer Konfiguration an experimentelle Daten dient, Mindestabstandsverletzungen nach wie vor verboten sind. Als Entscheidungsgrundlage wurde festgelegt: **Wenn**  $\mathbb{S}$  durch die Bewegung kleiner wird oder gleich bleibt, **dann** wird die Bewegung akzeptiert, **sonst** wird sie abgelehnt. Für die Berechnung von  $\mathbb{S}$  wurde eine neue Funktion implementiert, die beim Programmstart sowie nach jeder Bewegung erneut ausgeführt wird, um die soeben genannte Bedingung prüfen zu können.



### 6.3.5 Optimierung

Die Berechnung von  $\mathbb{S}$  gemäß Formel 6.7 erfordert bei  $N$  Atomen in der Simulation die Betrachtung von  $(N^2)/2$  Atompaaren, und zwar nach jeder Bewegung. Die Anzahl benötigter zufälliger Bewegungen für das Finden einer Startkonfiguration kann sehr hoch (Abhängig von Systemgröße; ca.  $10^5$  bis  $10^8$ ) sein und die Berechnung von  $\Delta d_{a,b}$  umfasst bereits einige Rechenschritte, wie z.B. die Berücksichtigung der periodischen Randbedingung. Das führt dazu, dass bereits bei einer geringen Systemgröße von nur 8 Molekülen (432 Atome) die Rechengeschwindigkeit ein limitierender Faktor wird. Da  $N$  vorzugsweise in der Größenordnung  $10^4$  liegen sollte, um auf Basis der erhaltenen Konfiguration statistische Aussagen treffen und eine große Zahl möglicher Molekülorientierungen abbilden zu können, mussten Wege gefunden werden, um den Algorithmus für das Finden von Startkonfigurationen zu beschleunigen.

In Abschnitt 6.3.1 wurde bereits 'gridding' als Konzept eingeführt, um die Überprüfung der Mindestabstände zu beschleunigen. Da die Handhabung von Unterboxen im Programm bereits umgesetzt ist, ist lediglich eine Anpassung der Funktion für die Errechnung von  $\mathbb{S}$  notwendig, um Gebrauch davon zu machen. Da für die Errechnung von  $\mathbb{S}$  nur Atompaare relevant sind, die nah beieinander liegen, kann auch hier die Überprüfung auf benachbarte Unterboxen beschränkt werden. Die neue Definition von  $\mathbb{S}$  lautet dann:

$$\mathbb{S} = \sum_a^N \sum_{b \geq a}^{N_{grid}} \Delta d_{a,b}. \quad (6.9)$$

Die zweite Summe läuft nun lediglich über die  $N_{grid}$  Atome, die in den Unterboxen in der Umgebung von Atom  $a$  vorliegen. Idealerweise wird die Kantenlänge der Unterboxen so gewählt, dass sie größer als der größte festgelegte Mindestabstand ist. Dann müssen nur unmittelbar angrenzende Unterboxen überprüft werden. Da  $N_{grid}$  unabhängig von der Systemgröße und bei großen Systemen wesentlich kleiner als  $N$  ist, wird durch diese Änderung die Geschwindigkeit des neuen Algorithmus drastisch verbessert und der Rechenaufwand skaliert nur noch linear mit  $N$  statt quadratisch.

Dennoch beinhaltet Gleichung 6.9 rechenaufwendige Summen, die sich für eine Parallelisierung anbieten. Daher wurde die Implementierung der Parallelisierung im Programmcode überarbeitet und erweitert, so dass die Berechnung der einzelnen Elemente der Summe über  $a$  in Gleichung 6.9 unter den verfügbaren Prozessen aufgeteilt wird. Im Gegensatz zu dem Ansatz, der im restlichen Programmcode für die Parallelisierung gewählt wurde, werden die  $N$  Elemente dieser Summe nicht zu Programmstart auf die Prozesse aufgeteilt. Stattdessen wird das nächste freie Element berechnet, sobald ein Prozess mit einem Element der Summe fertig ist. Der Grund für diese Entscheidung liegt darin, dass der Rechenaufwand für die einzelnen Atome  $a$  stark variieren kann, da  $N_{grid}$  davon abhängt, ob das aktuell betrachtete Atom in einem Bereich der Simulationsbox vorliegt, in dem die Moleküle noch signifikant überlappen.

Diese Art der Parallelisierung kann allerdings zu einem Nachteil werden, wenn durch die Nutzung eines Großrechners viele Prozessoren zur Verfügung stehen. Welches Element der Summe das Nächste ist, muss immer eindeutig sein, also gibt es auch nur eine zugehörige Variable für alle Prozesse. Wenn zwei Prozesse zeitgleich mit ihrem Atom  $a$  fertig sind und versuchen einen neuen Wert in diese Variable zu schreiben, dann führt dies zu Problemen. Die gängige Art das zu vermeiden ist, vereinfacht ausgedrückt, dass ein Prozess zunächst das Schreibrecht reserviert und anschließend wieder freigibt. Versucht ein weiterer Prozess das Schreibrecht zu reservieren, dann muss er zunächst warten bis es wieder zur Verfügung steht. Das bedeutet, wenn viele Prozesse im Spiel sind oder der Rechenaufwand bis zum nächsten Schreibversuch klein ist, dann müssen Prozesse häufig warten, wobei Rechenzeit verloren geht und die Parallelisierung nicht sinnvoll genutzt werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit sollte dies jedoch zu keinen Problemen führen, da zum Einen der Rechenaufwand für jedes Atom  $a$  nicht vernachlässigbar klein ist und zum Anderen in dieser Arbeit reguläre Arbeitsplatzrechner mit maximal 8 Prozessorkernen für die RMC-Simulationen verwendet wurden.

Die letzte zu erwähnende Optimierung betrifft die Bewegungsfunktion unter Verwendung des Algorithmus zur Findung einer Startkonfiguration. Da die

[(PhSn)<sub>4</sub>S<sub>6</sub>]-Moleküle recht groß sind, führen die meisten zufälligen Bewegungen zu einer Kollision mit anderen Molekülen und die Wahrscheinlichkeit durch die Bewegung eine neue Position zu finden, in der keine Mindestabstände verletzt sind, ist gering. Wenn die 'moveout-Summe'  $\mathbb{S}$  bereits klein ist, dann müssen für wenige Moleküle noch solche Positionen gefunden werden, was mitunter sehr vieler zufälliger Bewegungsversuche bedarf, so dass das Programm über längere Zeiträume hinweg bei konstantem  $\mathbb{S}$  keine Fortschritte erzielt. Im ersten Schritt der Bewegung wird normalerweise ein Molekül zufällig gewählt, was beispielsweise bei 1000 Molekülen dazu führt, dass nur 0.1% der generierten Bewegungen überhaupt versuchen, eine gute Position für das letzte Molekül zu finden. Um dem entgegen zu wirken wird bei der Berechnung von  $\mathbb{S}$  gespeichert, welches Atompaar den größten Beitrag  $\Delta d_{a,b}$  zu  $\mathbb{S}$  liefert. In der Bewegungsfunktion wird dann bestimmt, welche beiden Moleküle an dieser größten Mindestabstandsverletzung beteiligt sind, und mit einer vom Benutzer festgelegten Wahrscheinlichkeit (hier: 20%) wird eines dieser beiden Moleküle statt eines Zufälligen für die Bewegung gewählt. Dies hat den Nebeneffekt, dass zu Beginn des Algorithmus die am dichtesten beieinander liegenden Moleküle schneller voneinander weg bewegt werden, was ein frühes gleichmäßiges Verteilen in der Simulationsbox fördert. Die Wahrscheinlichkeit für eine gezielte Bewegung sollte nicht zu hoch gewählt werden, da eine gewisse Flexibilität der Konfiguration nötig ist, damit überhaupt erst Lücken entstehen, in die noch Moleküle hineinpassen.

Insgesamt konnte die Geschwindigkeit des Algorithmus, gemessen an der mittleren Zeit die eine einzelne Bewegung benötigt, durch die Optimierung bei der Verwendung von 216 Molekülen [(PhSn)<sub>4</sub>S<sub>6</sub>] (11664 Atome) um den Faktor 31 und bei 1000 Molekülen um den Faktor 421 beschleunigt werden.<sup>[118]</sup>

## 6.4 Daten

Die in dieser Arbeit vorgestellten Synchrotron-Streudaten von [(PhSn)<sub>4</sub>S<sub>6</sub>] wurden in der europäischen Synchrotron-Forschungsanlage ESRF in Grenoble (Frankreich) an der Beamline BM02<sup>[93]</sup> erhalten. Weitere Versuche qualitativ hochwertige Streudaten für dieses Material zu erhalten wurden außerdem in den interna-

tionalen Synchrotron-Forschungsanlagen DIAMOND (England) an der Beamline I12<sup>[119]</sup> und in SPring-8 (Japan) an der Beamline BL13XU<sup>[120]</sup> unternommen. Die Dichte von  $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$  wurde mittels Gaspyknometrie bestimmt und beträgt  $2.014(8) \text{ g/cm}^3$ .

