

# **Modellierung von Beugungsintensitäten kovalenter Gläser mittels Streuung an Atomclustern**

Dissertation  
zur  
Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)  
der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der  
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von  
**Robert Grabinski**  
aus Zabrze

Bonn, Februar 2004

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der  
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Referent: Prof. Dr. A. Kirfel
2. Referent: Prof. Dr. C. Marian

Tag der Promotion: 2004

# Inhaltsverzeichnis

<b>Motivation und Problemstellung</b>	<b>1</b>
<b>I Grundlagen</b>	<b>5</b>
<b>1 Aufbau von Gläsern</b>	<b>7</b>
1.1 Glasarten . . . . .	9
1.2 Strukturmodell-Konzepte . . . . .	10
1.2.1 Modelle ohne Fernordnung . . . . .	11
1.2.2 Modelle mit beschränkter Fernordnung . . . . .	15
1.3 Beschreibung der Strukturen von Gläsern . . . . .	19
1.3.1 Ordnungsbereiche . . . . .	19
1.3.2 Verteilungsfunktionen im direkten Raum . . . . .	22
1.3.3 Topologische Merkmale . . . . .	26
<b>2 Experimentelle Methoden zur Strukturanalyse nichtkristalliner Festkörper</b>	<b>31</b>
2.1 Beugungsmethoden am Beispiel der Röntgenbeugung . . . . .	32
2.1.1 Beugung am Atom, Atomformfaktor . . . . .	32
2.1.2 Beugung an Atomanordnungen ohne Translationssymmetrie . . . . .	35
2.1.3 Radiale Dichteverteilungen . . . . .	37
2.2 Unterschiede bei Neutronen- und Elektronenbeugung . . . . .	39
2.3 Erzeugung und Verwendung element-spezifischer Streukontraste . . . . .	42
<b>3 Strukturmodellierungen mit Simulations-Rechnungen</b>	<b>47</b>
3.1 Molecular Mechanics (MM) . . . . .	50
3.2 Molekulardynamik (MD) . . . . .	51
3.3 Monte Carlo Methoden (MC/RMC) . . . . .	52
3.4 Zusammenfassung . . . . .	54

<b>II</b>	<b>Strukturinformationen aus Beugungsdaten</b>	<b>55</b>
<b>4</b>	<b>Anwendung der Debye-Formel</b>	<b>57</b>
4.1	Berechnung von Streuintensitäten und Verteilungsfunktionen . . . . .	57
4.2	Einflüsse auf Streuintensitäten und Verteilungsfunktionen . . . . .	62
4.2.1	Besetzungsfaktoren . . . . .	62
4.2.2	Clustergröße und -form . . . . .	64
4.2.3	Atomformfaktoren und Korrekturterme für anomale Dispersion . . . . .	67
4.2.4	Temperaturfaktoren . . . . .	69
4.2.5	Integrationsgrenzen bei der Fouriertransformation . . . . .	71
4.2.6	Bewertung der Einflußfaktoren . . . . .	75
4.3	Erweiterung der Debye-Formel . . . . .	76
4.4	Anwendungen im SFB 408 . . . . .	78
<b>5</b>	<b>Anpassung an das Experiment durch variable Clusterkombinationen</b>	<b>79</b>
5.1	Modellierung von Interferenzfunktionen . . . . .	79
5.2	Zusätzliche Verwendung von Debye-Waller-Faktoren . . . . .	89
5.2.1	Problemstellung . . . . .	90
5.2.2	Beschreibung der Suchmethode . . . . .	92
5.3	Zusammenfassung . . . . .	99
<b>III</b>	<b>Anwendung auf kovalente Gläser</b>	<b>101</b>
<b>6</b>	<b>Amorphes SiO<sub>2</sub> (Kieselglas)</b>	<b>103</b>
6.1	Wissensstand zur Struktur von Kieselglas . . . . .	103
6.2	Verwendete Cluster: SiO <sub>4</sub> -Tetraeder-Ringe . . . . .	105
6.3	Modellierung von Röntgenbeugungsdaten . . . . .	110
6.3.1	Experimentelle Referenzdaten . . . . .	110
6.3.2	Durchgeführte Modellierungen, Ergebnisse . . . . .	112
6.4	Modellierung von Neutronenbeugungsdaten . . . . .	126
6.4.1	Experimentelle Referenzdaten . . . . .	126
6.4.2	Modellierungen, Ergebnisse . . . . .	128
6.5	Vergleich Röntgen- / Neutronenbeugung . . . . .	136
6.6	Zusammenfassung . . . . .	139
<b>7</b>	<b>Amorphes GeO<sub>2</sub></b>	<b>141</b>
7.1	Zur Struktur von amorphem GeO <sub>2</sub> . . . . .	141
7.2	Experimentelle Referenzdaten . . . . .	143
7.2.1	Röntgenbeugung . . . . .	143
7.2.2	Neutronenbeugung . . . . .	144
7.3	Verwendete Cluster . . . . .	146

7.4	Ergebnisse der Modellierungen . . . . .	149
7.4.1	Modellfunktionen . . . . .	149
7.4.2	Radiale Verteilungsfunktionen . . . . .	152
7.5	Zusammenfassung . . . . .	154
 <b>IV Diskussion</b>		<b>155</b>
 <b>8 Diskussion und Ausblick</b>		<b>157</b>
8.1	Bewertung der Methode . . . . .	157
8.2	Anwendungsmöglichkeiten . . . . .	159
 <b>Zusammenfassung</b>		<b>163</b>
 <b>Literaturverzeichnis</b>		<b>165</b>
<b>Anhang</b>		
<hr/>		
<b>A Kurzbeschreibung des Programms CLUSCAT</b>		<b>183</b>
A.1	Details zur Implementierung und Verfügbarkeit . . . . .	183
A.2	Funktionsumfang . . . . .	184
A.3	Komplexität der Fit-Routine mit Temperaturfaktoren . . . . .	186
A.3.1	Grundlagen der Analyse von Algorithmen . . . . .	186
A.3.2	Laufzeitverhalten . . . . .	188
 <b>B Verwendete Atomcluster</b>		<b>191</b>
B.1	SiO <sub>2</sub> . . . . .	191
B.1.1	Coesit . . . . .	191
B.1.2	Cristobalit . . . . .	192
B.1.3	Keatit . . . . .	193
B.1.4	Moganit . . . . .	194
B.1.5	Quarz . . . . .	195
B.1.6	Tridymit . . . . .	196
B.1.7	Zeolith (SiO <sub>2</sub> ) . . . . .	197
B.2	GeO <sub>2</sub> . . . . .	198
 <b>C Ergebnisse der Modellierungen</b>		<b>201</b>
C.1	SiO <sub>2</sub> . . . . .	201



# Motivation und Problemstellung

Glas ist einer der ältesten Werkstoffe der Menschheit: der älteste archäologisch datierte Fund ist ein 9000 Jahre altes ägyptisches Amulett; viele weitere frühe Glasobjekte des dritten vorchristlichen Jahrtausends sind bekannt aus Ägypten, Kleinasien und dem Zweistromland. Eine erste etablierte „Glasindustrie“ zu Beginn der 18. ägyptischen Dynastie (ca. 1550 v. Chr.) ist belegt (Musikant, 1987). Die erste schriftliche Erwähnung findet die Glasherstellung in der Bibliothek des Königs Assurbanipal von Ninive (668–627 v. Chr.) auf Tontäfelchen mit Keilschrifttexten, deren Inhalt bis ins 2. vorchristliche Jahrtausend zurückgehen soll:

„Nimm 60 Teile Sand, 180 Teile Asche aus Meerespflanzen, 5 Teile Kreide –  
und du erhältst Glas.“

Im wesentlichen werden Natrongläser weiterhin so hergestellt; Siliziumdioxid (Sand), Calciumoxid (Kalk) und Natriumoxid (Soda) sowie etwaige Zusätze werden vermengt, unter großer Hitze verschmolzen und anschließend schnell abgekühlt. Eine erste einschneidende Wende in der Glasherstellung war die Erfindung der Glasmacherpfeife, als im frühen 1. Jahrhundert v. Chr. entdeckt wurde, dass flüssiges Glas mit heißer Luft aufgebläht werden kann (Stern und Schlick-Nolte, 1994). Bis etwa zur Mitte des 19. Jahrhunderts beschränkte sich die Verwendung von Glas auf Kunst- und Gebrauchsgegenstände des Alltags. Den zweiten Wendepunkt in der Geschichte des Glases markierte dann die Einführung der maschinellen Glaserzeugung in den ersten großindustriellen Anlagen Anfang des 20. Jahrhunderts. Ab diesem Zeitpunkt nahm die Vielfalt der technischen Anwendungen stetig zu, insbesondere in der optischen Industrie. Heutzutage spielen verschiedenste Gläser (und andere nichtkristalline Materialien wie z. B. Keramiken) eine wichtige Rolle in Industrie und Technik. Einen umfassenden materialwissenschaftlichen Überblick über die Eigenschaften und aktuelle Anwendungen von Gläsern und anderen amorphen Materialien und deren technische Bedeutungen geben z. B. Scholze (1988) und Zarzycki (1991). Bei letztgenanntem findet sich auch ein ausführlicher Abriss der Technikgeschichte des Glases.

Trotz dieser Jahrtausende alten Geschichte von Glas als Werkstoff kann die heutige Wissenschaft die Struktur von Gläsern nur unzureichend beschreiben – ganz im Gegensatz zu den Strukturen kristalliner Festkörper. Die wissenschaftliche Untersuchung von Gläsern und anderer nichtkristalliner Materialien im materialwissenschaftlichen Sinne beschränkte sich zunächst auf den Herstellungsprozeß als solchen und die Untersuchung der makroskopischen chemischen und physikalischen Eigenschaften. Erst in den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts entstanden Theorien zum strukturellen Aufbau von Gläsern, und

zwar im Zuge der Etablierung der Röntgenstrukturanalyse kristalliner Materialien. Im Gegensatz zu Kristallstrukturen können die Strukturen von nichtkristallinen Substanzen wie Gläsern experimentell nicht abgebildet werden, da in ihnen keine *Fernordnung* der Atome vorliegt. Experimente mit abbildenden (STM, AFM, TEM) und spektroskopischen (XAS, NMR) Methoden sowie den Beugungsmethoden (Elektronen-, Röntgen- und Neutronenbeugung) können lediglich Aussagen über die *Nahordnung* wie mittlere Koordinationszahlen und mittlere interatomare Abstände im Bereich der ersten oder bestenfalls zweiten Koordinationssphäre machen. (Teil-)Ergebnisse sind – bei den Beugungsmethoden – eindimensionale radiale Verteilungsfunktionen im direkten Raum, d. h. die Ergebnisse erlauben keine unmittelbare dreidimensionale Darstellung der Atomanordnungen. Die Kenntnis der Struktur eines Festkörpers ist aber unabdingbare Voraussetzung für das vollständige Verständnis seiner chemischen und physikalischen Eigenschaften. Man spricht in diesem Zusammenhang von (quantitativen) *Struktur-Eigenschaftsbeziehungen*, deren Verständnis u. U. eine Veränderung der Synthese und letztlich eine Verbesserung der Materialeigenschaften ermöglicht (Gastreich, 2001b).

Daher werden seit etwa drei Jahrzehnten auf experimentelle Beobachtungen beruhende Computersimulationen durchgeführt, um repräsentative *Strukturmodelle* zu erzeugen und das Verständnis von Herstellung und strukturellem Aufbau nichtkristalliner Materialien sowie der theoretischen Beschreibung aller damit verbundenen Vorgänge zu erhöhen. Die notwendige Verbindung zwischen Experiment und Theorie und die daraus resultierenden Synergieeffekte sind auch im Fokus des Sonderforschungsbereiches 408 „Anorganische Festkörper ohne Translationssymmetrie – Synthese, Struktur und Modellierung“, in dessen Rahmen (Teilprojekte B9, B10) die vorliegende Arbeit entstand. Der Vergleich von Simulations- und experimentellen Ergebnissen erleichtert die Interpretation experimentell ermittelter Strukturdaten und ermöglicht im Gegenzug die Bestätigung der Modelle und der ihnen zugrundeliegenden theoretischen Ansätze.

In diesem Kontext steht auch die Motivation zur vorliegenden Arbeit: am Beispiel von zwei bereits vielfach untersuchten Gläsern (Kieselglas und GeO<sub>2</sub>-Glas) wird ein Modellierungsverfahren geprüft, welches

1. die Möglichkeiten der Interpretation der Ergebnisse von Beugungsexperimenten verbessert, hierbei insbesondere eine Separation von partiellen Verteilungsfunktionen ermöglicht, und
2. als Ausgangspunkt für die Generierung von Startmodellen für weitergehende Strukturmodellierungen dienen kann.

Modelliert werden dabei nicht die Strukturen (Atomanordnungen) der Gläser selbst, sondern die experimentellen Beobachtungen (Streuintensitäten bzw. reduzierte Interferenzfunktionen). Grundlage für diese Modellierungen sind geometrisch klar definierte Atomgruppen, im weiteren „*Cluster*“, als Ausschnitte aus bekannten Kristallstrukturen.

---

Die vorliegende Arbeit ist folgendermaßen gegliedert:

Teil I Ein einführender Teil zu den **Grundlagen** erläutert die in der Literatur gängigen Konzepte zur Beschreibung der Strukturen von Gläsern (Kapitel 1), gibt eine Einführung in die Beugungsmethoden unter Berücksichtigung der Besonderheiten bei der Anwendung auf nichtkristalline Materialien (Kapitel 2) und verschafft einen knappen Überblick über die gängigen Verfahren der Strukturmodellierung (Kapitel 3).

Teil II Im theoretischen Teil **Strukturinformationen aus Beugungsdaten** wird die Berechnung von Streuintensitäten und radialen Verteilungsfunktionen beschrieben (Kapitel 4) und die Methode der Anpassung der Modellfunktionen an experimentelle Referenzdaten mit Hilfe hypothetischer Modell-Cluster entwickelt (Kapitel 5).

Teil III Im praktischen Teil **Anwendung auf kovalente Gläser** folgt die Anwendung der vorgeschlagenen Modellierungsmethode anhand der Beispiele Kieselglas (Kapitel 6) und  $\text{GeO}_2$ -Glas (Kapitel 7).

Teil IV Im abschließenden Teil **Diskussion** erfolgt eine Bewertung des vorgeschlagenen Verfahrens sowie ein Diskussion künftiger Anwendungsmöglichkeiten (Kapitel 8).

Im Anhang wird u. a. das im Rahmen der vorliegenden Arbeit erstellte Softwarepaket CLUSCAT dokumentiert.



# **Teil I**

## **Grundlagen**



# 1 Aufbau von Gläsern

Der nichtkristalline Zustand wird üblicherweise bezüglich des geordneten, periodischen, d.h. kristallinen Zustandes definiert: *nichtkristallin, nichtperiodisch, amorph*<sup>1</sup>. Er betrifft somit eine ganze Suite verschiedener Materialien wie Keramiken, Gläser, Polymere, amorphe Dünnschichten und Metalle sowie – im weiteren Sinne – Flüssigkeiten und Schmelzen. In ihnen weisen die atomaren Bausteine keine periodische Anordnung über einen größeren Bereich auf, eine Fernordnung ist nicht vorhanden. Derartige Materialien sind jedoch nicht völlig strukturlos: amorphe Substanzen besitzen eine ausgeprägte Nahordnung der Atome, insbesondere im Bereich der ersten Nachbarn.

Die vorliegende Arbeit befasst sich vornehmlich mit kovalenten, netzwerkbildenden oxidischen und silikatischen Gläsern, die entsprechend den Koordinationspolyedern ihrer kristallinen Modifikationen über eine definierte Nahordnung verfügen und ihren Untersuchungen mit Beugungsmethoden, insbesondere mit Röntgenstrahlung. Hierzu existiert eine Vielzahl einführender Texte. Die Ausführungen in diesem Kapitel stützen sich im Wesentlichen auf die Monographien von Warren (1969), Waseda (1980), Elliott (1990) und Vogel (1994) sowie verschiedene Übersichtsartikel (Gaskell, 1991; Wright u. a., 1991; Wright, 1994).

Gläser bilden eine Untergruppe der nichtkristallinen Festkörper. Sie sind *„amorphe Festkörper, die aus einer Schmelze durch Einfrieren der Flüssigkeitsstruktur beim Abkühlen bzw. Abschrecken entstehen. Gläser unterscheiden sich von kristallinen Stoffen dadurch, daß sie keine definierten Schmelz- bzw. Erstarrungstemperaturen, sondern einen Transformations- bzw. Erstarrungsbereich aufweisen, in dem sich keine Phasenumwandlungen zeigen. Gläser weisen eine flüssigkeitsähnliche, ungeordnete Struktur auf, woraus eine Isotropie der Eigenschaften resultiert. Glas ist thermodynamisch metastabil.“*

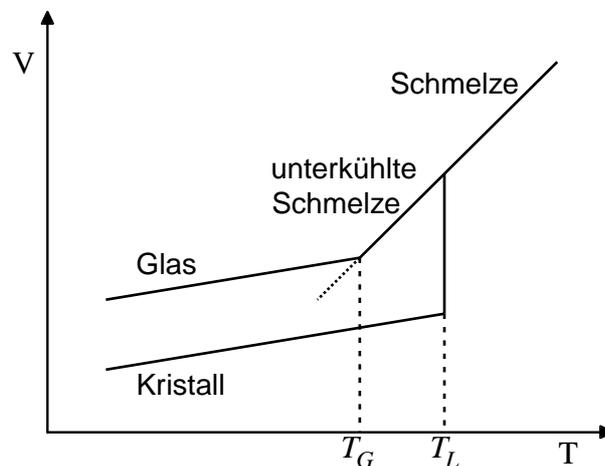
Lexikon der Chemie (1998)

In der Literatur werden jedoch auch andere Definitionen für den Begriff „Glas“ verwendet, was darin begründet ist, daß der *Glasübergang* noch nicht vollständig verstanden ist – im Gegensatz zu Phasenübergängen 1. Ordnung wie z. B. dem Einfrieren einer Flüssigkeit (Haarer und Spiess, 1995). Die thermodynamischen Aspekte der Glasbildung sind ein eigenständiges Forschungsgebiet (siehe hierzu z. B. Gutzow und Schmelzer, 1995; Wu, 1999) und nicht Gegenstand dieser Arbeit.

---

<sup>1</sup>gestaltlos, ungeformt <griech.>

Gläser werden oft als „unterkühlte Flüssigkeiten“ bezeichnet; der Zusammenhang zwischen Flüssigkeit bzw. Schmelze, unterkühlter Flüssigkeit, Glas und kristallinem Festkörper läßt sich als Funktion einer Größe erster Ordnung darstellen, z. B. des Volumens als Funktion der Temperatur (Abbildung 1.1). Wird eine Schmelze *langsam* unter ihre Liquidustemperatur  $T_L$  abgekühlt, bilden sich Kristallkeime und die Kristallisation setzt spontan ein. Im Falle einer *schnellen* Abkühlung hingegen kann die Kristallisation ausbleiben. Die Schmelze wird zunehmend starrer, da die Viskosität exponentiell mit abnehmender Temperatur steigt. Nach allgemeiner Konvention wird eine Flüssigkeit durch Abkühlen zum Glas bzw. nimmt einen als solches definierten Zustand ein, wenn ihre Viskosität  $10^{13}$  Poise erreicht<sup>2</sup>. Bei Temperaturen oberhalb  $T_G$ , der Glasübergangstemperatur, liegt eine unterkühlte Flüssigkeit/Schmelze vor, unterhalb  $T_G$  ein Glas. Dieser Übergang ist kein thermodynamischer, sondern nur ein Übergang für „praktische Zwecke“ (Kittel, 1999).



**Abbildung 1.1:**

Das Volumen  $V$  als Funktion der Temperatur  $T$  für den flüssigen, unterkühlten, glasigen und kristallinen Zustand (schematisch).  $T_G$  = Glasübergangstemperatur,  $T_L$  = Liquidustemperatur.

Die Abgrenzung der Begriffe „Glas“ und „amorpher Festkörper“ wird in der Literatur nicht einheitlich gehandhabt. Gupta (1996) diskutiert diesen Fragenkomplex auf struktureller und thermodynamischer Grundlage und liefert klare Unterscheidungskriterien. Danach lassen sich entgegen etablierten Definitionen die nichtkristallinen Festkörper disjunkt in Gläser und amorphe Festkörper unterteilen: ein Glas liegt dann vor, wenn die Nahordnung (erste Koordinationssphäre) in der Schmelze mit der im nichtkristallinen Festkörper identisch ist. So sind z. B. die Siliziumatome in *Kieselglas* und  $\text{SiO}_2$ -Schmelze vierfach koordiniert. Bei unterschiedlicher Koordination der Atome in Schmelze und nichtkristallinem Festkörper sollte dagegen von einem amorphen Festkörper gesprochen werden. Auch hier ist Silizium ein gutes Beispiel; die Atome haben in geschmolzenem

<sup>2</sup>Die SI-Einheit der Viskosität ist  $\text{Nsm}^{-2}$ , so daß  $1\text{Poise} = 0.1\text{Nsm}^{-2}$ .

reinem Silizium Koordinationszahlen größer Vier, wohingegen sie im nichtkristallinen Festkörper vierfach koordiniert sind. In der vorliegenden Arbeit wird zwischen den Begriffen „Glas“ und „amorpher Festkörper“ nicht explizit unterschieden; „amorpher Festkörper“ wird synonym zum Ausdruck „nichtkristalliner Festkörper“ verwendet, also im Sinne des Oberbegriffs.

Eine gängige Einteilung der verschiedenen Glasarten erfolgt z. B. nach chemischer Zusammensetzung und Art der Hauptkomponenten (Oxidgläser, Chalkogenidgläser, usw.), d. h. diese Unterteilung ist nicht explizit an strukturelle Merkmale gekoppelt. Ein alternatives Kriterium zur Klassifizierung von Gläsern ist der in ihnen vorhandene Typ der chemischen Bindung (Abschnitt 1.1), da durch diese die Nahordnung bestimmt wird und sich daraus weitergehende Modellvorstellungen zum strukturellen Aufbau ableiten lassen. Die konzeptuellen Strukturmodelle (Abschnitt 1.2) lassen sich grob nach folgenden Ansätzen unterteilen: (i) Modelle ohne Fernordnung und (ii) Modelle mit beschränkter Fernordnung. Auf der Grundlage eines geeigneten Strukturkonzeptes leiten sich in Verbindung mit den experimentellen Verfahren sukzessiv die Konzepte der Strukturbeschreibung nichtkristalliner Systeme ab (Abschnitt 1.3).

## 1.1 Glasarten

Die Art der interatomaren Wechselwirkung bestimmt die atomare Nahordnung eines Glases. In Festkörpern sind die vier wichtigsten Bindungsarten: ionische, kovalente, metallische und die stets vorhandene van-der-Waals-Bindung. Sie sind durch unterschiedliche Elektronendichteverteilungen entlang der Bindungen charakterisiert. Glasbildende Systeme sind praktisch für alle Bindungstypen und Mischtypen bekannt.

**Ionische Bindung:** Bei der ionischen Bindung erfolgt ein Elektronentransfer vom Kation (niedrige Ionisierungsenergie) zum Anion (hohe Elektronegativität). Der Festkörper besteht dann aus positiven und negativen Ionen, die durch Coulomb-Wechselwirkung gebunden sind. Die Coulomb-Wechselwirkung ist ungerichtet und langreichweitig und führt damit zu hohen Koordinationszahlen und hohen Bindungsenergien. Vertreter für diesen Typ sind z. B. Zirkoniumfluoridgläser.

**Kovalente Bindung:** Die kovalente Bindung ist gekennzeichnet durch die Ausbildung lokalisierter Bindungsorbitale und Überlappung der Elektronenhüllen zweier benachbarter Atome. Diese Orbitale werden durch zwei Elektronen mit entgegengesetzten Spins besetzt (Elektronenpaarbindung). Das Pauliprinzip verlangt die Orthogonalität der Orbitale auf einem Atom. Das hat zwei Konsequenzen. Einmal führt es durch Symmetrieauswahl zu gerichteten kovalenten Bindungen, zum anderen ist die Anzahl der Bindungen durch die Anzahl der ungepaarten Valenzelektronen gegeben, da ein Atom höchstens so lange Bindungen eingehen kann, bis die nächsten Edelgaskonfigurationen der beteiligten Atome erreicht sind. Beim Silizium führt

dies zur typischen Tetraederkonfiguration (Ausbildung von  $sp^3$ -Hybridorbitalen) mit vier kovalenten Bindungen. Ein Vertreter dieser Gruppe ist Kieselglas,  $\text{SiO}_2$ .

**Metallische Bindung:** Die metallische Bindung ist charakterisiert durch die Delokalisierung der äußeren Valenzelektronenzustände zu einem Band aus nicht lokalisierten Zuständen (Leitungselektronen). Die zurückbleibenden positiven Metallionen besitzen gefüllte Edelgasschalen. Die Bindung wird bewirkt durch die Erniedrigung der kinetischen Energie der delokalisierten Elektronen. Sie ist ungerichtet, was wiederum zu großen Koordinationszahlen führt. In Übergangsmetallen und Edelmetallen tragen auch die  $d$ -Elektronen durch Hybridisierung zur Bindung bei, ähnlich der kovalenten Bindung. Reine Metalle lassen sich auch bei extrem schneller Abkühlung nur schwer in den Glaszustand bringen, für Legierungen aus Atomen mit kleiner Größenvarianz ist dies einfacher, z. B. in den Systemen Ni-P, Ag-Cu.

**Van-der-Waals-Bindung:** Die „Van-der-Waals-Bindung“ beruht auf einer schwach anziehenden Dipol-Dipol-Wechselwirkung. Diese tritt auf, wenn in Atomen oder Molekülen gegenseitig hochfrequente Dipolmomente aufgrund der Bewegung der Elektronen („Ladungsfluktuation“) induziert werden. Die Wechselwirkung über diese induzierten Dipolmomente führt zu einer schwachen elektrischen Anziehungskraft. Die Bindung ist im zeitlichen Mittel ungerichtet und favorisiert ebenfalls hohe Koordinationszahlen. Eine van-der-Waals-Wechselwirkung ist grundsätzlich bei allen Festkörpern vorhanden; treten aber gleichzeitig andere Bindungsarten auf, so spielt sie wegen ihrer Schwäche nur eine untergeordnete Rolle. Die meisten Gläser, in denen die Van-der-Waals-Bindung einen größeren Anteil an der chemischen Bindung ausmacht, sind organische Molekülgläser. Ein Beispiel für ein anorganisches Molekülglas ist  $\text{P}_{0,67}\text{S}_{0,33}$  (Verall und Elliott, 1988).

## 1.2 Strukturmodell-Konzepte

Viele Vorstellungen über die Struktur von Gläsern sind eng verknüpft mit Strukturmerkmalen von Flüssigkeiten und Schmelzen auf der einen sowie von Kristallen auf der anderen Seite. Diese Vorstellungen sind in der traditionellen Herstellung von Gläsern – dem Abschrecken einer Schmelze – begründet.

“Glasses may be considered to be an *approach* to the crystalline state or as a *departure* from the liquid state.”  
(Gaskell, 1991)

In den 30er Jahren des 20. Jahrhunderts haben sich nahezu zeitgleich zwei Schulen entwickelt, die von diesen gegensätzlichen Blickpunkten ausgehend Modellvorstellungen zu Glasstrukturen entwickelt haben: die Kristallit-Theorie nach Lebedev (1921) und die Netzwerkhypothese nach Zachariasen (1932). Beide Ansätze wurden in der Literatur kon-

rovers diskutiert<sup>3</sup>. Obwohl sich in der aktuellen Forschung die Meinung durchsetzt, daß die tatsächliche Struktur eines kovalenten Glases zwischen diesen extremen Sichtweisen anzusiedeln ist<sup>4</sup>, eignen sich die ihnen jeweils zugrundeliegenden Ansätze, um die verschiedenen Modellvorstellungen zu klassifizieren.

### 1.2.1 Modelle ohne Fernordnung

Die Theorien, die von einer statistischen Anordnung der Atome ausgehen, fußen neben thermodynamischen auf strukturechemischen Überlegungen und postulieren eine regelmäßige Anordnung der Atome lediglich für die erste Nachbarschale. Diese Annahmen lassen sich leicht experimentell bestätigen: die Varianzen von Bindungslängen und -winkeln sind nur unwesentlich größer als bei vergleichbaren kristallinen Strukturen. Die Verknüpfung der Atome bzw. Baugruppen erfolgt jedoch in einem weiteren Verteilungsbereich, so daß Korrelationen ab der zweiten Nachbarschale schnell abnehmen. Im Wesentlichen fallen in diese Kategorie zwei unterschiedliche Konzepte: ungeordnete Netzwerke aus Koordinationspolyedern (z. B. kovalente Oxidgläser) und ungeordnete Kugelpackungen für Modelle gleichartiger Atome (z. B. Metallgläser).

#### Kontinuierliche Netzwerke: Kovalente Gläser

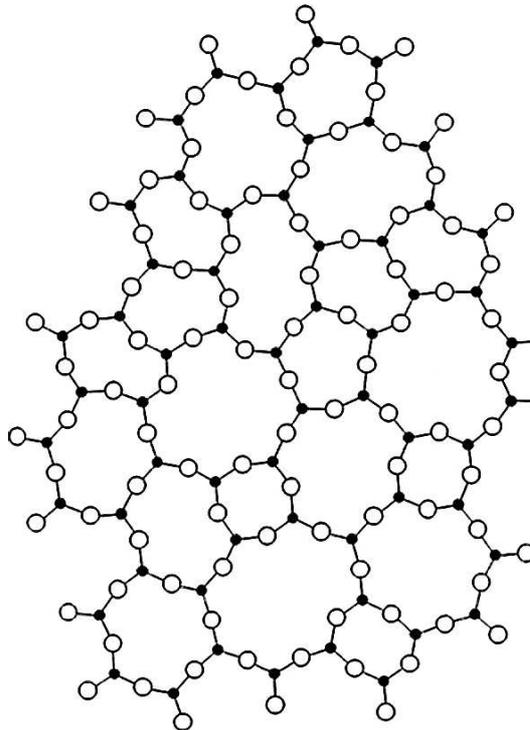
Zachariasen hat 1932 die Hypothese des kontinuierlichen statistischen Netzwerkes (CRN, continuous random network <engl.>) vorgeschlagen. Diese ist interessant für Gläser, in denen gerichtete Bindungen, entweder kovalente oder gemischt kovalent-ionische, überwiegen. Das Modell wurde experimentell durch Warren (1933; 1934b; 1936) untermauert und erweitert<sup>5</sup>. Es geht aus von einem dreidimensionalen Netzwerk regelmäßiger Baugruppen – meist Polyeder – in einfach zusammengesetzten Gläsern wie  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$  oder  $\text{BeF}_2$ . Die Baueinheiten sind nichtperiodisch und nichtsymmetrisch angeordnet (Abbildung 1.2) und sollten folgenden Eigenschaften aufweisen:

- Die Verknüpfung erfolgt über höchstens ein Atom.
- Die Anionen (z. B.  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{S}^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ) bilden höchstens zwei Bindungen zu Zentralatomen der Polyeder aus. Die Anionen erfüllen somit eine Brückenfunktion.
- Die Anzahl der Ecken eines Polyeders ist kleiner sechs.
- Ein Polyeder ist über mindestens drei Polyederecken mit anderen Polyedern verknüpft.

<sup>3</sup>Als neuerer leidenschaftlicher Beitrag, der auch auf historische Aspekte eingeht, sei z. B. der Rückblick von Porai-Koshits (1985) angeführt.

<sup>4</sup>Ein interessantes Hybrid-Modell haben Mariani und Burdett (1990) mit dem "modulated network model" vorgeschlagen.

<sup>5</sup>Der Zusatz "random" stammt von Warren.



**Abbildung 1.2:**

Zweidimensionale schematische Darstellung eines Netzwerkes der Zusammensetzung  $A_2O_3$  als Analogie zu einem dreidimensionalen Netzwerk. Die „Koordinationspolyeder“ ( $AO_3$ -Gruppen) selbst sind praktisch ungestört (aus Zachariasen, 1932, *Nachdruck mit freundlicher Genehmigung der American Chemical Society*).

Anhand dieser Kriterien erscheint der englische Begriff “random” nicht ganz glücklich gewählt, da ein Netzwerk mit diesen Eigenschaften nicht mehr von Grund auf zufällig sein kann. Vielmehr ergibt sich – im statistischen Sinne – die topologisch-geometrische Unordnung des Systems aus den Freiheitsgraden der Polyederverknüpfungen unter Berücksichtigung strukturechemischer Randbedingungen.

In komplizierter zusammengesetzten Gläsern mit zusätzlichen, größeren Kationen (z. B. im System  $SiO_2-Na_2O$ ) erfolgt eine Modifikation des Netzwerkes. Der Verknüpfungsgrad der Baueinheiten wird niedriger, endständige Anionen der Polyeder müssen auch die großen Kationen koordinieren, welche in geeigneten Lücken zwischen den Polyedern Platz nehmen. Die Theorie geht davon aus, daß die großen Kationen statistisch auf Hohlräume des Netzwerkes verteilt sind. Zachariasen unterteilt die Kationen in Gläsern in zwei Gruppen:

- (a) Drei- oder vierfachkoordinierte Netzwerkbildner wie Si, B, P, Ge, As, Be, F, usw.
- (b) Netzwerkwandler wie Na, K, Ca, Ba, usw. mit Koordinationszahlen größer oder gleich sechs.

Außerdem gibt es intermediäre Kationen wie Al, Mg oder Zn, die vier- bis achtfach koordiniert sein und sowohl netzwerkbildend als auch -wandelnd wirken können.

Zumindest für einige konventionell hergestellte Gläser können viele Eigenschaften durch das Konzept von Zachariasen erklärt werden. So geht mit Einbringung von zusätzlichen Netzwerkwandlern aufgrund des niedrigeren Vernetzungsgrades eine Erhöhung der Mobilität der Baugruppen einher. Dies bewirkt eine niedrigere Viskosität und eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit. Die statistische Verteilung der Netzwerkwandler bedingt eine kontinuierliche Änderung von makroskopischen Eigenschaften wie Brechungsindex oder Dichte in Abhängigkeit von der chemischen Glaszusammensetzung (Vogel, 1994).

Eine Ergänzung erfuhr die Theorie des kontinuierlichen statistischen Netzwerkes durch Dietzel (1942), der Goldschmidts empirische Regeln zur Glasbildung, beruhend auf den Größenverhältnissen Kation / Anion, erweiterte: unter Berücksichtigung der Ionenladung wird eine „Kationenfeldstärke“ eingeführt, in die der Abstand der Atome (Kation und Anion) und ihre Ladungen eingehen. Anhand dieser Größe können die Kationen den von Zachariasen vorgeschlagenen Gruppen zugeordnet werden. Es können auch Einflüsse der Kationen auf Prozesse wie Schmelz- und Glasbildung sowie Kristallisation beschrieben werden.

Die lokalen Umgebungen von netzwerkmodifizierenden Kationen hat Greaves (1985) in einer ausführlichen EXAFS-Studie<sup>6</sup> an verschiedenen silikatischen Gläsern untersucht. In seinem Modell des „modified random network“ (MRN) wird das Bild von zwei unterschiedlichen „Sub-Netzwerken“ propagiert: zwischen durch Netzwerkbildnern aufgebauten Netzwerken sind unregelmäßige Kanäle mit netzwerkmodifizierenden Kationen eingeschaltet (Abbildung 1.3) Diese Interpretation des Netzwerkes soll verschiedene physikalischen Eigenschaften, z. B. Diffusionsvorgänge, zumindest qualitativ erklären können.

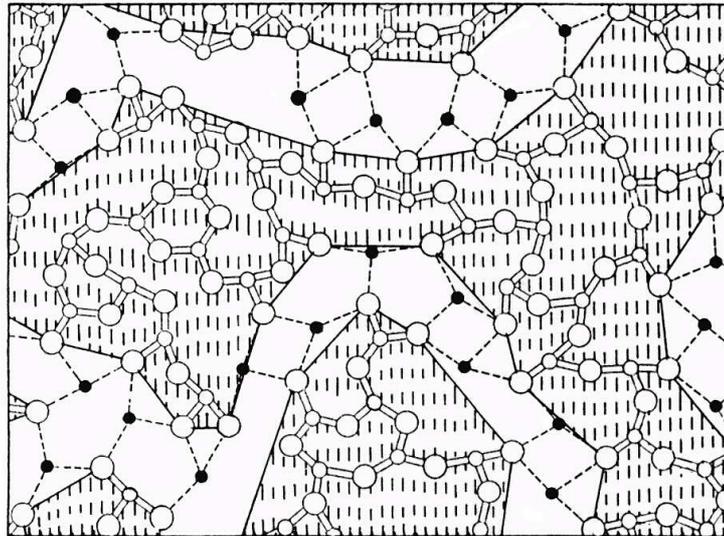
Die Zachariasen-Warren Netzwerkhypothese, wie sie auch oft genannt wird, wurde in den letzten Jahrzehnten vielfach erweitert und in Überlegungen zur Erzeugung von dreidimensionalen Strukturmodellen einbezogen. Die ersten Strukturmodelle wurden in den 60er Jahren in Handarbeit gefertigt. Auf sie wird im Abschnitt 3 zur Strukturmodellierung näher eingegangen.

### **Ungeordnete Kugelpackungen: Metallische Gläser**

Für metallische Gläser, ionische Gläser oder andere Systeme ohne gerichtete Bindungen ist die Netzwerkhypothese als Strukturkonzept ungeeignet. An ihre Stelle tritt das Modell der „Statistisch Dichten Kugelpackung“ (DRP, dense random packing <engl.> oder DPS, dense packing of spheres <engl.>), wobei die Atome als harte Kugeln idealisiert werden. Pionierarbeit auf diesem Gebiet leistete Bernal (1959) in seinen Untersuchungen monoatomarer Flüssigkeiten mittels handgefertigter Strukturmodelle. Bereits 1960 entwickelte Bernal ein Verfahren zur digitalen Erfassung der Atomkoordinaten und konnte mit einem

---

<sup>6</sup>extended x-ray absorption fine structure <engl.>

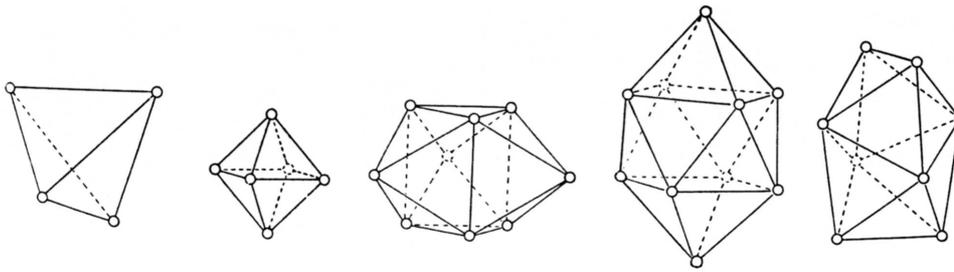


**Abbildung 1.3:**

Zweidimensionale schematische Darstellung des „modifizierten RN“-Modells nach Greaves (1985) für ein Glas der Zusammensetzung  $M_2O_3(G_2O_3)_2$ , wobei  $M$  für das netzwerkmodifizierende Kation (ausgefüllter Kreis),  $G$  für das netzwerkbildende Kation (kleiner leerer Kreis) steht. Kovalente Bindungen sind durch doppelte durchgezogene Linien dargestellt, ionische Bindungen durch gestrichelte. Der schraffierte Bereich markiert das „reguläre“ Netzwerk. Das modifizierende Kation kommt nicht isoliert vor und bildet kanalartige Bereiche (nichtschräffert). *Nachdruck mit freundlicher Genehmigung von Elsevier Science.*

einfachen Lennard-Jones-Potential (Lennard-Jones, 1924a, b) unter Relaxierung des Systems eine Minimierung der inneren Energie durchführen. Diese Modelle sind „dicht“ in dem Sinne, daß in ihrem Innern keine Lücken vorhanden sind, die weiteren Atomen Platz bieten, „statistisch“, weil zwischen Atomen, deren Abstände mehrere Kugeldurchmesser betragen, keine Korrelationen vorhanden sind. Die Packungsdichten der statistischen Kugelpackungen ergeben sich im Einklang mit experimentellen Befunden um 10–15% geringer als bei kristallinen Kugelpackungen. Die interatomaren Zwischenräume können im einfachsten Modell mit nur einer Atomsorte zum Großteil durch fünf idealisierte Polyeder (Abbildung 1.4) beschrieben werden, wobei Tetraeder und Oktaeder als Lücken in der Packung überwiegen (Finney, 1970). Polk (1970, 1972) hat das Modell auf metallische Legierungen mit Atomsorten unterschiedlicher Größe erweitert, indem die kleineren Metallatome in die größeren Polyederlücken eingefügt werden.

Das Konzept, Art und Verteilung der interatomaren Zwischenräume als Charakteristikum der Struktur eines Glases heranzuziehen, wurde von Chan und Elliott (1991) auch auf nichtmetallische Gläser übertragen. Einen „Atlas“ mit 126 idealisierten Polyedern, welche die interatomaren Lücken in kristallinen und nichtkristallinen Materialien repräsentieren sollen, gibt Shackelford (1996).



**Abbildung 1.4:**

Die 5 häufigsten Lücken („Bernal holes“ <engl.>) der statistisch dichten Kugelpackung nach Bernal (1960): Tetraeder, Oktaeder, trigonales Prisma mit aufgesetzten Oktaederhälften, Archimedisches Anti-Prisma mit aufgesetzten Oktaederhälften, Dodekadeltaeder. *Nachdruck mit freundlicher Genehmigung von Nature.*

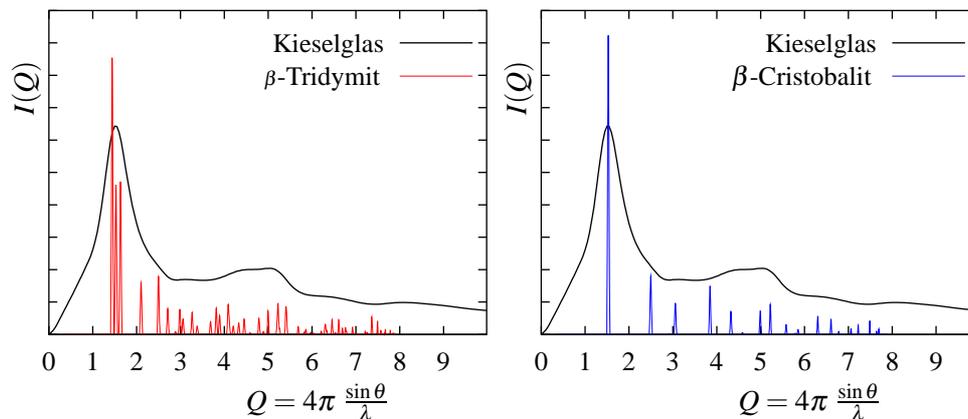
Mittlerweile werden Strukturmodelle nicht mehr handgefertigt, sondern – mit vielfachen Erweiterungen der Wechselwirkungspotentiale und modernen grafischen Darstellungsmethoden – in Computersimulationen erstellt, doch die zugrundeliegenden Prinzipien sind im Wesentlichen dieselben geblieben. Da das Modell der Statistisch Dichten Kugelpackung für kovalente silikatische Gläser nicht relevant ist, wird für weitere Einzelheiten auf weiterführende Literatur verwiesen (z. B. Chaudhari und Turnbull, 1978; Waseda, 1980; Finney und Wallace, 1981).

### 1.2.2 Modelle mit beschränkter Fernordnung

Ähnlichkeiten zwischen strukturellen Eigenschaften chemisch identisch zusammengesetzter Gläser und Kristalle im direkten (und im reziproken) Raum sind offensichtlich, vgl. Abbildung 1.5 sowie Gaskell (2000); Keen und Dove (2000). Dieser Umstand gibt Grund zur Annahme, daß Gläser zum Teil aus „kristallinen“ Bereichen bestehen können. Durch verschiedene Effekte ergeben sich nach diesen Modellvorstellungen Abweichungen von der Periodizität, d. h. im Bereich der Fernordnung.

#### Mikrokristallit-Modelle

Parallel zur Netzwerkhypothese entwickelte sich die Auffassung von einer mikrokristallinen Natur des glasigen Zustandes. Diese Entwicklung begann bereits 1921. So folgerte Lebedev aus Messungen der Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex, daß die Strukturen von Silikatgläsern submikroskopische, kristalline und relativ scharf begrenzte Bereiche enthalten, „von denen eine Form aus Quarz-Kristalliten bestehe“ (Deeg, 1963). Zur Abgrenzung von mikroskopisch sichtbaren Mikrokristallen wurde der Begriff „Kristallit“ gewählt. Erste röntgenographische Untersuchungen, die die Kristallit-Theorie favorisierten, entstanden in den 30er Jahren (Randall u. a., 1930; Valenkov und Porai-Koshits, 1936) und stützten sich auf die Übereinstimmung der Lage von Bragg-Peaks kristalliner



**Abbildung 1.5:**

Röntgendiffraktogramme kristalliner  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen im Vergleich mit Kieselglas. Im Bereich von  $Q \approx 1.5$  liegt der sogenannte „first sharp diffraction peak“ (FSDP, <engl.>) von Kieselglas.

Materialien und den als „Halos“ bezeichneten Intensitätsmaxima amorpher Proben (Abbildung 1.5, s. a. Abschnitt 4.1). Für Kieselglas werden als zugrundeliegende kristalline Strukturen seither diejenigen von Cristobalit und untergeordnet diejenigen von Tridymit angenommen (Konnert u. a., 1973, 1974).

Die frühen Formulierungen der Kristallit-Theorie mußten nach Einwänden von Warren u. a. (Warren u. a., 1936; Warren, 1937) – nämlich: die als sehr klein berechnete mittlere Kristallitgröße von ca.  $7.7\text{\AA}$  ergäbe „Kristallite“ unwesentlich größer als eine Elementarzelle (von Cristobalit) und eine nichtbeobachtete Kleinwinkelstreuung erfordere einen völlig homogenen Aufbau von Kieselglas, was einer Erklärung der Verknüpfung der postulierten Kristallite bedürfe – durch ihre Befürworter modifiziert werden. Das Konzept der diskreten Kristallite wurde von der Vorstellung abgelöst, daß in Gläsern Bereiche unterschiedlicher Ordnungsgrade existieren. Die geordneten Bereiche, in welchen die atomaren Anordnungen diejenigen kristalliner Materialien erreichen können, sind verbunden durch Bereiche geringerer Ordnung einhergehend mit Dichtefluktuationen im Nanometerbereich (Wright, 1994). Lebedev selbst empfand nicht, daß unüberwindbare Differenzen zwischen der Netzwerkhypothese und dem Konzept der „Mikro-Heterogenität“ existieren (Vogel, 1994).

### Quasikristalline Modelle

Bevor der Begriff „Quasikristall“ seine heutige Bedeutung erlangte<sup>7</sup>, wurden „quasikristalline“ Modelle für Gläser propagiert, eines der ersten von Leadbetter und Wright (1972a) für Kieselglas. Sie basieren auf kristallinen Polymorphen, für deren Ausdehnungen jeweils eine „Korrelationslänge“  $L$  als Radius angenommen wird. In diesem Sinne sind die quasikristallinen Modelle teilweise die Umsetzung der modifizierten Mikrokristallit-Theorie. Die Nahordnung im Glas wird entsprechend einer zugrundegelegten Kristallstruktur definiert, wobei die Atomkorrelationen für interatomare Abstände  $r_{ij} > L$  kontinuierlich gegen Null gehen<sup>8</sup>. Quasikristalline Modelle wurden außer für amorphes  $\text{SiO}_2$  (z. B. von Konnert u. a., 1973, 1974) und amorphes  $\text{GeO}_2$  (Desa u. a., 1987) auch für Feldspatgläser entwickelt; die Korrelationslängen bewegen sich für alle untersuchten Systeme im Bereich von 10–20 Å (Taylor, 1979; Taylor und Brown, 1979; Henderson u. a., 1984).

Die quasikristallinen Modelle liefern kein konkretes Modell eines Glases im Sinne von Atomkoordinaten („Strukturmodell“), sondern nur eine Beschreibung der Eigenschaften der mittleren interatomaren Abstände – beschränkt auf nah- und mittelreichweitige Ordnung – sowie den daraus ableitbaren geometrischen Größen. Konkrete Vorstellungen über Grenzbereiche und Verknüpfungen der kristallinen Bereiche werden nicht geliefert. Nach Gaskell (1991) kann die Methode bestenfalls eine erste Näherung der Glasstruktur geben, da sich die zugrundeliegenden Kristallstrukturen topologisch von den Gläsern unterscheiden.

### Parakristalline Modelle

Einen anderen Ansatz verfolgen die parakristallinen<sup>9</sup> Modelle für amorphes  $\text{SiO}_2$  (Hosemann u. a., 1984, 1986; Phillips, 1982a, b), deren Grundidee auf Debye und Menke (1930) zurückgeht. Ausgehend von der Struktur eines Polymorphs (meist Cristobalit) werden die Korrelationen der Atome im Glas durch Spannungen und Versetzungen innerhalb des Kristallgitters modifiziert, wobei die vorgegebene Topologie nicht verändert wird. Die Unordnung des Systems wird durch „Quasi-Ebenen“ repräsentiert, die insbesondere zur Erklärung des „First Sharp Diffraction Peak“ im Sinne Braggscher Netzebenen herangezogen werden (Gaskell und Wallis, 1996; Gaskell, 2000). Die Größe dieser „Parakristalle“

<sup>7</sup>1984 entdeckten Shechtman u. a. im System Al-Mn eine offensichtlich kristalline Phase mit Translations-symmetrie und fünfzähligen Symmetrieachsen – ein Phänomen, das unvereinbar mit der Symmetrietheorie der klassischen Kristallographie ist. Kurz darauf tauchte in der Literatur der Begriff „Quasikristall“ für derartige Phasen auf.

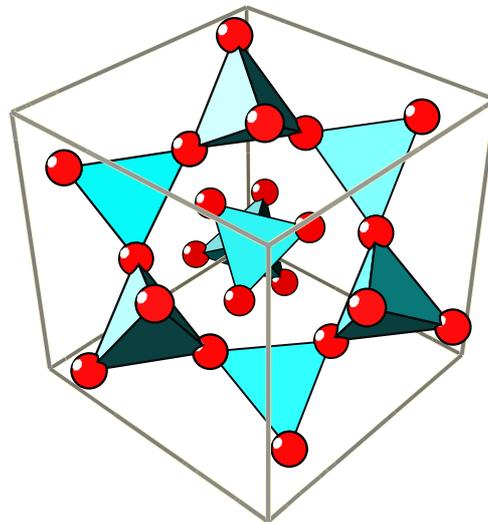
<sup>8</sup>Formal geschieht dies durch Multiplikation der Interferenzfunktion, s. Abschnitt 2.1.1, mit einer Funktion  $F(r)$  mit  $F(0) = 1$ ,  $1 \geq F(r \leq L) > 0$  und  $F(r > L) = 0$  (Leadbetter und Wright, 1972a).

<sup>9</sup>Als Parakristalle bezeichnet man nach Hosemann (1970) Kristalle oder kristallähnliche Körper, bei denen die Periodizität des Gitters nur „ungefähr“ eingehalten wird, in der Weise, daß die Gitterkonstanten um einen Mittelwert schwanken.

reicht von etwa 7.15 Å Kantenlänge einer kubischen Zelle (Hosemann u. a., 1986) bis zu 66 Å (Phillips, 1982b) für den Durchmesser eines sphärischen Parakristallits.

Auch die parakristallinen Modelle unterscheiden sich hinsichtlich der Topologie von realen Gläsern. Als große Schwäche der parakristallinen Modelle, insbesondere derjenigen von Hosemann u. a., bezeichnet Wright (1993b) die starke Verzerrung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder, die entgegen den experimentellen Beobachtungen zu einer bimodalen Verteilung der O–O-Abstände innerhalb der ersten Koordinationssphäre führt (siehe z. B. die klassische Arbeit von Mozzi und Warren, 1969).

Zu einer pseudo-kristallinen Repräsentation der Struktur von Kieselglas, ähnlich dem Ansatz von Hosemann u. a., führt auch das Verfahren nach Le Bail (1984; 1985; 1995): Modellierung der Glasstruktur mit dem aus der Pulverdiffraktometrie bekannten Rietveld-Verfahren unter der Annahme, daß mit den Beugungsmethoden nicht zwischen einem nanokristallinen Pulver und einer völlig amorphen Phase unterschieden werden kann. Die beste Modellanpassung für Kieselglas (Verfeinerung von Zellparametern, Atompositionen und Temperaturfaktoren) verwendet das Netzwerk der Carnegiet-Struktur als Startmodell und besteht aus  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern, welche ausschließlich einfache 6er-Ringe bilden. In der resultierenden Elementarzelle (Abbildung 1.6) befinden sich 24 Atome, die Gitterkonstanten liegen zwischen 7.09 und 7.30 Å. Mittlerweile wurde für die Methode der Begriff “*Rietveld for Disordered Materials*” (RDM) eingeführt (Le Bail, 2000, 2001). RDM wurde bereits mehrfach angewendet, so auch zu quantitativen Analysen der Glasphasen in keramischen Materialien (Lutteroti u. a., 1998).



**Abbildung 1.6:**  
Elementarzelle der  $\text{SiO}_2$ -Verfeinerung von Le Bail (1995), die Tetraeder sind um außerhalb der Elementarzelle liegende Sauerstoffatome ergänzt.

## 1.3 Beschreibung der Strukturen von Gläsern

Die vollständige quantitative Beschreibung der Struktur eines Kristalls benötigt nur einige wenige Größen, die Gestalt und Inhalt der Elementarzelle definieren: Gitterparameter ( $a_0, b_0, c_0, \alpha, \beta, \gamma$ ) sowie Positionen und thermische Schwingungsparameter der Atome in der durch die Raumgruppe bestimmten asymmetrischen Einheit. Im Gegensatz dazu erscheint die Beschreibung der Strukturen von amorphen Festkörpern unmöglich: die fehlende Translationssymmetrie erfordert im Prinzip die Angabe der Koordinaten und Schwingungsparameter *aller* das Material konstituierenden Atome. Wright u. a. (1980) kommen zu dem Schluß, daß sich die Struktur eines Glases, selbst bei einfachster Zusammensetzung, experimentell nicht bestimmen läßt: bestenfalls lassen sich Modellvorstellungen entwickeln, die mit den experimentellen Beobachtungen in größtmöglicher Übereinstimmung stehen. Zunächst gilt es daher, die etablierten Konzepte zur Beschreibung der Strukturen von Gläsern vorzustellen.

### 1.3.1 Ordnungsbereiche

Die Diskussion der atomaren Strukturen von Gläsern wird traditionell auf der Basis unterschiedlicher *Längenskalen* geführt: kurz- und mittelreichweitige Ordnung (SRO, short range order <engl.> und MRO, medium range order <engl.>) sowie langreichweitige Struktur<sup>10</sup> (LRS, long range structure <engl.>). Die Motivation hierzu hat nach Elliott (1991) zweierlei Aspekte: zum einen ergibt sich eine hierarchische Klassifizierung, d. h. Ordnungsphänomene im Bereich einer Längenskala können durch die zugrundeliegende Ordnung einer niedrigeren Skala bestimmt sein, zum anderen sind verschiedene experimentelle Methoden verschieden sensitiv gegenüber atomaren Korrelationen unterschiedlicher Längenskalen. Die Abgrenzung der verschiedenen Längenskalen variiert von Autor zu Autor. Elliott (1990, 1991) gibt als Bereiche an:

$$\text{SRO} < 5 \text{ \AA} < \text{MRO} < 20 \text{ \AA} < \text{LRS},$$

schlägt zusätzlich aber auch einen feiner untergliederten Begriff der mittelreichweitigen Ordnung (“near-MRO”, “intermediate-MRO” und “far-MRO”) in Abhängigkeit von der Glasart – und somit der Nahordnung – vor.

Im Falle von kovalenten, *netzwerkbildenden* Gläsern, deren grundlegende Baueinheiten aufgrund der gerichteten Bindungen aus wohldefinierten Koordinationspolyedern bestehen, z. B. aus  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern im Kieselglas, bietet sich eine Unterteilung nach Wright (1988) an. Aufbauend auf der grundlegenden strukturellen Baueinheit werden dabei vier Bereiche unterschieden. Ihnen sind charakteristische Strukturparameter zugeordnet, vgl. Tabelle 1.1.

<sup>10</sup>Der Begriff der langreichweitigen Ordnung sollte vermieden, da diese in amorphen Festkörpern definitionsgemäß nicht existiert. Gaskell (1991) propagiert die Verwendung des Terminus „Struktur“; um Abweichungen von einer rein statistischen, homogenen Verteilung der Atome in der Probe zu beschreiben.

**Tabelle 1.1:**

Ordnungsbereiche in netzwerkbildenden amorphen Festkörpern mit definierten Koordinationspolyedern (in Anlehnung an Wright u. a., 1991).

Bereich	Ordnung	Charakteristische Parameter	Symbol
I	Strukturelle Einheit / Koordinationspolyeder	Stöchiometrie	$AX_n$
		Koordinationszahl	$n_{A(X)}$
		Bindungslänge	$r_{A-X}$
		Bindungswinkel	$\beta_{X-A-X}$
II	Verknüpfung benachbarter struktureller Einheiten	Verknüpfungsart	$\gamma$
		Verknüpfungsgrad	$Q_x$
		Brückenwinkel	$\beta_{A-X-A}$
		Torsionswinkel	$\alpha$
III	Netzwerktopologie	Mittlere Ringgröße	$m$
		Netzwerk-Dimension	$D$
		Superstrukturelle Einheit	-
IV	Langreichweitige Fluktuationen	Art (Dichte, chem. Zusammensetzung)	-

**Bereich I: Strukturelle Baueinheit** Die Identifizierung einer oder mehrerer wohldefinierter Baueinheiten<sup>11</sup> ( $AX_n$ ) ist Voraussetzung für die Modellvorstellung eines netzwerkbildenden Glases. In der Regel handelt es sich um Koordinationspolyeder, wie sie auch in entsprechenden kristallinen Polymorphen gefunden werden. Die Variationen der internen Parameter der Koordinationspolyeder (Bindungslängen und -winkel) gründen sich neben thermischer (dynamischer) Unordnung vor allem auf geometrische (statische) Unordnung, die dem nichtkristallinen System zugrundeliegt. Der Verzerrungsgrad der Koordinationspolyeder weicht von demjenigen in kristallinen Strukturen allerdings nicht wesentlich ab.

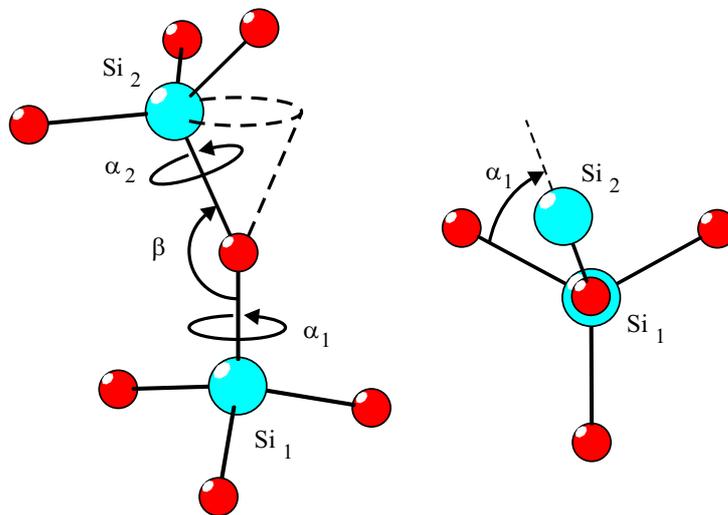
**Bereich II: Verknüpfung struktureller Baueinheiten** In Systemen mit divalenten Brückenatomen, z. B. den Brückensauerstoffen im Kieselglas, beschreibt die Art der Verknüpfung (Parameter  $\gamma$ ), wieviele Atome sich benachbarte Polyeder teilen. Am häufigsten ist in kovalenten Systemen die Eckenverknüpfung ( $\gamma = 1$ ), wohingegen Kantenverknüpfung ( $\gamma = 2$ ) nur in einigen Chalkogenidgläsern wie  $\text{SiS}_2$  oder  $\text{GeS}_2$  auftritt. In molekularen Systemen wie  $\text{P}_4\text{Se}_3$  existieren keine gemeinsamen Atome ( $\gamma = 0$ ) zwischen benachbarten Molekülen. Eine Flächenverknüpfung ( $\gamma = 3$ ) der Baueinheiten tritt lediglich in Materialien mit schwach ausgeprägten kovalenten Bindungen und großen Koordinationszahlen ( $n_{A(X)} \gtrsim 8$ )

<sup>11</sup>A bezeichnet das Zentralatom,  $X_n$  bezeichnet die  $n$  Ligandenatome.

auf. Der Verknüpfungsgrad  $Q_x$  eines Koordinationspolyeders entspricht der Anzahl benachbarter Koordinationspolyeder, wobei  $x$  Werte von Null bis zur maximalen Koordinationszahl des Zentralatoms annehmen kann.

Die Anzahl der freien Parameter, die eine Verknüpfung von benachbarten strukturellen Einheiten beschreiben, ist korreliert mit dem Parameter  $\gamma$ : je größer die Anzahl der gemeinsamen Atome, desto eingeschränkter ist die relative Orientierung der Baueinheiten zueinander. Beispielsweise wird die Verbindung zweier eckenverknüpfter  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder durch den Bindungswinkel  $\beta$  und zwei Torsionswinkel  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  definiert (Abbildung 1.7).

Wesentlichen Abweichungen der Ordnungsparameter netzwerkbildender Gläser von entsprechenden kristallinen Strukturen treten also erst im Ordnungsbereich II auf.



**Abbildung 1.7:**

Die relative Orientierung zweier eckenverknüpfter  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder ergibt sich aus den Bindungs- und Torsionswinkeln (links). Das rechte Teilbild erläutert die Definition des Torsionswinkels. (Rot: Sauerstoff, Blau: Silizium)

**Bereich III: Netzwerktopologie** Ein hilfreiches Konzept in der Diskussion der sogenannten mittelreichweitigen Ordnung eines Glases ist der Begriff der zugrundeliegenden Netzwerktopologie. Nach Müller (1988) „stellt [sie] die adäquate Beschreibungsweise der Strukturordnung mittlerer Reichweite dar.“ Analysiert kann aber nur die Topologie eines Strukturmodells (Abschnitt 3) werden, da die topologischen Parameter eines aperiodischen Netzwerkes mit Beugungsmethoden nicht direkt messbar sind (Wright, 1994). Entsprechend der Unmöglichkeit, für ein reales Glas alle Atomkoordinaten angeben zu können, ist es auch unmöglich, die gesamten Nachbarschaftsbeziehungen aller Koordinationspolyeder zu beschreiben. Als reprä-

sentative, statistische Größe wird üblicherweise die mittlere Ringgröße  $m$  oder die Ringgrößenverteilung herangezogen (King, 1967; Shackelford und Brown, 1981; Marians und Hobbs, 1987; Guttman, 1990), da an die Ringstatistik implizit metrische Größen des Netzwerkes gekoppelt sind, z. B. die Bindungswinkel. Auf die topologischen Aspekte von Netzwerken wird in Abschnitt 1.3.3 ausführlicher eingegangen.

Ein weiterer wichtiger Parameter zur Charakterisierung eines amorphen Netzwerkes ist seine „Dimensionalität“  $D$ . Alternativ zu einem dreidimensionalen Netzwerk kann der Aufbau eines amorphen Festkörpers ketten- oder schichtartig ( $D = 1$  bzw.  $2$ ) sein oder isolierte Molekülen aufweisen ( $D = 0$ ).

Einen Beitrag zur Ordnung im Bereich III tragen solche Konfigurationen der strukturellen Baueinheiten bei, die in signifikanten Anteilen (also überproportional zur „statistischen Erwartung“) im Netzwerk vorkommen. Neben den zwangsläufig auftretenden Ringen kommen alle denkbaren Kombinationen der Koordinationspolyeder in Frage, insbesondere Mehrfachringe sowie Ketten. Červinka (1998) bezeichnet solche Motive oder Cluster als „superstrukturelle Baueinheiten“.

**Bereich IV: Langreichweitige Fluktuationen** Obwohl nichtkristalline Materialien über keine Fernordnung verfügen, können langreichweitige Fluktuationen z. B. der Dichte oder der chemischen Zusammensetzung auftreten. Die charakteristischen Dimensionen der unterschiedlichen Bereiche sind wesentlich größer als die experimentell zugänglichen interatomaren Abstände, so daß eine Untersuchung dieser Phänomene mit Beugungsmethoden spezieller Techniken bedarf, hauptsächlich der Kleinwinkelstreuung. Diese Methoden liegen außerhalb der Zielsetzung dieser Arbeit; es wird auf entsprechende Literatur verwiesen (Neutronenbeugung: Wright, 1985; Röntgenbeugung: Walter u. a., 1997).

Es ist wichtig festzuhalten, daß Ordnungen innerhalb der Bereiche I-III korreliert sind. Die Regelmäßigkeit und stereochemische Natur der strukturellen Baueinheiten (Bereich I) begrenzt die Variationsmöglichkeiten der Parameter von Ordnungsbereich II. In ähnlicher Weise schränken die Bereiche I und II die mögliche Netzwerktopologie (Bereich III) ein. Demnach muß ein realistisches Strukturmodell eines Glases in Einklang mit den Befunden für alle drei Ordnungsbereiche stehen, andernfalls muß es als unzureichend angesehen werden (Wright, 1993c).

### 1.3.2 Verteilungsfunktionen im direkten Raum

Nicht alle geometrischen Parameter der Ordnungsbereiche I-IV können direkt experimentell ermittelt werden. Da amorphe Festkörper sich infolge der fehlenden Fernordnung isotrop verhalten, werden *eindimensionale radiale Verteilungsfunktionen* zur Strukturbeschreibung im Realraum verwendet. Die Bezeichnungen der auf den folgenden Seiten vorgestellten Funktionen sind von Autor zu Autor – auch innerhalb eines Sprachraumes

– verschieden. Als Folge sind die Darstellungen in Bezug auf die Terminologie in der Literatur inkonsistent und häufig verwirrend, ein Problem, auf welches in der Literatur bereits reagiert wurde (Keen, 2001). Im Wesentlichen folgt die vorliegende Arbeit der Terminologie von Elliott (1990).

Die Eigenschaften der Verteilungsfunktionen werden im Folgenden zunächst für ein einfaches System mit nur einer einzigen Atomsorte vorgestellt. Im Falle monoatomarer Systeme handelt es sich somit um totale Funktionen. Mehratomige Stoffsysteme mit ihren partiellen Verteilungsfunktionen, die Korrelationen zwischen verschiedenen Atomsorten beschreiben, werden im Abschnitt 2 (Beugungsmethoden) näher erläutert.

### Radiale Dichtefunktion

Für ein monoatomares System ist die radiale Dichtefunktion  $\rho(r)$  (Abbildung 1.8) eine atomare Paarkorrelationsfunktion, die die Atomkonzentration im Abstand  $r$  bzw. im Intervall  $r + dr$  von einem Bezugsatom beschreibt. Abweichungen der radialen Dichtefunktion von der mittleren Atomdichte  $\rho_0$  charakterisieren Korrelationen zwischen den Atomen. Das erste Maximum entspricht dem mittleren ersten Nachbarabstand  $r_1$ , darunter ( $0 < r < r_1$ ) beträgt ihr Wert definitionsgemäß Null. Korrelationen bestehen auch über die erste Nachbarschale hinaus, was sich im Auftreten weiterer Maxima ( $r_2, r_3, \dots$ ) ausdrückt. Für größere Entfernungen  $r \rightarrow \infty$  verschwinden die Korrelationen,  $\rho(r)$  geht in den unkorrelierten Grenzfall über und oszilliert abnehmend um  $\rho_0$ :  $\rho(r \rightarrow \infty) = \rho_0$ .

### Paarverteilungsfunktion

Die totale Paarverteilungsfunktion  $g(r)$  ist die auf die mittlere Atomdichte normierte Dichtefunktion. Dementsprechend hat sie den gleichen qualitativen Verlauf wie  $\rho(r)$ , strebt aber für große  $r$  gegen Eins.

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} \quad \text{mit} \quad \lim_{r \rightarrow \infty} = 1 \quad (1.1)$$

### Radiale Verteilungsfunktion

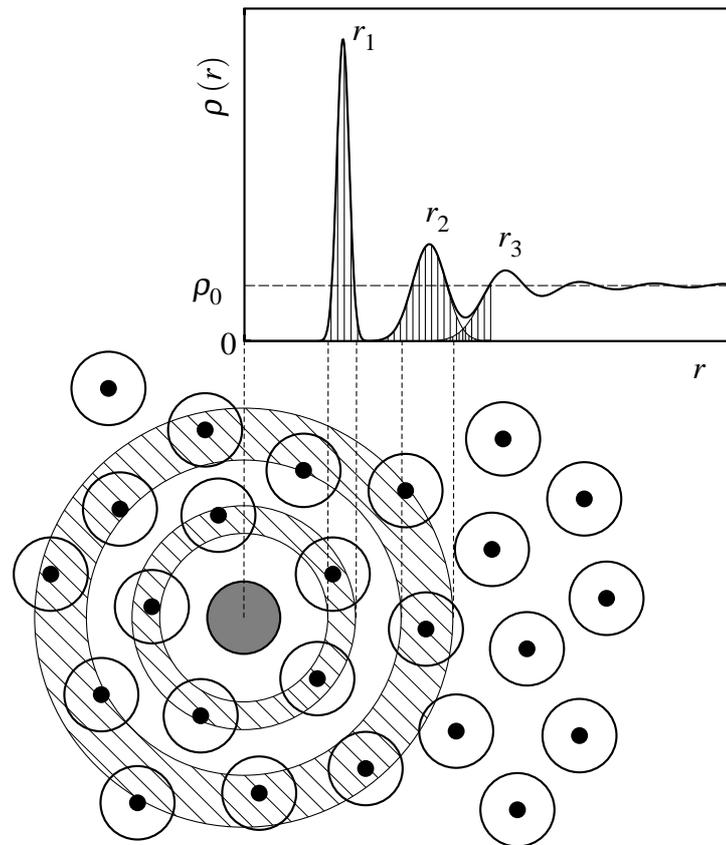
Die meistverwendete Funktion zur Beschreibung der Struktur eines nichtkristallinen Materials ist die totale radiale Verteilungsfunktion  $J(r)$  (radial distribution function <engl.>, RDF<sup>12</sup>). Sie entspricht einer eindimensionalen Form der in der Kristallstrukturanalyse gebräuchlichen Pattersonfunktion (Hosemann u. a., 1984).

$$J(r) = 4\pi r^2 \rho(r) \quad (1.2)$$

Aus der RDF lassen sich wichtige Parameter der Nahordnung bestimmen (Abbildung 1.9):

- Mittlere interatomare Abstände lassen sich analog zur totalen Paarverteilungsfunktion direkt anhand der auftretenden Maxima bestimmen.

<sup>12</sup>Die englische Abkürzung ist in der Literatur so gängig, daß es im Weiteren auch in diesem Text verwendet wird.



**Abbildung 1.8:**

Schematische Darstellung der radialen Dichtefunktion  $\rho(r)$  mit Zuordnung der ersten Maxima zu den Koordinationsschalen bezüglich des Aufatoms (nach Ziman, 1979).

- Die Fläche unterhalb eines Peaks entspricht der effektiven Koordinationszahl der zugehörigen Koordinationssphäre. Im Normalfall trifft dies aber nur für die ersten interatomaren Abstände eindeutig zu, da sich bei größeren Abständen benachbarte Peaks im Allgemeinen überlagern. Der Problematik der korrekten Bestimmung von Koordinationszahlen aus der RDF räumt Waseda (1980) breiteren Raum ein.
- Der mittlere Bindungswinkel  $\beta$  (s. Abbildung 1.7 auf Seite 21) läßt sich aus den ersten beiden mittleren Atomabständen über die Beziehung

$$\beta = 2 \sin^{-1} \left( \frac{r_2}{2r_1} \right) \quad (1.3)$$

bestimmen. Er spielt bei der Interpretation von netzwerkbildenden Gläsern mit klar definierten Koordinationspolyedern eine wichtige Rolle, insbesondere bei der Charakterisierung der mittelreichweitigen Ordnung anhand von Ringstatistiken.