Bei Synchrotron-Experimenten mit dem genannten und ähnlichen Materialien traten einige Probleme auf, die sowohl die Messung als auch die Datenauswertung erschwerten. Die ersten Synchrotron-Streuexperimente in DIAMOND wurden mit einem Flächendetektor bei 100 keV Primärstrahlenergie durchgeführt. Für die als Messzelle verwendeten Glaskapillaren mit 5 mm Außendurchmesser konnte vor Ort keine passende Halterung zur Verfügung gestellt werden, so dass die Kapillaren lediglich aufrecht stehend an ein Objekt gelehnt werden konnten, was einen gewissen Spielraum bezüglich der Justage ließ. Da weder die Probenumgebung noch der Strahlengang an der genutzten Beamline evakuiert werden konnten, enthalten die dort gemessenen Daten einen erheblichen Anteil Luftstreuung, der die Streubeiträge aus der amorphen Struktur überdeckt. Diesen zu quantifizieren und einen passablen Strukturfaktor zu erhalten ist nicht gelungen. An der ESRF wurden daraufhin anomale Streuexperimente (AXS) an der K-Absorptionskante des in der Probe enthaltenen Zinns (29.200 keV) durchgeführt. Bei Synchrotron Experimenten in diesem Energiebereich, sowie nach der Bestrahlung durch eine Molybdän-Röntgenröhre, konnte eine bräunliche Verfärbung des Materials beobachtet werden. Da als Grund dafür ein Zerfall der Moleküle durch Bestrahlung anzunehmen ist, wurde die bei AXS für eine gute Statistik benötigte Messzeit auf verschiedene Positionen der Probe aufgeteilt. Die resultierenden Datensätze an verschiedenen Probenpositionen lassen sich allerdings nicht in Deckung bringen, was vermutlich der Inhomogenität des Probenmaterials (Pulver) geschuldet ist. Einer der aus den Messungen an der Sn-far Energie (28.900 keV) resultierenden Datensätze wurde, trotz schlechter Statistik, für das Projekt verwendet und ist in Abbildung 20 zusammen mit den Rohdaten an den anderen Probenpositionen gezeigt. Kristallsignale stammen von geringen Mengen Natriumchlorid, welches bei der Synthese anfällt und nicht vollständig entfernt werden konnte. Abbildung 21 zeigt den aus dem weitreichendsten Datensatz resultierenden Strukturfaktor  $S(Q)$  während Tabelle 6 die Gewichtungsfaktoren bei dieser Energie enthält. Die

bereits erwähnte schlechte Statistik lässt keine Bestimmung eines differentiellen Strukturfaktors  $\Delta_{Sn}S(Q)$  aus diesen Daten zu. Die Amplituden des gezeigten Strukturfaktors sind ungewöhnlich hoch und es hat nicht den Anschein als würde die Funktion auf eine sinnvolle Weise um 1 oszillieren. Dennoch wurde dieser Strukturfaktor als Grundlage der weiteren Betrachtungen verwendet. Ein Versuch, am

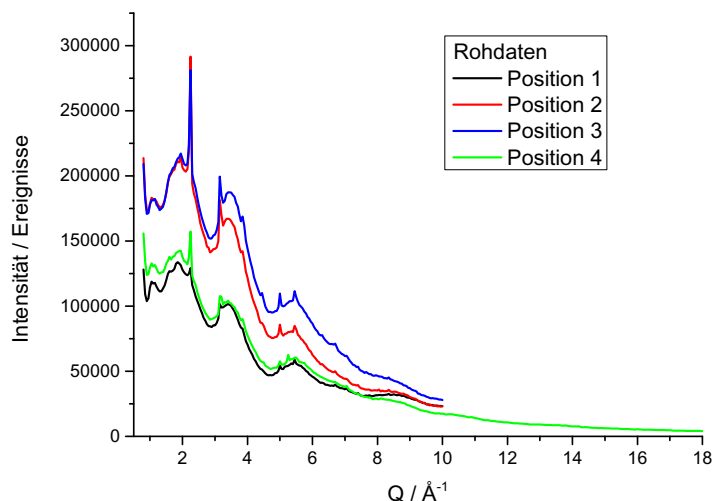


Abbildung 20: An verschiedenen Probenpositionen gemessene Intensitäten 300 eV unterhalb der Zinn-Kante. Die Daten an der Position 4 bilden die Grundlage für die weiteren Diskussionen.

SPRING-8 mit höherer Primärstrahlintensität AXS Daten zu erhalten, ließ die in der Kapillare enthaltene Probe dunkelbraun bis schwarz werden und an der Innenseite der Kapillare waren Ruß-artige Flecken zu erkennen, was auf eine thermische Zersetzung hindeutet. Um für die bei der Bestrahlung mit einer Röntgenröhre und an der ESRF beobachtete Verfärbung eine thermische Zersetzung als Grund auszuschließen, wurde das Material testweise bis 100° C erhitzt. Dabei trat keine Verfärbung des Materials auf. Zu Testzwecken wurde außerdem eine der an der ESRF gemessenen Proben ausschließlich unter Schutzgas gehandhabt und unter Argon in einer Kapillare eingeschmolzen. Auch bei der Bestrahlung dieser Probe trat eine Verfärbung auf, was eine Reaktion mit Luftbestandteilen als Ursache ausschließt. Eine weitere Beobachtung bezüglich der Verfärbung der Probe wurde

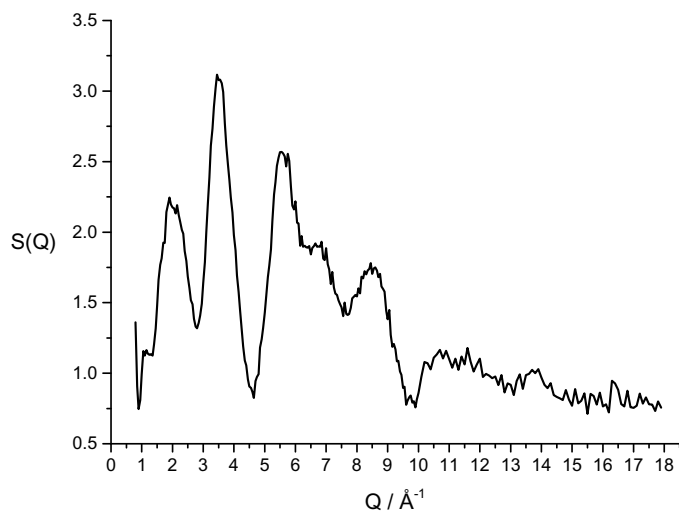


Abbildung 21: Der aus den in Abbildung 20 gezeigten Daten resultierende Strukturfaktor. Abweichungen zu den in Abschnitt 6.5 gezeigten RMC-Ergebnissen sind durch signifikante Korrekturen gemäß Abschnitt 3.6.3 begründet.

beim Pressen des farblosen Pulvers gemacht: Bei hinreichendem Druck wird der Pressling trübe transparent, wobei er eine gelbliche bis bräunliche Farbe annimmt, ähnlich der Farbe die nach einer Bestrahlung beobachtet wurde.

Bisherigen Experimenten zufolge tritt trotz der beobachteten Verfärbung keine messbare zeitliche Änderung der Streufunktion während der Bestrahlung auf. Für die Auswertung der Daten wird daher davon ausgegangen, dass die durch Strahlung hervorgerufenen Änderungen in der Probe nur einen vernachlässigbar kleinen Teil der Moleküle betreffen.

## 6.5 Ergebnisse und Diskussion

Als Ausgangspunkt für die RMC Simulationen mit  $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$  dienen Molekülstrukturen zweier in Abbildung 18 gezeigter plausibler Isomere, die mittels DFT-Rechnungen von Rosemann et al. erhalten wurden.<sup>[100]</sup> Mittels des in Abschnitt 6.3.4 vorgestellten Algorithmus in einer frühen Version konnten für beide Isomere

Tabelle 6: Gewichtungsfaktoren von  $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$  bei der Energie  $\text{Sn}_{far} = 28.900 \text{ keV}$  und  $Q = 2 \text{ \AA}^{-1}$ .

$\text{Sn}_{far}$	
$w_{CC}$	0.090
$w_{CH}$	0.022
$w_{CSn}$	0.265
$w_{CS}$	0.134
$w_{HH}$	0.001
$w_{HSn}$	0.032
$w_{HS}$	0.016
$w_{SnSn}$	0.194
$w_{SnS}$	0.196
$w_{SS}$	0.050

Startkonfigurationen erhalten werden, die jeweils aus 8 Molekülen (432 Atome) bestehen. Da typischerweise mehrere Zehntausend Atome für eine ausreichende Statistik in RMC Simulationen benötigt werden, ist diese Startkonfiguration nicht ausreichend. Die periodische Randbedingung erlaubt allerdings, dass Kopien dieser Startkonfiguration nebeneinander gesetzt werden, um das System zu vergrößern. Eine derartige Vergrößerung in jede Raumrichtung führt zur Verwendung von 27 Simulationsboxen um 216 Moleküle (11664 Atome) zu erhalten. Diese Konfigurationen für beide Isomere wurden als Startkonfigurationen für RMC-Simulationen verwendet. Die besten dabei erhaltenen Anpassungen an den gemessenen Strukturfaktor sind in Abbildung 22 gezeigt. Es ist deutlich zu erkennen, dass die von den RMC-Simulationen erhaltenen Strukturfaktoren in Bezug auf die Amplituden als auch die Signalpositionen von den experimentellen Daten abweichen. Dies spiegelt sich auch darin wieder, dass die erhaltenen  $R_w$ -Werte mit 37.5% (AD Isomer) und 68.7% (DD Isomer) weit überhalb der als akzeptabel erachteten Grenze von 20% liegen. Ein hervorragendes Ergebnis ist bei diesen Simulationen ohnehin nicht zu erwarten gewesen, da der experimentelle Strukturfaktor noch signifikante Fehler enthält. Dies ist in erster Linie daran zu erkennen, dass der in Abbildung 21 gezeigte Strukturfaktor nicht um 1 oszilliert, eine RMC-Anpassung nur unter Verwerfen des hinteren Teils des Datensatzes möglich und selbst dafür signifikante empirische Korrekturen nötig waren.

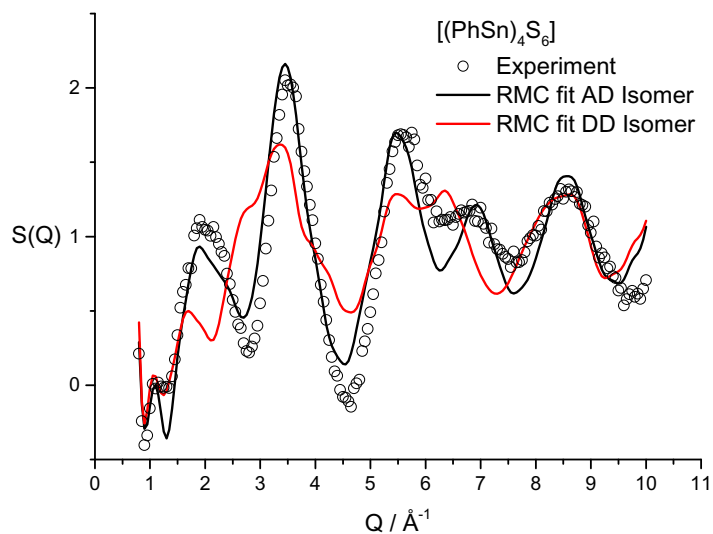


Abbildung 22: RMC-korrigierter experimenteller Strukturfaktor (Kreise) mit den besten erhaltenen RMC-Anpassungen für die betrachteten Isomere. Der hohe  $Q$ -Bereich wurde nicht berücksichtigt, da die RMC-Korrekturen (Abschnitt 3.6.3) diesen Bereich nicht sinnvoll korrigieren konnten.