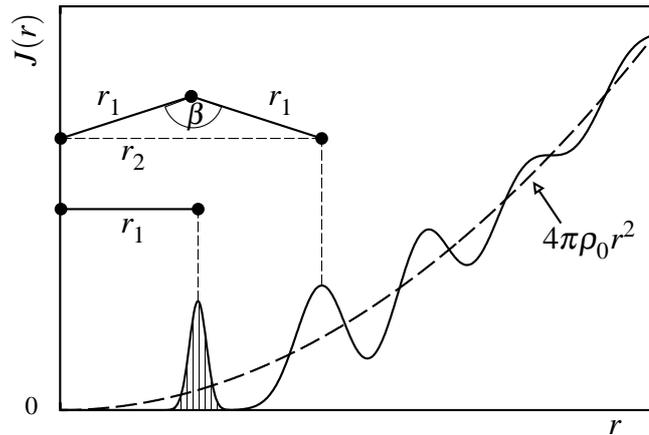


Abbildung 1.9: Schematische Darstellung der radialen Verteilungsfunktion  $J(r)$ .

### Radiale Korrelationsfunktion

Die totale radiale Korrelationsfunktion  $T(r)$  eignet sich nach Wright (1988) zur Analyse der experimentell gewonnenen Informationen im direkten Raum besser, da in ihr die Peakform symmetrisch und unabhängig von  $r$  ist. Sie nähert sich für große  $r$  dem Beitrag der mittleren Dichte an:  $T(r \rightarrow \infty) = 4\pi r \rho_0$ .

$$T(r) = 4\pi r \rho(r) = \frac{J(r)}{r} \quad (1.4)$$

Die homogene Dichteverteilung  $4\pi r \rho_0$  wird auch mit  $T_0(r)$  bezeichnet.

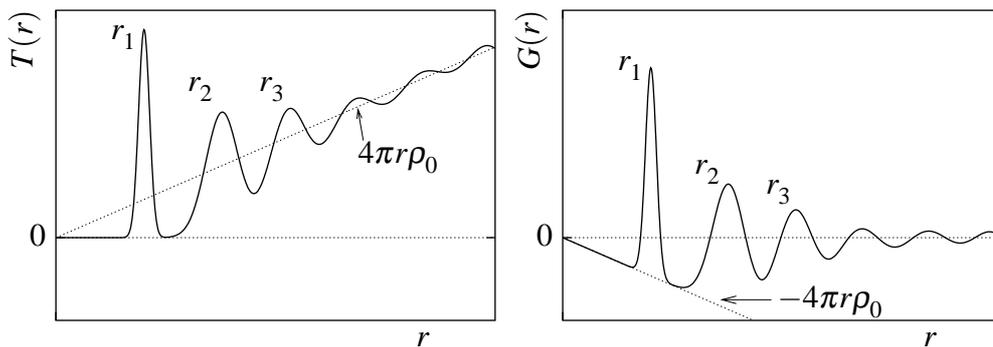


Abbildung 1.10:

Schematische Darstellungen der radialen Korrelationsfunktion  $T(r) = 4\pi r \rho(r)$  (links) und der reduzierten radialen Verteilungsfunktion  $G(r) = T(r) - 4\pi r \rho_0$  (rechts).

### Reduzierte radiale Verteilungsfunktion

Die totale reduzierte radiale Verteilungsfunktion<sup>13</sup>  $G(r)$  ist die um den mittleren Dichtebeitrag  $4\pi r\rho_0$  reduzierte Korrelationsfunktion  $T(r)$ .

$$G(r) = T(r) - 4\pi r\rho_0 = 4\pi r(\rho(r) - \rho_0) \quad (1.5)$$

$G(r)$  oszilliert um Null; somit werden ausschließlich die interatomaren Korrelationen ohne Überlagerung der Information durch homogene Dichteanteile beschrieben. Eine wichtige Eigenschaft von  $G(r)$  ist der Verlauf zwischen  $r = 0$  und dem ersten Nachbarabstand: aus der Steigung wird in praxi bei der Auswertung von experimentellen Daten häufig die mittlere Dichte  $\rho_0$  ermittelt:

$$G(r) = -4\pi r\rho_0 \quad \text{für } r < r_1 \quad (1.6)$$

Die Lagen der Maxima der Funktionen  $g(r)$ ,  $G(r)$ ,  $T(r)$  und  $J(r)$ , die die häufig auftretenden Atomabstände angeben, sind nicht exakt gleich. Im allgemeinen gilt mit allerdings geringen Differenzen

$$r_{i,g(r)} \leq r_{i,G(r)} \leq r_{i,T(r)} \leq r_{i,J(r)} \quad (1.7)$$

### 1.3.3 Topologische Merkmale

Für netzwerkbildende Gläser drängt sich die Analyse der topologischen Eigenschaften, d. h. den *Nachbarschaftsbeziehungen* von Atomen und/oder strukturellen Baueinheiten auf: auch wenn Zachariasen (1932) bei der Formulierung der Netzwerkhypothese den Begriff „Topologie“ nicht verwendete, sind seine Kriterien zur Glasbildung topologischer Natur.

Insbesondere bei der Interpretation der mittelreichweitigen Ordnung von Strukturmodellen spielt die Netzwerktopologie eine wichtige Rolle: Wright u. a. (1991) haben in einem kritischen Rückblick auf Neutronenbeugungsexperimente an verschiedenen netzwerkbildenden amorphen Materialien (Ge, SiO<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) als Fazit gezogen, daß der Haupteinfluß auf den Ordnungsbereich III durch die topologische Anordnung der strukturellen Baueinheiten gegeben ist. Auf die Bedeutung der Ringstatistik als Charakteristikum amorpher Netzwerkmodelle wurde bereits hingewiesen (Abschnitt 1.3.1). Sie stellt eine handhabbare Reduktion der wichtigen topologischen Eigenschaften eines Netzwerkes dar, da eine vollständige topologische Beschreibung eine komplette Raumaufteilung erfordert, für die verschiedene, z. T. sehr komplexe methodische Möglichkeiten existieren (Voronoi, 1908; Delauney, 1961; Bernal, 1960; Finney und Wallace, 1981; Shackelford, 1996).

Die Topologie<sup>14</sup> als „nichtmetrische Geometrie“ (Müller, 1988) befaßt sich mit der Gleichheit geometrischer Gebilde, in deren Darstellung sie sich der Graphentheorie bedient: der topologische Raum als Menge aus Knoten und Kanten wird als Graph dargestellt. Mariani und Hobbs (1987) haben bei der systematischen Untersuchung amorpher

---

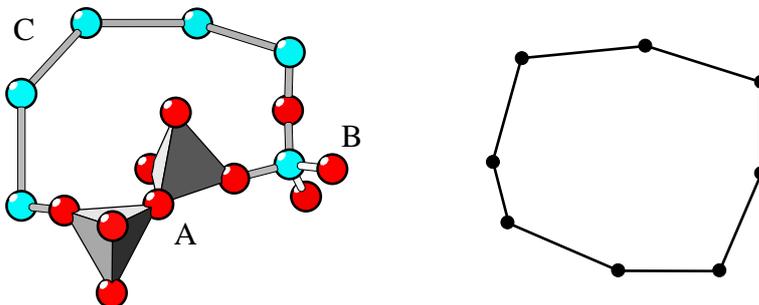
<sup>13</sup>Wright (1993c) bezeichnet diese Funktion konsequent als „reduzierte Korrelationsfunktion“.

<sup>14</sup><griech.> Lehre von der Lage und Anordnung geometrischer Gebilde im Raum

und kristalliner  $\text{SiO}_4$ -Tetraedernetzwerke die notwendigen graphentheoretische Begriffe für die Anwendung auf Strukturmodelle übertragen (s. a. Mariani und Burdett, 1990; Hobbs, 1995; Hobbs u. a., 1998). Strukturmodelle von amorphen Materialien sind wegen fehlender Translationssymmetrie *endliche* Netzwerke, wohingegen Kristallstrukturen auch als *unendliche* Netzwerke<sup>15</sup> dargestellt werden können (z. B. Klein, 1996b). Ohne auf formale mathematische Definitionen einzugehen, sollen im Folgenden die wichtigsten topologischen und graphentheoretischen Begriffe am Beispiel von endlichen Netzwerken aus  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern erläutert werden, die Übertragung auf andere Koordinationspolyeder ist nicht weiter schwierig.

### Darstellung von tetraedrischen Netzwerken als Graphen

Ein ungerichteter **Graph**  $G(V, E)$  besteht aus einer Menge  $V$  von Knoten  $v_1, \dots, v_n$  und einer Menge  $E$  von Kanten  $e_1, \dots, e_n$ , wobei jeder Kante  $e$  ein Knotenpaar  $(v_i, v_j)$  zugeordnet ist.  $v_i$  und  $v_j$  sind dann benachbart (*adjazent*). Ein **tetraedrisches Netzwerk** besteht aus gleichartigen, eckenverknüpften Tetraedern. Jede Tetraederecke (hier: Sauerstoff-Atome) gehört zu einem oder zwei Tetraedern. Als Graph dargestellt, entspricht ein Knoten des Graphen einem Tetraeder des Netzwerkes, eine Kante des Graphen entspricht der Verknüpfung zweier benachbarter Tetraeder des Netzwerkes. Zur Wiedergabe der Topologie des Netzwerkes genügt die Reduktion der Tetraeder auf ihr Zentrum (hier: Silizium-Atome), vgl. Abbildung 1.11.



**Abbildung 1.11:**

*Links:* Ring aus acht Tetraedern (Ausschnitt aus der Quarz-Struktur) A: ganze Tetraeder mit Flächen (grau) und Sauerstoffatomen (rot) B: Tetraeder ohne Flächen mit internen Bindungen C: Reduktion der Tetraeder auf das Zentralatom (Silizium, blau)

*Rechts:* Der entsprechende Graph ist ein (beliebiges) Achteck. Darstellungsart C genügt zur Repräsentation des Graphen – die Sauerstoffatome können weggelassen werden, ohne Informationsverlust im topologischen Sinne.

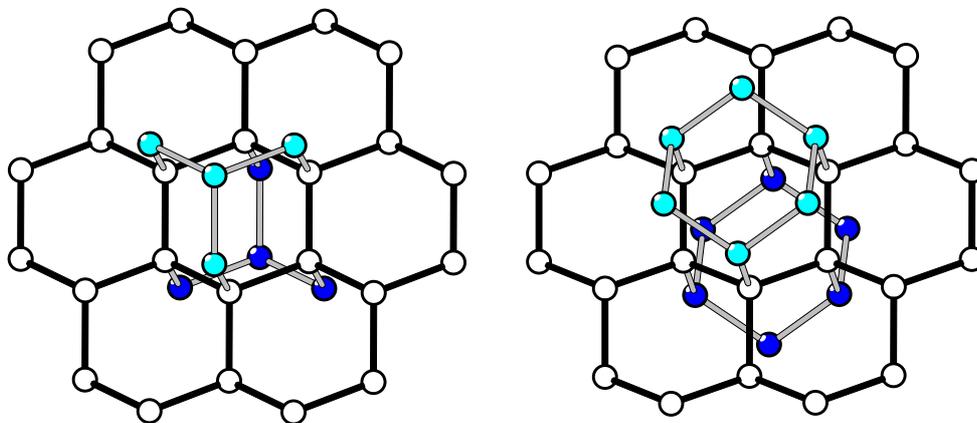
Der **Grad eines Knotens** entspricht der Anzahl der Kanten, die ihn mit anderen Knoten verbinden. In einem Netzwerk aus Polyedern ist der maximale Verknüpfungsgrad der Knoten durch die **Valenz** des Zentralatoms gegeben.

<sup>15</sup>Unendliche Netzwerke aus ausschließlich  $Q_4$ -verknüpften Tetraedern werden auch "four-nets" genannt (O'Keefe und Brese, 1992)

Ein **Pfad** in einem Graphen ist eine Folge von Kanten  $(e_1, \dots, e_n)$ , wenn die Knoten  $(v_i$  und  $v_{i+1})$  benachbart sind. Die Länge des Pfades ist die Anzahl seiner Kanten. Eine  **$n$ -er-Kette** ist eine Folge von  $n$  zusammenhängenden Tetraedern.

Ein **Zyklus** ist ein geschlossener Pfad, d. h. Anfangs- und Endknoten sind identisch. Ein  **$n$ -er-Ring** ist eine geschlossene Kette aus  $n$  Tetraedern. Ein **primitiver Ring**<sup>16</sup> ist ein Ring, der keinen kleineren Ring enthält, d. h. für zwei beliebige Knoten eines primitiven Rings existiert im Netzwerk kein kürzerer Pfad als im Ring selbst. Auf die Definition des primitiven Rings wird in Abschnitt 6 zurückgegriffen. Als Hinweis vorweg sei angemerkt, daß sich der in dieser Arbeit verwendete Begriff der *Ringgröße* von der Zählweise anderer Fachgebiete unterscheiden kann – so könnte z. B. der 8er-Ring in Abbildung 1.11 auch als „16-Ring“ bezeichnet werden, zählte man die brückenbildenden Sauerstoffatome mit.

Die Frage, wann zwei tetraedrische Netzwerke topologisch äquivalent sind, kann durch ein Verfahren nach Marians und Hobbs (1990) entschieden werden (vgl. Abbildung 1.12): für ein tetraedrisches Netzwerk ist ein „**Lokaler Cluster**“ („local cluster“) definiert als die Menge aller primitiven Ringe, zu denen ein gegebener Knoten gehört. Die Anzahl der Tetraeder eines lokalen Clusters dient als „Fingerabdruck“, wodurch Netzwerke topologisch unterschieden werden können. So umfasst z. B. ein lokaler Cluster beim Cristobalit 29 Tetraeder, beim Tridymit 27. Nach Hobbs u. a. (1998) sind die lokalen Cluster eines Netzwerkes als Analog zur Elementarzelle einer Kristallstruktur anzusehen.



**Abbildung 1.12:**

Graphen aus den Strukturen von Cristobalit (*links*) und Tridymit (*rechts*) mit Silizium-Atomen als Knoten. In beiden Strukturen gibt es annähernd regelmäßige 6er-Ringe, die schichtartig angeordnet sind (weiße Knoten, schwarze Kanten). Die topologischen Unterschiede werden durch die Si-Atome der darüber- und darunterliegenden Schicht (hell- bzw. dunkelblau) deutlich.

<sup>16</sup>Der Begriff „*primitive ring*“ wurde von Marians und Hobbs (1987) eingeführt, später auch in Deutsch verfassten Arbeiten (Klein, 1996a) in der wörtlichen Übersetzung als „primitiver Ring“ übernommen.

Neben der reinen Beschreibung und Analyse der Netzwerke von Kristallstrukturen (siehe z. B.: Chung u. a., 1984; O’Keeffe und Brese, 1992; Goetzke und Klein, 1991; Klein, 1996b) und von nichtkristallinen Strukturmodellen werden topologische Aspekte zunehmend auch in die *Generierung* von nichtkristallinen Strukturmodellen einbezogen (Jesurum, 1998).



## 2 Experimentelle Methoden zur Strukturanalyse nichtkristalliner Festkörper

Experimentellen Methoden zur Aufklärung der Strukturen kristalliner Festkörper sind seit langem etabliert. Durch die vielfältigen technischen und methodisch-konzeptionellen Entwicklungen der letzten Jahrzehnte wurden die Anwendungsgebiete ständig erweitert und auch auf nichtkristalline Festkörper wie amorphe Metalle und Halbleiter, keramische und polymere Werkstoffe und nicht zuletzt anorganische und organische Gläser ausgedehnt. Einen guten Überblick über die wichtigsten experimentellen Methoden der Materialwissenschaften liefern z. B. Cahn und Lifshin (1993). Ebenso wie bei der Behandlung geordneter Stoffsysteme sind auch bei der Untersuchung nichtkristalliner Materialien die Methoden teilweise komplementär, so dass – oft abhängig vom Stoffsystem – eine Kombination mehrerer Verfahren notwendig ist. Die experimentellen Methoden, die diese Daten liefern, lassen sich nach Calas u. a. (1987) grob in zwei Gruppen unterteilen:

- (i) Element-spezifische Methoden: sie liefern im Wesentlichen Informationen über die lokale Struktur (Nahordnung) in der Umgebung eines bestimmten Elementes. Hierunter fallen besonders die spektroskopischen Methoden wie Mössbauer-Spektroskopie, NMR-Spektroskopie (nuclear magnetic resonance), XAS (X-ray absorption spectroscopy), XPS (X-ray photoemission spectroscopy) oder Optische Festkörperspektroskopie, aber auch Beugungsmethoden, die gezielt Streukontraste ausnutzen.
- (ii) Element-unspezifische Methoden: mit ihnen können über die lokale Struktur hinaus auch Strukturinformationen der mittel- und längerreichweitigen Ordnung gewonnen werden. Neben einigen spektroskopischen Methoden (Raman- und IR-Spektroskopie) sind dies die Beugungsmethoden, hauptsächlich Röntgen- und Neutronenbeugung, und – unter Einschränkungen – auch die Elektronenbeugung.

Die Beugungsmethoden, besonders die Röntgen- und Neutronenbeugung, stehen im Mittelpunkt dieser Arbeit. Ihre Anwendung beruht auf zwei wichtigen Tatsachen (vgl. Haarer und Spiess, 1995):

- Die Wellenlängen  $\lambda_0$  der Strahlungen sind von der Größenordnung der interatomaren Abstände.
- Die Streuung ist kohärent, d. h. es existiert eine feste Phasenbeziehung zwischen einfallender und gestreuter Strahlung.

Aufgrund dieser Gemeinsamkeiten kann die theoretische Deutung von Streuexperimenten für alle Strahlenarten mit Hilfe eines nahezu identischen Formalismus vorgenommen werden. Dieser Formalismus wird im folgenden Abschnitt am Beispiel der Röntgenbeugung ausführlich vorgestellt. Auf Unterschiede zur Neutronen- und Elektronenbeugung wird in Abschnitt 2.2 eingegangen.

## 2.1 Beugungsmethoden am Beispiel der Röntgenbeugung

Eine Einführung in die verschiedenen experimentellen Verfahren und Versuchsgeometrien für die Anwendung von Beugungsmethoden bei der Untersuchung nichtkristalliner Materialien geben z. B. Wagner (1978) und Waseda (1980). Die für die „Röntgenamorphographie“ (Wright u. a., 1980) notwendigen Konzepte entsprechen überwiegend denjenigen der aus der Kristallographie bekannten Pulverdiffraktometrie. Im Folgenden soll insbesondere der Zusammenhang zwischen den Verteilungsfunktionen im direkten Raum (s. Abschnitt 1.3.2), dem Beugungsprozeß und den gemessenen oder berechneten Beugungsintensitäten aufgezeigt werden.

### 2.1.1 Beugung am Atom, Atomformfaktor

Das Beugungsexperiment liefert die Fourier-Transformierte  $F(s)$  der Streudichteverteilung  $\rho(r)$  des kugelsymmetrischen Streuobjektes

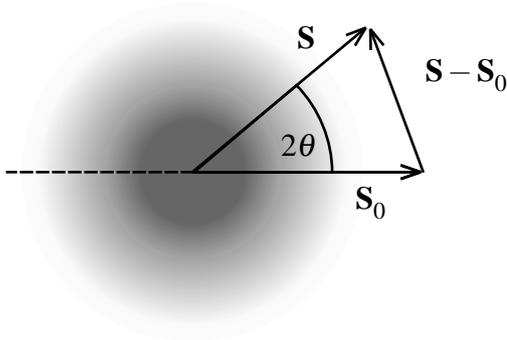
$$F(s) = \int_0^{\infty} \rho(r) e^{2\pi i r \cdot s} dV \quad (2.1)$$

mit  $F(s)$  als komplexer Amplitude der gestreuten Strahlung mit der Wellenlänge  $\lambda$ ,  $s$  als Streuvektorlänge und  $r$  als Ortsvektorlänge sowie  $V$  als Volumen des Streuobjektes. Der Streuvektor  $\vec{s}$  ist, wie in Abbildung 2.1 gezeigt, der Differenzvektor zwischen gebeugtem und einfallendem Strahl. Für den hier betrachteten Fall der elastischen Streuung (Thompson-Streuung) besitzen die Wellenvektoren des einfallenden Strahls  $\vec{k}_0$  und des gebeugten Strahls  $\vec{k}$  die gleiche (Einheits-)Länge  $2\pi/\lambda$ , so daß der Streuvektor

$$\vec{s} = \frac{\vec{S} \cdot |\vec{k}|}{2\pi} - \frac{\vec{S}_0 \cdot |\vec{k}|}{2\pi} = \frac{\vec{k} - \vec{k}_0}{2\pi} = 2 \cdot \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (2.2)$$

ist und dem aus der Kristallstrukturanalyse bekannten  $d^*$  (Kehrwert des Netzebenenabstandes) entspricht. Analog kann der Streuvektor über die de-Broglie-Beziehung  $\lambda = h/p$  ( $h$  = Planck'sches Wirkungsquantum,  $p$  = Impuls des Photons) formuliert werden:

$$\vec{s} = \frac{\vec{S} \cdot |\vec{p}|}{h} - \frac{\vec{S}_0 \cdot |\vec{p}|}{h} = \frac{\vec{p} - \vec{p}_0}{h} \quad (2.3)$$



**Abbildung 2.1:**

Streugeometrie bei der Röntgenbeugung.  $\mathbf{k}_0$  ist der einfallende Strahl,  $\mathbf{k}$  der gebeugte Strahl. Die Elektronendichteverteilung wird durch eine radialsymmetrische Funktion beschrieben.

Daher wird bei Prozeß der elastischen Beugung auch von „Impulsübertrag“ gesprochen.

Gebräuchlich ist ferner als Abkürzung für den sogenannten „Streuvektor“  $Q$  (bzw. die „Streuvektorlänge“)<sup>1</sup>:

$$Q = 4\pi \frac{\sin \theta}{\lambda} = 4\pi s \quad \text{mit} \quad s = \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad (2.4)$$

In der Literatur wird gelegentlich auch der Term  $s = \sin \theta / \lambda$  selbst als „Streuvektorlänge“ bezeichnet. Es ist insbesondere zu beachten, daß sich das  $s$  in Gleichung (2.4) um den Faktor 2 von demjenigen in (2.2) unterscheidet. Dies ist eine historisch bedingte Inkonsistenz in der kristallographischen Nomenklatur. Im Weiteren gelte in der vorliegenden Arbeit die Definition von  $s$  aus (2.4).

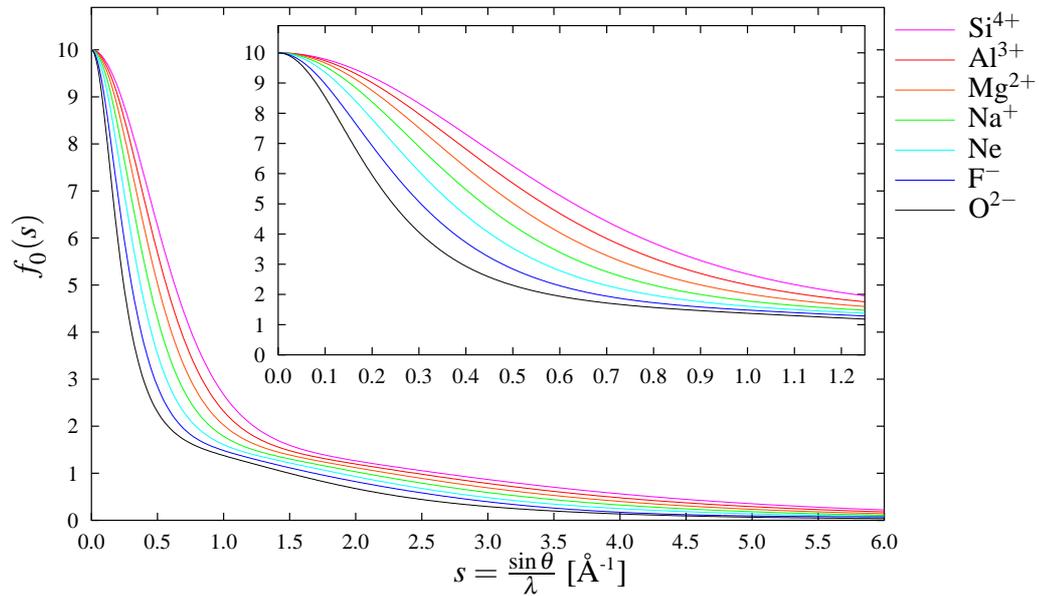
Röntgenstrahlen werden an den Elektronen der Atome gestreut. Unter der Annahme sphärischer Symmetrie der atomaren Elektronendichteverteilung  $\rho(r)$  ergibt sich mit (2.1) und (2.4) und Integration über das Volumen für die atomare Streufaktorfunktion  $f_0$  eines einzelnen freien Atoms:

$$f_0(s) = 4\pi \int_{r=0}^{r=\infty} r^2 \rho(r) \frac{\sin 2\pi r s}{2\pi r s} dr \quad (2.5)$$

Ausführliche Herleitungen finden sich z. B. bei Azároff (1968) oder Warren (1969).

Da bei gegebener Wellenlänge ( $\lambda = \text{konst.}$ ) die  $\sin \theta / \lambda$ -Abhängigkeit von  $f_0(s)$  mit der Elektronendichteverteilung, der „Atomform“, variiert, wird die atomare Streufaktorfunktion auch *Atomformfaktor* genannt. Der Atomformfaktor erfüllt die Bedingung  $f_0(0) = Z$ , wobei  $Z$  die Anzahl der Elektronen im Atom angibt (s. Abbildung 2.2). Der Atomformfaktor kann berechnet werden, vorausgesetzt, die Ladungsverteilung im Atom ist bekannt. Hierzu gibt es verschiedene Näherungsverfahren. Gewöhnlich benutzt man die Elektronenverteilung in völlig freien Atomen, die man nach dem aus der Atomphysik bekannten

<sup>1</sup>Nach Elliott (1990) wird für Röntgenbeugungsdaten das Symbol „ $k$ “ für den Streuvektor verwendet, im Falle von Neutronenbeugungsdaten ist das Symbol „ $Q$ “ vorgesehen. Da diese Konvention im deutschen Sprachraum i. A. nicht üblich ist, wird in dieser Arbeit unabhängig von der Strahlungsart das Symbol „ $Q$ “ verwendet.



**Abbildung 2.2:**

Vergleich der atomaren Formfaktoren von Atomen und Ionen mit zehn Elektronen, berechnet mit Koeffizienten nach Waasmaier und Kirfel (1995). Der Einfluß der Valenzelektronen zeigt sich besonders bei kleinen  $s$ .

Hartree-Fock-Verfahren berechnet. Die Werte für die Atomformfaktoren sind für fast alle Atome und Ionen – auch in parametrisierter Polynomform – tabelliert. Eine ausführliche Zusammenstellung der theoretischen Modelle, Näherungsverfahren und Tabellen findet sich z. B. in Hubbell u. a. (1975). Die Parameter in der zur Zeit aktuellen Auflage der International Tables for Crystallography (1992, Tabelle 6.1.1.4) sind definiert bis zu einem maximalen  $\sin \theta / \lambda = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$ . Mittlerweile ist die Anzahl der Anwendungen (z. B. hochauflösende Elektronenmikroskopie, Experimente mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung) gestiegen, die einen Definitionbereich mit  $\sin \theta / \lambda > 2.0 \text{ \AA}^{-1}$  für die Parameter der Polynomform benötigen. Diese Lücke schließt die Parametrisierung bis zu einem  $s_{max} = 6.0 \text{ \AA}^{-1}$  von Waasmaier und Kirfel (1995), deren Koeffizienten in dieser Arbeit verwendet werden.

Die bisherige Behandlung der theoretischen Grundlagen unterliegt der Annahme der klassischen Beugung. Tatsächlich wirken auf die Elektronen Anziehungskräfte des positiv geladenen Atomkerns. In Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Ordnungszahl des Atoms kommt es durch diese Anziehungskräfte zu mehr oder weniger starker resonanter Streuung. Im Falle dieser sog. *anormalen Dispersion* wird der Atomformfaktor eine komplexe Größe. Der Atomformfaktor  $f_0$  muss daher bei Berücksichtigung der resonanten Streuung um die wellenlängenabhängigen Streubeiträge korrigiert werden, und zwar um einen Realteil  $\Delta f'$  und – wegen des Phasenanteils – einen Imaginärteil  $\Delta f''$ :

$$f(E, s) = f_0(s) + \Delta f'(E) + i\Delta f''(E) \quad (2.6)$$

Ebenso wie die Werte für den Formfaktor  $f_0$  sind  $\Delta f'$  und  $\Delta f''$  für die meisten Elemente als Funktion der Energie tabelliert (Sasaki, 1989; Kissel u. a., 1995). Die anomale Dispersion ist bei der Strukturuntersuchung nichtkristalliner Materialien besonders interessant, da mit ihr element-spezifische Streukontraste erzeugt werden können. Auf diese Möglichkeit wird in Abschnitt 2.3 eingegangen.

Bei der Anwendung der Röntgenbeugung treten weitere Effekte (z. B. *Compton*-Streuung, Polarisation, Absorption) auf, die durch den Experimentator berücksichtigt und korrigiert werden müssen. Hierzu sei auf die Standard-Literatur der Kristallstrukturanalyse (z. B. International Tables for Crystallography, 1992; Giacovazzo, 2002) verwiesen.

### 2.1.2 Beugung an Atomanordnungen ohne Translationssymmetrie

Für eine gegebene Atomanordnung berechnet sich die kohärente Streuintensität unter der Voraussetzung reeller Streufaktoren<sup>2</sup> nach

$$I(Q) = \sum_m \sum_n f_m f_n \frac{\sin Q r_{mn}}{Q r_{mn}} \quad (2.7)$$

Diese Beziehung wird als „**Debye-Formel**“ bezeichnet. Sie wurde bereits im Jahre 1915 von Debye entwickelt, nur 3 Jahre nach den ersten Röntgenbeugungsexperimenten an Kristallen durch Friedrich, Knipping und von Laue. Eine ausführliche Herleitung findet sich ausser in der Originalarbeit (Debye, 1915) z. B. auch bei Warren (1969).

Die Debye-Formel gilt für alle Materialien, kristalline und nichtkristalline. Bei der Beugung am Kristall, wo die Atome periodisch angeordnet sind und die interatomaren Abstandsvektoren über die Translationssymmetrie in allen drei Raumrichtungen in Beziehung stehen, besteht die Schwierigkeit „lediglich“ darin, alle Atompositionen in der Elementarzelle zu bestimmen. Im Falle einer nichtkristallinen Atomanordnung wie in Abbildung 2.3 existiert eine entsprechende einfache Beziehung nicht. Die Summation in (2.7) muß dann explizit für alle Atompaare durchgeführt werden, da die Streuintensität abhängig ist von allen interatomaren Abständen, definiert durch den Differenzvektor  $r_{mn} = r_m - r_n$  der Ortsvektoren  $r_m$  und  $r_n$  der Atome  $m$  und  $n$ .

Die Doppelsumme in der Debye-Formel kann aufgespalten werden für die Fälle, in denen  $m$  und  $n$  ein und dasselbe Atom bezeichnen:

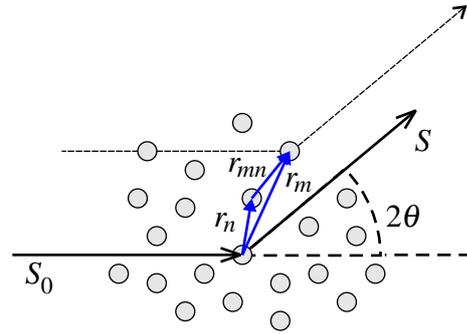
$$I(Q) = \sum_m f_m^2 + \sum_m \sum_{n \neq m} f_m f_n \frac{\sin Q r_{mn}}{Q r_{mn}} \quad (2.8)$$

Im allgemeinen Fall sind für jeden Vektor  $r_{mn}$  alle Orientierungen im Raum mit gleicher Wahrscheinlichkeit möglich;  $r_{mn}$  beschreibt dann eine Kugelsphäre. Unter Annahme sphärischer Symmetrie und Verwendung einer Dichtefunktion  $\rho_m(r_{mn})$  mit Atom  $m$  im

<sup>2</sup>In den folgenden Formeln wird als vereinfachende Schreibweise  $f$  statt  $f(Q)$  bzw.  $f(s)$  verwendet.

**Abbildung 2.3:**

Beugung an einer Gruppe von Atomen beliebiger Anordnung. Die Interferenzerscheinungen von an zwei Atomen gebeugten Wellenzügen sind nur abhängig vom interatomaren Abstand  $r_{mn}$ . (Vgl. Abbildung 2.1)



Koordinatenursprung kann die Summierung über  $n$  durch ein einfaches Integral über das gesamte Probenvolumen ersetzt werden:

$$I(Q) = \sum_m f_m^2 + \sum_m f_m^2 \int_0^\infty \rho_m(r_{mn}) \frac{\sin Q r_{mn}}{Q r_{mn}} dV \quad (2.9)$$

Die (mikroskopische) Dichtefunktion, gemittelt über alle Atome  $m$  in der Probe, kann dann formuliert werden als  $\rho(r) = \langle \rho_m(r_{mn}) \rangle$  und  $\rho^0$  bezeichnet die (makroskopische) mittlere Dichte der Probe. Durch Addition und Subtraktion der mittleren Dichte ergibt sich:

$$I(Q) = \sum_m f_m^2 + \sum_m f_m^2 \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho^0] \frac{\sin Q r}{Q r} dr + \sum_m f_m^2 \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho^0 \frac{\sin Q r}{Q r} dr \quad (2.10)$$

Die Summierung ( $m$ ) erstreckt sich über alle  $N$  Atome der Probe. Für nichtkristalline Materialien konvergiert  $[\rho(r) - \rho^0]$  bereits für Abstände in der Größenordnung einiger interatomarer Abstände gegen Null. Somit ist das Integral im zweiten Term von (2.10) hauptsächlich dominiert durch Interferenzen benachbarter Beugungszentren und die bisher gemachten Näherungen sind anwendbar. Anders verhält es sich mit dem dritten Term in (2.10), in welchem Wechselwirkungen zwischen weit voneinander entfernten Bereichen der Probe eine Rolle spielen. Es kann gezeigt werden (z. B. Warren, 1969), daß der dritte Term die sogenannte Kleinwinkelstreuung, bedingt durch die endliche Korngröße mit Radius  $R$ , repräsentiert und im Allgemeinen begrenzt ist bis zu einer Streuvektorlänge von  $Q \lesssim 2\pi/R$ . In normalen Experimenten entspricht dies so kleinen Beugungswinkeln, daß diese Beugungserscheinungen vom Primärstrahl überdeckt werden und vernachlässigbar sind. Für Beugungsgeometrien, die eine Registrierung der Kleinwinkelstreuung erlauben, muß die Intensität der Kleinwinkelstreuung berechnet oder abgeschätzt und von der Gesamtintensität abgezogen werden, um die nur durch interatomare Korrelationen bedingte Streuintensität zu erhalten. In beiden Fällen führen die Überlegungen zu einem

Ausdruck für die Intensität, der lediglich die ersten beiden Summanden von (2.10) berücksichtigt:

$$I(Q) = \sum_m f_m^2 + \sum_m f_m^2 \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho^0] \frac{\sin Qr}{Qr} dr \quad (2.11a)$$

Oder wenn  $N$  die Gesamtzahl aller Atome in der Probe bezeichnet:

$$I(Q) = Nf^2 + Nf^2 \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho^0] \frac{\sin Qr}{Qr} dr \quad (2.11b)$$

### 2.1.3 Radiale Dichteverteilungen

Die **reduzierte Interferenzfunktion**  $i(Q)$  erfaßt die interatomaren Korrelationen. Sie wird durch Umformung von (2.11a) bzw. (2.11b) erhalten (s. a. Abbildung 2.4):

$$\begin{aligned} 4\pi \int_0^\infty r [\rho(r) - \rho^0] \sin Qr dr &= Q \cdot \left( \frac{I - \sum_m f_m^2}{\sum_m f_m^2} \right) \\ &= Q \cdot i(Q) \end{aligned} \quad (2.12)$$

Die linke Seite von (2.12) entspricht der reduzierten radialen Verteilungsfunktion  $G(r) = 4\pi r[\rho(r) - \rho_0]$  im direkten Raum, s. Gleichung (1.5) in Abschnitt 1.3.2 zur Strukturbeschreibung. Wie später gezeigt wird, ist  $i(Q)$  eine experimentell direkt bestimmbare Größe. Als alternative Darstellung zu  $i(Q)$  wird häufig auf der **Strukturfaktor**  $S^{FZ}$  nach Faber und Ziman (1965) angegeben:

$$S^{FZ} = \left( \frac{I - [(\sum_m f_m)^2 - \sum_m f_m^2]}{\sum_m f_m^2} \right) \quad (2.13)$$

Der Term in der eckigen Klammer beschreibt die monotone Laue-Streuung. Beide Größen ( $i(Q)$  und  $S^{FZ}(Q)$ ) sind aufgrund der Normalisierung auf das mittlere Streuvermögen „unabhängig von der verwendeten Strahlung“ (Elliott, 1990). Die im folgenden dargestellten Zusammenhänge sind daher ebenfalls gültig für die Beugung mit Neutronen und Elektronen. Auf die Unterschiede bei Verwendung anderer Strahlungsarten wird in Abschnitt 2.2 näher eingegangen.