Dennoch ist ebenfalls deutlich, dass die generelle Form der experimentellen Daten von den RMC-Simulationen des AD-Isomers im Wesentlichen reproduziert wird, während der mit dem DD-Isomer erhaltene Strukturfaktor einen grundlegend anderen Verlauf aufweist. Dass trotz der schlechten Übereinstimmung mit den Daten hiermit ein glaubwürdiger Beweis für das Vorliegen des AD-Isomers erbracht wurde, lässt sich wie folgt nachvollziehen: Die Nahordnung der schweren Atome im Molekülzentrum ist durch die Molekülstruktur im Wesentlichen festgelegt. In Abbildung 23 sind die partiellen Paarkorrelationsfunktionen der schweren Atome gezeigt, die aus den zuvor vorgestellten RMC-Simulationen extrahiert werden können. Die starre Molekülgeometrie führt zu wohldefinierten Peaks in den  $g_{ab}(r)$  der schweren Atome, die die Paarkorrelationsfunktion dominieren. Die amorphen Beiträge aus intermolekularen Korrelationen tragen hier in erster Linie erst für größere Abstände bei. Die gezeigten Korrelationen definieren gemäß den Gewicht-



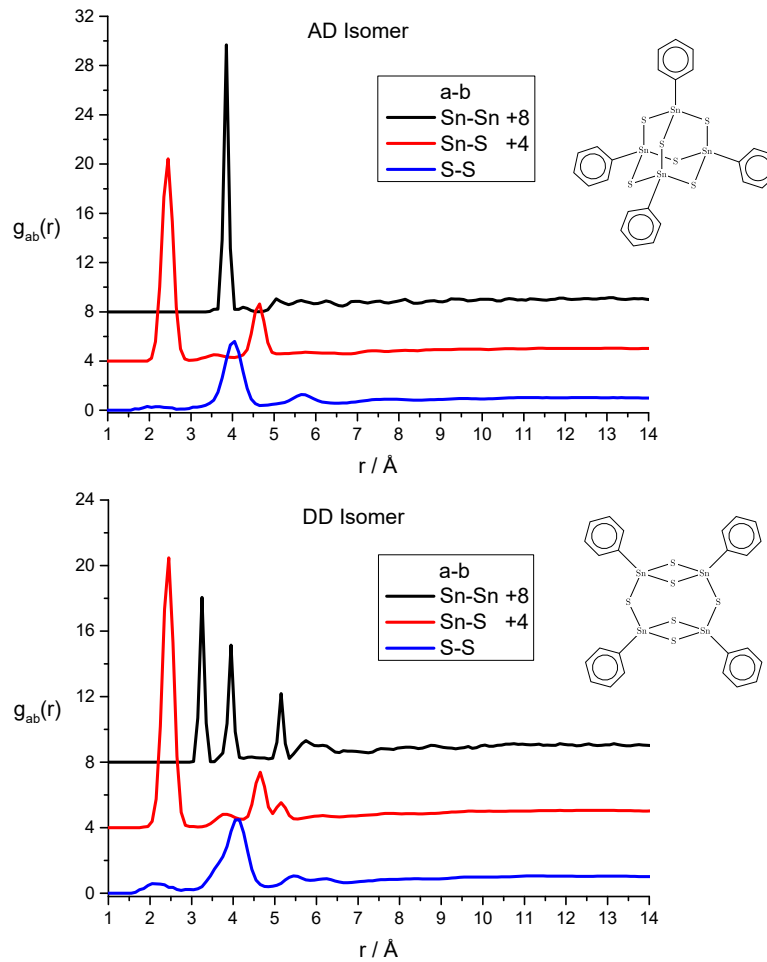


Abbildung 23: Partielle Paarkorrelationsfunktionen der schweren Atome aus den RMC-Simulationen des AD-Isomers (oben) und des DD-Isomers (unten).<sup>[117]</sup>

tungsfaktoren aus Tabelle 6 bereits ca. 45% des Strukturfaktors, wobei weitere 25% auf die Zinn-Kohlenstoff Korrelation entfallen. Letztere ist in beiden Isomeren durch die Bindung der Phenylgruppen an das Zinn sehr ähnlich und ebenfalls für kurze Distanzen  $r$  kaum durch intermolekulare Korrelationen beeinflusst. Das zeigt, dass der Strukturfaktor signifikant durch die angenommene Molekülgeometrie beeinflusst wird und die gezeigten Isomere gut unterscheidbar sein sollten. Um diesen Umstand weiter zu verdeutlichen kann der Strukturfaktor errechnet werden, der sich aus der Annahme eines einzelnen Moleküls in einer ansonsten leeren Simulationsbox ergibt. Dieser 1-Molekül Strukturfaktor ist in Abbildung

24 zusammen mit dem RMC-korrigierten experimentellen Strukturfaktor gezeigt. Obwohl im Falle des 1-Molekül Strukturfaktors nur intramolekulare Beiträge berücksichtigt sind, ändert sich die generelle Form der Kurve nicht.

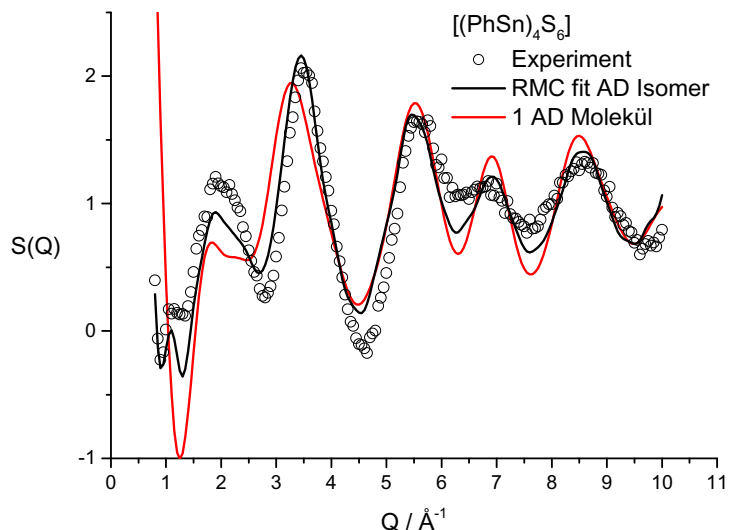


Abbildung 24: RMC-korrigierter experimenteller Strukturfaktor (Kreise) mit der besten erhaltenen RMC-Anpassung für das AD-Isomer (schwarz) und dem Strukturfaktor eines einzelnen Moleküls des AD-Isomers in einer ansonsten leeren Simulationsbox (rot).<sup>[117]</sup>

Somit stützen die Ergebnisse aus der vorliegenden Arbeit die Ergebnisse der DFT-Rechnungen von Rosemann et al. und liefern einen experimentellen Beweis für das Vorliegen der Moleküle in einer Adamantan-artigen Struktur. Weiterhin ist dadurch der Schluss naheliegend, dass die schlechte Übereinstimmung der Simulationsergebnisse mit den experimentellen Daten neben der Datenqualität auch ein Abweichen der realen intramolekularen Struktur von der hier angenommenen starren Molekülstruktur als Ursache haben kann. Durch Nutzung der in Abschnitt 3.6.3 erklärten Berücksichtigung einer isotropen Unsicherheit der Atompositionen konnten die experimentellen Daten nicht reproduziert werden. Entweder müsste also eine gerichtete Verzerrung der Moleküle oder eine von den DFT-Ergebnissen abweichende mittlere Molekülstruktur dafür verantwortlich sein. Die Informationsdichte der vorliegenden Daten reicht allerdings nicht aus, um die Molekülstruktur

genauer zu definieren.

Die bisherigen Betrachtungen werfen Zweifel auf, ob auf Basis dieser Daten auch Aussagen über die intermolekularen Korrelationen, also die amorphe Struktur des Systems, möglich sind. Um dieser Frage nachzugehen wurden auf Basis der besten erhaltenen RMC-Anpassung unter Annahme der AD-Molekülstruktur weitere Simulationen durchgeführt. Zunächst wurden die Positionen der Moleküle konstant gehalten und lediglich eine Rotation der Moleküle um ihr jeweiliges Zentrum durchgeführt. Dabei wurden die Mindestabstände deaktiviert, um eine freie Rotation zu ermöglichen, und keine Anpassung an die experimentellen Daten vorgenommen. Die resultierende Konfiguration bietet eine zufällige Ausrichtung der Moleküle, allerdings die gleichen Molekülpositionen wie die beste RMC-Anpassung an die Daten. Der Strukturfaktor für eine zufällige Molekülrotation wird in Abbildung 25 mit dem Strukturfaktor aus der besten Anpassung an die Daten verglichen. Dort ist zu erkennen, dass lediglich der niedrige  $Q$ -Bereich eine Abhängigkeit der Molekülorientierungen aufweist: Die Form des Signals bei  $Q \approx 2 \text{ \AA}^{-1}$  verändert sich und die experimentell beobachtete Schulter bei  $Q \approx 1 \text{ \AA}^{-1}$  verschwindet. Insgesamt weist der Strukturfaktor, der aus einer zufälligen Molekülrotation resultiert, Ähnlichkeiten mit dem in Abbildung 24 gezeigten Strukturfaktor eines einzelnen Moleküls auf. Dies ist dadurch zu begründen, dass durch die zufällige Orientierung im Mittel die Korrelationen zwischen den Molekülen verschwinden und die Molekülstruktur dominiert.