Die Verknüpfung der Daten des reziproken Raumes und der Korrelationsfunktionen im Realraum erfolgt über das Fourier-Integral-Theorem (vgl. Azároff, 1968), welches besagt, daß für eine gegebene Funktion

$$\begin{aligned} \varphi(Q) &= 4\pi \int_0^\infty f(r) \sin rQ dr \\ \text{folgt: } f(r) &= \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty \varphi(Q) \sin rQ dQ \end{aligned} \quad (2.14)$$

Somit kann Gleichung (2.12) mit  $f(r) = r[\rho(r) - \rho_0]$  und  $\varphi(Q) = Qi(Q)$  als Fourier-Transformation

$$Q \cdot i(Q) = \int_0^\infty G(r) \sin Qr \, dr \quad (2.15)$$

ausgedrückt werden. Die Rücktransformation ist definiert durch

$$\begin{aligned} G(r) &= 4\pi r [\rho(r) - \rho_0] \\ &= \frac{2}{\pi} \int_0^\infty Q \cdot i(Q) \sin rQ \, dQ \end{aligned} \quad (2.16)$$

Dieser Formalismus wurde erstmals von Zernicke und Prins (1927) hergeleitet und fand erste praktische Anwendung durch Debye und Menke (1930) in einer Studie über flüssiges Quecksilber.

Eine Modifikation erfährt das Verfahren, wenn der Beitrag der Kleinwinkelstreuung zur Streuintensität  $I$  nicht eliminiert wird, also  $f(r) = r\rho(r)$  in (2.14). In diesem Fall ergibt die Fouriertransformation der reduzierten Interferenzfunktion, nun als  $i'(Q)$  bezeichnet, nicht  $G(r)$ , sondern die radiale Korrelationsfunktion  $T(r)$ , Gl. (1.4), die den homogenen Streubeitrag der mittleren Dichte  $\rho_0$  beinhaltet:

$$\begin{aligned} T(r) &= 4\pi r \rho(r) \\ &= \frac{2}{\pi} \int_0^\infty Q \cdot i'(Q) \sin rQ \, dQ \end{aligned} \quad (2.17)$$

Diese Situation tritt insbesondere dann ein, wenn die Streuintensität eines Atomclusters mit der Debye-Formel (2.7) *berechnet* wird.

Das Integral über  $Q$  in (2.16) läuft formal bis  $\infty$ . Dieser Impulsübertrag kann weder im Experiment noch in Computersimulationen erreicht werden, abgesehen von der Tatsache, daß die Atomformfaktoren wie bereits erwähnt nur bis zu einem endlichen  $Q_{max}$ , nämlich  $4\pi \cdot 6.0 \text{ \AA}$ , dargestellt sind. In Beugungsexperimenten ist der Streuwinkel begrenzt durch  $2\theta_{max} \leq \pi$ , so daß sich für im Labor mit konventionellen Röntgenröhren verwendete Wellenlängen im Bereich von  $0.5 - 2.5 \text{ \AA}^{-1}$  maximale Werte für  $Q$  von etwa  $25.0 - 5.0 \text{ \AA}^{-1}$  ergeben. Mit Synchrotronstrahlung können Wellenlängen bis ca.  $0.1 \text{ \AA}$  erreicht werden.

Die adäquate Darstellung von Gleichung (2.16) ist demnach

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{Q_{max}} Q \cdot i(Q) \sin rQ \, dQ + \frac{2}{\pi} \int_{Q_{max}}^\infty Q \cdot i(Q) \sin rQ \, dQ \quad (2.18)$$

Die Vernachlässigung des zweiten Summanden entspricht einer Multiplikation von  $Qi(Q)$  mit einer Modulations- oder Modifikationsfunktion  $M(Q)$  in Form einer Rechtecksfunktion

$$\begin{aligned} M(Q) &= 1 && \text{für } Q \leq Q_{max} \\ M(Q) &= 0 && \text{für } Q > Q_{max} \end{aligned} \quad (2.19)$$

so daß

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{Q_{max}} Q \cdot i(Q) M(Q) \sin rQ \, dQ \quad (2.20)$$

Die Multiplikation mit  $M(Q)$  ist äquivalent mit einer Faltung von  $G(r)$  mit der Fourier-Transformierten von  $M(Q)$ , also einer *sinc*-Funktion<sup>3</sup>,  $(\sin rQ_{max})/(\pi r)$ . Da die Fourier-Transformation *in praxi* nicht bis  $\infty$  durchgeführt werden kann, kommt es zu Abbrucheffekten: (i) die maximal erreichbare Auflösung im direkten Raum beträgt  $\Delta r = \frac{\pi}{Q_{max}}$  und (ii) erscheint neben jedem Peak in  $G(r)$  beidseitig eine Serie von äquidistanten Satelliten-Peaks (“termination ripples”), deren Höhe mit größer werdendem Abstand abnimmt. Aus diesen Gründen sollten experimentelle Daten bis zu einem möglichst großen  $Q_{max}$  gewonnen werden. Die Satelliten-Peaks können – auf Kosten weiterer Peakverbreitung im realen Raum – unterdrückt werden, wenn eine Modifikationsfunktion verwendet wird, die weniger abrupt bei  $Q_{max}$  als die Rechtecksfunktion ist. In der Literatur finden vornehmlich zwei weitere Modifikationsfunktionen Verwendung; der „künstliche Temperaturfaktor“ nach Bragg und West (1930):

$$M(Q) = \exp(-BQ^2) \quad \text{mit } B = \frac{\ln 10}{Q_{max}^2} \quad (2.21)$$

sowie die sogenannte „Lorch-Funktion“, welche die Satelliten effektiver unterdrückt (Lorch, 1969):

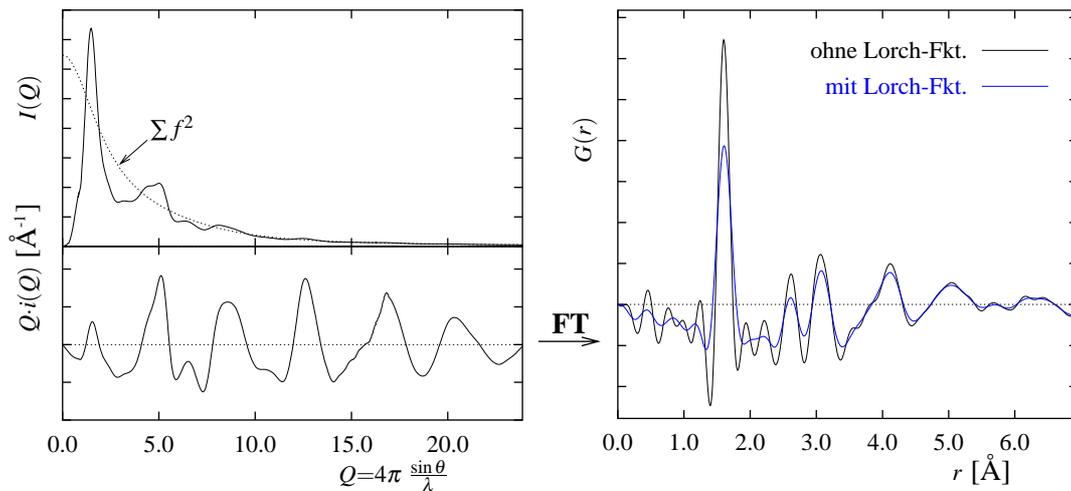
$$M(Q) = \frac{\sin(\pi Q/Q_{max})}{(\pi Q/Q_{max})} \quad (2.22)$$

Abbildung 2.4 zeigt schematisch die Bestimmung der Interferenzfunktion und die Auswirkung der Lorch-Funktion auf die Fouriertransformierte.

## 2.2 Unterschiede bei Neutronen- und Elektronenbeugung

Die Beugung von Elektronen- und Neutronenstrahlen folgt denselben Gesetzmäßigkeiten wie die Beugung von Röntgenstrahlen. Wie bereits zu Beginn von Abschnitt 2 erwähnt, ist eine qualifizierende Eigenschaft der Beugungsmethoden für eine aussagekräftige Strukturuntersuchung die Wellenlänge der verwendeten Strahlung: sie muß im Bereich der interessierenden interatomaren Abständen von einigen Ångström liegen. Hinreichend kleine Wellenlängen haben neben den Röntgenstrahlen auch Elektronen und (thermische) Neutronen (s. a. Abbildung 2.5). Diese drei Strahlungsarten unterscheiden sich in ihrer

<sup>3</sup>Die allgemeine Definition der sinc-Funktion lautet:  $\text{sinc}(x) := \frac{\sin \pi x}{\pi x}$



**Abbildung 2.4:**

Schematische Darstellung der Auswirkung der Anwendung der Lorch-Funktion als Modifikationsfunktion bei der Fouriertransformation.

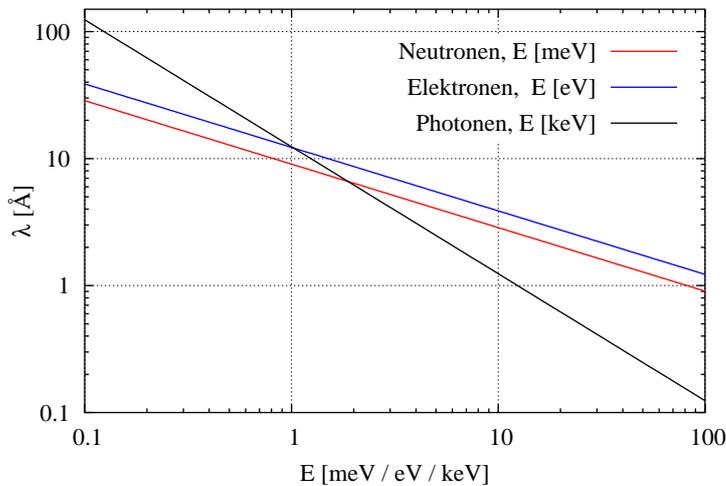
*links oben:* Die Streuintensität  $I$  oszilliert um das mittlere Streuvermögen  $\Sigma f^2$  der Probe. Aus beiden Kurven wird die mit  $Q$  gewichtete Interferenzfunktion bestimmt (*links unten*, vgl. auch Gleichung (2.12)).

*rechts:* Vergleich der reduzierten radialen Verteilungsfunktionen, berechnet mit (blau) und ohne Lorch-Funktion (schwarz) als Modifikationsfunktion der Fouriertransformation (FT).

Art der Wechselwirkung mit den Streuobjekten. Daraus resultieren unterschiedliche Abhängigkeiten der Formfaktoren bzw. Streulängen von  $\sin\theta/\lambda$ . Im Folgenden werden kurz die wichtigsten Charakteristika der Strahlungsarten vorgestellt.

## Röntgenbeugung

Die Beugung mit Röntgenstrahlung wurde bereits in Abschnitt 2.1 ausführlich behandelt. Daher sollen ihre grundlegenden Eigenschaften und die im Kontext dieses Abschnitts wichtigen Aspekte ihrer Anwendung nur kurz zusammengefasst werden: Röntgenstrahlen regen als elektromagnetische Wellen die Elektronen der Atome an, d. h. das Streuobjekt ist relativ groß. Somit kann die Elektronendichteverteilung in einer Probe ermittelt werden und über deren Maxima die Lage der einzelnen Atome. Dies umso genauer, je mehr Elektronen zu einem Atom gehören, woraus folgt, daß ein Wasserstoff-Atom nur schlecht, und ein  $\text{H}^+$ -Ion überhaupt nicht lokalisiert werden kann. Der Formfaktor bzw. das Streuvermögen eines Atoms ist eine monoton fallende Funktion des Impulsübertrages und somit des Beugungswinkels (vgl. Abbildung 2.2). Eine Besonderheit bei der Röntgenbeugung ist die anomale Dispersion (2.6), die es ermöglicht, mit Wahl einer geeigneten Wellenlänge die Streuvermögen vieler chemischer Elementen gezielt zu variieren.



**Abbildung 2.5:**

Zusammenhang zwischen Wellenlänge und Energie. Die Umrechnung erfolgt für die drei Strahlungsarten mit:

$$\text{Photonen: } \lambda [\text{Å}] \approx \frac{12398}{E[\text{eV}]}$$

$$\text{Neutronen: } \lambda [\text{Å}] \approx \frac{0,286}{\sqrt{E[\text{eV}]}}$$

$$\text{Elektronen: } \lambda [\text{Å}] \approx \frac{12,25}{\sqrt{E[\text{eV}]}}$$

### Neutronenbeugung

Bei der Streuung von Neutronen an Materie dominieren dagegen die Wechselwirkungen mit den Atomkernen und die Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Momenten der Neutronen und der Atome eine Rolle. Für die Streuexperimente werden sog. thermische Neutronen (mit Energien von  $0.01 - 0.1 \text{ eV}$ ) verwendet. Auf Grund der kleinen Ausdehnung der Atomkerne ist die Streuung von Neutronen unabhängig vom Impulsübertrag  $s$ . Da Neutronen am Atomkern gebeugt werden, können mit ihnen andere Eigenschaften untersucht werden als mit Röntgenstrahlen, z. B. leichte Atome – einschließlich Wasserstoff – lokalisiert werden oder Atome mit ähnlicher Elektronenzahl unterschieden werden. Die Streuung zeigt keine Regelmäßigkeit mit der Ordnungszahl  $Z$  und ist oft stark unterschiedlich für verschiedene Isotope eines chemischen Elements. Isotopenersatz bietet daher eine „Anfärbemöglichkeit“ für viele Atomarten. Die theoretische Behandlung der Beugung erfolgt analog zur Röntgenbeugung, d. h. der Atomformfaktor  $f(s)$  wird durch das konstante Kernstreuvermögen  $b(s)$  („Neutronen-Streulänge“) ersetzt. Diese wesentliche Vereinfachung folgt aus der Tatsache, daß die Wellenlänge der Neutronen wesentlich größer als der Durchmesser eines Atomkerns ist. Die Streuung von Neutronen ist etwa einen Faktor 10 schwächer als die von Röntgenstrahlen, sodaß eine Beugungstheorie erster Ordnung noch besser gilt, allerdings erfordert dieser Umstand größere Proben volumina als bei der Röntgenbeugung.

Eine Besonderheit ist die magnetische Wechselwirkung von Neutronen mit den Momenten paramagnetischer Atome. Sie ist von gleicher Größenordnung wie die „normale“ Wechselwirkung mit dem Atomkernen selbst, während sie bei den anderen Strahlungsarten keine relevante Rolle spielt.

### Elektronenbeugung

Die Streuung von Elektronen erfolgt sowohl am Atomkern, als auch an der Elektronenhülle. Die Elektronenbeugung nimmt insofern eine Zwischenstellung zur Röntgen- und Neutronenbeugung ein. Der Formfaktor für die Elektronenbeugung<sup>4</sup> ist gegeben durch

$$f^e(Q) = \frac{2m_e e^2}{\hbar^2} \left[ \frac{Z - f^x(Q)}{Q^2} \right] \quad (2.23)$$

und zeigt eine stärkere Abhängigkeit vom Streuvektor  $Q$  als der Formfaktor für Röntgenstrahlung, in obiger Formel mit  $f^x$  bezeichnet. Die Wechselwirkung ist daher so stark, daß die Elektronen schnell Energie verlieren und rein kohärente Streuung unmöglich wird; neben inkohärenter Streuung tritt in hohem Maße störende Mehrfachstreuung auf. Daher wird die Elektronenbeugung eher zur Oberflächenuntersuchung mit Elektronen niedriger Energie ("low energy electron diffraction", LEED) oder mit hochenergetischen Elektronen bei streifendem Einfall ("reflection high energy electron diffraction", RHEED) eingesetzt. Die Hauptanwendung – insbesondere für nichtkristalline Proben – liegt in der Transmissionselektronenmikroskopie (TEM), wobei auch hier nur sehr dünne Proben untersucht werden können. Eine weitere interessante experimentelle Anwendung bietet die Möglichkeit, Wachstums- oder Kristallisationsprozesse *in situ* zu beobachten.

## 2.3 Erzeugung und Verwendung element-spezifischer Streukontraste

Die bisherige Diskussion der radialen Verteilungsfunktionen beschränkte sich auf monoatomare Systeme. Die Interpretation radialer Verteilungsfunktionen von Mehrkomponentensystemen gestaltet sich komplizierter. Für ein polyatomares System mit  $n$  Atomsorten und  $N$  Atomen läßt sich die Streuintensität (vgl. Elliott, 1990) angeben als

$$\begin{aligned} \frac{I}{N} = & \sum_{i=1}^n x_i f_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i x_j f_i f_j \int_0^\infty 4\pi r^2 \frac{\rho_{ij}(r)}{x_j} \frac{\sin Qr}{Qr} dr \\ & - \left[ \sum_{i=1}^n x_i f_i \right]^2 \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_0 \frac{\sin Qr}{Qr} dr \end{aligned} \quad (2.24)$$

$x_i$  ist die Atomfraktion und  $f_i$  der Formfaktor von Element  $i$ .  $\rho_{ij}(r)$  ist die mittlere Anzahl Atome der Sorte  $j$  im Abstand  $r$  von den Atomen der Sorte  $i$ . Mit den Definitionen  $\langle f \rangle = \sum_{i=1}^n x_i f_i$  und  $\langle f^2 \rangle = \sum_{i=1}^n x_i f_i^2$ , der gewichteten radialen Dichteverteilung

$$\rho(r) = \sum_{ij} w_{ij} \rho_{ij}(r) / x_j \quad (2.25)$$

<sup>4</sup>Die Konstanten sind:

$e$  = Elementarladung =  $1.602 \cdot 10^{-19} \text{C}$

$m_e$  = Masse des Elektrons =  $9.109 \cdot 10^{-31} \text{kg}$

$\hbar$  = Planck'sches Wirkungsquantum =  $1.055 \cdot 10^{-34} \text{Js}$

und den Wichtungsfaktoren

$$w_{ij} = x_i x_j f_i f_j / \langle f \rangle^2 \quad (2.26)$$

erfolgt eine Umformulierung von Gleichung (2.24) in:

$$\frac{I}{N} = \langle f^2 \rangle + \langle f \rangle^2 \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\sin Qr}{Qr} dr \quad (2.27)$$

Für die reduzierte Interferenzfunktion ergibt sich somit

$$Q \cdot i(Q) = Q \cdot \left( \frac{\frac{I}{N} - \langle f^2 \rangle}{\langle f \rangle^2} \right) = \int_0^\infty 4\pi r [\rho(r) - \rho_0] \sin Qr dr \quad (2.28)$$

Gleichung (2.28) entspricht der Formulierung für ein monoatomares System, s. Gleichung (2.12), mit dem Unterschied, daß  $\rho(r)$  eine Funktion der Formfaktoren ist (Elliott, 1990).

Zur Beschreibung der Struktur eines Materials mit  $n$  Atomsorten müssen  $n(n+1)/2$  verschiedene partielle Verteilungsfunktionen angegeben werden, für jedes Atompaar eine. Die entsprechende totale Funktion des Systems ist eine *gewichtete* Summe aller partiellen Funktionen. Aus einem einzelnen Beugungsexperiment sind lediglich totale Funktionen, d. h. die totale Interferenzfunktion, der totale Strukturfaktor, die totale radiale Verteilungsfunktion usw., erhältlich und die Ausbeute an Strukturinformation von Mehrkomponentensystemen ist unbefriedigend: die Peaks der verschiedenen partiellen Verteilungsfunktionen überlagern sich, so daß die interatomaren Abstände der totalen Funktion nicht eindeutig bestimmten Atompaaren zugeordnet werden können. Außerdem werden die Peaks von Atompaaren mit kleinen Wichtungsfaktoren überdeckt von Atompaaren mit großen Wichtungsfaktoren. Für Mehrkomponentensysteme ist es daher wichtig, auch die partiellen Funktionen zu ermitteln.

Für ein binäres Glas der Elemente  $i$  und  $j$  läßt sich z. B. der totale Strukturfaktor  $S$  als Summe der partiellen Strukturfaktoren  $S_{ij}$  ausdrücken

$$S(Q) = w_{ii} S_{ii}(Q) + w_{jj} S_{jj}(Q) + 2w_{ij} S_{ij}(Q) \quad (2.29)$$

Analog dazu kann auch die radiale Verteilungsfunktion dargestellt werden. Da sie die Fouriertransformierte des Strukturfaktors bzw. der Interferenzfunktion ist, werden im Weiteren nur die partiellen Funktionen des reziproken Raumes besprochen. Gleichung (2.29) kann als ein System von Gleichungen dargestellt werden (Waseda, 1980, 1984):

$$|\mathbf{X}| = |\mathbf{W}|^{-1} |\mathbf{S}^T| \quad (2.30)$$

$$\text{mit } |\mathbf{X}| = \begin{pmatrix} S_{11} \\ S_{22} \\ S_{33} \end{pmatrix}, \quad |\mathbf{W}| = \begin{pmatrix} w_{11} & w_{12} & w_{13} \\ w_{21} & w_{22} & w_{23} \\ w_{31} & w_{32} & w_{33} \end{pmatrix}, \quad |\mathbf{S}^T| = \begin{pmatrix} S_1 \\ S_2 \\ S_3 \end{pmatrix},$$

wobei  $\mathbf{X}$  den drei partiellen Struktur Faktoren entspricht,  $\mathbf{W}$  ist die Matrix der Wichtungsfaktoren und  $\mathbf{S}$  sind die drei experimentell bestimmten totalen Struktur Faktoren. Zur Lösung des Gleichungssystems (Gleichung (2.30) auf der vorherigen Seite) werden drei unabhängige Experimente benötigt. Dazu existieren mehrere experimentelle Verfahren, von denen die wichtigsten kurz vorgestellt werden: (i) Kombination verschiedener Strahlungsarten, (ii) Neutronenbeugung mit Isotopen-Substitution, (iii) Isomorphe Substitution und (iv) Anomale Streuung (AS) / Differentielle Anomale Streuung (DAS). Die ersten drei Verfahren haben den Nachteil, daß mehrere, i. d. R. unterschiedliche Proben hergestellt werden müssen. Alle Methoden verfolgen den gleichen Ansatz, gezielt Streukontraste der beteiligten chemischen Elemente zu ändern, jedoch ist das Gleichungssystem sehr oft schlecht konditioniert.

### **Kombination verschiedener Strahlungsarten**

Für ein binäres System genügen im Prinzip drei Beugungsexperimente mit unterschiedlichen Strahlungsarten, wenn die Wichtungsfaktoren sich ausreichend unterscheiden. Die Kombination von Röntgenstrahlen, Neutronen und Elektronen wurde bereits von Keating (1963) vorgeschlagen, ein Beispiel für die Anwendung ist in Paasche u. a. (1982) gegeben. Die Formfaktoren (von Röntgenstrahlen und Elektronen) unterscheiden sich als Funktion des Impulsübertrages deutlich von Neutronen-Streulängen, die unabhängig von  $Q$  sind und zudem unsystematisch mit der Ordnungszahl  $Z$  variieren. Es ist leicht möglich, für ein zu untersuchendes System geeignete Wellenlängen zu wählen, damit sich die Wichtungsfaktoren des Röntgen- und des Neutronenbeugungsexperiments signifikant unterscheiden. Anders verhält es sich hingegen mit den Formfaktoren von Röntgen- und Elektronenbeugung, die sich nicht stark genug voneinander unterscheiden.

### **Neutronenbeugung mit Isotopen-Substitution**

Die Neutronen-Streulänge eines Elements – mit mehr als einem Isotop – kann variiert werden durch Änderung des Isotopenverhältnisses dieses Elements in der Probe. So können für geeignete binäre Systeme drei Proben mit unterschiedlichen Isotopenverhältnissen hergestellt werden, da sich die Isotope während der Probenpräparation i. d. R. chemisch gleich verhalten.

Für einige Elemente (z. B. H, Li, Ti, Cr, Ni, Sm, Dy, und W) existieren Isotope mit positiven und negativen Streulängen. Dies bietet die Möglichkeit der Probenpräparation mit einer mittleren Streulänge  $\overline{b(s)} = 0$  für die Isotopenmischung eines Elements, was zu einer eleganten Vereinfachung führt: in einem Zweikomponentensystem kann dann sogar die Paarverteilung des anderen Elementes direkt bestimmt werden. Ein Beispiel für diesen Ansatz ist eine Untersuchung des metallischen Glases  $\text{Ni}_{81}\text{B}_{19}$  (Lamparter u. a., 1982).

### **Isomorphe Substitution**

Bei der isomorphen Substitution wird zur Erzeugung des Streukontrastes ein chemisches Element der Probe durch ein anderes Element ersetzt, unter der Annahme, daß die „Struktur“ nicht verändert wird. Diese Methode ist in der Kristallstrukturanalyse etabliert, doch bei der Anwendung auf nichtkristalline Materialien entfallen die auf dem Kristallgitter

basierenden Randbedingungen, sodaß ein substituierendes Atom eine stärkere Tendenz zur Änderung seiner lokalen Umgebung und Koordination hat (Wright, 1993b). Die Methode ist daher besser geeignet für Systeme mit ungerichteten Bindungen, als für Systeme mit kovalenten Bindungen (Elliott, 1990). Geeignete Elemente für die Röntgenbeugung sind neben den Lanthaniden, deren strukturechemisches Verhalten relativ unsensitiv gegenüber Änderungen der 4f-Elektronenkonfiguration ist, beispielsweise die Paare Nb-Ta und Zr-Hf (Etherington u. a., 1984) sowie Ni-Co für die Neutronenbeugung.

### Anomale Streuung / Differentielle Anomale Streuung

Diese Technik wurde von Krogh-Moe (1966) vorgeschlagen und basiert auf der Änderung der Atomformfaktoren um einen Realteil  $\Delta f'(s)$  und Imaginärteil  $i\Delta f''(s)$ , Gleichung (2.6), wenn die verwendete Wellenlänge in der Nähe einer Absorptionskante eines in der Probe enthaltenen Elementes liegt. Die Methode wird mit Synchrotronstrahlung angewendet, da mit Synchrotronstrahlung die Wellenlängen der Absorptionskanten – meist die K-Kanten – vieler Elemente verwendbar sind. Für die Neutronenbeugung hat die Methode geringere Bedeutung, da nur wenige Elemente anomale Dispersion für Neutronenstrahlung zeigen.

Für ein Zweikomponentensystem können bei Wahl geeigneter Wellenlängen (i. d. R. eine „kantenfern“ und zwei „kantennah“) mit drei Röntgenbeugsexperimenten alle partiellen Strukturformfaktoren bestimmt werden. Die Wichtungsfaktoren aus Gleichung (2.26) können geschrieben werden als:

$$w_{ij} = x_i x_j \frac{(f_i^0 + \Delta f_i')(f_j^0 + \Delta f_j') - \Delta f_i'' \Delta f_j''}{\langle f \rangle^2} \quad (2.31)$$

$$\text{mit } \langle f \rangle^2 = \left[ \sum x_i (f_i^0 + \Delta f_i') \right]^2 + \left[ \sum x_i \Delta f_i'' \right]^2$$

Im Normalfall liegen die maximalen relativen Änderungen der Streufaktoren durch AS in der Größenordnung von bis zu 20 Prozent, so daß sich experimentelle Unsicherheiten verstärkt in die partiellen Strukturformfaktoren übertragen, da das Gleichungssystem (2.30) schlecht konditioniert ist.

Ein vielversprechender Ansatz ist die Nutzung von *Differentieller Anomaler Streuung* (DAS), da die Änderungen in den *Ableitungen* von  $\Delta f'$  und  $\Delta f''$  in Abhängigkeit von der Energie wesentlich größer sind als für  $\Delta f'$  und  $\Delta f''$  selbst (Shevtchik, 1977). Die Ableitung der Röntgenbeugungsintensität für ein binäres Glas AB bei einer Energie  $E$  in der Nähe einer Absorptionskante von Atom A ist gegeben durch

$$\frac{\delta I(Q)}{\delta E} = x_A \frac{\delta}{\delta E} [f_A(Q) f_B^*(Q) + f_A^*(Q) f_B(Q)] S_{AB}(Q) \quad (2.32)$$

mit  $x_A S_{AB} = x_B S_{BA}$  (e.g. Elliott, 1990). Die Fouriertransformierte von Gleichung (2.32) gibt Informationen über die Umgebung von Atom A wieder, z. B. die RDF  $J_{AB}(r)$ . Das Verfahren wurde zuerst von Fuoss u. a. (1981) in einer Studie über amorphes GeSe und

GeSe<sub>2</sub> experimentell umgesetzt: der *differentielle* Strukturfaktor (DSF) für ein Element  $\alpha$  einer Probe mit  $n$  Komponenten wird erhalten durch Messung bei zwei Energien  $E_1$  und  $E_2$  in der Nähe seiner Absorptionskante. Der DSF ist dann eine Linearkombination der  $n$  partiellen Strukturfaktoren, zu denen  $\alpha$  beiträgt (Raoux, 1994):

$$DSF_{\alpha}(Q, E_1, E_2) = \sum_{\beta}^n \Delta w_{\alpha\beta}(Q, E_1, E_2) S_{\alpha\beta}(Q) \quad (2.33)$$

$$\text{mit } \Delta w_{\alpha\beta}(Q, E_1, E_2) = \frac{w_{\alpha\beta}(Q, E_1) - w_{\alpha\beta}(Q, E_2)}{\langle f(Q, E_1) \rangle^2 - \langle f(Q, E_2) \rangle^2} \quad \text{und} \quad w_{\alpha\beta} = x_{\alpha} x_{\beta} f_{\alpha} f_{\beta}^*$$

Die entsprechende differentielle Verteilungsfunktion (des Element  $\alpha$ ) wird in gehabter Weise über eine Fouriertransformation erhalten. Die darin enthaltene Information ist allerdings eine chemisch gemittelte, da sie über alle möglichen Paarverteilungen  $\alpha - \beta_i$  summiert. In diesem Sinne ist das Ergebnis zwar vergleichbar mit einem EXAFS-Experiment, enthält aber Strukturinformationen die über die unmittelbare Umgebung von  $\alpha$  hinausgehen.

Weiterführende Techniken und Details zur Verbesserung der Konditionierung von Gleichung (2.30) sind bei Fuoss u. a. (1981), Munro (1982) und Serimaa u. a. (1996) zu finden.

### 3 Strukturmodellierungen mit Simulations-Rechnungen

Wie bisher anhand der radialen Verteilungsfunktionen gezeigt wurde, können die metrischen Größen von Glasstrukturen, nämlich die atomaren Koordinationszahlen und die interatomaren Abstände sowie die aus ihnen abgeleiteten Bindungswinkel, lediglich aus ein-dimensionalen Projektionen der dreidimensionalen Strukturen entnommen werden. Darüberhinaus erstrecken sich in vielen Fällen die interpretierbaren Daten auf einen begrenzten Bereich, den der ersten oder bestenfalls zweiten bis dritten Koordinationssphäre.

Aus diesen Gründen spielen Methoden zur Konstruktion dreidimensionaler Strukturmodelle eine wichtige Rolle. Steht ein Strukturmodell im Einklang mit den experimentellen Ergebnissen, so bietet es die Möglichkeit, strukturelle<sup>1</sup> und thermodynamische Eigenschaften des Materials abzuleiten. Für nichtkristalline Materialien sind diese eher als zulässig zu betrachten, je mehr Atome das erzeugte Modell umfaßt. In diese Richtung geht daher die aktuelle Entwicklung: während die ersten Strukturmodelle nichtkristalliner Materialien – einige hundert Atome – in den sechziger Jahren noch handgefertigt wurden und der Begriff „Modell“ noch eine plastische Bedeutung hatte, werden heutzutage ausschließlich Computer zur Strukturmodellierung eingesetzt. Mittlerweile existieren Implementierungen von Molekulardynamik-Algorithmen, die mehrere Millionen Atome behandeln können (Caglar und Griebel, 2000; Omeltchenko u. a., 2000; Shimono u. a., 2000). Die Bedeutung rechnergestützter Simulationen hebt Haberlandt u. a. (1995) hervor:

*„Die Computersimulationen, deren Möglichkeiten sich mit der Entwicklung der Rechentechnik stark erweitern, können weder allein den Experimenten noch der Theorie zugeordnet werden. Sie übernehmen Teilaufgaben beider Untersuchungsmethoden.“*

Diese Aussage bezieht sich generell auf alle Arten von Simulationen, wobei für die vorliegende Arbeit lediglich die Eigenschaften der statischen Struktur von Gläsern und die dafür relevanten Methoden computergestützter Modellgenerierung relevant sind. Einen guten Überblick über die Computersimulationen von Glasstrukturen – mit Schwerpunkt Molekulardynamik – gibt Soules (1990).

---

<sup>1</sup>Nach Wright (1993a) sollten für eine fundierte Interpretation, insbesondere der langreichweitigen Ordnung, nicht nur die Daten im realen Raum, z. B.  $T(r)$ , Gleichung (1.4), verglichen werden, sondern auch im reziproken Raum, d. h. die Interferenzfunktion  $Q \cdot i(Q)$ , Gleichung (2.12); letzteres wird in der Literatur aber nur in Ausnahmefällen durchgeführt.