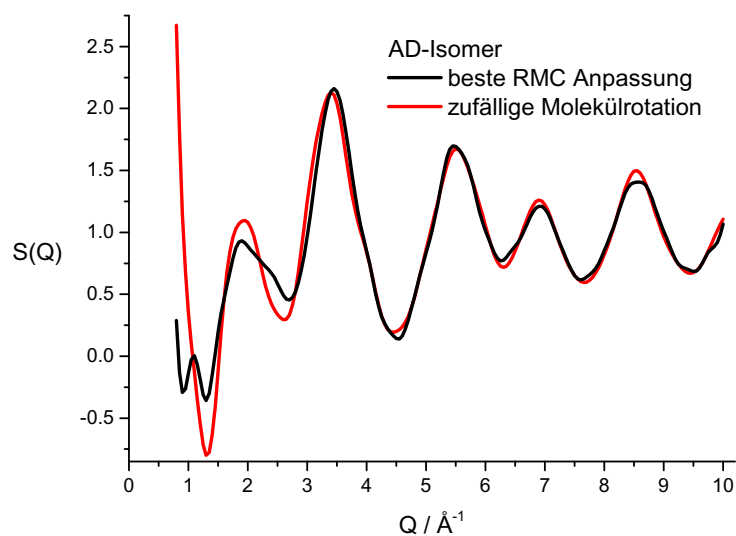


Abbildung 25: Strukturfaktor aus der besten RMC-Anpassung an die Daten (schwarz) und der Strukturfaktor nach zufälliger Rotation der Moleküle ohne Änderung derer Positionen (rot).<sup>[117]</sup>

Die wesentliche Erkenntnis liegt an dieser Stelle darin, dass die experimentellen Daten für  $Q < 3 \text{ \AA}^{-1}$  signifikante Informationen über die intermolekulare Ordnung im System bereitstellen. Ein vergleichbarer Test für den Informationsgehalt der Daten bezüglich der Stellung der Phenylgruppen wurde ebenfalls durchgeführt: In Abbildung 26 ist der Strukturfaktor gezeigt, der analog durch ausschließliches zufälliges Rotieren der Phenyl-Seitengruppen erhalten wurde, während die Orientierung der Moleküle und deren Positionen unverändert blieben. In diesem Fall ändert sich lediglich die Form des Signals bei  $Q \approx 2 \text{ \AA}^{-1}$  geringfügig. Daraus ist zu schließen, dass die experimentellen Daten vernachlässigbar wenig Informationen über den Rotationszustand der organischen Seitengruppen beinhalten und entsprechend auf Basis dieser Daten keine direkten Aussagen darüber möglich sind. Da die Seitengruppen aufgrund ihres sterischen Anspruchs allerdings einen signifikanten Einfluss auf die Anordnungsmöglichkeiten der Moleküle haben, ist es dennoch sinnvoll sie in den RMC-Simulationen zu berücksichtigen.

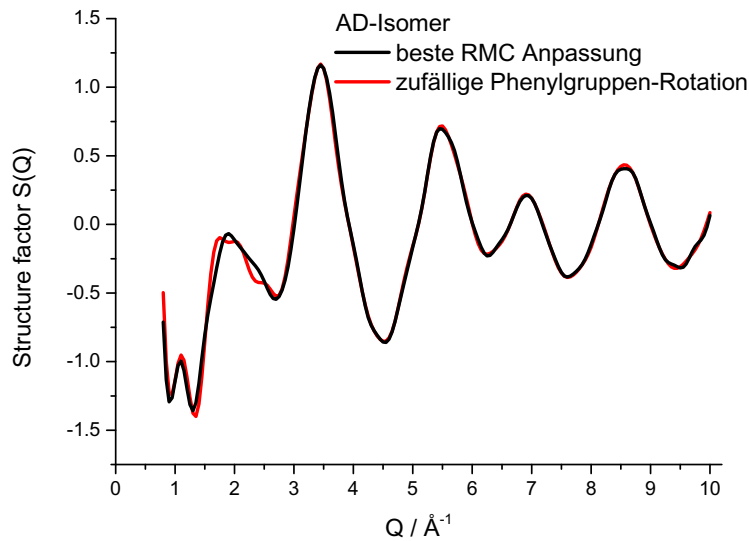


Abbildung 26: Strukturfaktor aus der besten RMC-Anpassung an die Daten (schwarz) und der Strukturfaktor nach zufälliger Rotation der Phenylgruppen ohne Änderung der Molekülpositionen und Orientierungen (rot).<sup>[117]</sup>

Nachdem somit etabliert wurde, welche Informationen zur amorphen Struktur von den vorgestellten RMC-Simulationen zu erwarten sind, gilt es, die Anordnung der Moleküle in der Simulationsbox näher zu betrachten. Dazu ist es erforderlich, eine Darstellungsweise für die Orientierung der Moleküle zu finden, die eine statistische Betrachtung der Orientierungen aller Moleküle erlaubt. Um dies zu ermöglichen wurde als Ansatz gewählt, jede Zinn-Kohlenstoff-Bindung als Vektor zu interpretieren, der vom Molekülzentrum weg zeigt. Die Richtungen dieser Vektoren können für alle Moleküle gesammelt und diese Informationen später unter Berücksichtigung der (in erster Näherung) tetraedrischen Symmetrie der Moleküle reduziert und/oder für die Analyse relativer Anordnungen benachbarter Moleküle genutzt werden. In Abbildung 27 sind die resultierenden Vektoren (4 pro Molekül) für die beste erhaltene RMC-Anpassung an die Daten sowie für die Simulation mit zufälliger Molekülrotation gezeigt. Die aufgetragenen Vektoren sind absolute Orientierungen im Koordinatensystem der Simulationsbox.

## 6 Zinn-Chalkogenid Cluster

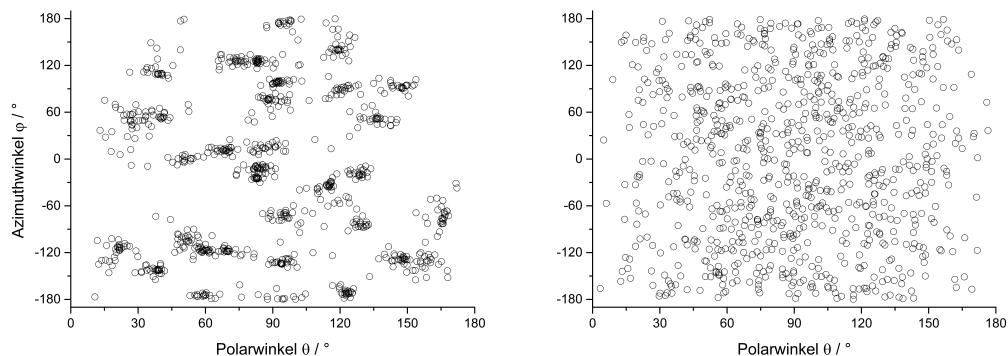


Abbildung 27: Auftragung der absoluten Orientierungen der Moleküle in der besten RMC-Anpassung (links) sowie nach der zufälligen Molekülrotation (rechts). Zinn-Kohlenstoff-Bindungen sind als Vektoren definiert und deren Ausrichtung ist in Kugelkoordinaten mittels Azimut- und Polarwinkel gezeigt. Jeder Vektor (4 pro Molekül) entspricht einem Kreis in den Auftragungen.<sup>[117]</sup>

Es ist zu erkennen, dass die beste RMC-Anpassung an die experimentellen Daten in einer Konfiguration resultiert, die nur wenige absolute Vorzugsorientierungen der Moleküle in der Box aufweisen. Ein manuelles Zählen liefert ca. 28 Häufungen in der Auftragung, was bei 4 Vektoren pro Molekül auf 7 verschiedene absolute Ausrichtungen schließen lässt. Dieses Ergebnis ist jedoch aus folgenden Gründen mit Vorsicht zu genießen: (1) Wie bereits zuvor erwähnt, ist die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten nicht optimal, was eine schwer abschätzbare Unsicherheit in den Ergebnissen zur Folge hat. (2) Außerdem ist das Vorliegen von bevorzugten absoluten Orientierungen in einer RMC Simulation untypisch und nicht aussagekräftig. Das liegt daran, dass sowohl die Vereinfachungen in der Streutheorie (Abschnitt 2) als auch die Berechnung des Struktur factors aus der Simulationsbox (Abschnitt 4.1) Isotropie voraussetzen und somit absolute Orientierungen keinen Einfluss auf den Struktur factor haben. Dass dennoch absolute Vorzugsorientierungen in der Simulation vorliegen ist demnach ein Hinweis auf entweder ein statistisches Problem (zu wenige Moleküle in der Simulation) oder eine mangelhafte Beweglichkeit der Moleküle. Dies sind weitere mögliche Gründe für eine schlechte Übereinstimmung der Simulation mit den experimentellen Daten und auch ein weiterer Grund, dem vorgestellten Ergebnis nur unter Vorbehalt

zu trauen. Lediglich Informationen über die relative Orientierung naher Moleküle kann aus der RMC extrahiert werden und da eine beschränkte Zahl absoluter Orientierungen auch eine beschränkte Zahl relativer Orientierungen bedingt, stützt dieses Ergebnis zumindest die These, dass in der amorphen Struktur gewisse relative Vorzugsorientierungen existieren. Aufgrund der mehrfach erwähnten Unsicherheiten macht es allerdings wenig Sinn, an dieser Stelle detaillierte Aussagen über die relativen Anordnungen zu treffen.