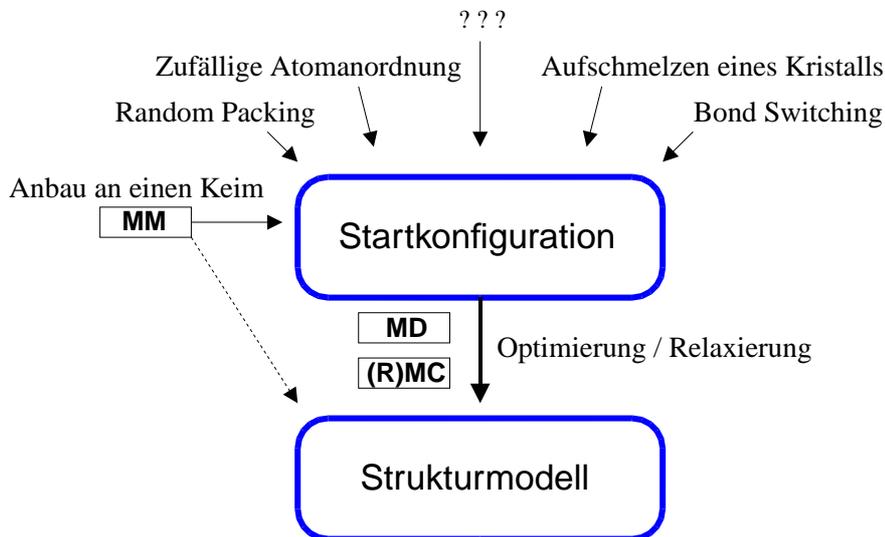
Die wichtigsten Methoden, die bei der Generierung von Strukturmodellen nicht-kristalliner Materialien angewendet werden, sind *Molecular Mechanics* (MM, Abschnitt 3.1), *Molecular Dynamics* (MD, Abschnitt 3.2) sowie *Monte Carlo*-Methoden (MC und RMC, Abschnitt 3.3). Diese Methoden werden unterschiedlich eingesetzt: Das allgemeine Vorgehen (Abbildung 3.1) ist, daß zunächst eine Startkonfiguration der Atome („Startmodell“) erzeugt wird, welche anschließend in einem Optimierungsprozeß weiter verfeinert werden kann. Die Optimierung erfolgt i. d. R. mit MD, (R)MC oder der Relaxierung mit relativ einfachen Wechselwirkungspotentialen (z. B. Keating, 1966). Die Erzeugung einer realistischen Startkonfiguration ist dabei auch heutzutage keine standardisiertes Verfahren und erfordert weitaus mehr Kreativität als die nachträgliche Optimierung des Modells (Gastreich, 2001a). Die Feststellung von Wooten u. a. (1985) hat also auch heute noch Gültigkeit:

*“One might have thought that the building procedure would have evolved into a standard one by now, but it is not so. A standard and systematic procedure for model construction is still needed.”*

Dennoch gibt es mehrere gängige Vorgehensweisen bei der Konstruktion von Startmodellen, von denen einige exemplarisch genannt werden sollen:

- (1) Eine willkürliche, *zufällige Anordnung von Atomen* (oder Molekülen) ist die einfachste Art eines Startmodells, welches unter Einbeziehung einfacher Randbedingungen für einfache Stoffsysteme durchaus zu befriedigenden Ergebnissen führen kann.
- (2) *Dichte Kugelpackungen* (“*dense random packing*“) spielen für metallische Gläser eine wichtige Rolle. Entsprechende Startmodelle werden meistens mit (R)MC-Methoden hergestellt. Eine Möglichkeit, Startkonfigurationen kovalent-ionischer Netzwerke zu erzeugen, besteht darin, eine (dichte) Kugelpackung der größeren Anionen zu generieren und die Lücken anschließend mit den kleineren Kationen zu füllen.
- (3) Die *Molecular Mechanics*-Algorithmen (MM) fügen unter Berücksichtigung geometrisch-topologischer Vorgaben an einen „Keim“ aus Atomen sukzessive weitere Atome oder Atomgruppen an (siehe Abschnitt 3.1).
- (4) Beim “*Bond Switching*“ werden, ausgehend von einer Kristallstruktur, die Bindungen von jeweils zwei Atompaaaren gebrochen und anschließend Bindungen zwischen zuvor nicht verbundenen Atomen eingefügt. Die Methode wurde als MC-Verfahren für amorphes Silizium und amorphes Germanium von Wooten und Weaire (1984) eingeführt und auch mehrfach auf Kieselglas angewendet (de Leeuw und Thorpe, 1985; Tu u. a., 1998).
- (5) Das *Aufschmelzen eines Kristalls* und abschließendes Abschrecken ist ein Standardverfahren der MD zur Strukturmodellierung nichtkristalliner Materialien (siehe Abschnitt 3.1).
- (6) Als relativ neue Methode wurde von Le Bail (2000) “*Rietveld for Disordered Materials*“ (RDM) für verschiedene Stoffsysteme eingesetzt, s. a. Abschnitt 1.2.2.

Einige Verfahren gehen auch vom kristallinen Zustand aus – sie können natürlich nur angewendet werden, wenn eine kristalline Modifikation (oder eine hypothetische Kristallstruktur) der zu untersuchenden nichtkristallinen Substanz bekannt ist.



**Abbildung 3.1:**

Schematische Darstellung des Prozesses der Strukturmodell-Generierung. Die drei Fragezeichen verdeutlichen, daß es kein standardisiertes Verfahren für die Erzeugung von Startmodellen gibt. Die anwendbaren Verfahren sind oft abhängig vom Stoffsystem.

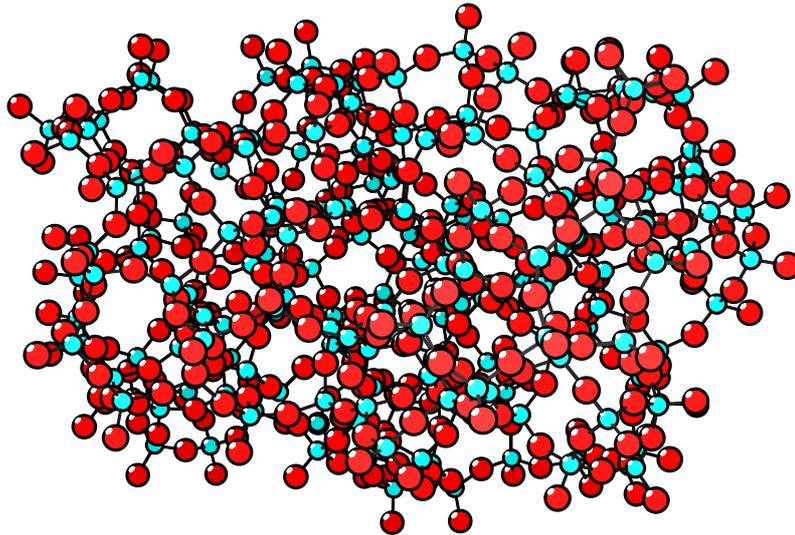
Wie die verschiedenen Methoden miteinander kombiniert bzw. nacheinander zur Generierung eines Strukturmodells angewendet werden können, demonstriert eine Arbeit über amorphes  $\text{GeO}_2$ : Mehrere Strukturmodelle wurden mit MM erzeugt und anschließend in einem RMC-Prozeß verfeinert (Wefing, 1999a, b).

Strukturmodelle können weiterhin danach unterschieden werden, ob sie periodischen Randbedingungen genügen oder als sogenannte “Cluster” über eine finite, unregelmäßige Oberfläche verfügen. MM arbeitet normalerweise mit Clustern, MD- und MC-Methoden simulieren i. d. R. kastenförmige Modelle mit periodischen Randbedingungen. Die periodischen Strukturmodelle haben somit den Nachteil einer künstlichen Periodizität. Zur effizienten Handhabung dieser Problematik wurden spezielle Verfahren entwickelt (Ewald-Summation). Die nichtperiodischen Strukturmodelle weisen i. A. ungünstige Oberflächeneffekte auf, die durch Erhöhung der Atomanzahl und damit der Vergrößerung der Cluster reduziert werden können.

Für die im Mittelpunkt dieser Arbeit stehenden Substanzen, amorphes  $\text{SiO}_2$  und amorphes  $\text{GeO}_2$ , ist die Situation bezüglich der veröffentlichten Strukturmodelle deutlich verschieden: Kieselsglas ist nicht nur das experimentell meistuntersuchte Glas, sondern war und ist auch am häufigsten Gegenstand von Simulationsrechnungen. Anders hingegen ist die Situation für amorphes  $\text{GeO}_2$ , für das bisher nur sehr wenige Strukturmodelle veröffentlicht wurden.

### 3.1 Molecular Mechanics (MM)

Die rechnergestützte Generierung dreidimensionaler Strukturmodelle nichtkristalliner Materialien mit der Methode des “Molecular Mechanics” geht zurück auf die Prinzipien der handgefertigten Strukturmodelle aus den 60er und 70er Jahren (z. B. Evans und King, 1966; King, 1967; Bell und Dean, 1966; Greaves und Davis, 1974). Ein klassisches Beispiel<sup>2</sup> ist das Strukturmodell von Bell und Dean (1972) für Kieselglas (Abbildung 3.2). Die Modelle werden nach vorgegebenen Regeln erzeugt durch sukzessives Anfügen von Atomen oder Atomgruppen an einen bestehenden „Keim“, der durchaus auch aus nur einem Atom bestehen kann. Dabei werden lokale topologische und geometrische Randbedingungen eingehalten – für kovalente und kovalent-ionische Gläser ergibt sich somit die Umsetzung der Netzwerkhypothese von Zachariasen (1932) in dreidimensionale Strukturmodelle. Durch die Konstruktionsprinzipien wird garantiert, daß im Innern des Strukturmodelles keinerlei topologische Defekte auftreten.



**Abbildung 3.2:**

Eines der ersten „größeren“ Strukturmodelle für Kieselglas (Bell und Dean, 1972), bestehend aus 614 Atomen (426 Sauerstoffatome, rot; 188 Siliziumatome, blau). Die unregelmäßige „Oberfläche“ ist typisch für nichtperiodische Strukturmodelle (“Cluster”).

Die ersten computererzeugten Strukturmodelle wurden in den 70er und 80er Jahren veröffentlicht (z. B. für Kieselglas: Duffy u. a., 1974; Müller und Schubert, 1984; Gladden, 1990a, b). Einige Varianten der Methode erzeugen auch periodische Strukturmodelle (Beeman und Bobbs, 1975; Wooten und Weaire, 1984; He, 1987). Der Einsatz von

---

<sup>2</sup>Die Atomkoordinaten sind in der Originalarbeit veröffentlicht, so daß der Cluster leicht zugänglich ist. Daher war insbesondere dieses Strukturmodell Grundlage vieler weiterer Untersuchungen, wie z. B. die Verfeinerung durch Gaskell und Tarrant (1980).

Computern zur Modellgenerierung erlaubt, im Gegensatz zu den handgefertigten Strukturmodellen, schon beim Erzeugungsprozeß den Vergleich mit experimentell bestimmten Größen (z. B. der RDF oder der Dichte) und reduziert damit die menschliche Voreingenommenheit bei der Anwendung der Konstruktionsregeln, die der Modellbildung zugrunde liegen. Die Festlegung der Regeln selbst wird dabei allerdings nicht vom Computer übernommen.

Für amorphes  $\text{SiO}_2$  existiert eine Vielzahl mit MM erstellter Strukturmodelle, die an verschiedenen Stellen in der Literatur diskutiert wurden (z. B. Wright u. a., 1980; Leko, 1993; Wright, 1994). Dagegen wurde für amorphes  $\text{GeO}_2$  das erste CRN-Strukturmodell erst kürzlich veröffentlicht und analysiert (Wefing, 1999a, b). Auf dieses Modell wird in Kapitel 7 nochmals eingegangen.

## 3.2 Molekulardynamik (MD)

Bei den *Molekulardynamik*-Simulationen werden die klassischen Newtonschen Bewegungsgleichungen für ein gegebenes System numerisch gelöst, d. h. Positionen und Geschwindigkeiten der Atome werden, von einem definierten Zustand („Startkonfiguration“) ausgehend, für aufeinanderfolgende Zeitintervalle als Funktion von Druck und Temperatur berechnet und gespeichert. Eine typische MD-Simulation deckt i. d. R. mit Zeitinkrementen im Femtosekunden-Bereich einen Zeitraum von einigen Piko- bis Nanosekunden ab. Da Aufenthaltsort und Geschwindigkeit der Atome zu jedem Zeitpunkt der Simulation bekannt sind, besteht jederzeit die Möglichkeit, interessierende physikalische Eigenschaften des Materials zu berechnen (siehe z. B. Sarnthim u. a., 1995b; Oligschleger, 1999; Huang u. a., 1999). Neben statischen Gleichgewichtszuständen können daher auch dynamische Phänomene studiert werden. Zum Test von Genauigkeit und Zuverlässigkeit während des Ablaufs eines MD-Programms sollte stets eine physikalische Erhaltungsgröße, z. B. die Gesamtenergie, auf Konstanz geprüft werden. Die interessierenden temperaturabhängigen physikalischen Größen können aus den Trajektorien der Teilchen bestimmt werden. Ein Standardverfahren der molekulardynamischen Behandlung von *Gläsern* simuliert den Abschreckvorgang einer Schmelze und das rasche Unterschreiten der Glasübergangstemperatur (s. a. Sarnthim u. a., 1995a).

Wichtige Parameter einer klassischen molekulardynamischen Rechnung sind die Zahl der Teilchen, die Beschaffenheit der „Simulations-Box“ (Größe, periodische / nichtperiodische Ränder), die Größe des Zeitinkrements sowie die Wechselwirkungen zwischen den Teilchen. Die bei den Simulationen besonders wichtigen Wechselwirkungen können für den Fall der klassischen MD meist durch Zwei- bzw. Zwei- und Dreikörperpotentiale und Coulombterme beschrieben werden. In der Regel wird angenommen, daß sich das Gesamtpotential als Summe dieser einfacheren Potentiale schreiben läßt. Die Verlässlichkeit der Simulationsergebnisse wird entscheidend bestimmt durch die Qualität der verwendeten Potentiale, d. h. für ein gegebenes System müssen diese zunächst (empirisch) bestimmt werden. Einen grundlegenden Ansatz dazu verfolgt die von

Car und Parrinello vorgeschlagene Vereinigung von Molekulardynamik und Dichtefunktionaltheorie (Car und Parrinello, 1985), die *ab initio* MD-Rechnungen ohne Verwendung klassischer, empirischer interatomarer Potentiale ermöglicht.

Die MD-Methode wurde von Alder und Wainwright (1957, 1959) vorgeschlagen. In ihrer ersten Studie wurden die Teilchen einer Flüssigkeit durch harte Kugeln simuliert. Die erste Simulation einer realen Flüssigkeit (flüssiges Argon) wurde von Rahman (1964) unter Verwendung eines Lennard-Jones-Potentials durchgeführt. Die ersten MD-Simulationen für Gläser wurden in den 70er Jahren veröffentlicht (BeF<sub>2</sub>: Rahman u. a., 1972; SiO<sub>2</sub>: Woodcock u. a., 1976). Mittlerweile gibt es zahlreiche Anwendungen der MD zu verschiedenen, auch mehrkomponentigen silikatischen Gläsern. Einen Überblick über die Studien zu amorphem SiO<sub>2</sub> und den dabei verwendeten Potentialen gibt Stixrude (2000). Für Kieselglas wurde eine deutliche Verbesserung der Ergebnisse durch den Übergang von Zwei- zu Dreikörperpotentialen erreicht (Feuston und Garofalini, 1988; Vashishta u. a., 1990). Mit MD generierte Strukturmodelle sind – wie wahrscheinlich reale Gläser auch – nicht defektfrei: Vielfach treten in den Strukturmodellen Atome mit nicht abgesättigten Bindungen auf. So sind in Kieselglas-Modellen mit 1944 Atomen einer aktuellen Studie (Oligschleger, 1999) 4.5% der Siliziumatome dreifach koordiniert und 0.3% bzw. 2.5% der Sauerstoffatome ein- bzw. dreifach koordiniert ( $T = 870\text{K}$ ). Eines der wenigen Beispiele von MD-Simulationen zu amorphem GeO<sub>2</sub> und Germanatgläsern wurde von Nanba u. a. (2000) veröffentlicht.

### 3.3 Monte Carlo Methoden (MC/RMC)

Die *Monte Carlo*-Methode<sup>3</sup> ist ein statistisches Verfahren, das in fast allen naturwissenschaftlichen Gebieten Anwendung findet. Im folgenden wird lediglich auf die wesentlichen Aspekte bei Einsatz zur Erzeugung von Strukturmodellen ungeordneter Systeme eingegangen.

Bei MC-Simulationen wird eine Abfolge von Konfigurationen der Atome konstruiert. Ausgehend von einer vorgegebenen Anfangskonfiguration der Atome („Startmodell“) wird eine neue Konfiguration im einfachsten Falle dadurch erzeugt, daß ein willkürlich ausgewähltes Teilchen um einen zufälligen Vektor verschoben wird. Anhand eines geeigneten Kriteriums (Minimierung der potentiellen Energie oder der Abweichung Modell–Experiment) wird entschieden, ob die neue Konfiguration „besser“ ist und in die Kette der Konfigurationen aufgenommen wird, oder ob der alte Zustand nochmals zu zählen ist. Es handelt sich demnach um ein Verfahren zur Lösung eines globalen Optimierungsproblems. Die so erzeugte Folge von Konfigurationen (*Markov-Kette*) konvergiert für große Längen – typisch sind einige Millionen Zustände – zum thermodynamischen Gleichgewicht. Durch Mittelung können die strukturellen und thermodynamischen Eigenschaften der zu untersuchenden Substanz berechnet werden. Durch Interpre-

---

<sup>3</sup>Der Name leitet sich von dem Ort mit dem Spielcasino her, da Zufallszahlen bei der Methode eine wichtige Rolle spielen (s. a. Ulam und Metropolis, 1949).

tation der zufälligen Bewegung (“random walk”) der Teilchen lassen sich auch Nicht-Gleichgewichtsprozesse simulieren (Haberlandt u. a., 1995).

Die klassischen Monte Carlo Methoden können in zwei Gruppen unterteilt werden, je nachdem, ob die potentielle Energie oder  $\chi^2$ , das für eine charakteristische beobachtbare Eigenschaft die Differenz von Modell und Experiment beschreibt, minimiert wird.

### Minimierung der Potentiellen Energie

Nach dem ursprünglichen Monte Carlo Verfahren, dem sogenannten *Metropolis-Algorithmus* (Metropolis u. a., 1953), wird eine neue Konfiguration akzeptiert, wenn sie energetisch günstiger ist als die alte Konfiguration. Dazu werden geeignete Wechselwirkungspotentiale benötigt. Ein frühes Beispiel für dieses Verfahren unter Verwendung von Zweikörper-Potentialen ist die Modellierung eines  $\text{BeF}_2$ -Glases (Brawer, 1980).

### Minimierung von $\chi^2$

Als alternative Minimierungsfunktion – ohne Verwendung von Potentialen – können die Abweichungen charakteristischer, experimenteller Beobachtungen, z. B. der Strukturfaktor oder die RDF, mit der entsprechenden, aus dem Strukturmodell berechneten Funktion herangezogen werden. Das Verfahren wurde allgemein für die Anwendung auf amorphe Materialien bereits 1974 beschrieben (Rechtin u. a., 1974). Die zu minimierende Funktion wird üblicherweise als “Goodness-of-Fit”, ähnlich Gleichung (3.1), definiert. Die Anpassung kann sowohl im realen als auch im reziproken Raum erfolgen. Ein frühes Beispiel der Anwendung dieser Minimierung ist ein Strukturmodell für amorphes Selen (Kaplow u. a., 1968).

Die bisher beschriebenen „klassischen“ Methoden haben als Nachteile, daß (i) die Rechnungen für lange Zeit (oder auch für immer) in einem lokalen Minimum der zu optimierenden Funktion verharren, und (ii) daher das erzeugte Strukturmodell dem Startmodell sehr ähnlich ist. Diese Problematik umgeht bzw. vermindert die von McGreevy und Pusztai (1988) vorgeschlagene “**Reverse Monte Carlo**” (RMC) Methode: beim Übergang zur nächsten Konfiguration werden mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit auch Änderungen akzeptiert, die eine Verschlechterung der Optimierungsfunktion

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^m [A_{exp}(Q_i) - A_{calc}(Q_i)]^2 / \sigma^2(Q_i) \quad (3.1)$$

bewirken (McGreevy, 1995).  $A_{exp}$  ist der experimentelle Strukturfaktor, gemessen an  $m$  Punkten  $Q_i$ ,  $\sigma$  ist ein Maß für die experimentelle Unsicherheit, und  $A_{calc}$  ist der berechnete Strukturfaktor des Strukturmodells. Die Autoren empfehlen, die Anpassung ausschließlich im reziproken Raum durchzuführen (Keen und McGreevy, 1990).

Die Methode wurde vielfach erweitert, z. B. durch die Kombination verschiedener experimenteller Daten (Elektronen-, Neutronen- und Röntgenbeugung – auch unter Ausnutzung von Streukontrast-Methoden – sowie EXAFS) oder die Möglichkeit, Randbedingungen zu definieren, z. B. für Koordinationszahlen oder interatomare Abstände. RMC wurde von der wissenschaftlichen Gemeinschaft schnell aufgenommen. Bereits 1995 exi-

stierten über 60 Arbeiten zu verschiedenen Stoffsystemen, die RMC nutzten<sup>4</sup>. Ein Strukturmodell mit 2596 Atomen für Kieselglas wurde bereits 1990 vorgestellt (Keen und McGreevy, 1990). Mittlerweile existieren auch erste mit RMC erstellte Strukturmodelle für Germanatgläser und amorphes  $\text{GeO}_2$  (Kang u. a., 1999; Hoppe u. a., 2000).

Die Übereinstimmung der Strukturfaktoren von Experiment und endgültigem Strukturmodell sind i. d. R. sehr gut bis „exzellent“ (zitiert aus: Hoppe u. a., 2000), wengleich in den Strukturmodellen, wie bei den MD-Simulationen, strukturelle Defekte im Sinne von „falsch“ koordinierten Atomen auftreten. Auch sind die erzeugten Strukturmodelle weiterhin abhängig von der gewählten Startkonfiguration. Ein Beispiel für eine ausführliche Diskussion dieser Problematik ist eine Studie über amorphes  $\text{TiO}_2$ , in welcher drei verschiedene kristalline Modifikationen der Substanz als Startmodelle gewählt wurden (Petkov u. a., 1998).

## 3.4 Zusammenfassung

Die Vor- und Nachteile der einzelnen Methoden lassen sich wie folgt zusammenfassen:

**Molecular Mechanics** benötigt keine Wechselwirkungspotentiale, experimentell bestimmte geometrische Parameter (mittlere Bindungswinkel und interatomare Abstände) fließen direkt in die Konstruktion ein und es entstehen Strukturmodelle ohne topologische Defekte. Zur Aufstellung der Konstruktionsvorschriften werden Kenntnisse über typische Bindungsabstände und -winkel von superstrukturellen Baueinheiten benötigt bzw. müssen postuliert werden. Die Konstruktion von Strukturmodellen mit periodischen Randbedingungen gestaltet sich für polyatomare Gläser weiterhin schwierig.

**Molekulardynamik** eröffnet die Möglichkeit, auch zeitabhängige Phänomene sowie Systeme, welche nicht im Gleichgewichtszustand sind, zu studieren. Im Prinzip lassen sich alle interessierenden strukturellen, dynamischen und thermodynamischen Eigenschaften berechnen. Die Ergebnisse sind allerdings stark abhängig von den verwendeten Potentialen und, abhängig vom  $p/T$ -Pfad der Simulation, auch von der gewählten Startkonfiguration. In den erzeugten Modellen treten häufig Defekte auf, z. B. Atome mit „falschen“ Koordinationszahlen.

**(Reverse) Monte Carlo** Die erzeugten Strukturmodelle sind ebenfalls abhängig von der gewählten Startkonfiguration der Atome. Es werden im Normalfall keine Wechselwirkungspotentiale benötigt. Die Zustandsänderungen des Systems bilden keine physikalischen Prozesse ab – ebenso wie bei MM ist lediglich der Endzustand relevant. In den Strukturmodellen können wie bei MD Defekte auftreten.

---

<sup>4</sup>Eine aktuelle Publikationsliste findet sich unter <http://www.studsvik.uu.se/software/rmc/rmcbib.htm> (McGreevy, 2001).

## **Teil II**

# **Strukturinformationen aus Beugungsdaten**



## 4 Anwendung der Debye-Formel

Im Mittelpunkt dieser Arbeit steht die Modellierung von Interferenzfunktionen nichtkristalliner Proben und deren Vergleich mit entsprechenden experimentell ermittelten Interferenzfunktionen. Daher soll zunächst in Abschnitt 4.1, stellvertretend für alle Beugungsmethoden, auf die praktischen Aspekte der Anwendung der Debye-Formel zur Berechnung von Röntgenbeugungsintensitäten gegebener Atomgruppen eingegangen werden. Die möglichen Einflüsse auf diese berechneten Streuintensitäten und die aus ihnen abgeleiteten radialen Verteilungsfunktionen werden anschließend in Abschnitt 4.2 im Detail behandelt. In Abschnitt 4.3 wird eine „erweiterte“ Debye-Formel vorgestellt, die eine Berechnung der Streuintensität eines Gemisches verschiedenartiger Cluster ermöglicht.

Die in diesem und den folgenden Kapiteln dargestellten Berechnungen wurde mit einem eigens erstellten Fortran 95 - Programmpaket (CLUSCAT) durchgeführt. Es wird im Sinne eines Implementierungsvorschlages der in dieser Arbeit vorgestellten Verfahren in Anhang A kurz beschrieben und wurde bereits in anderen Arbeitsgruppen des SFB 408 zur Berechnung von Verteilungsfunktionen nichtkristalliner Strukturmodelle angewandt (s. Abschnitt 4.4).

### 4.1 Berechnung von Streuintensitäten und Verteilungsfunktionen

Die Berechnung der Beugungsintensität einer gegebenen Anordnung von  $N$  Atomen, einem „Cluster“, erfolgt mit der in Abschnitt 2.1.2 vorgestellten **Debye-Formel**. Die Summe der Streubeiträge läßt sich in einen isotropen („*self part*“) und einen anisotropen („*distinct part*“) Streuanteil aufspalten (vgl. Gleichung (2.8) auf Seite 35):

**self part:** das mittlere Streuvermögen der Probe; es entspricht der Streuintensität aller Atome bei einer völlig statistischen Anordnung, sowie

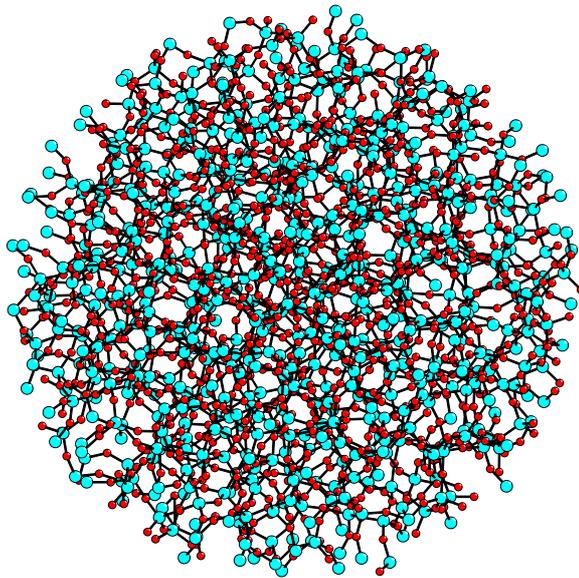
**distinct part:** einen Interferenzterm, der durch die tatsächliche Verteilung der Atome im Cluster bedingt ist.

$$I(Q) = \underbrace{\sum_m^N f_m^2(Q)}_{\text{self part}} + \underbrace{\sum_m^N \sum_{n \neq m}^N f_m(Q) f_n(Q) \frac{\sin Qr_{mn}}{Qr_{mn}}}_{\text{distinct part}} \quad (4.1)$$

**Abbildung 4.1:**

Mit dem Programm TUMBLEWEED (vgl. Wefing, 1999a) erzeugtes sphärisches Strukturmodell für Kieselglas. Es besteht aus 2000 Atomen (Si blau, O rot), der Durchmesser beträgt etwa 39 Ångström.

*Freundlicherweise zur Verfügung gestellt von Stefan Wefing.*

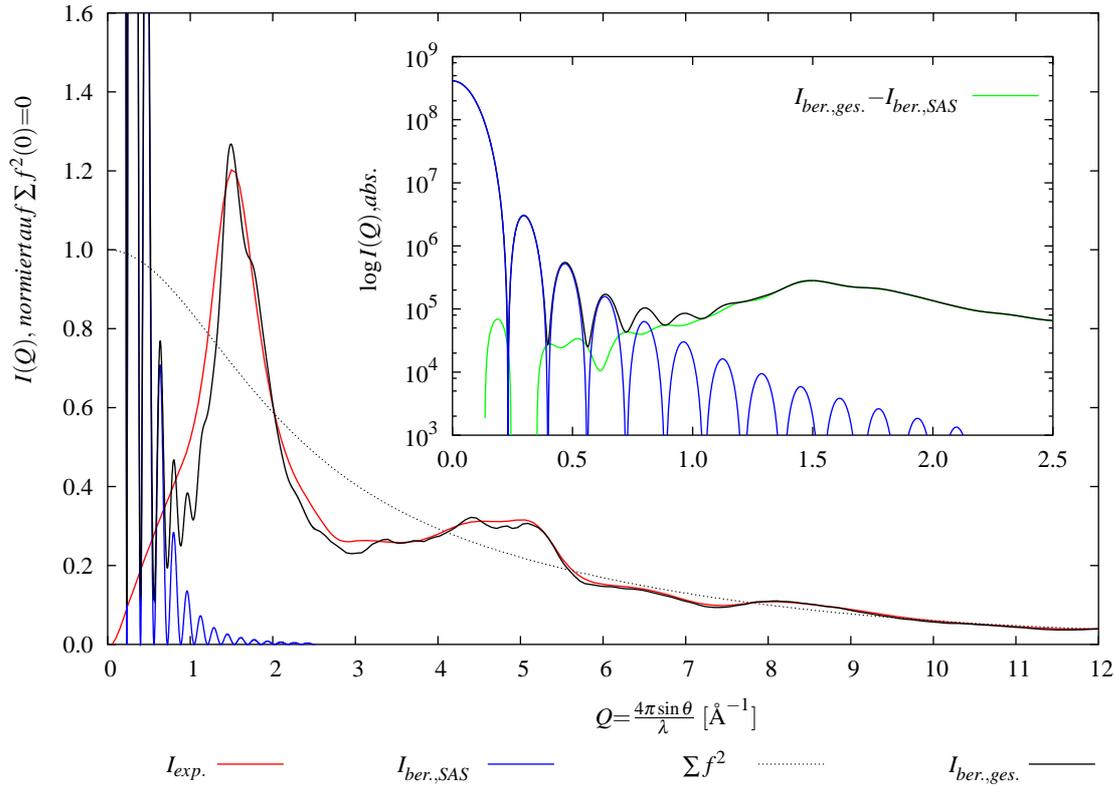


Zur Berechnung werden lediglich die Formfaktoren  $f$  der beteiligten Atomsorten im interessierenden Intervall des Impulsübertrags sowie die interatomaren Abstände  $r_{mn}$  benötigt, die aus den  $N$  kartesischen Atomkoordinaten des Clusters folgen. Das experimentelle Analogon zur Debye-Formel ist eine pulverdiffraktometrische Aufnahme, bei der die Probe aus *gleichartigen* Körnern besteht, nämlich den in allen Raumrichtungen orientierten Clustern (Warren, 1969).

Abbildung 4.1 zeigt einen mit einer MM-Methode (vgl. Wefing, 1999a) generierten Cluster für Kieselglas. Dieser Cluster, im Folgenden als „WS“ bezeichnet, wird in diesem Kapitel lediglich zur Demonstration der Anwendung der Debye-Formel verwendet, ohne dessen „Güte“ bzw. Übereinstimmung mit experimentellen Befunden zu diskutieren.<sup>1</sup> Die für den WS-Cluster berechnete Streuintensität ist in Abbildung 4.2 gezeigt. Zum Vergleich sind die experimentellen Daten für Kieselglas von Konnert und Karle (1973) ebenfalls eingezeichnet, wobei das Hauptaugenmerk nicht auf den Unterschieden zwischen Experiment und Strukturmodell liegen soll, sondern vielmehr auf dem durch die Kleinwinkelstreuung (KW-Streuung oder SAS, “small angle scattering”) beeinflussten Bereich der berechneten Streuintensität, da mit der Debye-Formel, wie in Abschnitt 2.1.2 dargestellt, auch die Kleinwinkelstreuung berechnet wird. Einen Einstieg in die Thematik gibt das entsprechende Kapitel der International Tables for Crystallography (1992) oder, spezieller zur KW-Streuung an nichtkristallinen Materialien z. B. Wright (1985, für Neutronenbeugung) bzw. Walter u. a. (1997, für Röntgenbeugung). KW-Streuung kann auch eingesetzt werden, um Größe und Form der streuenden Partikel zu bestimmen, allerdings erfordern die dazu entwickelten Verfahren aufwendige Modellierungen, bei denen z. T. auch Monte-Carlo-Methoden angewandt werden (Svergun und Stuhmann, 1991;

---

<sup>1</sup>Mit modernen Computerprogrammen erzeugte Strukturmodelle werden i. d. R. als Serie mit statistischen Methoden analysiert und bewertet. Ein gutes Beispiel hierfür sind die Strukturmodelle für amorphes  $\text{GeO}_2$  von Wefing (1999b).



**Abbildung 4.2:**

Mit der Debye-Formel berechnete Streuintensität (schwarz) des WS-Clusters, normiert auf  $\Sigma f(0)^2 = 1$ .  $I_{ber.}(Q)$  oszilliert um das mittlere Streuvermögen des Clusters (gepunktet); der sog. FSDP ist bei  $Q \approx 1.5 \text{\AA}^{-1}$ . Die KW-Streuung (blau) wurde mit Gleichung (4.3) für einem Radius von  $19.43 \text{\AA}$  berechnet. Zum Vergleich sind experimentelle Daten von Kieselglas eingezeichnet (rot, nach Konnerth und Karle, 1973). Die Berechnung der Formfaktoren erfolgte mit der Parametrisierung von Waasmaier und Kirfel (1995). Die Abweichungen von  $I_{ber., ges}$  und  $I_{ber., SAS}$  (grüne Kurve) sind dadurch begründet, daß der Cluster keine perfekte Kugelgestalt hat.

Svergun u. a., 1996; McAlister und Grady, 1998). In konventionellen Beugungsexperimenten (WAS, “wide angle scattering”) wird die Kleinwinkelstreuung nicht registriert, da die Messungen erst bei einer Streuvektorlänge  $Q_{min}$  beginnen, bei welcher der Einfluß der KW-Streuung vernachlässigbar ist. In diesen Fällen wird die Streuintensität – in erster Näherung durchaus zulässig – oftmals linear nach  $I(0) = 0$  extrapoliert (Waseda, 1980). Eine solche Extrapolation wurde auch von den Autoren für die experimentellen Vergleichsdaten in Abbildung 4.2 durchgeführt. Im Kontext dieser Arbeit, nämlich der Anwendung der Debye-Formel auf sehr kleine Cluster, stellt sich die durch die Debye-Formel implizierte KW-Streuung als unvermeidbarer Nebeneffekt dar, weil sie für kleine Streuobjekte mit unregelmäßiger Form nicht exakt separat berechnet werden kann.

Nach Guinier (1939) kann die Intensität der KW-Streuung genähert werden durch

$$I_{SAS, approx.}(Q) = I(0) e^{-Q^2 R_g^2/3} \quad (4.2)$$

wobei  $R_g$  der sogenannte “radius of gyration”<sup>2</sup> des Streuobjekts ist.  $I_{SAS}(Q)$  ist eine stark abfallende Funktion: sie übersteigt bei kleinen Streuvektoren das Maximum der normalen Streuintensität um mehrere Größenordnungen; im Bereich des FSDP (ca.  $1.5\text{\AA}^{-1}$  in Abbildung 4.2) ist  $I_{SAS}$  bereits vernachlässigbar klein.

Für einfache, dreiaxige geometrische Körper kann  $R_g$  aus den Größen der Achsen bestimmt werden (s. hierzu Mittelbach, 1964). Die Guinier-Näherung approximiert aber nur das erste Maximum von  $I_{SAS}$ . Einige wenige Problemstellungen können auch analytisch über den gesamten  $Q$ -Bereich gelöst werden. Für den geometrisch einfachsten Fall, einen kugelförmigen Körper mit homogener Dichteverteilung und Radius  $R$ , ist die analytische Formulierung für die Intensität:

$$I_{SAS}(Q) = \left( 3 \frac{\sin(QR) - QR \cos(QR)}{(QR)^3} \right)^2 \quad (4.3)$$

Die mit Gleichung (4.3) berechnete Intensität der KW-Streuung des WS-Clusters ist in Abbildung 4.2 (blaue Kurve) gezeigt. Im allgemeinen gilt, daß Extrema gleicher Ordnung umso mehr bei kleineren Streuvektoren liegen, je größer das Streuobjekt ist.