Diese ersten Ergebnisse wurden erzielt und publiziert<sup>[117]</sup>, bevor die in Abschnitt 6.3.5 vorgestellten Optimierungen für den Algorithmus zum Erstellen von molekularen Startkonfigurationen<sup>[118]</sup> implementiert wurden. Zu Beginn dieses Abschnittes wurde erwähnt, dass die Startkonfiguration aus lediglich 8 Molekülen bestand, die mehrfach nebeneinander kopiert wurden. Eine stark eingeschränkte Rotierbarkeit der Moleküle durch sterische Einschränkung würde demnach ein Maximum von 8 verschiedenen absoluten Ausrichtungen bedingen. Um einen Einfluss der kleinen Startkonfiguration auszuschließen, wurden die Simulationen wiederholt, wobei durch die Optimierung des Algorithmus zum Erstellen von Startkonfigurationen nun direkt eine Startkonfiguration mit 216 Molekülen verwendet werden konnte. Abbildung 28 zeigt die beste RMC-Anpassung an die Daten unter Verwendung der neuen Startkonfiguration. Dieser Simulationslauf wird im Folgenden als neue Simulation bezeichnet. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ist für beide Simulationen vergleichbar und soll an dieser Stelle als äquivalent angesehen werden. Wird allerdings von der neuen Simulation die absolute Orientierung der Moleküle in Abbildung 29 betrachtet, so fällt sofort auf, dass keine absoluten Vorzugsorientierungen mehr vorliegen. Deren Vorhandensein in den vorherigen Simulationen muss entsprechend einer eingeschränkten Mobilität und der daraus folgenden Abhängigkeit des Ergebnisses von der Startkonfiguration geschuldet sein. Um der ursprünglichen Frage nach der Struktur der amorphen Phase näher zu kommen, muss geklärt werden, ob die neuen Simulationsergebnisse ebenfalls das Vorhandensein einer begrenzten Zahl von relativen Anordnungen der Moleküle stützen. Um Aussagen über relative Anordnungen zu treffen, sollten Moleküle betrachtet werden, die in der Simulationsbox nahe beieinander liegen. Das berührt die Frage nach weiteren wichtigen strukturellen Eigenschaften: Wie

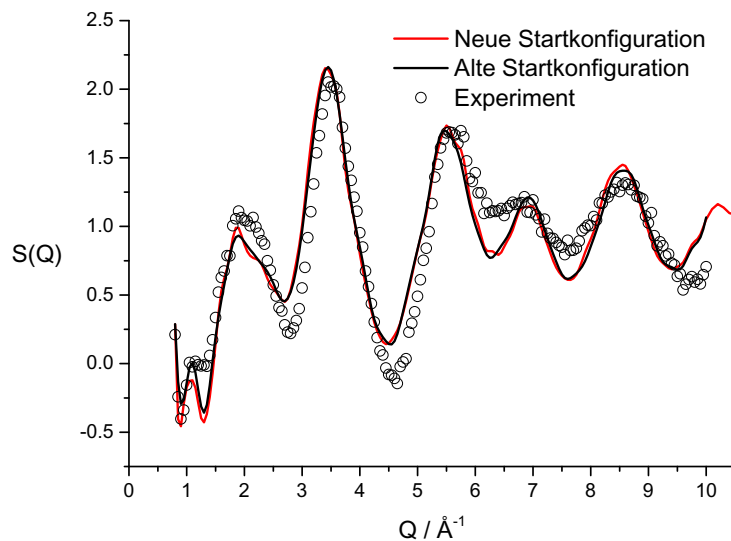


Abbildung 28: Gezeigt ist ein Vergleich der besten RMC-Anpassung basierend auf der vorherigen Startkonfiguration (rot), die durch Kopien einer 8-Molekül-Simulationsbox erhalten wurde, mit der besten RMC-Anpassung auf Basis der neuen Startkonfiguration mit 216 zufällig orientierten Molekülen (schwarz). Der experimentell bestimmte Strukturfaktor ist zum Vergleich mit aufgetragen (schwarze Kreise).<sup>[118]</sup>

groß ist der Abstand benachbarter Moleküle zueinander? Gibt es eine ausgeprägte erste (zweite...) Koordinationssphäre für die Moleküle? Es ist naheliegend für diese Fragen eine molekulare Paarkorrelationsfunktion  $g_m(r)$  analog zu Gleichung 4.1 zu definieren, welche die Wahrscheinlichkeit angibt, im Abstand  $r$  zu einem Molekülmittelpunkt einen weiteren Molekülmittelpunkt zu finden. Wie für die in Abschnitt 6.3.3 vorgestellte Bewegungsfunktion ist der Molekülmittelpunkt auch hier definiert als der geometrische Mittelpunkt der Zinn-Atome eines Moleküls. Die aus dem neuen Simulationsergebnis resultierende molekulare Paarkorrelationsfunktion ist in Abbildung 30 gezeigt.



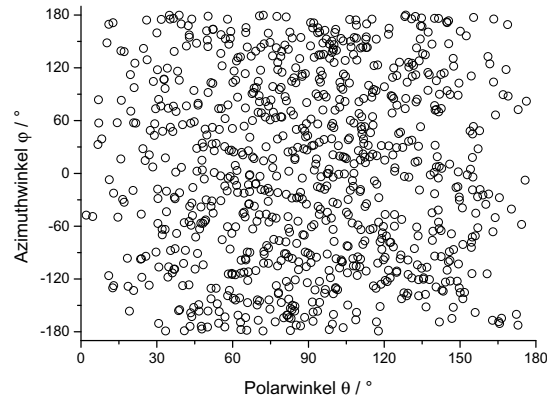


Abbildung 29: Auftragung der absoluten Orientierungen der Moleküle in der besten RMC-Anpassung unter Verwendung der neuen Startkonfiguration mit 216 zufällig orientierten Molekülen. Zinn-Kohlenstoff-Bindungen sind als Vektoren definiert und deren Ausrichtung ist in Kugelkoordinaten mittels Azimut- und Polarwinkel gezeigt. Jeder Vektor (4 pro Molekül) entspricht einem Kreis in der Auftragung.<sup>[118]</sup>

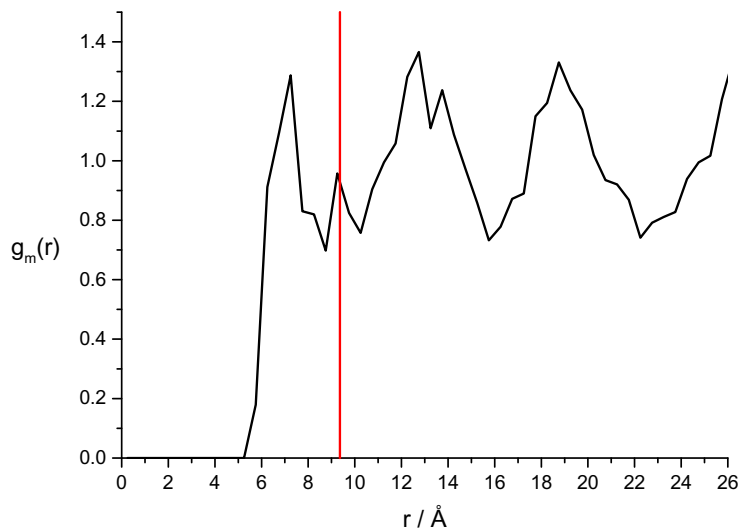


Abbildung 30: Molekulare Paarkorrelationsfunktion  $g_m(r)$  der neuen Simulation. Die rote vertikale Linie zeigt die Grenze, bis zu der für Abbildung 31 Nachbarmoleküle als zur ersten Koordinationssphäre zugehörig angenommen wurden.

## 6 Zinn-Chalkogenid Cluster

Der kleinste Abstand zweier Molekülzentren zueinander beträgt durchschnittlich ungefähr 7 Å. Bei diesem  $g_m(r)$ , im Gegensatz zu  $g_{ab}(r)$  aus nicht-molekularen Systemen (Vergleiche Abbildungen 16 und 30), sind die Oszillationen nicht so stark ausgeprägt und nehmen mit zunehmendem Abstand  $r$  nicht ab. Mit Ersterem ist gemeint, dass  $g_m(r)$  lediglich zwischen 0.7 und 1.3 oszilliert und nach der ersten Koordinationssphäre nicht bis auf  $g_m(r) = 0$  absinkt. Es ist also nicht möglich bzw. nicht sinnvoll eine klare Definition der ersten Koordinationssphäre zu finden. Ein nicht Abnehmen der Oszillationen mit steigendem  $r$  ist wiederum ein Zeichen für eine kristall-artige Fernordnung, die möglicherweise durch den sterischen Anspruch der Moleküle und die damit verbundene Limitierung der Anordnungsmöglichkeiten begründet ist.

Zunächst interessiert eine mögliche Nahordnung in der Simulationsbox, die wie folgt untersucht werden soll: Für jedes Molekül im System wird ein Koordinatensystem definiert, dessen Ursprung der Mittelpunkt des jeweiligen Moleküls ist. Ein beliebiges Zinn-Atom dieses Moleküls liegt auf der z-Achse dieses Koordinatensystems und ein weiteres beliebiges Zinn-Atom liegt in der Projektion auf die x-y-Ebene auf der x-Achse. Wird in diesem Koordinatensystem die Richtung, in die die Seitengruppen zeigen, in Kugelkoordinaten angegeben, dann liegt eine Seitengruppe bei einem Polarwinkel  $\theta = 0^\circ$  und die anderen drei Seitengruppen bei  $\theta \approx 109.5^\circ$  und jeweils einem Azimutwinkel  $\phi \approx -120^\circ, 0^\circ, +120^\circ$ . Die relative Lage benachbarter Molekülzentren kann auf diese Weise ebenfalls über die Angabe von Polar- und Azimutwinkel beschrieben werden. In Abbildung 31 sind für jedes Molekül die relativen Lagen angrenzender Molekülzentren bis zu einem Mittelpunkt-Mittelpunkts-Abstand von  $r = 9$  Å gezeigt.

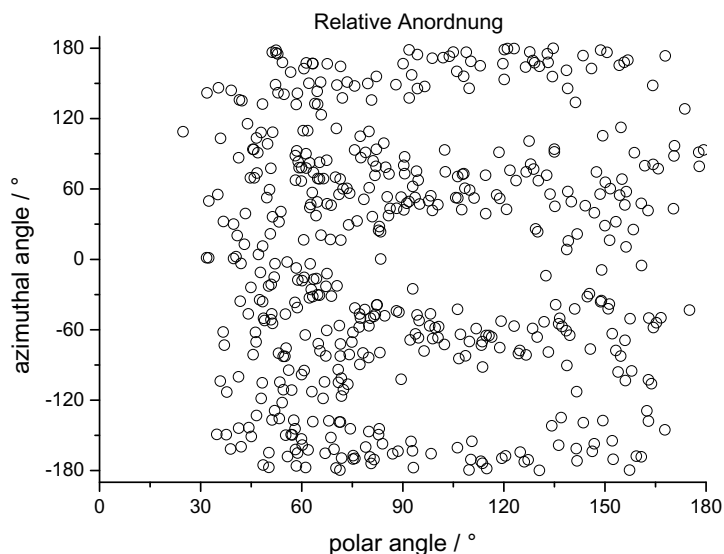


Abbildung 31: Lage benachbarter Moleküle relativ zu einem Molekül im Ursprung. Jedes Molekülpaar mit einem Abstand  $r \leq 9 \text{ \AA}$  trägt zwei Kreise zu dieser Auftragung bei.