Neben der Berechnung der totalen Streuintensität bzw. Interferenzfunktion erlaubt die Debye-Formel ebenfalls die Bestimmung der *partiellen* Funktionen. Für ein Stoffsystem mit mehr als einer Atomsorte, wie z. B. Kieselglas ( $\text{SiO}_2$ ), sind die partiellen Interferenzfunktionen definiert als Quotienten der *distinct parts* der beteiligten Atomsorten und dem *self part* der gesamten Probe, vgl. (2.12) und (4.1):

$$i_{AB}(Q) = \frac{\sum_m^N \sum_{n \neq m}^N f_m(Q) f_n(Q) \frac{\sin Qr_{mn}}{Qr_{mn}}}{\sum_l^N f_l^2(Q)} \quad (4.4)$$

mit  $AB = \text{SiO}, \text{SiSi} \vee \text{OO}$  und  $l = \{A, B\}$ ,  $mn = \{AB, BA\}$

Die totale Interferenzfunktion von Kieselglas ist dann

$$i_{total}(Q) = i_{SiSi}(Q) + i_{SiO}(Q) + i_{OO}(Q) \quad (4.5)$$

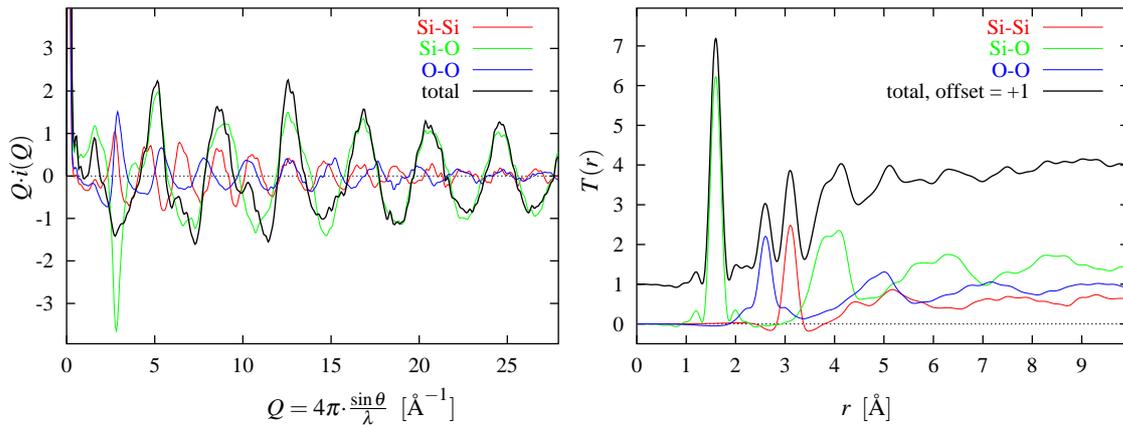
Ebenso entspricht die Fouriertransformierte  $T_{total}(r)$  der Summe der Fouriertransformierten der partiellen Interferenzfunktionen, also:

$$T_{total}(r) = T_{SiSi}(r) + T_{SiO}(r) + T_{OO}(r) \quad (4.6)$$

Abbildung 4.3 zeigt die mit  $Q$  gewichteten partiellen Interferenzfunktionen des BD-Clusters (Bell und Dean, 1972) sowie ihre Fouriertransformierten  $T(r)$ .

---

<sup>2</sup>Der elektronische “radius of gyration” ist analog zum Trägheitshalbmesser, wie er in der Mechanik verwendet wird, definiert als:  $R_g^2 = \int_V \rho(r_i) \cdot r_i^2 dV_i / \int_V \rho(r_i) dV_i$



**Abbildung 4.3:**

*links:* Berechnete partielle und totale Interferenzfunktionen des BD-Clusters. Der Abbildung ist zu entnehmen, daß die totale Interferenzfunktion von Kieselglas vom Si-O-Interferenzterm dominiert ist.

*rechts:* Partielle und totale radiale Korrelationsfunktionen, Fouriertransformation mit Lorch-Funktion und  $Q_{max} = 23.5 \text{\AA}^{-1}$ .

Ein anderes, älteres Verfahren zur Bestimmung von radialen Verteilungsfunktionen dreidimensionaler Strukturmodelle ist die Erfassung der interatomaren Abstände im direkten Raum durch Histogramme. Demgegenüber hat die oben beschriebene Methode (Berechnung von  $Q \cdot i(Q)$ , anschließende FT) in Hinblick auf einen Vergleich Experiment – Strukturmodell zwei Vorteile:

1. Es können dieselben Atomformfaktoren, gegebenenfalls einschließlich der Korrekturterme für anomale Dispersion, wie bei der Auswertung der experimentellen Daten verwendet werden. Somit werden die interatomaren Abstände entsprechend des Streuvermögens der beteiligten Atome in identischer Weise gewichtet.
2. Sowohl die Berechnungen im reziproken Raum als auch die Fouriertransformationen können an denselben Stützstellen erfolgen, einschließlich gleicher  $Q_{min}$  und  $Q_{max}$  für die FT, wodurch für Experiment und Strukturmodell u. a. eine identische Auflösung im Realraum erzielt wird.

## 4.2 Einflüsse auf Streuintensitäten und Verteilungsfunktionen

Die Anwendung der Debye-Formel zur Berechnung von Streuintensitäten einer gegebenen Gruppe von Atomen erscheint – wie im vorangegangenen Abschnitt dargestellt – als simpler Formalismus. Allerdings sind weitere Faktoren zu berücksichtigen, die Einfluß auf berechnete Streuintensitäten bzw. Interferenzfunktionen und die durch Fouriertransformationen erhältlichen radialen Verteilungsfunktionen haben:

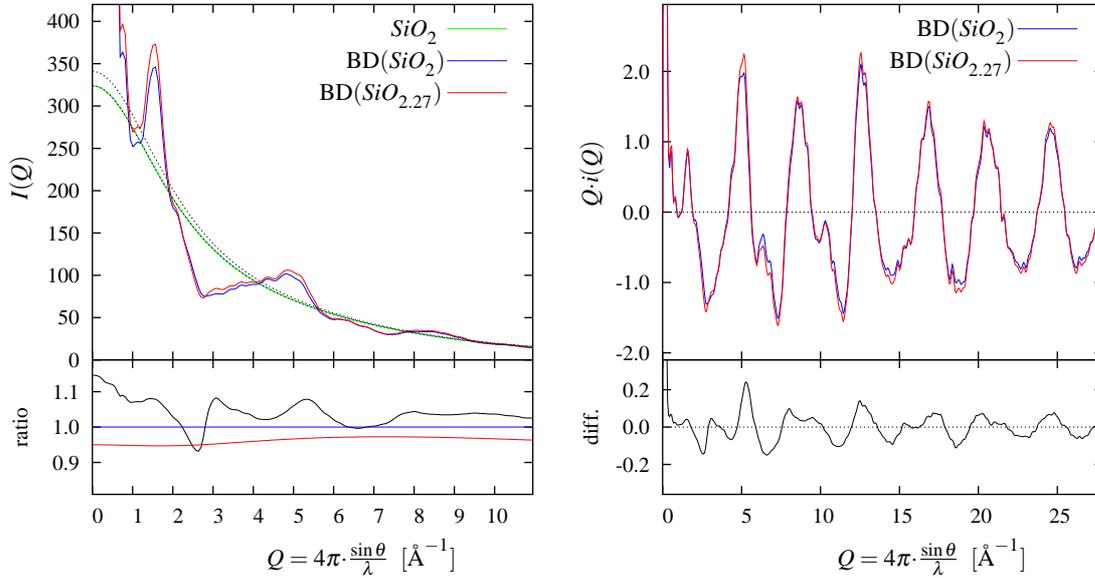
- 4.2.1 Besetzungsfaktoren zur Änderung der Stöchiometrie eines Clusters,
- 4.2.2 Clustergröße und -form,
- 4.2.3 Atomformfaktoren und Korrekturterme für anomale Dispersion,
- 4.2.4 Temperaturfaktoren sowie
- 4.2.5 Integrationsgrenzen bei der Fouriertransformation.

Diese verschiedenen Einflüsse werden im folgenden exemplarisch für die Beugung mit Röntgenstrahlung – soweit möglich – isoliert betrachtet. Die Berechnungen werden an den bereits vorgestellten BD- und WS-Clustern sowie mehreren Ausschnitten aus den Kristallstrukturen verschiedener SiO<sub>2</sub>-Modifikationen und der von Le Bail (1995) verfeinerten Struktur von amorphem bzw. nanokristallinem SiO<sub>2</sub> durchgeführt.

### 4.2.1 Besetzungsfaktoren

Bei der Auswertung von Röntgen- und Elektronenbeugungsexperimenten spielt die Kenntnis der Stöchiometrie des zu untersuchenden Glases eine wichtige Rolle, da die Streuintensität bei der Datenreduktion auf das  $Q$ -abhängige mittlere Streuvermögen ( $\sum f^2$ ) der Probe skaliert wird. Für Strukturmodelle mit periodischen Randbedingungen ergeben sich keine weiteren Komplikationen, da die stöchiometrische Vorgabe während der Modellierung eingehalten werden kann. Anders hingegen verhält es sich z. B. bei nicht-periodischen Clustern mit finiter Oberfläche, bei deren Konstruktion sukzessiv Koordinationspolyeder oder superstrukturelle Baueinheiten angefügt werden. Beim BD-Cluster sind 86 von 188 (45.7%) der SiO<sub>4</sub>-Tetraeder nicht  $Q^4$ -verknüpft, da sie in den Randbereichen des Clusters liegen. Die stöchiometrische Zusammensetzung des Clusters ist daher SiO<sub>2,27</sub>. Im allgemeinen ist die Abweichung der Stöchiometrie eines Clusters von der theoretischen bzw. idealen Summenformel der Probe umso geringer, je größer der Cluster ist, d. h. je mehr Atome ihn aufbauen.

Ein Lösungsansatz für dieses Problem kann in Anlehnung an das aus der Einkristallstrukturanalyse bekannte Konzept der „Besetzungsfehlordnung“ entwickelt werden: Ein weitverbreiteter Spezialfall der Besetzungsfehlordnung ist die *statistische Unterbesetzung*, die durch einen von 1 verschiedenen Besetzungsfaktor der betrachteten Punktlage ausgedrückt wird. Für nichtkristalline Materialien, die nicht über Punktlagen im Sinne des


**Abbildung 4.4:**

Vergleich der mit unterschiedlichen Besetzungsfaktoren berechneten Streuintensitäten  $I(Q)$  und Interferenzfunktionen  $Q \cdot i(Q)$  des BD-Clusters (Bell und Dean, 1972).

*links:* Die grüne Kurve zeigt  $\sum f^2$  für eine Formeleinheit  $SiO_2$ , mit  $\sum f^2 = 324$ . Die Streuintensität des stöchiometrisch korrigierten BD-Clusters (blau) ist bei  $Q = 0$  auf diesen Wert skaliert.  $I(Q)$  des nicht korrigierten Clusters ist mit dem gleichen Skalenfaktor normiert. Der jeweilige isotrope Streuanteil („distinct part“) ist gepunktet dargestellt. Der Effekt der Besetzungsfaktoren wird im *unteren Teilbild* verdeutlicht: das Verhältnis  $I_{BD(SiO_{2,27})}(Q) : I_{BD(SiO_2)}(Q)$  (schwarze Kurve) ist über den dargestellten  $Q$ -Bereich nicht konstant, d. h. die berechneten Streuintensitäten können *nicht* aufeinander skaliert werden. Die rote bzw. blaue Kurve zeigen das jeweilige Verhältnis  $\sum f_{SiO_2}^2 : \sum f_{Cluster}^2$ . Zu beachten ist, daß dieses Verhältnis für den korrigierten Cluster (blau) über den gesamten  $Q$ -Bereich exakt 1.0 ist.

*rechts:* Die Unterschiede der gewichteten Interferenzfunktionen  $Q \cdot i(Q)$  (oben) können für die beiden Stöchiometrien durchaus bis zu 10% betragen. Bei  $Q \approx 5.2$  beträgt die Differenz (*unteres Teilbild*)  $Q \cdot i_{SiO_{2,27}}(Q) - Q \cdot i_{SiO_2}(Q)$  0.28 bei Werten von 1.91 bzw. 2.19 für  $Q \cdot i(Q)$ .

Elementarzellen-Konzept<sup>3</sup> verfügen, bietet es sich an, für die entsprechenden Atomsorten Fehlstellen im Cluster statistisch über alle Atompositionen zu verteilen, insbesondere weil in der Herleitung der radialen Verteilungsfunktionen ohnehin eine sphärisch gemittelte Integration über das Probenvolumen erfolgt (s. Abschnitt 1.3.2). Eine solche statistische Verteilung kann durch Multiplikation des Formfaktors  $f_i$  einer Atomsorte  $i$  mit einem Besetzungsfaktor  $p_i$  erreicht werden:

$$f_{i,eff} = p_i \cdot f_i \quad \text{mit } 0 \leq p_i \leq 1 \wedge \exists i : p_i = 1 \quad (4.7)$$

<sup>3</sup>Auch wenn das gesamte Streuobjekt als einzige Elementarzelle aufgefasst wird, kann dadurch der zu betreibende Aufwand nicht vermindert werden.

Ein Beispiel für die Anwendung von Besetzungsfaktoren ist in Abbildung 4.4 für den BD-Cluster dargestellt. Es zeigt sich, daß die stöchiometrischen Korrekturen auf die Formfaktoren angebracht werden müssen; die Streuintensitäten von stöchiometrisch korrigierten und nicht korrigierten Clustern können demnach nicht aufeinander skaliert werden, um die Stöchiometrie zu ändern.

Mit dem beschriebenen Vorgehen wird zwar das effektive mittlere Streuvermögen des gesamten Clusters vermindert, was sich aber nicht einheitlich über den gesamten Streuvektor-Bereich auf den Interferenzterm auswirkt, wie den unteren Teilbildern von Abbildung 4.4 zu entnehmen ist. Auf die relevanten Unterschiede der Formfaktoren verschiedener Elemente und Atomen verschiedener Valenzzustände eines Elementes wird in Abschnitt 4.2.3 näher eingegangen.

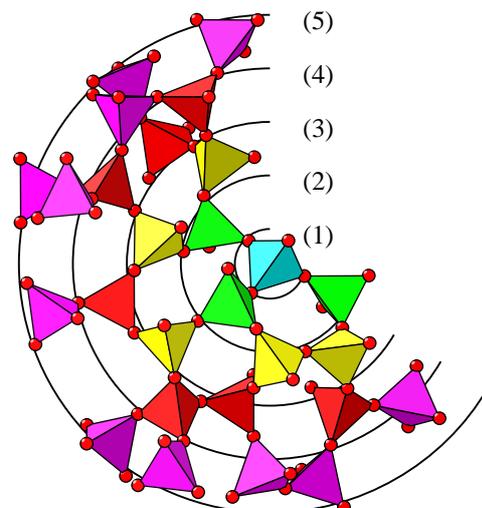
## 4.2.2 Clustergröße und -form

Werden Streuintensitäten von Clustern mit der Debye-Formel berechnet, verdienen zwei Merkmale besondere Beachtung: der *“first sharp diffraction peak”* (FSDP) und die Kleinwinkelstreuung. Während der FSDP hauptsächlich durch die Größe des Clusters geprägt ist, spielt bei der KW-Streuung auch die Form des Clusters eine wichtige Rolle (s. a. Abschnitt 4.1). In den folgenden Ausführungen kann an einer Serie sphärischer Cluster gezeigt werden, daß beide Effekte für kleine Cluster mit einigen wenigen Koordinationspolyeder nicht deutlich ausgeprägt sind und umso mehr ineinander übergehen, je kleiner der Cluster ist.

Zu diesem Zweck wurden aus dem WS-Cluster, ausgehend vom zentralen Tetraeder, durch sukzessives Anfügen von „Tetraederschalen“ konzentrische Cluster aus  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern erzeugt. Die Konstruktion ist in Abbildung 4.5 erläutert, die geometrischen Parameter der Cluster sind in Tabelle 4.1 angeführt.

**Abbildung 4.5:**

Die Konstruktion der sphärischen Sub-Cluster von WS beginnt mit dem zentralen  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder (1). Die Tetraeder einer Sphäre (n) werden an den endständigen Sauerstoffatomen der nächstkleineren Sphäre (n-1) anfügt. Insgesamt konnten aus dem WS-Cluster neun Tetraedersphären erzeugt werden. Der größte Cluster (Sphären (1)-(9)) umfaßt insgesamt 542 Tetraeder mit 1791 Atomen. Die Abbildung zeigt die ersten fünf Sphären teilweise; die dargestellten Tetraeder liegen etwa in der Zeichenebene.



**Tabelle 4.1:**

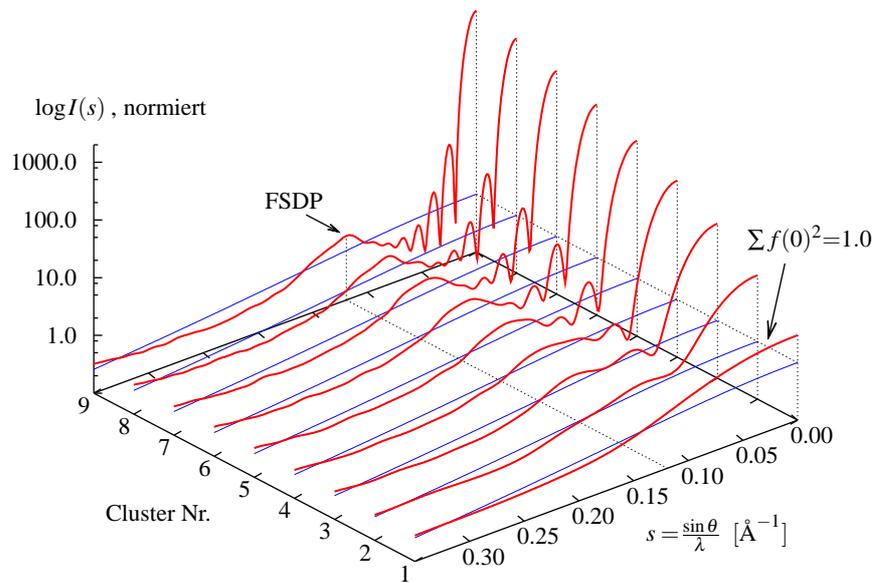
Eigenschaften der neun sphärischen WS-Sub-Cluster. Der Durchmesser  $d_{max}$  ist definiert als der größte Abstand (in Ångström) zweier Atome des Clusters. Bei Cluster 1 (nur das zentrale Tetraeder) wurde der mittlere Si-O-Abstand als  $d_{max}/2$  gewählt.

Cluster Nr.	Tetraeder	Atome	$d_{max}$
1	1	5	3.2
2	5	21	7.9
3	17	64	12.7
4	41	149	17.1
5	87	304	21.6
6	159	548	26.8
7	263	887	31.2
8	415	1378	36.1
9	542	1791	38.1

Für alle Cluster wurde die Streuintensität unter Anwendung der in Abschnitt 4.2.1 eingeführten stöchiometrischen Korrektur der Besetzungsfaktoren für eine Zusammensetzung von  $\text{SiO}_2$  berechnet. In Abbildung 4.6 sind die Ergebnisse, normiert auf das gleiche mittlere Streuvermögen, dargestellt: Die KW-Streuung wird mit zunehmender Clustergröße immer charakteristischer; die Anzahl der erkennbaren Maxima nimmt zu und diese werden immer schmaler. Ebenfalls mit zunehmender Clustergröße bildet sich der sogenannte FSDP deutlicher aus. Etwa ab Cluster Nr. 4 oder 5, also 41 bzw. 87  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern, sind FSDP und KW-Streuung deutlich erkennbar, aber noch nicht völlig überlappungsfrei unterscheidbar, wie z. B. an den Intensitätsmaxima bis  $s = 0.10 \text{ \AA}^{-1}$  des größten Clusters zu sehen ist. Mit zunehmender Clustergröße ändert sich der FSDP in Hinblick auf Position, Form und Höhe; Details sind Abbildung 4.7 zu entnehmen. Die KW-Streuung überlagert den FSDP der beiden kleinsten Cluster vollständig. Ab Cluster Nr. 3 (grau) verlagert sich das Maximum des FSDP von  $Q \cdot i(s) = 0.639$  bei  $s = 0.135 \text{ \AA}^{-1}$  bis zum größten Cluster nach  $Q \cdot i(s) = 1.209$  bei  $s = 0.120 \text{ \AA}^{-1}$ . Von Cluster 8 nach Cluster 9 ändert sich der FSDP bzgl. Position, Form und Höhe nicht mehr wesentlich. Ob diese Entwicklung bei Cluster 9 bereits konvergiert ist, läßt sich allerdings nicht mit Sicherheit sagen, da keine größeren Cluster zur Verfügung standen. Der Einfluß der KW-Streuung auf den FSDP nimmt demnach mit zunehmender Clustergröße ab.

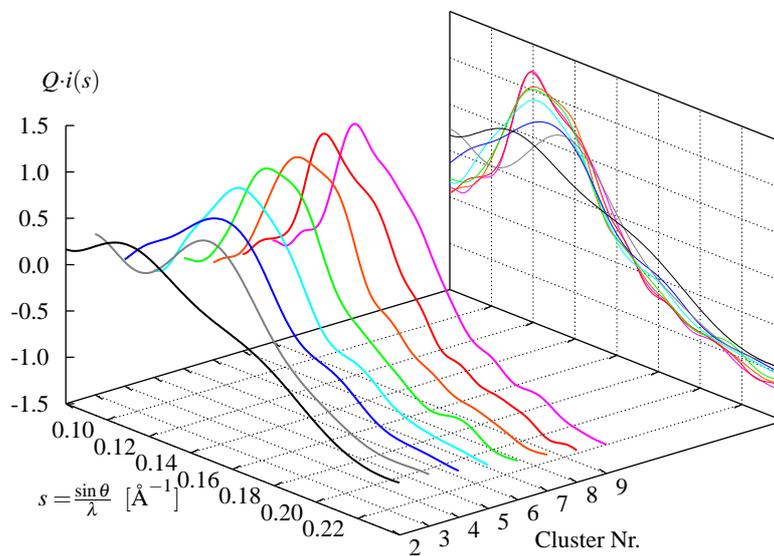
Die untersuchten Sub-Cluster des WS sind annähernd kugelförmig, Testrechnungen für Cluster mit anderen Formen haben ähnliche Ergebnisse geliefert. Wichtig festzuhalten in Hinblick auf die Rechnungen in den folgenden Kapiteln ist, daß für kleine Cluster mit weniger als ca. 100 Atomen – die Grenze läßt sich nicht genau festlegen – gilt:

1. Der FSDP ist nicht „vollständig“ ausgebildet.
2. Die KW-Streuung überlagert den wenig ausgeprägten FSDP.



**Abbildung 4.6:**

Streuintensitäten (rot) der WS-Teilcluster, normiert auf ihr mittleres Streuvermögen (blaue Kurven) von  $\sum f(0)^2 = 1.0$ . Der FSDP bildet sich etwa ab Cluster Nr. 4/5 aus. Bei der Betrachtung der Hauptmaxima der KW-Streuung bei  $s = 0$  ist die logarithmische Darstellung der Intensität zu beachten. Weitere Erläuterungen im Text.



**Abbildung 4.7:**

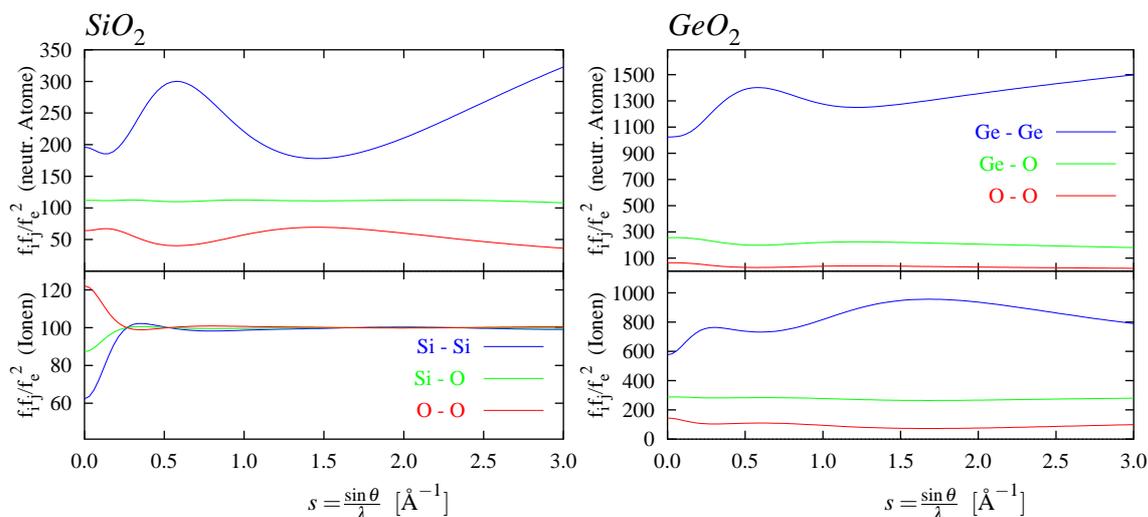
Die FSDPs der Cluster Nr. 2 bis Nr. 9 in der reduzierten Interferenzfunktion  $Q \cdot i(s)$ . Es ist zu beachten, daß  $Q \cdot i(s)$  eine auf das mittlere Streuvermögen normierte Funktion ist.

### 4.2.3 Atomformfaktoren und Korrekturterme für anomale Dispersion

Die Formfaktoren der verschiedenen Elemente verlaufen nicht konstant zueinander: wegen der unterschiedlichen Dichteverteilungen in den Elektronenhüllen kann z. B. der Formfaktor von Sauerstoff nicht einfach mit einer Konstanten  $k$  auf denjenigen von Silizium skaliert werden, also  $k \cdot f_{\text{O}}(Q) \neq f_{\text{Si}}(Q)$ .<sup>4</sup> Dieser Sachverhalt kann veranschaulicht werden mit dem von Warren (1969) vorgeschlagenen Quotienten

$$\frac{f_i(Q)f_j(Q)}{f_e^2(Q)}, \quad \text{mit} \quad f_e(Q) = \frac{\sum_{uc} f_m(Q)}{\sum_{uc} Z_m} \quad (4.8)$$

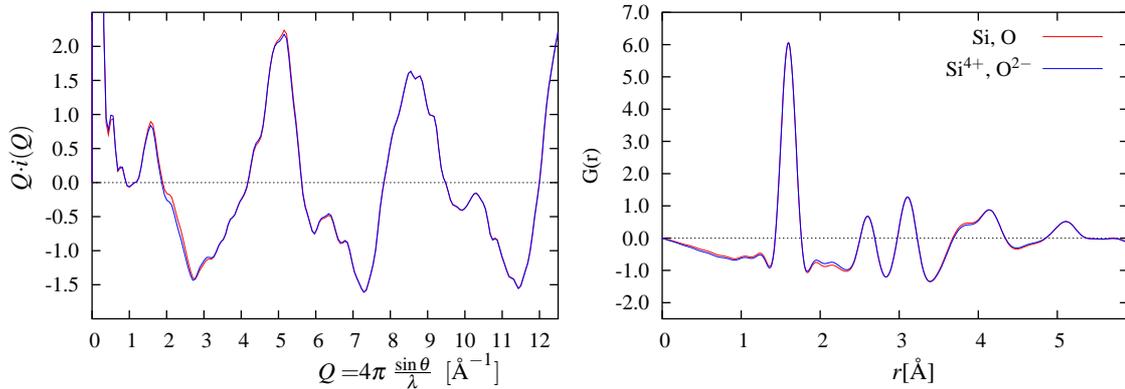
wobei  $i$  und  $j$  das entsprechende Atompaar sind und  $f_e$  der „mittlere Streufaktor pro Elektron“ ist. Die Summierung erstreckt sich über alle Atome  $m$  in der Formeleinheit  $uc$  („unit of composition“). Abbildung 4.8 zeigt die Quotienten für  $\text{SiO}_2$  und  $\text{GeO}_2$ , sowohl mit den Formfaktoren der Neutralatome als auch für  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Si}^{4+}$  und  $\text{Ge}^{4+}$ . Das linke obere Teilbild erklärt, weshalb in Abbildung 4.4 (links) die Quotienten der berechneten Intensitäten nicht konstant über den gesamten  $Q$ -Bereich verlaufen.



**Abbildung 4.8:**

Das Verhältnis  $f_i f_j / f_e^2$  für alle Elementpaare in  $\text{SiO}_2$  (links) und  $\text{GeO}_2$  (rechts), berechnet mit den Formfaktoren der Neutralatome (obere Teilbilder) und Ionen  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Si}^{4+}$  und  $\text{Ge}^{4+}$ . Der mittlere Streufaktor pro Elektron  $f_e$  ist in (4.8) definiert.

<sup>4</sup>Die gegenteilige Annahme, daß sich Formfaktoren lediglich um einen Skalenfaktor unterscheiden, entspricht der Warren-Krutter-Morningstar-Approximation (Warren u. a., 1936) und wird – nicht nur in älteren Arbeiten – vielfach verwendet.



**Abbildung 4.9:**

*links:* Vergleich der berechneten Interferenzfunktion  $Q \cdot i(Q)$  bei Verwendung von Formfaktoren für neutrale Atome (rot) und Ionen (blau). Nur für kleine Streuvektoren wirkt sich die Verwendung unterschiedlicher Formfaktoren erkennbar aus. *rechts:* Der Effekt auf die reduzierte radiale Verteilungsfunktion ist ebenfalls marginal.

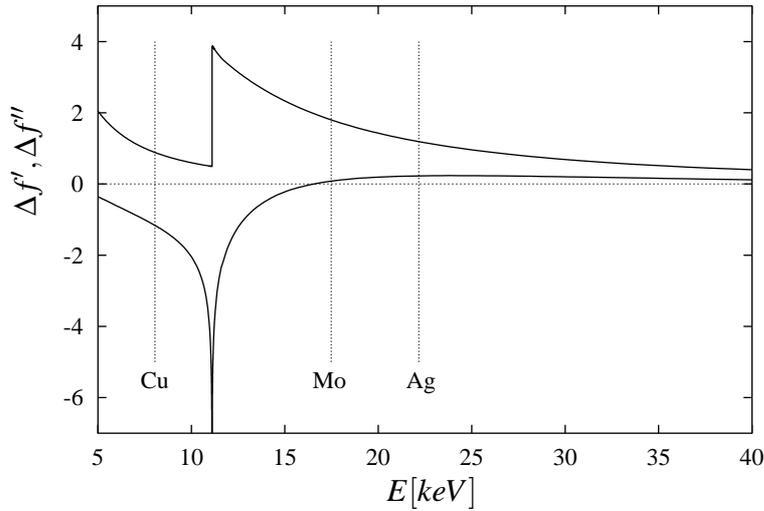
Mit der Wahl von Formfaktoren<sup>5</sup> unterschiedlicher Valenz kann die berechnete Streuintensität eines Clusters unmittelbar beeinflusst werden, auch wenn die Anzahl der Elektronen im Streuobjekt konstant bleibt: Bei Systemen mit mehreren Atomsorten ergibt sich im Realraum eine unterschiedliche Wichtung der partiellen interatomaren Abstände. Der Effekt ist jedoch zumindest für Kieselglas vernachlässigbar, wie Leadbetter und Wright (1972c) mit ihrer Studie zur quasikristallinen Modellierung von Kieselglas gezeigt haben. Dieser Einschätzung entsprechen auch die Berechnungen von  $Q \cdot i(Q)$  und  $G(r)$  des BD-Clusters mit den Formfaktoren neutraler Atome und Ionen (Abbildung 4.9).

Unter der Vorgabe, die Ladungsneutralität eines Clusters zu wahren, wirken sich die Formfaktoren geladener Atome praktisch nicht auf das effektive Gesamt-Streuvermögen eines Clusters aus, da die Anzahl der Elektronen konstant bleibt. Eine andere Möglichkeit, die Formfaktoren zu verändern, besteht in der Berücksichtigung der Korrekturterme für anomale Dispersion (Abschnitt 2.1.1), besonders dann, wenn das Experiment bei einer Energie nahe an einer Absorptionskante eines in der Probe enthaltenen Elementes durchgeführt wird. In den bisherigen Ausführungen dieses Kapitels wurden die Korrekturterme vernachlässigt ( $f = f_0$ ). Gleichung (2.6) entsprechend wird der Formfaktor für die betreffende Energie  $E$  modifiziert:

$$f(E, s) = f_0(E, s) + \Delta f'(E) + i\Delta f''(E)$$

Wie die anomale Dispersion zur gezielten Erzeugung von Streukontrasten eingesetzt werden kann, wurde bereits in Abschnitt 2.3 beschrieben. Im Prinzip müssen die Korrekturen

<sup>5</sup>In dieser Arbeit werden ausschließlich die analytischen Formfaktoren nach Waasmaier und Kirfel (1995) verwendet, zur Begründung siehe hierzu Abschnitt 2.1.1.



**Abbildung 4.10:** Die Korrekturterme  $\Delta f'$  und  $\Delta f''$  für Germanium. Die Germanium K-Kante liegt bei  $E = 11.103$  keV (theoretische Werte nach Sasaki, 1989). Markiert sind die  $K\alpha_1$ -Wellenlängen wichtiger Röntgenröhrentypen.

für jedes Element verwendet werden, jedoch sind – in Abhängigkeit von der verwendeten Energie der Röntgenstrahlung – die Beiträge der anomalen Dispersion von Elementen mit niedriger Ordnungszahl oftmals vernachlässigbar gering. Abbildung 4.10 zeigt  $\Delta f'$  und  $\Delta f''$  für Germanium im Energiebereich von 5.0 bis 40.0 keV. Da – in 1. Näherung – die anomalen Streubeiträge im Gegensatz zu den „normalen“ *nicht Q*-abhängig sind, treten sie bei großen Streuvektorlängen relativ deutlicher zutage (vgl. Tabelle 4.2). Es ist also für jede Modellierung abhängig von zu untersuchender Substanz und verwendeter Wellenlänge zu prüfen, ob die Korrekturen verwendet werden müssen oder vernachlässigt werden können.

**Tabelle 4.2:**

Korrekturterme für anomale Dispersion ( $\Delta f'$ ,  $\Delta f''$ ) und  $f_0$  bei  $s = 0.0$  bzw.  $1.0$  von Germanium bei  $K\alpha_1$  von Cu, Mo und Ag, Korrekturterm nach Sasaki (1989).

$\lambda$	$f_0(0.0)$	$f_0(1.0)$	$\Delta f'$	$\Delta f''$
Cu $K\alpha_1$	31.985	8.003	-1.1637	0.8850
Mo $K\alpha_1$	31.985	8.003	0.0790	1.8034
Ag $K\alpha_1$	31.985	8.003	0.2270	1.1927

#### 4.2.4 Temperaturfaktoren

In den bisherigen Überlegungen wurde davon ausgegangen, daß alle Atome in Ruhe sind. In Wirklichkeit führen die Atome jedoch bei Temperaturen oberhalb des absoluten Nullpunktes – *de facto* also bei jedem Experiment – mehr oder weniger starke Schwingungen

um ihre Ruhelagen aus. Aus diesen Bewegungen resultiert eine zusätzliche Phasenverschiebung, die umso größer ist, je größer der Beugungswinkel und je größer die mittleren Schwingungsamplituden  $u$  der Atome sind. Die Atomformfaktoren erfahren daher durch thermische Schwingungen zusätzliche Schwächungen, die man mit einer Exponentialfunktion als „Temperaturfaktor“ berücksichtigt. Bei nichtkristallinen Materialien werden i. d. R. isotrope Schwingungen angenommen, da durch Beugungsexperimente lediglich eindimensionale Verteilungsfunktionen erhältlich sind und die Raumrichtungen der Schwingung somit nicht aufgelöst werden können:

$$f = f_0 \cdot e^{-8\pi^2 u^2 s^2} = f_0 \cdot e^{-\frac{u^2}{2} Q^2} \quad (4.9)$$

Oft wird auch der Faktor  $8\pi^2$  in den isotropen Temperaturfaktor einbezogen, der auch als „Debye-Waller-Faktor“  $B (= 8\pi^2 u^2)$  bezeichnet wird:

$$f = f_0 \cdot e^{-B s^2} \quad (4.10)$$

Das Quadrat der mittleren Schwingungsamplitude  $u^2$  wird als *Temperaturfaktor*  $U$  bezeichnet. Typische Werte bei schwereren Atomen in anorganischen Festkörperstrukturen betragen etwa 0.005 bis 0.02 Å<sup>2</sup>, was mittleren Schwingungsamplituden von 0.071 bis 0.14 Å entspricht (Massa, 1996). Im allgemeinen haben leichte Atome größere mittlere Schwingungsamplituden als schwere Atome.

Bei nichtkristallinen Substanzen, und besonders bei auf Kristallstrukturen basierenden Strukturmodellen, wird der Temperaturfaktor nicht nur zur Beschreibung der thermischen Schwingungen der Atome („dynamische Unordnung“) herangezogen, sondern auch, um zeitunabhängige displazive Versätze der Atome („statische Unordnung“) zu beschreiben (Leadbetter und Wright, 1972a; Yin u. a., 1983).

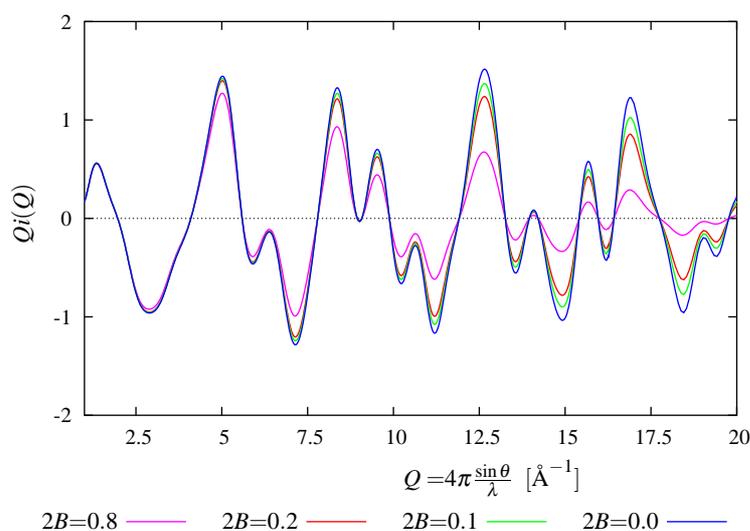
Die isotropen Temperaturfaktoren werden bei der Berechnung der Streuintensität mit der Debye-Formel in der Doppelsumme mit den Formfaktoren multipliziert.

$$I(s) = \sum_m \sum_n f_m e^{-B_m s^2} \cdot f_n e^{-B_n s^2} \cdot \frac{\sin Qr_{mn}}{Qr_{mn}} \quad (4.11)$$

In den späteren Kapiteln dieser Arbeit wird als weitere Vereinfachung angenommen, daß für alle Atome eines Clusters gleiche mittlere Schwingungsamplituden gelten. Dann können die Debye-Waller-Faktoren vor die Summe gezogen werden:

$$I(s) = e^{-2B s^2} \cdot \sum_m \sum_n f_m f_n \cdot \frac{\sin Qr_{mn}}{Qr_{mn}} \quad (4.12)$$

Der wesentliche Vorteil dieser Vereinfachung ist, daß bei einer Verfeinerung des Temperaturfaktors während einer Modellierung der zu betreibende Aufwand wesentlich reduziert wird: Die Doppelsumme der Streuintensität muß nur einmal zu Beginn der Verfeinerung berechnet werden und der Temperaturfaktor kann nachträglich auf die Streuintensität oder Interferenzfunktion angebracht werden. Die Dämpfung durch den Debye-Waller-Faktor kann am besten an der reduzierten Interferenzfunktion veranschaulicht werden (s. Abbildung 4.11).

**Abbildung 4.11:**

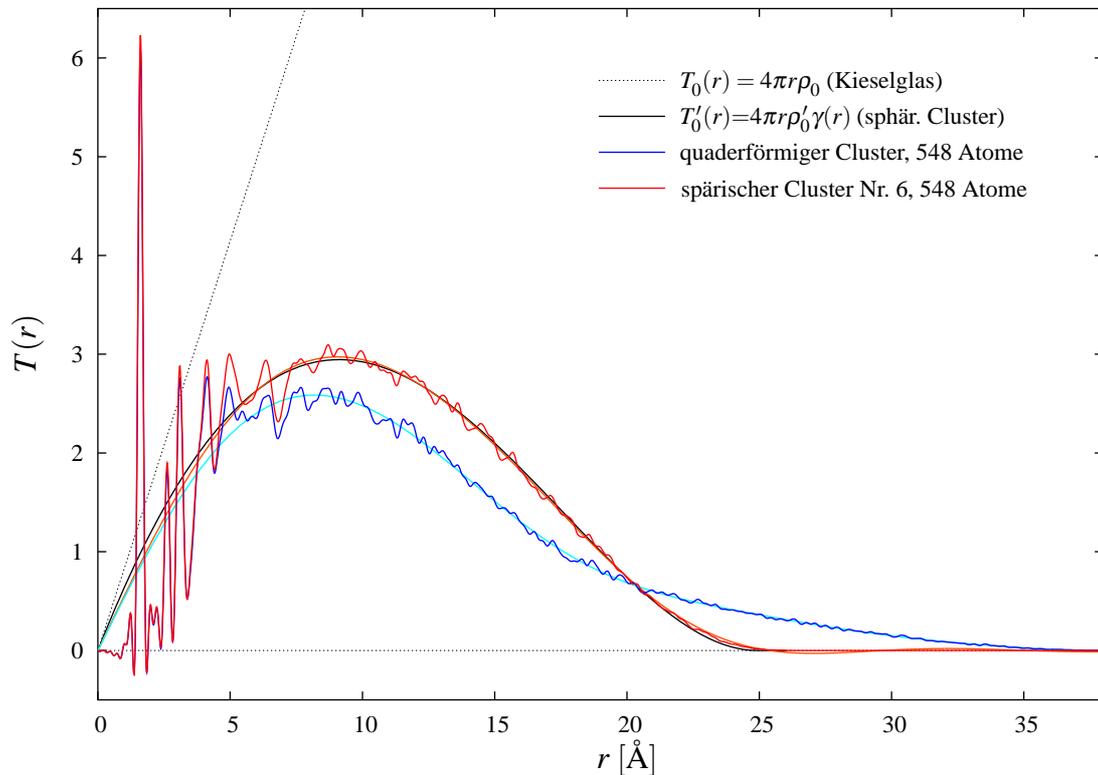
Die reduzierte Interferenzfunktion eines Ringes aus sechs  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern der verfeinerten Struktur von nanokristallinem  $\text{SiO}_2$  (Le Bail (1995), s. a. Abbildung 1.6), berechnet mit verschiedenen Debye-Waller-Faktoren.

$2B$  in  $\text{Å}^2$ .

### 4.2.5 Integrationsgrenzen bei der Fouriertransformation

Die Fouriertransformation von berechneten Streuintensitäten unterscheidet sich in zwei Punkten prinzipiell von der Fouriertransformation experimenteller Daten; zum einen können die Stützstellen der Streuvektorlänge ( $s$  bzw.  $Q$ ), an denen die Streuintensität berechnet wird, frei gewählt werden, zum anderen ergeben sich „Komplikationen“, wenn die KW-Streuung nicht separat berechnet und subtrahiert werden kann.

Bei der Intensitätsberechnung mit der Debye-Formel spielt die Dichte der Stützstellen keine entscheidende Rolle; es eignet sich ein  $\Delta s$  bzw.  $\Delta Q$ , wie es auch in Experimenten erzielt wird (typische Werte betragen  $\Delta s \simeq 0.005 \text{ Å}^{-1}$ ). Lediglich wenn der Bereich der KW-Streuung auch fourier-transformiert werden soll, um Einzelheiten über Form und Größe des Streuobjekts zu erfahren, sollte ein kleineres  $\Delta s$  gewählt werden. In Abbildung 4.12 wird auf diese Aspekte näher eingegangen, wobei für zwei aus  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern bestehende Cluster mit gleichen Atomanzahlen (548), aber unterschiedlichen Formen die radialen Korrelationsfunktionen dargestellt sind. Bei beiden Clustern handelt es sich um Ausschnitte des WS-Clusters: (i) einen spärlichen Cluster mit einem Radius von  $R \simeq 13 \text{ Å}$  (Cluster Nr. 6 aus Tabelle 4.1) und (ii) einen quaderförmigen Cluster mit Kantenlängen von  $a = b \simeq 15.5 \text{ Å}$  und  $c \simeq 38 \text{ Å}$ . Die Streuintensitäten wurden mit einer Stützstellendichte von  $\Delta s = 0.001 \text{ Å}^{-1}$  berechnet, die anschließende FT erfolgte unter Verwendung der Lorch-Funktion bis zu einem  $s_{max} = 2.0 \text{ Å}^{-1}$ . Der Verlauf von  $T(r)$  ist durch Form und Größe des jeweiligen Clusters bestimmt. Bedingt durch die endliche Ausdehnung der Cluster weicht  $T(r)$  bereits für Abstände unterhalb  $5 \text{ Å}$  deutlich vom idealen Verlauf der mittleren radialen Korrelationsfunktion  $T_0(r)$  von Kieselglas ab; es handelt sich um den sogenannten „finite size effect“. Entsprechend der Clustergeometrien ist  $T(r)$  für Abstände größer  $25$  bzw.  $36 \text{ Å}$  gleich Null. Die radialen Korrelationsfunktionen der beiden



**Abbildung 4.12:**

Der *finite size effect* bei zwei Streuobjekten endlicher Größe. Als Referenz ist  $T^0(r)$  von Kieselglas (gepunktet,  $\rho_0 = 0.066$  Atome/ $\text{\AA}^3$ ) eingezeichnet. Die rote und blaue Kurve sind die Fouriertransformierten der berechneten Streuintensitäten von zwei Teil-Clustern des WS-Clusters, mit gleicher Atomanzahlen, aber unterschiedlichen Formen; für beide Cluster wurde die FT auch nach Gleichung (4.15) nur für den Bereich der KW-Streuung bis  $s = 0.04$  bzw.  $0.05 \text{ \AA}^{-1}$  durchgeführt (hellrot bzw. hellblau). Die schwarze Kurve ist die homogene radiale Dichteverteilung des sphärischen Clusters entsprechend der analytischen Darstellung in Gleichung (4.14). Weitere Erläuterungen im Text.

Cluster oszillieren um eine „mittlere homogene radiale Dichteverteilung“  $\rho'_0$ . Analog zum Idealfall des infiniten Streuobjektes kann eine Funktion  $T'_0(r)$  definiert werden:

$$T'_0(r) = 4\pi r \rho'_0 \gamma(r), \quad (4.13)$$

wobei  $\gamma(r)$  – als eine für das finite Streuobjekt charakteristische Funktion – die  $r$ -Abhängigkeit der Verteilung der interatomaren Abstände innerhalb des Clusters wiedergibt.  $\gamma(r)$  wird in der Literatur als “*correlation function*” (Debye und Bueche, 1949) oder “*characteristic function*” (Porod, 1951) bezeichnet.<sup>6</sup> Lediglich für einfache geometrische

<sup>6</sup>Um mögliche Verwechslungen mit der radialen Korrelationsfunktion  $T(r)$  zu vermeiden, wird im weiteren der letztgenannte Begriff, „charakteristische Funktion“, für  $\gamma(r)$  verwendet.

Objekte existieren analytische Formulierungen der charakteristischen Funktionen (Beaucage, 1995), z. B. ist für ein kugelförmiges Streuobjekt

$$\gamma(r) = \begin{cases} 1 - \frac{3r}{4R} + \frac{1}{16} \left(\frac{r}{R}\right)^3 & : r \leq 2R \\ 0 & : r > 2R \end{cases} \quad (4.14)$$

wobei  $R$  der Kugelradius ist. Die geschlossene Darstellung von  $\gamma(r)$  für einen Würfel ist bereits wesentlich komplizierter und erstreckt sich über mehrere Textzeilen, s. hierzu Goodisman (1980). Die Funktion  $T'_0(r)$  des sphärischen Clusters (Abbildung 4.12, schwarze durchgezogene Kurve) wurde mit einem Fit-Verfahren berechnet, indem sowohl der Kugelradius  $R$  als auch  $4\pi r \rho'_0$  als Skalierungsfaktor bestimmt wurden.<sup>7</sup> Im Bereich von 20–25 Å treten erkennbare Abweichungen zwischen  $T'_0(r)$  und  $T(r)$  des spärlichen Clusters auf, da der Cluster nicht exakt kugelförmig ist und aufgrund der Anordnung der Atome (Diskontinuum) auch keine homogene Dichteverteilung aufweisen kann.

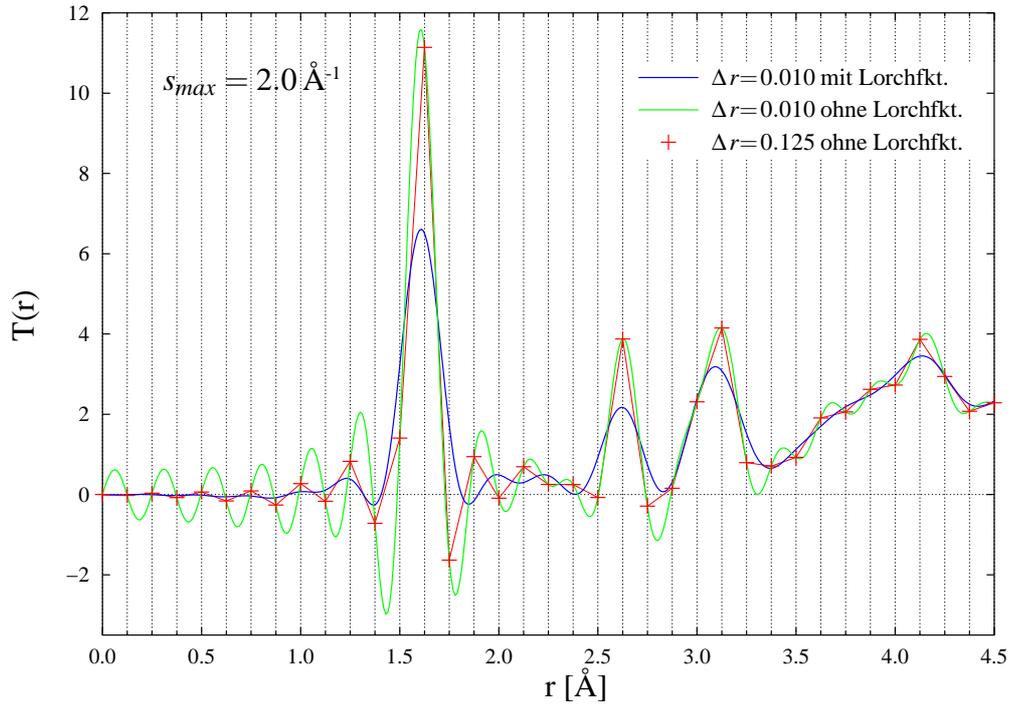
Eine weitere Möglichkeit,  $T'_0(r)$  – auch für Cluster beliebiger Form – zu bestimmen, ist die Fouriertransformation von  $Q \cdot i(Q)$  für den Bereich der KW-Streuung bis zu einem geeigneten  $Q_{SAS}$ . Entsprechend den Gleichungen (2.16) und (2.17) gilt im Allgemeinen folgende Näherung:

$$\begin{aligned} T(r) &= \frac{2}{\pi} \int_0^{Q_{SAS}} Q \cdot i(Q) \sin rQ \, dQ + \frac{2}{\pi} \int_{Q_{SAS}}^{\infty} Q \cdot i(Q) \sin rQ \, dQ \\ &\approx 4\pi r \rho_0(r) + 4\pi r [\rho(r) - \rho_0(r)] \\ &= T_0(r) + G(r) \end{aligned} \quad (4.15)$$

Die Näherung besteht im Wesentlichen darin, daß sich im Bereich bis  $Q_{SAS}$  die Kleinwinkel- und Weitwinkel-Streuung überlagern,  $T_0(r)$  jedoch die FT der KW-Streuung alleine ist. Für praktische Zwecke ist die Näherung jedoch ausreichend, insbesondere, wenn die KW-Streuung nicht separat berechnet werden kann oder soll. Für beide Cluster wurde  $T'_0(r)$  nach diesem Verfahren, ohne Verwendung der Lorch-Funktion, berechnet (Abbildung 4.12); die zu den Clustern gehörenden radialen Korrelationsfunktionen oszillieren wie zu erwarten um die so berechneten  $T'_0(r)$ .

Wie Gleichung (4.15) zu entnehmen ist, kann durch die Wahl einer geeigneten unteren Integrationsgrenze der FT auch die reduzierte radiale Verteilungsfunktion  $G(r)$  berechnet werden. Dafür muß  $Q_{min}$  nicht notwendigerweise wie oben beschrieben den Bereich der KW-Streuung vom zu integrierenden Intervall des Streuvektors trennen, sondern kann auch *nach* dem FSDP angesetzt werden, da Fourier-Transformationen, die vor dem FSDP beginnen und solche, die nach dem FSDP beginnen, „nicht unterscheidbare Korrelationsfunktionen im Realraum liefern“ (Elliott, 1990).

<sup>7</sup>Auf diese Weise kann auch die Problematik umgangen werden, eine Dichte für ein Streuobjekt, welches periodischen Randbedingungen nicht genügt, berechnen zu müssen.



**Abbildung 4.13:**

Die radiale Korrelationsfunktion für den Cluster Nr. 9 (s. Tabelle 4.1), berechnet für  $\Delta r = 0.01 \text{ \AA}$  und  $s_{max} = 2.0 \text{ \AA}^{-1}$  mit (blau) und ohne (grün) Verwendung der Lorch-Funktion. Die roten Kreuze sind die Fourier-Transformierte (ohne Lorch-Funktion) an den Stellen  $n \cdot 1/(4s_{max})$ ,  $n \in \mathbb{N}$ , was einem  $\Delta r$  von  $0.125 \text{ \AA}$  (= Gitterweite in  $r$ ) entspricht.

Das experimentell mögliche Auflösungsvermögen  $\Delta r$  im Realraum ist bestimmt durch die obere Integrationsgrenze  $Q_{max}$ , und zwar für experimentelle und berechnete Daten gleichermaßen:

$$\Delta r = \frac{\pi}{Q_{max}} = \frac{1}{4s_{max}} \quad (4.16)$$

Manche Autoren vertreten die Auffassung, daß es genüge, die FT nur für Abstände, die Vielfache von  $\Delta r$  sind, zu berechnen, um somit auf eine Modifikationsfunktion zur Reduzierung der Abbrucheffekte verzichten zu können. Zu dieser Annahme wurden Testrechnungen für den  $\text{SiO}_2$ -Cluster Nr. 9 durchgeführt, deren Ergebnisse in Abbildung 4.13 dargestellt sind. Für ein sehr kleines  $\Delta r$  von  $0.01 \text{ \AA}$  wurde die FT einmal mit (blaue Kurve) und einmal ohne (grüne Kurve) der Lorch-Funktion im Intervall  $0.0 \leq s \leq 2.0 \text{ \AA}^{-1}$  berechnet. Die Wirkung der Lorch-Funktion wurde bereits in Abschnitt 2.1.3 beschrieben: die Satelliten-Peaks werden auf Kosten weiterer Peakverbreiterung – und somit einer Verminderung der Auflösung – weitgehend unterdrückt. An allen zur Diskussion stehenden Stellen  $\Delta r = n \cdot 1/(4s_{max}) = n \cdot 0.125 \text{ \AA}$  wurde die FT *ohne* Modifikationsfunktion berechnet (rot). Der Abbildung ist zu entnehmen, daß durch dieses Vorgehen die Satellitenpeaks

nur scheinbar unterdrückt werden, da aufgrund der geringeren Anzahl an Funktionsstellen die rote Kurve die in der grünen Kurve erkennbaren (und den Daten immanenten) Oszillationen nicht gänzlich wiedergibt. Dieser Effekt ist auch davon abhängig, an *welchen*  $r$  die FT durchgeführt wird, schließlich definiert Gleichung (4.16) lediglich den Abstand zweier Funktionsstellen. Man stelle sich die roten Kreuze um z. B.  $1/2 \cdot \Delta r$  verschoben vor, dann lägen die roten Kreuze zwar weiterhin auf der grünen Kurve, nun allerdings überwiegend nahe der Minima und Maxima der “*termination ripples*” und die FT erschiene bezüglich der Satellitenpeaks sogar ungünstiger als die grüne Kurve. Aufgrund dieser Ergebnisse erscheint die Verwendung der Lorch-Funktion durchaus gerechtfertigt zu sein – allerdings sollte geprüft werden, inwiefern die durch die Lorch-Funktion hervorgerufene Peakverbreiterung die Ergebnisse von Berechnungen der Koordinationszahlen beeinflusst.

### 4.2.6 Bewertung der Einflußfaktoren

Die jeweilige Relevanz der diskutierten Einflußfaktoren ist abhängig von der konkreten Fragestellung, zu deren Klärung die Debye-Formel eingesetzt werden soll. Daher soll an dieser Stelle – im Sinne einer allgemeineren Bewertung – kurz zusammengefasst werden, wie bei den Modellierungen in den folgenden Kapiteln verfahren wird.

**Besetzungsfaktoren:** Änderungen der Besetzungszahlen sind notwendig zur Einstellung einer vorgegebenen Stöchiometrie (Neutralität) und werden daher bei den Modellierungen der Interferenzfunktionen von amorphem  $\text{SiO}_2$  und  $\text{GeO}_2$  in Teil III durchweg verwendet.

**Atomformfaktoren:** Die Testrechnungen in Abschnitt 4.2.3 sowie Hinweise in der Literatur legen den Schluß nahe, daß sich keine wesentlichen Unterschiede bei der Verwendung von Formfaktoren neutraler Atome und Ionen ergeben – zumindest für Kieselglas. Daher werden in dieser Arbeit ausschließlich die Formfaktoren neutraler Atome verwendet. Es ist jedoch für jedes zu untersuchende Stoffsystem zu prüfen, ob diese Annahme korrekt ist.

**Temperaturfaktoren:** Temperaturfaktoren sollten stets verwendet werden, da die damit verbundenen Effekte auch bei praktisch allen experimentellen Daten auftreten. In den Modellierungen in den folgenden Kapiteln werden die Temperaturfaktoren sogar verfeinert.

**Korrekturterme für anomale Dispersion:** Ob die Anwendung von Korrekturtermen für anomale Dispersion notwendig ist, muß in Abhängigkeit von der verwendeten Strahlung des zur Modellierung gehörenden Experiments geprüft werden.

**Integrationsgrenzen/Modifikationsfunktion bei der FT:** Den Modellierungen in Teil III liegen experimentellen Vergleichsdaten zugrunde; daher werden die Fourier-Transformationen im Intervall der experimentellen  $Q_{min}$  und  $Q_{max}$  durchgeführt. Zur Reduzierung von Abbrucheffekten wird immer die Lorch-Funktion verwendet.

### 4.3 Erweiterung der Debye-Formel

Die Debye-Formel ermöglicht die Berechnung der Streuintensität für ein Pulver, welches aus *gleichartigen* Körnern, in dieser Arbeit also den Clustern, besteht. Dabei tragen ausschließlich die interatomaren Abstände innerhalb der Körner zum Interferenzterm (*distinct part* in (4.1)) bei – die Abstände zwischen Atomen verschiedener Körner werden in der Berechnung nicht berücksichtigt. Dies ermöglicht es, die Debye-Formel einfach zu erweitern, indem eine Mischung *verschiedenartiger* Körner angenommen wird. Prinzipiell sind zwei unterschiedliche mathematische Umsetzungen dieser Idee möglich, und zwar die Summation

- (i) der Streuintensitäten der einzelnen Cluster

$$I_{mix}(Q) = \sum_{j=1}^N c_j \cdot I_j(Q) \quad (4.17)$$

einem Vorschlag von Červinka (1998) folgend; oder

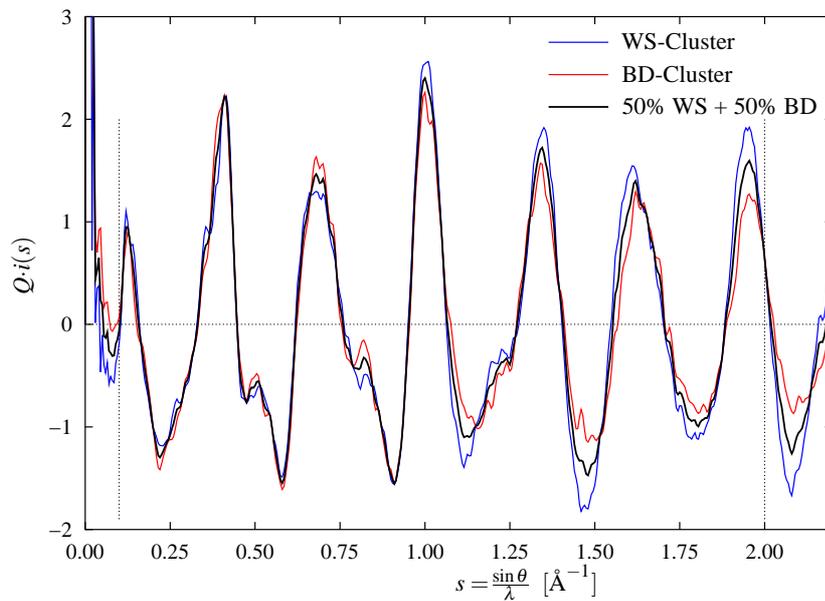
- (ii) der Interferenzfunktionen der einzelnen Cluster

$$i_{mix}(Q) = \sum_{j=1}^N c_j \cdot i_j(Q). \quad (4.18)$$

Der Koeffizient  $c_j$  ist als der jeweilige fraktionelle Anteil eines Clusters  $j$  im „Pulvergemisch“ zu interpretieren, falls (eventuell nach entsprechender Normierung)  $\sum c_j = 1$ .

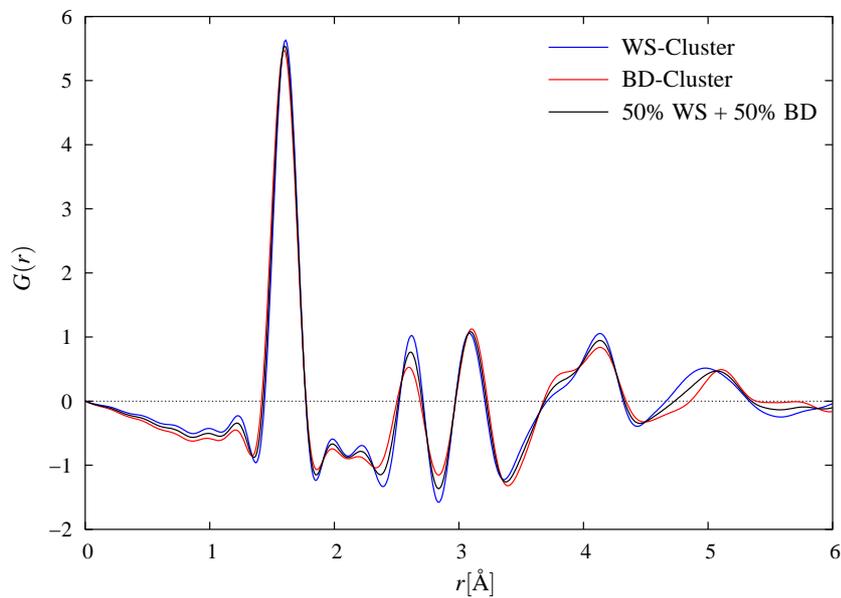
Letztere Formulierung hat den Vorteil, daß direkt die Funktion erhalten wird, die fourier-transformiert wird. In Modellierungen, die u. a. eine Verfeinerung der fraktionellen Anteile von Clustern in einem solchen Gemisch zum Ziel haben, ist dieser Ansatz wegen des geringeren Aufwandes vorzuziehen und wird aus eben diesen Gründen auch in dieser Arbeit verfolgt.

Die Fourier-Transformierte von  $Q \cdot i_{mix}(Q)$  liefert die radiale Korrelationsfunktion  $T_{mix}(r)$  oder die radiale Verteilungsfunktion  $G_{mix}(r)$ , je nachdem, ob die KW-Streuung ebenfalls fourier-transformiert wurde. Zur Illustration einer solchen Linearkombination wurde als Beispiel eine Mischung aus gleichen Anteilen des BD-Clusters und des WS-Clusters angenommen. Die beiden zugehörigen Interferenzfunktionen und diejenige der Mischung sind in Abbildung 4.14 dargestellt. Die entsprechenden radialen Verteilungsfunktionen wurden für alle drei Interferenzfunktionen im Intervall  $0.1 \leq s \leq 2.0 \text{ \AA}^{-1}$  berechnet, s. Abbildung 4.15. Beiden Abbildungen ist zu entnehmen, daß  $i_{mix}(s)$  bzw.  $G_{mix}(r)$  wie zu erwarten die Mittelwerte der jeweiligen Funktionen der einzelnen Cluster darstellen.



**Abbildung 4.14:**

Die reduzierten Interferenzfunktionen des BD-Clusters, des WS-Clusters und einer 50/50-Mischung dieser beiden Cluster. Die Markierungen geben das Intervall an, für das die FT durchgeführt wurde ( $0,1 \leq s \leq 2,0 \text{\AA}^{-1}$ ).



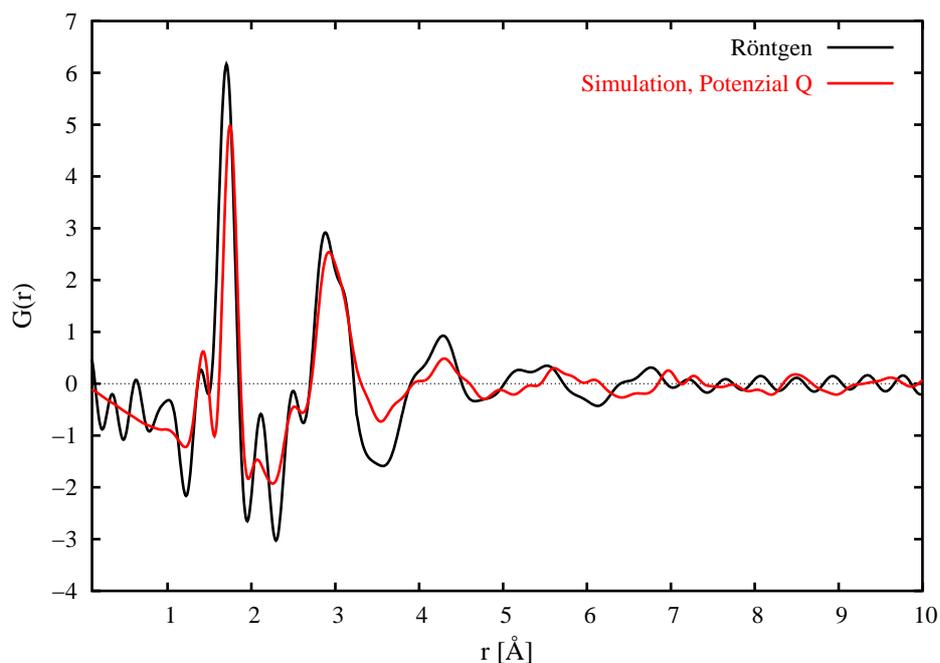
**Abbildung 4.15:**

Die durch FT erhaltenen radialen Verteilungsfunktionen der Interferenzfunktionen aus 4.14. Das „Mischen“ der Cluster kann ebenso im Realraum durchgeführt werden, da die Mischung, ebenso wie in der vorstehenden Abbildung, genau zwischen die Funktionen der einzelnen Cluster passt.

## 4.4 Anwendungen im SFB 408

Das im Rahmen dieser Arbeit erstellte Programmpaket CLUSCAT wurde auch von anderen Arbeitsgruppen des SFB 408 verwendet, vornehmlich zur Berechnung radialer Verteilungsfunktionen von nichtkristallinen Strukturmodellen verschiedener Substanzen.

Ein Beispiel basierend auf Daten aus der Dissertation von Gastreich (2001b) ist in Abbildung 4.16 gezeigt: die radiale Paarverteilungsfunktion eines 949 Atome umfassenden sphärischen Clusters einer amorphen Keramik der Zusammensetzung  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ . Der Cluster wurde unter Konnektivitätsbedingungen und weiteren geometrischen Randbedingungen mit TUMBLEWEED (s. a. Abschnitt 3.1 und Wefing, 1999a) erzeugt und einer MD-Optimierung unterzogen. Verwendet wurde im in Abbildung 4.16 gezeigten Fall ein Potenzial – in der Arbeit als Potenzial „ $Q$ “ bezeichnet – aus einer Kombination von Coulombwechselwirkungen und zusätzlichen Zwei- und Dreikörperwechselwirkungen. Die Berechnung von radialen Verteilungsfunktionen und der Vergleich mit experimentellen Ergebnissen werden u. a. zur Kontrolle beim Parameterisieren von Kraftfeldern und Potenzialen laufend benötigt.



**Abbildung 4.16:**

Radialverteilungen von  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Clustern bei Verwendung des Potenzials „ $Q$ “ im Vergleich mit dem Röntgenbeugungsexperiment (Hagenmayer u. a., 1999).

*Freundlicherweise zur Verfügung gestellt von Marcus Gastreich (Gastreich, 2001b).*

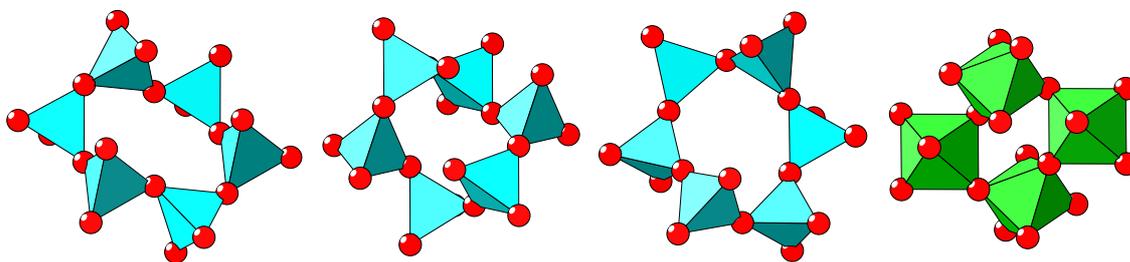
## 5 Anpassung an das Experiment durch variable Clusterkombinationen

Am Beispiel Kieselglas wird nunmehr ein Verfahren vorgestellt, mit dem Interferenzfunktionen nichtkristalliner Proben modelliert werden können. Der Vorstellung des grundlegenden Algorithmus (Abschnitt 5.1), in welchem Linearkombinationen der Interferenzfunktionen einzelner kleiner Cluster gebildet werden, folgt eine Erweiterung des Verfahrens durch zusätzliche Anpassung von Debye-Waller-Faktoren (Abschnitt 5.2). Abschließend werden die wichtigsten Aspekte des Verfahrens zusammengefasst und diejenigen Fragestellungen formuliert, die in Teil III dieser Arbeit behandelt werden (Abschnitt 5.3).

### 5.1 Modellierung von Interferenzfunktionen

Grundlage des Verfahrens ist die erweiterte Debye-Formel, s. Gleichung (4.18). Die Anwendung dieser Formel erscheint insbesondere dann sinnvoll, wenn eine Anpassung an experimentell bestimmte Daten erfolgt, also Referenzdaten vorliegen, an welche die Koeffizienten von (4.18) angepasst werden können. Eine solche Anpassung kann durch Bildung variabler Linearkombinationen von Modell-Interferenzfunktionen durchgeführt werden.

Die Methode wird am Beispiel des Kieselglases erläutert. Die experimentellen Referenzdaten ( $Q \cdot i(Q)$ ) stammen aus einer Arbeit von Poulsen u. a. (1995) und werden in diesem Kapitel als „Beobachtungen“ verwendet, an welche die Modellfunktionen ange-



**Abbildung 5.1:**

Vier Cluster aus Kristallstrukturen verschiedener  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen; es sind (von links nach rechts) drei 6er-Ringe aus  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern der Strukturen von  $\beta$ -Cristobalit,  $\beta$ -Quarz und  $\beta$ -Tridymit sowie ein 4er-Ring aus  $\text{SiO}_6$ -Oktaedern aus der Kristallstruktur des Stishovits.

paßt werden. Auf Details, wie z. B. die Auswahl der verwendeten  $Q_{min}$  und  $Q_{max}$ , soll hier nicht eingegangen werden. In Kapitel 6.3 zur Modellierung von Kieselglas mit Röntgenbeugungsdaten werden die Daten ausführlich vorgestellt.