Aus dieser Betrachtung können zwei Schlüsse gezogen werden: Bei Molekülen die sich nahe kommen weichen sich die Seitengruppen aus, was einer Annäherung der Schwefel-Atome benachbarter Moleküle entspricht. Das ist daran zu erkennen, dass in Abbildung 31 in Richtung der moleküleigenen Seitengruppen keine Nachbarmoleküle zu finden sind. Bis auf die vier damit zusammenhängenden Verarmungszonen sind Lagen benachbarter Moleküle allerdings in guter Näherung statistisch verteilt. Es sind keine signifikanten Häufungen in der Auftragung und damit auch keine bevorzugten relativen Anordnungen in der RMC-Simulation vorhanden. Dies passt zu der vorherigen Beobachtung, dass die Amplitude des ersten Signals in  $g_m(r)$  nicht sehr hoch und entsprechend die erste Koordinationssphäre nicht gut definiert ist. Dieses Ergebnis sollte allerdings aufgrund der vorhandenen und vielfach erwähnten Unsicherheiten als vorläufig angesehen werden. Da die organischen Seitengruppen eine wesentliche Rolle für die kurzreichweitigen Korrelationen spielen, sollten Daten aus Neutronen-Streuexperimenten hinzugezogen werden, die von wesentlich größeren Streuquerschnitten für Wasserstoff und Kohlenstoff profitieren. Außerdem sollten weitere Experimente durchgeführt werden, die Informationen zur

intramolekularen Struktur liefern können, da diese einen wesentlichen Einfluss auf die Übereinstimmung der RMC-Simulationen mit den experimentell bestimmten Struktur Faktoren hat. Dafür könnten beispielsweise XAFS-Messungen<sup>[10]</sup> am Zinn durchgeführt werden, um die Bindungslängen im Kern des Moleküls zu verifizieren.

Obwohl die bisherigen Analysen der Daten und Simulationsergebnisse dem aktuellen Stand zum Zeitpunkt des Niederschreibens dieser Arbeit entsprechen, können in Bezug auf die Ordnung auf größerer Längenskala noch einige vorausschauende Beobachtungen festgehalten werden: Kürzlich wurde ein weiteres Synchrotron-Streuexperiment bei ca. 80 keV Primärstrahlenergie am Deutschen Elektronen-Synchrotron DESY in Hamburg an der Beamline P02.1<sup>[121]</sup> durchgeführt. Diese Daten weisen einen größeren  $Q$ -Bereich auf als die bisher gezeigten Daten. Auf Basis der Konfiguration der neuen RMC-Simulation kann dennoch ein Strukturfaktor für einen größeren  $Q$ -Bereich errechnet werden. Der Strukturfaktor aus dieser Simulation und das durch vorläufige grobe Korrekturen erhaltene  $S(Q)$  aus den neuen Daten sind in Abbildung 32 gezeigt.

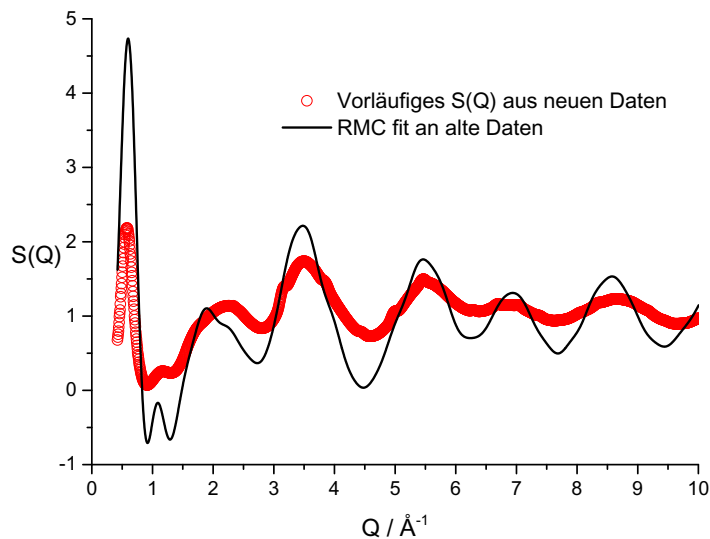


Abbildung 32: Gezeigt sind der aus neuesten Streudaten erhaltene Strukturfaktor (rote Kreise) und der für denselben  $Q$ -Bereich aus der neuen RMC-Simulation errechnete Strukturfaktor (schwarze Linie).

Die schlechte Übereinstimmung der beiden Kurven ist aufgrund der lediglich groben Datenkorrektur zu erwarten und wird hier nicht weiter diskutiert. Das einzig relevante an der gezeigten Auftragung ist in diesem Zusammenhang der Bereich  $Q < 1 \text{ \AA}^{-1}$ . Der neueste Datensatz zeigt ein ausgeprägtes Signal bei  $Q \approx 0.6 \text{ \AA}^{-1}$ , das ebenfalls von den bisher diskutierten Simulationsergebnissen reproduziert wird, obwohl die der RMC-Simulation zugrunde liegenden Daten erst bei  $Q \approx 0.8 \text{ \AA}^{-1}$  beginnen. Durch den Zusammenhang zwischen  $g(r)$  und  $S(Q)$  über die Fourier-Transformation (Abschnitt 2.3 kann einem Signal im Strukturfaktor eine Regelmäßigkeit im Realraum mit der Periodizität

$$r_{per} = \frac{2\pi}{Q} \quad (6.10)$$

zugewiesen werden. Abschätzend kann damit gesagt werden, dass das Signal bei  $Q \approx 1.1 \text{ \AA}^{-1}$  mit  $r_{per} \approx 5.7 \text{ \AA}$  tendenziell Informationen zu benachbarten Molekülen beinhaltet, da  $r_{per}$  ungefähr dem Abstand von Zinn- und Schwefel-Atomen benachbarter Moleküle entspricht. Das Signal bei  $Q \approx 0.6 \text{ \AA}^{-1}$  mit  $r_{per} \approx 10.5 \text{ \AA}$  hingegen sollte in erster Linie Informationen zur zweiten Koordinationssphäre der Moleküle enthalten, da  $r_{per}$  gemäß der molekularen Paarkorrelationsfunktion  $g_m(r)$  aus Abbildung 30 ungefähr gleich dem Zweitnachbarabstand ist. In den RMC-Simulationsergebnissen ist das fehlende Abklingen von  $g_m(r)$  mit dem hohen Zahlenwert des Strukturfaktors bei  $Q \approx 0.6 \text{ \AA}^{-1}$  in Verbindung zu bringen, während die fehlende Ordnung in der ersten Koordinationssphäre gemäß dieser Interpretation zu dem schwachen Signal bei  $Q \approx 1.1 \text{ \AA}^{-1}$  passt. Insgesamt lässt das Auftreten eines intensiven Signals im niedrigen  $Q$ -Bereich in den neu erhaltenen Daten die Vermutung zu, dass in der amorphen Struktur eine signifikante Ordnung der zweiten Koordinationssphäre auftritt, während Korrelationen zu Nachbarmolekülen eine hohe Unordnung aufweisen. Es bleibt abzuwarten, ob zukünftige RMC-Untersuchungen unter Verwendung des neuen Datensatzes und weiterer experimenteller Daten diese Vermutungen bestätigen werden und zeigen können, wie man sich eine solche amorphe Struktur vorstellen könnte.



## Summary

In the scope of this project two distinct complex amorphous systems were investigated using X-ray scattering and Reverse-Monte-Carlo simulations. In the ternary chalcogenide glass  $\text{Ga}_{14.3}\text{Ge}_{21.4}\text{Se}_{64.3}$  the participation of all elements to the formation of so-called 'wrong bonds' is observed: Gallium and germanium on average bind to 1 to 1.5 other gallium/germanium atoms while the average selenium-selenium coordination number is 0.8. The total selenium coordination number is found to be  $2.3 \pm 0.1$ . The amorphous structure is dominated by three structural motifs: (1) Gallium and germanium are tetrahedrally coordinated mostly by selenium in an edge sharing network, while (2) some of the tetrahedra are linked by Se-Se bridges. The existing Ga/Ge-Ga/Ge bonds mean that (3) the tetrahedra form dimer-like  $\text{Se}_3(\text{Ga/Ge}) - (\text{Ga/Ge})\text{Se}_3$  structural units. The results suggest that gallium atoms are preferably found in a second neighbour distance around other gallium atoms. Regions with multiple close gallium atoms might be locations where rare-earth metals reside and are stabilized in gallium-containing chalcogenide glasses.

Regarding the white-light emitting molecular material  $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$  the molecular structure, which was predicted by DFT calculations, could be confirmed experimentally. In order to use the Reverse-Monte-Carlo method in this case, the source code of the used program was extended and optimized for molecular substances. The results so far suggest that the first coordination shell of the molecules is highly disordered while there are indications for a significant ordering on a second-neighbour length scale. Additional experimental data are required to get more information on the intramolecular structure and to identify the structural cause for the observed white-light generation effect.

## Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zwei komplexe amorphe Systeme mittels Röntgenstreuung und Reverse-Monte-Carlo Simulationen untersucht. Im ternären Chalkogenidglas  $\text{Ga}_{14.3}\text{Ge}_{21.4}\text{Se}_{64.3}$  konnte die Beteiligung aller enthaltenen Elemente an 'wrong bonds' nachgewiesen werden, wobei bei Gallium und Germanium durchschnittlich 1 bis 1.5 Bindungen zu anderen Gallium-/Germaniumatomen bestehen und Selen zu durchschnittlich 0.8 anderen Selenatomen bindet. Für Selen wird in diesem Material eine mittlere Koordinationszahl von  $2.3 \pm 0.1$  gefunden. Die Struktur wird von drei Strukturmotiven dominiert: Die Zentrale Komponente bilden (1) kantenverknüpfte Tetraeder aus vorwiegend von Selen umgebenen Gallium- und Germaniumatomen wobei einige Tetraeder über (2) Selen-Selen-Brücken verbunden sind. Die Tetraeder liegen dabei jedoch bevorzugt (3) Dimerartig in Form von  $\text{Se}_3(\text{Ga/Ge}) - (\text{Ga/Ge})\text{Se}_3$  Einheiten vor. Außerdem weisen die Ergebnisse darauf hin, dass in der zweiten Koordinationssphäre von Gallium bevorzugt weiteres Gallium vorliegt. Bereiche, in denen dadurch mehrere Gallium-Atome nahe beisammen sind, könnten für die Stabilisierung von Seltenerdmetallen in Gallium-haltigen Chalkogenidgläsern verantwortlich sein.

Im molekularen Weißlicht-emittierenden Material  $[(\text{PhSn})_4\text{S}_6]$  konnte die über DFT-Rechnungen vorhergesagte Struktur experimentell bestätigt werden. Um die Reverse-Monte-Carlo Methode in diesem Fall anwenden zu können, wurde der verwendete Programmcode für molekulare Substanzen erweitert und optimiert. Die bisher erhaltenen ersten Ergebnisse weisen auf eine hohe Unordnung in der ersten Koordinationssphäre aber eine relativ klar definierte zweite Koordinationssphäre der Moleküle hin. Weitere experimentelle Daten sind nötig, um die intramolekulare Struktur genauer festzulegen und die strukturelle Ursache für die beobachtete Weißlichterzeugung zu identifizieren.



## Literatur

- [1] G. J. Palenik, W. P. Jensen, I.-H. Suh, *Journal of Chemical Education* **2003**, *80*, 753.
- [2] B. J. Alder, T. E. Wainwright, *The Journal of Chemical Physics* **1959**, *31*, 459–466.
- [3] R. L. McGreevy, L. Pusztai, *Molecular Simulation* **1988**, *1*, 359–367.
- [4] N. H. March, R. A. Street, M. Tosi, *Amorphous Solids and the Liquid State*, Plenum Press, **1985**.
- [5] S. W. Lovesey, *Theory of Neutron Scattering from Condensed Matter, Vol. 1*, Oxford Science Publications, **1987**.
- [6] A. Guinier, *X-Ray Diffraction: In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*, DOVER PUBN INC, **1994**.
- [7] T. E. Faber, J. M. Ziman, *Philosophical Magazine* **1965**, *11*, 153–173.
- [8] C. T. Chantler, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1995**, *24*, 71–643.
- [9] C. T. Chantler, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **2000**, *29*, 597–1056.
- [10] J. J. Rehr, R. C. Albers, *Reviews of Modern Physics* **2000**, *72*, 621–654.
- [11] P. Eisenberger, P. M. Platzman, H. Winick, *Physical Review Letters* **1976**, *36*, 623–626.
- [12] F. Gel'mukhanov, H. Ågren, *Physics Reports* **1999**, *312*, 87–330.
- [13] A. H. Compton, *Scientific Papers of Arthur Holly Compton: X-Ray and Other Studies*, UNIV OF CHICAGO PR, **1973**.
- [14] J. H. Hubbell, W. J. Veigele, E. A. Briggs, R. T. Brown, D. T. Cromer, R. J. Howerton, *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1975**, *4*, 471–538.

- [15] D. Waasmaier, A. Kirfel, *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography* **1995**, *51*, 416–431.
- [16] S. Seltzer, *X-ray Form Factor, Attenuation and Scattering Tables, NIST Standard Reference Database 66*, **1995**.
- [17] H. Hertz, *Annalen der Physik und Chemie* **1887**, *267*, 983–1000.
- [18] L. Meitner, *Zeitschrift für Physik* **1922**, *11*, 35–54.
- [19] P. Auger, *Sur les rayons  $\beta$  secondaires produits dans un gaz par des rayons*, Gauthier-Villars (Paris), Comptes Rendus, Band 180, S. 65, **1925**.
- [20] H. H. Paalman, C. J. Pings, *Journal of Applied Physics* **1962**, *33*, 2635–2639.
- [21] A. P. Kendig, C. J. Pings, *Journal of Applied Physics* **1965**, *36*, 1692–1698.
- [22] D. T. Cromer, J. B. Mann, *The Journal of Chemical Physics* **1967**, *47*, 1892–1893.
- [23] D. T. Cromer, *The Journal of Chemical Physics* **1969**, *50*, 4857–4859.
- [24] G. Pálinkás, *Acta Crystallographica Section A* **1973**, *29*, 10–12.
- [25] G. Pálinkás, T. Radnai, *Acta Crystallographica Section A* **1976**, *32*, 666–668.
- [26] B. E. Warren, R. L. Mozzi, *Acta Crystallographica* **1966**, *21*, 459–461.
- [27] C. W. Dwiggin, D. A. Park, *Acta Crystallographica Section A* **1971**, *27*, 264–272.
- [28] C. W. Dwiggin, *Acta Crystallographica Section A* **1972**, *28*, 158–163.
- [29] J. Krogh-Moe, *Acta Crystallographica* **1956**, *9*, 951–953.
- [30] D. A. Keen, R. L. McGreevy, *Nature* **1990**, *344*, 423–425.
- [31] R. L. McGreevy, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2001**, *13*, R877–R913.
- [32] R. L. McGreevy, **1997**, RMCA Manual, nicht mehr online verfügbar.

- [33] W. Montfrooij, R. L. McGreevy, R. Hadfield, N. H. Andersen, *Journal of Applied Crystallography* **1996**, *29*, 285–290.
- [34] G. Evrard, L. Pusztai, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2005**, *17*, S1–S13.
- [35] M. G. Tucker, D. A. Keen, M. T. Dove, A. L. Goodwin, Q. Hui, *Journal of Physics: Condensed Matter* **2007**, *19*, 335218.
- [36] O. Gereben, L. Pusztai, *Journal of Computational Chemistry* **2012**, *33*, 2285–2291.
- [37] M. Eremenko, V. Krayzman, A. Gagin, I. Levin, *Journal of Applied Crystallography* **2017**, *50*, 1561–1570.
- [38] B. Aoun, *Journal of Computational Chemistry* **2016**, *37*, 1102–1111.
- [39] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, *The Journal of Chemical Physics* **1953**, *21*, 1087–1092.
- [40] K. Binder, D. Heermann, *Monte Carlo Simulation in Statistical Physics*, Springer-Verlag, 2nd ed., **1992**.
- [41] R. L. McGreevy, M. A. Howe, *Annual Review of Materials Science* **1992**, *22*, 217–242.
- [42] V. M. Nield, D. A. Keen, R. L. McGreevy, *Acta Crystallographica Section A Foundations of Crystallography* **1995**, *51*, 763–771.
- [43] O. Gereben, RMC\_POT user guide for version 1.4, zuletzt aufgerufen am 06.03.2019, <http://www.szfki.hu/~nphys/rmc++/docs.html>, **2015**.
- [44] H. E. Fischer, A. C. Barnes, P. S. Salmon, *Reports on Progress in Physics* **2005**, *69*, 233–299.
- [45] R. McGreevy, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators Spectrometers Detectors and Associated Equipment* **1995**, *354*, 1–16.

- [46] P. S. Salmon, S. Xin, H. E. Fischer, *Physical Review B* **1998**, *58*, 6115–6123.
- [47] A. Zeidler, P. S. Salmon, D. A. J. Whittaker, A. Piarristeguy, A. Pradel, H. E. Fischer, C. J. Benmore, O. Gulbiten, *Royal Society Open Science* **2018**, *5*, 171401.
- [48] M. Howe, *Molecular Physics* **1990**, *69*, 161–174.
- [49] M. Stolz, R. Winter, W. S. Howells, R. L. McGreevy, P. A. Egelstaff, *Journal of Physics: Condensed Matter* **1994**, *6*, 3619–3628.
- [50] M. Scheidler, A. N. North, J. C. Dore, *Molecular Simulation* **1993**, *11*, 345–363.
- [51] A. Nilsson, L. Pettersson, *Chemical Physics* **2011**, *389*, 1–34.
- [52] P. A. Bopp, J. B. Buhn, H. A. Maier, M. J. Hampe, *Chemical Engineering Communications* **2008**, *195*, 1437–1456.
- [53] E. R. Hernández, *AIP Conference Proceedings*, **2008**, pp. 95–123.
- [54] I. Kumari, P. Sandhu, M. Ahmed, Y. Akhter, *Current Protein & Peptide Science* **2017**, *18*, 1163–1179.
- [55] W. L. Jorgensen, J. Tirado-Rives, *Proceedings of the National Academy of Sciences* **2005**, *102*, 6665–6670.
- [56] W. L. Jorgensen, J. Tirado-Rives, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 1657–1666.
- [57] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell, J. Tirado-Rives, *Journal of the American Chemical Society* **1996**, *118*, 11225–11236.
- [58] B. D. Klee, J. R. Stellhorn, M. Krbal, N. Boudet, G. A. Chahine, N. Blanc, W. C. Pilgrim, T. Wagner, S. Hosokawa, *Chalcogenide Letters* **2018**, *15*, 1–6.
- [59] J. Lucas, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **1999**, *4*, 181–187.

- [60] N. Mehta, A. Kumar, *Recent Patents on Materials Science* **2012**, *6*, 59–67.
- [61] B. Bureau, X. H. Zhang, F. Smektala, J.-L. Adam, J. Troles, H. li Ma, C. Boussard-Plèdel, J. Lucas, P. Lucas, D. L. Coq, M. R. Riley, J. H. Simmons, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2004**, *345-346*, 276–283.
- [62] J.-L. Adam, L. Calvez, J. Trolès, V. Nazabal, *International Journal of Applied Glass Science* **2015**, *6*, 287–294.
- [63] V. Nazabal, I. Kityk in *Chalcogenide Glasses*, Elsevier, **2014**, pp. 509–561.
- [64] A. Zakery, S. Elliott, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2003**, *330*, 1–12.
- [65] J. Fick, É. Knystautas, A. Villeneuve, F. Schiettekatte, S. Roorda, K. Richardson, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, *272*, 200–208.
- [66] S. Bishop, D. Turnbull, B. Aitken, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2000**, *266-269*, 876–883.
- [67] K. Tanaka, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* **1996**, *1*, 567–571.
- [68] V. Lyubin, *physica status solidi (b)* **2009**, *246*, 1758–1767.
- [69] J. M. Harbold, F. O. Ilday, F. W. Wise, J. S. Sanghera, I. D. Aggarwal, B. G. Aitken, *International Symposium on Photonic Glass (ISPG 2002)*, **2003**.
- [70] J. R. Stellhorn, S. Hosokawa, W.-C. Pilgrim, N. Blanc, N. Boudet, H. Tajiri, S. Kohara, *physica status solidi (b)* **2015**, *253*, 1038–1045.
- [71] A. V. Kolobov, *Photo-Induced Metastability in Amorphous Semiconductors*, WILEY-VCH GmbH & Co. KGaA, **2003**.
- [72] M. Wuttig, N. Yamada, *Nature Materials* **2007**, *6*, 824–832.
- [73] X. Zhang, B. Bureau, P. Lucas, C. Boussard-Plèdel, J. Lucas, *Chemistry - A European Journal* **2008**, *14*, 432–442.
- [74] A. Pradel, M. Ribes in *Chalcogenide Glasses*, Elsevier, **2014**, pp. 169–208.

- [75] M. A. T. Marple, B. G. Aitken, S. Kim, S. Sen, *Chemistry of Materials* **2018**, *30*, 5896–5903.
- [76] M. Tatsumisago, A. Hayashi in *Chalcogenide Glasses*, Elsevier, **2014**, pp. 632–654.
- [77] S. Tanabe, *Comptes Rendus Chimie* **2002**, *5*, 815–824.
- [78] E. Desurvire, J. R. Simpson, P. C. Becker, *Optics Letters* **1987**, *12*, 888.
- [79] R. Mears, L. Reekie, I. Jauncey, D. Payne, *Electronics Letters* **1987**, *23*, 1026.
- [80] Y. Kimura, M. Nakazawa, *Japanese Journal of Applied Physics* **1993**, *32*, 1120–1125.
- [81] P. Myslinski, D. Nguyen, J. Chrostowski, *Journal of Lightwave Technology* **1997**, *15*, 112–120.
- [82] B. G. Aitken, R. S. Quimby, *Journal of Non-Crystalline Solids* **1997**, *213-214*, 281–287.
- [83] K. P. W. Dissanayake, H. A. Abdul-Rashid, A. Safaei, A. Oresegun, N. Shahrizan, N. Y. M. Omar, Z. Yusoff, M. I. Zulkifli, S. Z. Muhamad-Yassin, K. A. Mat-Sharif, N. Tamchek, *2014 IEEE 5th International Conference on Photonics (ICP)*, **2014**.
- [84] M. Munzar, C. Koughia, D. Tonchev, K. Maeda, T. Ikari, C. Haugen, R. Decorby, J. McMullin, S. Kasap, *Optical Materials* **2006**, *28*, 225–230.
- [85] T. G. Edwards, S. Sen, E. L. Gjersing, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2012**, *358*, 609–614.
- [86] R. Golovchak, L. Calvez, E. Petracovschi, B. Bureau, D. Savytskii, H. Jain, *Materials Chemistry and Physics* **2013**, *138*, 909–916.
- [87] I. Pethes, R. Chahal, V. Nazabal, C. Prestipino, A. Trapananti, C. Pantalei, B. Beuneu, B. Bureau, P. Jóvári, *Journal of Alloys and Compounds* **2015**, *651*, 578–584.

- [88] A. Mao, D. Kaseman, I. Hung, Z. Gan, B. Aitken, S. Sen, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2015**, *410*, 14–19.
- [89] A. W. Mao, B. G. Aitken, R. E. Youngman, D. C. Kaseman, S. Sen, *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117*, 16594–16601.
- [90] K. Tanaka, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* **2002**, *4*, 505–512.
- [91] V. F. Sears, *Neutron News* **1992**, *3*, 26–37.
- [92] A. Mao, D. Kaseman, R. Youngman, B. Aitken, S. Sen, *Journal of Non-Crystalline Solids* **2013**, *375*, 40–46.
- [93] J.-L. Ferrer, J.-P. Simon, J.-F. Bézar, B. Caillot, E. Fanchon, O. Kaikati, S. Arnaud, M. Guidotti, M. Pirocchi, M. Roth, *Journal of Synchrotron Radiation* **1998**, *5*, 1346–1356.
- [94] A. Kjekshus, O. Hassel, C. Römning, D. R. Sparrow, *Acta Chemica Scandinavica* **1964**, *18*, 2379–2384.
- [95] W. B. Pearson, *Acta Crystallographica* **1964**, *17*, 1–15.
- [96] P. Jóvári, Y. Sutou, I. Kaban, Y. Saito, J. Koike, *Scripta Materialia* **2013**, *68*, 122–125.
- [97] T. H. Lee, S. I. Simdyankin, J. Hegedus, J. Heo, S. R. Elliott, *Physical Review B* **2010**, *81*, 104204.
- [98] R. Wang, K. Yan, M. Zhang, X. Shen, S. Dai, X. Yang, Z. Yang, A. Yang, B. Zhang, B. Luther-Davies, *Applied Physics Letters* **2015**, *107*, 161901.
- [99] N. W. Rosemann, J. P. Eussner, A. Beyer, S. W. Koch, K. Volz, S. Dehnen, S. Chatterjee, *Science* **2016**, *352*, 1301–1304.
- [100] N. W. Rosemann, J. P. Eufner, E. Dornsiepen, S. Chatterjee, S. Dehnen, *Journal of the American Chemical Society* **2016**, *138*, 16224–16227.
- [101] R. R. Alfano, S. L. Shapiro, *Physical Review Letters* **1970**, *24*, 584–587.

- [102] J. M. Dudley, G. Genty, S. Coen, *Reviews of Modern Physics* **2006**, *78*, 1135–1184.
- [103] R. R. Alfano, *The Supercontinuum Laser Source*, Springer-Verlag GmbH, **2016**.
- [104] <https://www.nktphotonics.com/lasers-fibers/product-category/supercontinuum-lasers/>, abgerufen am 20.08.2019.
- [105] <https://www.picoquant.com/products/category/picosecond-pulsed-sources/solea-supercontinuum-laser#specification>, abgerufen am 20.08.2019.
- [106] N. Zheludev, *Nature Photonics* **2007**, *1*, 189–192.
- [107] E. F. Schubert, *Science* **2005**, *308*, 1274–1278.
- [108] B. Povazay, K. Bizheva, A. Unterhuber, B. Hermann, H. Sattmann, A. F. Fercher, W. Drexler, A. Apolonski, W. J. Wadsworth, J. C. Knight, P. S. J. Russell, M. Vetterlein, E. Scherzer, *Optics Letters* **2002**, *27*, 1800.
- [109] S. Dehnen, S. Chatterjee, P. R. Schreiner, K. Volz, W.-C. Pilgrim, D. Mollenhauer, S. Sanna, Unpublished results in the scope of the DFG (Deutsche Forschungsgesellschaft) FOR 2824 project.
- [110] E. Dornsiepen, F. Dobener, N. Mengel, O. Lenchuk, C. Dues, S. Sanna, D. Mollenhauer, S. Chatterjee, S. Dehnen, *Advanced Optical Materials* **2019**, 1801793.
- [111] D. F. Shriver, M. A. Drezdson, *The Manipulation of Airsensitive Compounds*, John Wiley and Sons, New York, **1986**.
- [112] H. Zimmer, H. W. Sparmann, *Chem. Ber.* **1954**, *87*, 645.
- [113] G. Brauer, *Handbuch der Präparativen Anorganischen Chemie*, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1975**.
- [114] H. Berwe, A. Haas, *Chem. Ber.* **1987**, *120*, 1175.



- [115] <https://www.eclipse.org/>, abgerufen am 30.04.2020.
- [116] <https://www.cygwin.com/>, abgerufen am 30.04.2020.
- [117] B. D. Klee, E. Dornsiepen, J. R. Stellhorn, B. Paulus, S. Hosokawa, S. Dehnen, W.-C. Pilgrim, *physica status solidi (b)* **2018**, *255*, 1800083.
- [118] B. D. Klee, B. Paulus, S. Hosokawa, M. T. Wharmby, E. Dornsiepen, S. Dehnen, W. C. Pilgrim, *Journal of Physics Communications* **2020**, *4*, 035004.
- [119] M. Drakopoulos, T. Connolley, C. Reinhard, R. Atwood, O. Magdysyuk, N. Vo, M. Hart, L. Connor, B. Humphreys, G. Howell, S. Davies, T. Hill, G. Wilkin, U. Pedersen, A. Foster, N. D. Maio, M. Basham, F. Yuan, K. Wanelik, *Journal of Synchrotron Radiation* **2015**, *22*, 828–838.
- [120] O. Sakata, Y. Furukawa, S. Goto, T. Mochizuki, T. Uruga, K. Takeshita, H. Ohashi, T. Ohata, T. Matsushita, S. Takahashi, H. Tajiri, T. Ishikawa, M. Nakamura, M. Ito, K. Sumitani, T. Takahashi, T. Shimura, A. Saito, M. Takahashi, *Surface Review and Letters* **2003**, *10*, 543–547.
- [121] A.-C. Dippel, H.-P. Liermann, J. T. Delitz, P. Walter, H. Schulte-Schrepping, O. H. Seeck, H. Franz, *Journal of Synchrotron Radiation* **2015**, *22*, 675–687.



## Erklärung

Hiermit erkläre ich, dass dies mein erster Promotionsversuch an einer in- oder ausländischen Hochschule ist. Weiterhin versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, keine außer den angegebenen Quellen oder Hilfsmittel genutzt, alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet sowie diese Dissertation in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule eingereicht habe.

---

Benjamin Danilo Klee, Marburg, Datum



# Akademischer Werdegang

Name: Benjamin Danilo Klee geb. Klee

Geburtsdatum: 11. November 1988

Geburtsort: Marburg

Was	Wann	Note
Abitur an der Elisabethschule in Marburg	2008	1,7
Beginn Bachelor Studium Chemie in Marburg	SS 2009	
Bachelor Chemie abgeschlossen	19.09.2012	2,3
Beginn Master Studium Chemie in Marburg	WS 2012/2013	
Master Chemie abgeschlossen	29.09.2015	1,1