Die vier verwendeten Cluster bestehen aus Si-O-Koordinationspolyedern und sind in Abbildung 5.1 dargestellt. Es handelt sich um Ausschnitte aus den Kristallstrukturen der Tieftemperaturmodifikationen von Cristobalit ( $tcr\_r06a$ )<sup>1</sup>, Quarz ( $tqz\_r06a$ ) und Tridymit ( $ttr\_r06a$ ) sowie aus der Kristallstruktur von Stishovit ( $sti\_r06a$ ). Während die Auswahl der drei ersten Cluster geeignet erscheint, vgl. Abschnitt 1.2, wurde der aus  $SiO_6$ -Oktaedern bestehende Stishovit-Cluster bewußt als vorraussichtlich ungeeignete superstrukturelle Baueinheit gewählt, um die Ergebnisse der Modellierung bei „falschen Eingaben“ zu prüfen. Abbildung 5.2 ist zu entnehmen, daß die Interferenzfunktionen relativ kleiner Cluster mit einigen wenigen Koordinationspolyedern der Interferenzfunktion von Kieselglas (schwarze Kurve) bereits sehr ähnlich sein können. Die Interferenzfunktionen der Cluster mit tetraedrisch koordiniertem Silizium stimmen dabei im Gegensatz zur Interferenzfunktion des Clusters mit oktaedrisch koordiniertem Silizium augenscheinlich recht gut mit den Referenzdaten überein. Diese Beobachtung steht natürlich im Einklang mit der gesicherten Erkenntnis, daß Si in Kieselglas vierfach durch O koordiniert ist.

Wegen des beschränkten Meßbereiches des Experiments muß die Anpassung in einem Intervall  $[Q_{min} \dots Q_{max}]$  (mit  $p$  Datenpunkten) durchgeführt werden, in dem  $i(Q)$  eine stark abfallende Funktion ist. Damit die beobachteten Datenpunkte annähernd gleich gewichtet werden wie bei der Fouriertransformation, wird die gewichtete Interferenzfunktion  $Q_i exp(Q)$  als Zielfunktion herangezogen<sup>2</sup>, sodaß im Idealfall

$$Q_t i_{exp}(Q_t) = Q_t i_{ber.}(Q_t) = Q_t (c_1 \cdot i_1(Q_t) + c_2 \cdot i_2(Q_t) + \dots + c_k \cdot i_k(Q_t)) \quad (5.1)$$

$(t = 1, 2, \dots, p)$

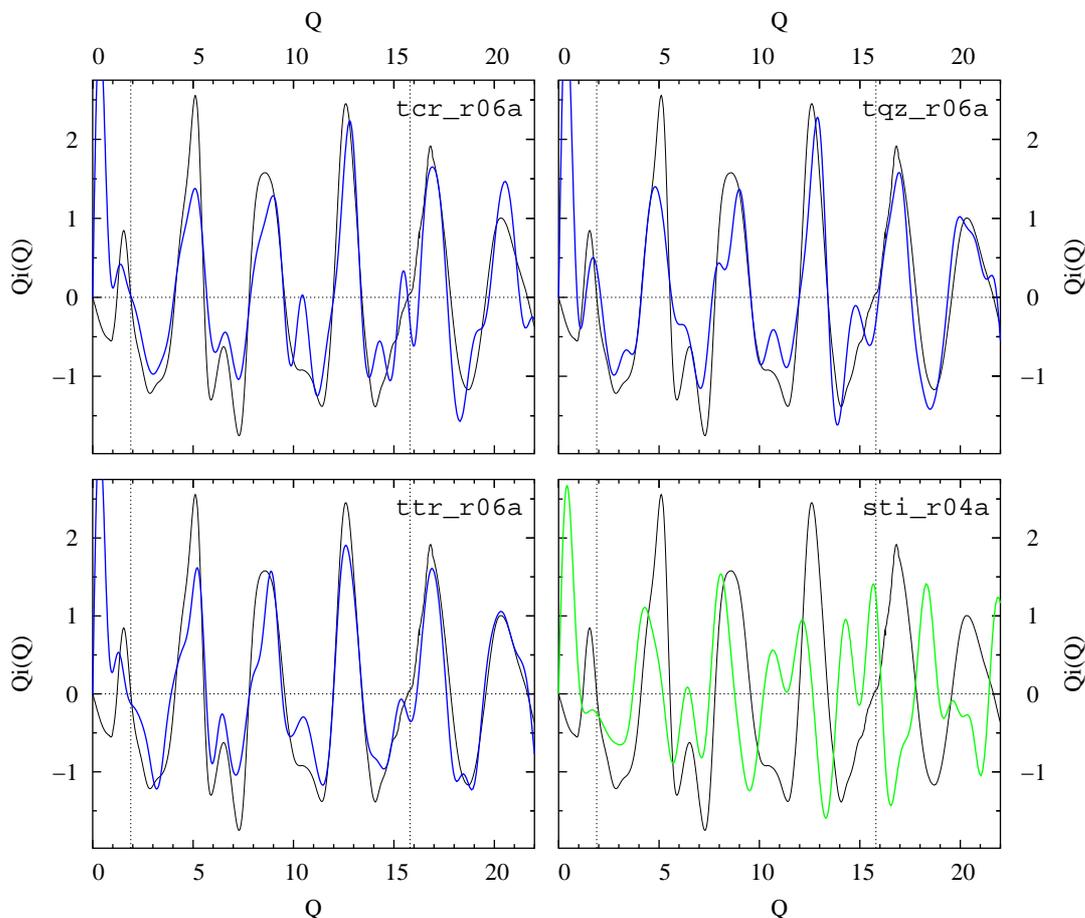
wobei  $i_j(Q_1), i_j(Q_2), \dots, i_j(Q_p)$  die an den  $p$  Funktionsstellen berechneten Interferenzfunktionswerte des Clusters  $j$  sind. Die letztlich gesuchten Parameter  $c_1, c_2, \dots, c_k$  können nach dem *Prinzip der kleinsten Quadrate* (“*Least Squares*”) bestimmt werden. Dieses verlangt, daß die Summe der Quadrate der Residuen (= Differenz zwischen Daten und Modell), den kleinstmöglichen Wert annimmt:

$$D = \sum_{t=1}^p (Q_t i_{exp}(Q_t) - (c_1 \cdot Q_t i_1(Q_t) + \dots + c_k \cdot Q_t i_k(Q_t)))^2 = Min \quad (5.2)$$

---

<sup>1</sup>Die Bezeichner der Cluster werden im folgenden in nichtproportionaler Schrift gesetzt.

<sup>2</sup>Eine Wichtung in Abhängigkeit von der Qualität der experimentellen Daten ist dabei noch nicht berücksichtigt.


**Abbildung 5.2:**

Die berechneten  $Q \cdot i(Q)$  der vier Cluster aus Abbildung 5.1 im Vergleich mit  $Q \cdot i_{exp}(Q)$  von Kieselglas (schwarze Kurven). Abgesehen vom Bereich der KW-Streuung und des FSDP ( $Q \lesssim 1.9 \text{ \AA}^{-1}$ ) weisen die Interferenzfunktionen der aus  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern bestehenden Cluster (blaue Kurven) bereits wesentliche Merkmale der Referenzdaten auf, insbesondere die Positionen der Hauptextrema und Nullstellen stimmen in etwa überein. Anders verhält sich hingegen  $Q \cdot i(Q)$  des Stishovit-Clusters, dessen Interferenzfunktion erwartungsgemäß nur wenig Übereinstimmung mit den experimentellen Vergleichsdaten aufweist. Die Berechnungen erfolgten für alle Cluster mit stöchiometrischer Korrektur auf  $\text{SiO}_2$  und ohne Verwendung von Temperaturfaktoren. Weitere Erläuterungen im Text.

Als Bedingung für  $D = \text{Min}$  das Minimum müssen die partiellen Ableitungen nach den Parametern  $c_j$  verschwinden:

$$\frac{\partial D}{\partial c_j} = \sum_{t=1}^p -Q_t i_j(Q_t) (Q_t i_{exp}(Q_t) - c_1 \cdot Q_t i_1(Q_t) - \dots - c_k \cdot Q_t i_k(Q_t)) = 0 \quad (5.3)$$

$$(j = 1, 2, \dots, k)$$

Mit den abkürzenden Schreibweisen

$$y_{jt} = Q_t \cdot i_j(Q_t) \quad \text{und} \quad y_{0t} = Q_t \cdot i_{exp}(Q_t), \quad (5.4)$$

folgt daraus das sogenannte *Normalgleichungssystem* (alle Summen laufen über  $t = 1, 2, \dots, p$ )

$$\begin{aligned} c_1 \sum y_{1t}^2 + c_2 \sum y_{1t}y_{2t} + \dots + c_k \sum y_{1t}y_{kt} &= \sum y_{1t}y_{0t} \\ c_1 \sum y_{2t}y_{1t} + c_2 \sum y_{2t}^2 + \dots + c_k \sum y_{2t}y_{kt} &= \sum y_{2t}y_{0t} \\ \vdots & \\ c_1 \sum y_{kt}y_{1t} + c_2 \sum y_{kt}y_{2t} + \dots + c_k \sum y_{kt}^2 &= \sum y_{kt}y_{0t} \end{aligned} \quad (5.5)$$

oder in Matrixschreibweise in Form von  $\mathbf{Ac} = \mathbf{v}$ :

$$\begin{pmatrix} \sum y_{1t}^2 & \sum y_{1t}y_{2t} & \dots & \sum y_{1t}y_{kt} \\ \sum y_{2t}y_{1t} & \sum y_{2t}^2 & \dots & \sum y_{2t}y_{kt} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \sum y_{kt}y_{1t} & \sum y_{kt}y_{2t} & \dots & \sum y_{kt}^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum y_{1t}y_{0t} \\ \sum y_{2t}y_{0t} \\ \vdots \\ \sum y_{kt}y_{0t} \end{pmatrix} \quad (5.6)$$

Die Lösung eines solchen Gleichungssystems kann mit numerischen Standardverfahren (siehe z. B. Numerical Recipes, 1993; Faires und Burden, 1994) gefunden werden; das Program CLUSCAT verwendet hierzu eine Matrizenfaktorisierung in eine obere und eine untere Dreiecksmatrix (sog. "*LU Decomposition*"). Die durch die Korrelationen bedingte Unsicherheit kann für jeden Parameter  $c_j$  aus den Diagonalelementen  $a_{ii}$  der inversen Matrix  $\mathbf{A}^{-1}$  bestimmt werden (Stout und Jensen, 1968):

$$\sigma_{c_j} = \sqrt{\frac{a_{ii}}{p-k} \sum_{t=1}^p (Q_t \cdot i_{exp}(Q_t) - Q_t \cdot i_{ber.}(Q_t))^2}, \quad (5.7)$$

mit

$$i_{ber.}(Q_t) = \sum_{j=1}^k c_j \cdot i_{ber.}(Q_t) \quad (5.8)$$

Als Maß für die Güte der „Modell“-Interferenzfunktion einer Cluster-Mischung, bezogen auf die Referenzdaten, kann ein R-Wert definiert werden. Da die Interferenzfunktion sowohl positive als auch negative Werte annimmt, wird der in dieser Arbeit verwendete R-Wert im Intervall  $[Q_{min} \dots Q_{max}]$  definiert als:

$$R = \sqrt{\frac{\sum_{t=1}^p (Q_t \cdot i_{exp}(Q_t) - Q_t \cdot i_{ber.}(Q_t))^2}{\sum_{t=1}^p (Q_t \cdot i_{exp}(Q_t))^2}} \quad (5.9)$$

Je kleiner  $R$ , desto besser stimmt die Modell-Interferenzfunktion mit den Referenzdaten überein. Ergebnisse der nach diesem Formalismus durchgeführten Modellierungen der Interferenzfunktion von Kieselglas sind exemplarisch für die in Abbildung 5.2 vorgestellten Interferenzfunktionen aller möglichen Kombinationen von  $k$  Clustern<sup>3</sup> aus Abbildung 5.1 in Tabelle 5.1 zusammengefasst. Die „Fits“ wurden entsprechend den Markierungen in Abbildung 5.2 im Intervall [ $Q = 1.95 \dots 15.74 \text{ \AA}^{-1}$ ] durchgeführt. Da es sich bei der Lösung des Optimierungsproblems um einen rein mathematischen Ansatz ohne Verwendung weiterer Randbedingungen handelt, sind zwei mögliche Sonderfälle zu beachten, die eine Interpretation der Lösung im Sinne von Abschnitt 4.3 als Interferenzfunktion eines Cluster- bzw. Pulvergemisches erschweren:

- 1) Es können in der Lösung auch *negative*  $c_j$  auftreten.  
Ein negativer  $c_j$ -Wert ist physikalisch nicht sinnvoll, da ein Cluster in der Mischung bestenfalls abwesend sein kann, d. h.  $c_j = 0$ . Daher müssen Lösungen mit negativen  $c_j$  entweder ausgeschlossen werden, indem geeignete Randbedingungen gesetzt werden, oder solche Lösungen werden generell verworfen. Erstere Alternative erfordert eine Änderung und Verkomplizierung des Algorithmus, einhergehend mit ungünstigerem Laufzeitverhalten. Daher wird in dieser Arbeit die letztgenannte Alternative vorgezogen. Daß dies möglich ist und zu aussagekräftigen Ergebnissen führen kann, wird in einer aufwendigeren Modellierung der Kieselglas-Interferenzfunktion in Abschnitt 6.3 gezeigt.
- 2) Die Summe der Koeffizienten  $c_j$  ist i. d. R. ungleich Eins.  
Alle Anpassungen in Tabelle 5.1 weisen diese Eigenschaft auf, selbst die Anpassung für  $k = 1$ . Begründet ist dies durch einen Skalierungsfaktor, der stets auftritt. Somit können die  $c_j$  nicht direkt als fraktionelle Anteile an der Gesamtheit des Clustergemisches gedeutet werden. Um verschiedene Cluster-Kombinationen vergleichbar zu machen und Serien vieler Kombinationen statistisch auswerten zu können, wird daher der fraktionelle Anteil bzw. die Fraktion  $F_j$  eines Clusters  $j$  einer Mischung aus  $k$  Clustern definiert als:

$$F_j = \frac{c_j}{\sum_{i=1}^k c_i}, \quad \text{so daß} \quad \sum_{j=1}^k F_j = 1.0 \quad (5.10)$$

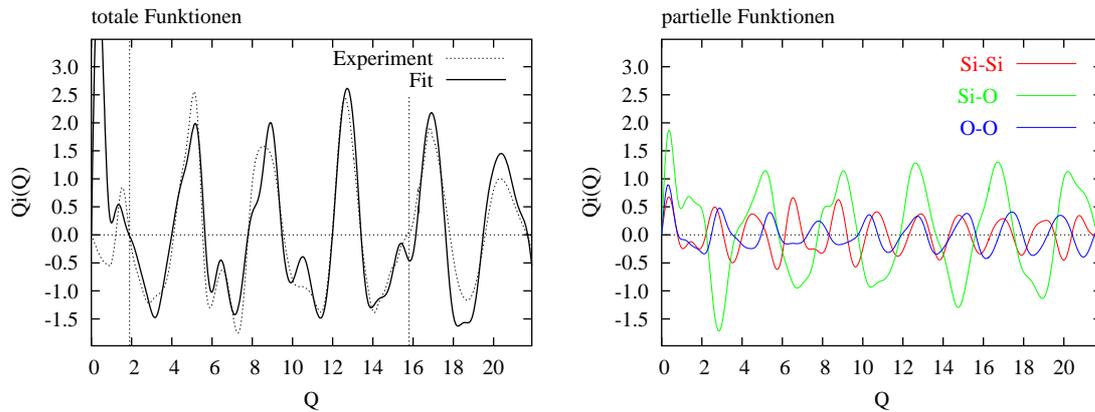
---

<sup>3</sup>Strenggenommen kann bei  $k = 1$ , also nur einem Cluster, nicht von einer „Kombination“ gesprochen werden – um sprachliche Komplikationen zu vermeiden, wird im folgenden aber auch in derartigen Fällen der Begriff „Kombination“ verwendet.

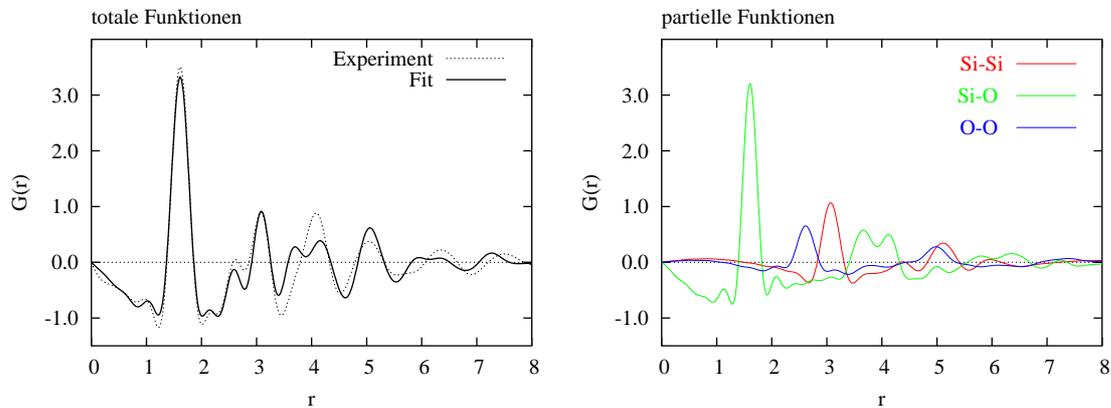
**Tabelle 5.1:**

Ergebnisse für die Anpassungen der Interferenzfunktionen an die experimentellen Daten.  $k$  gibt an, wieviele Cluster jeweils kombiniert wurden,  $F$  ist der jeweilige normierte fraktionelle Anteil in der Kombination, dessen Unsicherheit sich aus dem  $\sigma$  aus Gleichung (5.7) ergibt. Der  $R$ -Wert gilt für die jeweilige Cluster-Kombination.

$k$	Cluster	$F$	$R \cdot 100$
1	tcr_r06a	1.00	34.93
	tqz_r06a	1.00	43.82
	ttr_r06a	1.00	29.58
	sti_r04a	1.00	98.36
2	tcr_r06a	0.73(4)	33.27
	tqz_r06a	0.27(4)	
	tcr_r06a	0.29(5)	28.37
	ttr_r06a	0.71(5)	
	tcr_r06a	0.93(2)	34.32
	sti_r04a	0.07(2)	
	tqz_r06a	0.23(3)	27.67
	ttr_r06a	0.77(3)	
	tqz_r06a	0.83(2)	40.85
	sti_r04a	0.17(2)	
3	tcr_r06a	0.15(3)	27.37
	tqz_r06a	0.18(5)	
	ttr_r06a	0.66(5)	
	tcr_r06a	0.61(4)	32.01
	tqz_r06a	0.29(4)	
	sti_r04a	0.10(2)	
	tcr_r06a	0.24(4)	27.26
	ttr_r06a	0.68(4)	
	sti_r04a	0.08(1)	
	tqz_r06a	0.24(3)	25.68
ttr_r06a	0.66(3)		
sti_r04a	0.11(1)		
4	tcr_r06a	0.07(4)	25.60
	tqz_r06a	0.21(3)	
	ttr_r06a	0.61(4)	
	sti_r04a	0.10(1)	



(a) *links*: Vergleich der experimentellen und berechneten Daten im reziproken Raum. Bis  $Q_{min}$  (erste Markierung) ist der Einfluß von KW-Streuung und FSDP deutlich erkennbar. *rechts*: Die partiellen Interferenzfunktionen der Atompaare Si-Si, Si-O und O-O.



(b) *links*: Vergleich der experimentellen und modellierten reduzierten radialen Verteilungsfunktionen.  $G(r)$  eignet sich für einen solchen Vergleich besser als  $T(r)$ , da der "fi nite size effect" nicht auftritt. *rechts*: Die Fouriertransformierten der partiellen  $Q \cdot i(Q)$  aus Teilbild (a).

**Abbildung 5.3:**

Totale und partielle Interferenzfunktionen  $Q \cdot i(Q)$  und reduzierte radiale Verteilungsfunktionen  $G(r)$  der 3er-Kombination tcr\_r06a, tqz\_r06a und ttr\_r06a ( $R = 0.2737$ ).

Die Modellierung einer experimentellen Interferenzfunktion ermöglicht eine Analyse der Verteilungsfunktionen im Realraum, die über die Möglichkeiten von konventionellen 1-Wellenlängen-Experimenten hinausgeht: Mit den berechneten Koeffizienten  $c_j$  können auch *partielle* Interferenzfunktionen angenähert werden, welche ebenfalls fouriertransformierbar sind. Somit kann eine plausible Verteilung der interatomaren Abstände *aller* Atompaare in der Probe angegeben werden. Das Verfahren kann allerdings nur solche interatomaren Abstände liefern, die auch in mindestens einem der an einer Kombination beteiligten Cluster auftreten. Als Forderung ergibt sich daher, entweder möglichst viele verschiedene Cluster zu verwenden – oder einige wenige Cluster, welche aufgrund ande-

rer experimenteller oder strukturemischer Informationen besonders geeignet erscheinen. Für die Kieselglasdaten werden in Abschnitt 6.3 entsprechende Rechnungen mit 21 verschiedenen Clustern vorgestellt. Eine Modellierung mit insgesamt nur vier verschiedenen Clustern – wie in den Beispielen dieses Kapitels – kommt keiner ernsthaften Modellierung gleich, jedoch können das Potential der Methode und die wesentlichen Interpretationsmöglichkeiten der Lösungen demonstriert werden: in Abbildung 5.3 sind typische Ergebnisse der in Tabelle 5.1 gegebenen Beispielrechnungen gezeigt, und zwar für die 3er-Kombination der Cluster `tcr_r06a`, `tqz_r06a` und `ttr_r06a` mit  $R = 27.37\%$ . Der Fit und die Fourier-Transformationen erfolgten im angegebenen  $Q$ -Intervall.

Der eigentliche Fit dieser 3er-Kombination im linken Teilbild von Abbildung 5.3(a) stimmt erwartungsgemäß für die durch  $Q_{min}$  und  $Q_{max}$  getrennten Bereiche unterschiedlich gut mit den experimentellen Daten überein:

$Q < Q_{min}$ : Im Bereich der Kleinwinkelstreuung und des FSDP gibt es deutlich Diskrepanzen. Die Problematik der KW-Streuung und des FSDP bei Verwendung von Clustern dieser Größe wurde bereits in Abschnitt 4 diskutiert. Bei allen während dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen hat sich gezeigt, daß die Nullstelle nach dem FSDP von  $Q \cdot i_{exp}(Q)$  i. d. R. eine geeignete untere Grenze sowohl für den Fit selbst als auch für die Fourier-Transformation ist.

$Q_{min} < Q < Q_{max}$ : In diesem Bereich stimmt die modellierte Funktion qualitativ – teilweise auch quantitativ – recht gut mit den experimentellen Daten überein. Die Positionen der Nullstellen sowie der Hauptminima und -maxima stimmen fast alle annähernd mit denjenigen der Referenzdaten überein; wo in der gefitten Kurve Nebenmaxima auftreten, sind in den experimentellen Daten zumindest Schultern an den Flanken der Extrema erkennbar. Die wesentlichen Merkmale der experimentellen Daten konnten also mit relativ geringem Aufwand modelliert werden.

$Q > Q_{max}$ : Die o. a. Beobachtungen des mittleren Bereiches setzen sich hier fort, insbesondere tritt folgender Trend verstärkt zutage: mit größer werdendem  $Q$  übersteigt  $|Q \cdot i_{calc}|$  immer mehr  $|Q \cdot i_{exp}|$ . Diese Beobachtung wird im nächsten Abschnitt als Motivation aufgegriffen, das Fit-Verfahren durch zusätzliche Anpassung von Temperaturfaktoren zu verbessern.

Als weiteres Resultat der Modellierung ist die reduzierte radiale Verteilungsfunktionen  $G(r)$  im Vergleich mit  $G_{exp}(r)$  zu betrachten (Abbildung 5.3(b), linkes Teilbild). Beide Kurven stimmen sehr gut für die Abstände bei  $\sim 1.6$  und  $\sim 3.1$  Å überein, und die Abstände bei  $\sim 2.6$  und  $\sim 5.1$  Å entsprechen den experimentellen Abständen, im Bereich von 3.5 - 4.5 Å und ab 6 Å ist die modellierte Funktion jedoch weniger zufriedenstellend. Die Diskrepanzen resultieren direkt aus den interatomaren Abständen in den verwendeten Clustern. Eine eindeutige Zuordnung von Maxima in  $G(r)$  zu bestimmten Atompaaeren liefert die FT der partiellen  $Q \cdot i(Q)$  (rechte Teilbilder). Hierzu werden die partiellen  $Q \cdot i(Q)$  ebenso wie die totale Funktion im Intervall  $[Q_{min}, Q_{max}]$  fourier-transformiert. Allerdings ergeben sich leichte „Modulationen“ – erkennbar am Verlauf bis zu den ersten Abständen

$G_{\text{Si-Si}}(r)$  und  $G_{\text{O-O}}(r)$  – der so berechneten Verteilungsfunktionen, da die partiellen Interferenzfunktionen bei  $Q_{\min}$  ungleich Null sind. Zur Identifizierung der Abstände ist dieses Vorgehen aber völlig ausreichend.

Alternativ kann eine Zuordnung interatomarer Abstände auch über Histogramme der Atomabstände in den einzelnen Clustern (gewichtet mit den jeweiligen  $F_j$ ) erfolgen. Die geometrische Analyse der Cluster im direkten Raum ermöglicht auch eine Bestimmung von Bindungswinkeln: sie kann anhand der Atomkoordinaten der Cluster, wiederum gewichtet mit  $F_j$ , ermittelt werden. Mit einer „konventionellen“ Auswertung von Beugungsexperimenten ist eine derartige Analyse von Bindungswinkel-Verteilungen nicht direkt möglich.<sup>4</sup> Beide hier angesprochenen Möglichkeiten werden in den folgenden Kapiteln bei den Auswertungen der modellierten Interferenzfunktionen von  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{GeO}_2$ -Glas betrachtet.

Bis hierhin wurde nur eine der elf in Tabelle 5.1 aufgeführten Cluster-Kombinationen mit mehr als einem Cluster diskutiert. Auch wenn eine detaillierte Auswertung aller elf Kombinationen bezüglich Platz und Zeit durchführbar erscheint, so wird die Analyse aller Kombinationen bei Verwendung einer größeren Menge an Clustern schnell inpraktikabel: insgesamt gibt es  $\binom{n}{k}$  Möglichkeiten, Kombinationen von  $k$  Clustern aus einer  $n$  Cluster umfassenden Menge zu bilden. So existieren z. B. schon 210 Möglichkeiten, 4er-Kombinationen aus einer Menge von zehn verschiedenen Clustern zu bilden. Dieser mit zunehmender Cluster-Anzahl steigenden Komplexität kann nur mit einer statistischen Auswertung aller berechneter Fits begegnet werden, und zwar hinsichtlich mehrerer Fragestellungen:

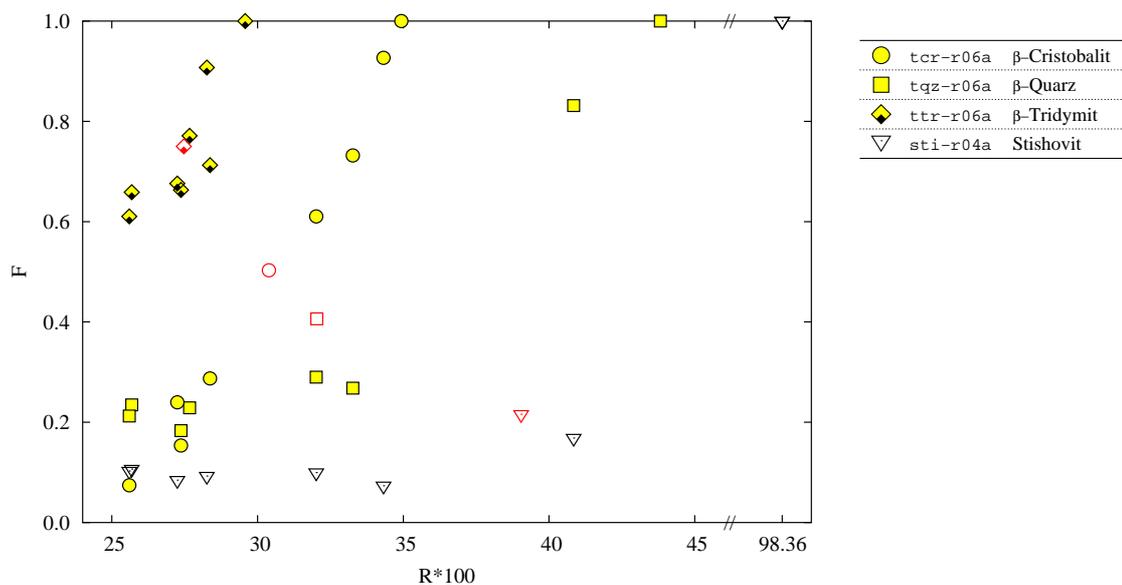
1. Welche Cluster eignen sich am besten für die Modellierung und sind somit am repräsentativsten für superstrukturelle Baueinheiten innerhalb der zu untersuchende Glasstruktur?
2. Durch welche Merkmale unterscheiden sich Cluster, die besser bzw. schlechter für die Modellierung geeignet sind?
3. Wieviele Cluster müssen kombiniert werden, um die/eine optimale Modellierung bei einer gegebenen Menge an Clustern zu erhalten?
4. Gibt es für Kombinationen mit ähnlichen  $R$ -Werten signifikante Unterschiede zwischen den Funktionen im reziproken und/oder realen Raum?

Wegen der geringen Anzahl der in diesem Abschnitt verwendeten Cluster, können Antworten auf diese Fragen zwar erst in den folgenden Kapiteln gegeben werden, doch lassen sich bereits anhand Tabelle 5.1 und Abbildung 5.4 einige Schlüsse ziehen bzw. Hypothesen aufstellen:

---

<sup>4</sup>Die Bindungswinkel-Verteilung kann z. B. indirekt über die interatomaren Abstände der ersten beiden Koordinationssphären und unter der Annahme idealisierter Koordinationpolyeder annähernd bestimmt werden. Hierzu sei auf die klassische Arbeit von Mozzi und Warren (1969) und Abschnitt 6 verwiesen.

- ▷ Diejenigen *Kombinationen*, bei welchen Cluster mit großen mittleren fraktionellen Anteilen beteiligt sind, zeigen im Mittel niedrige  $R$ -Werte – oder bezogen auf *einzelne Cluster* formuliert: ein gut für die Modellierung geeigneter Cluster hat einen hohen durchschnittlichen fraktionellen Anteil und einen niedrigen durchschnittlichen  $R$ -Wert. So ist z. B. der Cluster  $ttr\_r06a$  derjenige mit dem größten mittleren fraktionellen Anteil (in allen Kombinationen  $>60\%$ ) und den niedrigsten  $R$ -Werten. Für eher ungeeignete Cluster, hier der Cluster  $sti\_r04a$ , verhält es sich entsprechend umgekehrt: der mittlere fraktionelle Anteil ist niedrig und der mittlere  $R$ -Wert ist hoch.
- ▷ Wird zu einer Kombination aus  $k$  Clustern ein weiterer Cluster hinzugenommen, so verbessert sich der  $R$ -Wert.  
 Als Beispiel sei die Kombination  $tcr\_r06a-tqz\_r06a-ttr\_r06a$  ( $R = 27.37\%$ ) genannt: jede Kombination einer echten Untermenge dieser drei Cluster hat einen höheren  $R$ -Wert. Dies setzt sich kaskadierend bis zu den einzelnen Clustern, also den „1er“-Kombinationen, fort. Es bleibt allerdings noch zu prüfen, ob dies auch für größere  $k$  als in Tabelle 5.1 angegeben gilt.

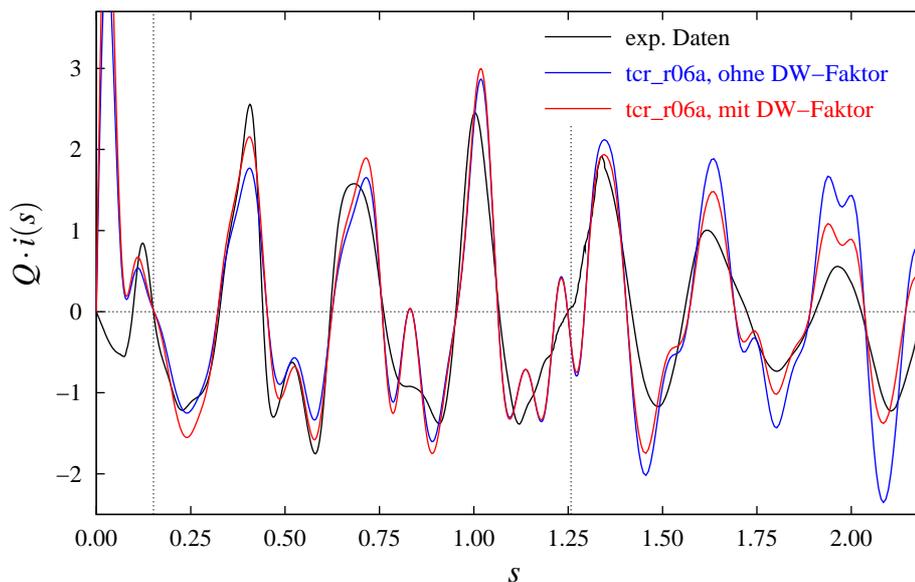


**Abbildung 5.4:**

Darstellung eines Teils der Ergebnisse aus Tabelle 5.1. Für alle Kombinationen sind die jeweiligen fraktionellen Anteile  $F$  der Cluster gegen die  $R$ -Werte aufgetragen. Für jeden Cluster wurden zusätzlich die Mittelwerte für  $F$  und  $R$  berechnet (rote Symbole).

## 5.2 Zusätzliche Verwendung von Debye-Waller-Faktoren

In diesem Abschnitt wird als Verbesserung des Fit-Verfahrens die zusätzliche Verwendung von Debye-Waller-Faktoren (im folgenden kurz: DW-Faktoren) vorgestellt. Dabei werden aus Laufzeitgründen – wie in Abschnitt 4.2.4 vorgestellt – für alle Atome eines Clusters identische Temperaturfaktoren angenommen. Die Erfahrung hat gezeigt, daß die  $R$ -Werte der Fits mit Berücksichtigung von DW-Faktoren im Mittel um 2-3% niedrigere  $R$ -Werte erzielen. Als Beispiel sind in Abbildung 5.5 beide Fits des Tief-Cristobalit-Clusters gezeigt. Die Abbildung zeigt die typische Auswirkung des „Dämpfungsparameters“: bei kleineren Impulsüberträgen sind die Beträge der Maxima und Minima des Fits größer, bei größeren Streuvektoren sind sie hingegen niedriger. Diese Beobachtung entspricht der Erwartung, da eine solche Dämpfung durch die Temperaturfaktoren auch stets bei den experimentellen Daten erfolgt, da die Atome in der Probe tatsächlich schwingen – außer, die Messungen wurden am absoluten Nullpunkt durchgeführt.



**Abbildung 5.5:**

$Q \cdot i(Q)$ -Fit des Tief-Cristobalit-Clusters  $tcr\_r06a$ : Die blaue Kurve zeigt den Fit ohne Berücksichtigung eines DW-Faktors ( $R = 34.93\%$ ); die rote Kurve zeigt den entsprechenden Fit mit DW-Faktor ( $2B = 0.175$ ,  $R = 31.87\%$ ). Der  $R$ -Wert des Fits mit Temperaturfaktor ist im Fit-Intervall um ca. 3% niedriger. Darüberhinaus entspricht die rote Kurve auch für  $s > s_{max,Fit}$  – sozusagen im „extrapolierten Bereich“ – der experimentell bestimmten Kurve (schwarz) wesentlich besser.

### 5.2.1 Problemstellung

Wenn während der Modellierung der Interferenzfunktion neben den  $c_j$  der einzelnen Cluster auch optimale DW-Faktoren bestimmt werden sollen, muß das Lösungsverfahren modifiziert werden. Die reduzierte Interferenzfunktion eines Clusters  $j$  wird, unter der vereinfachenden Annahme identischer DW-Faktoren aller Atome dieses Clusters, analog zur Herleitung von Gleichung (4.12) mit einem Temperaturfaktor versehen. Die abkürzende Schreibweise, wie sie in (5.4) bis (5.6) verwendet wird, lautet

$$Y_{jt} = Q_t \cdot i_j(Q_t) \cdot e^{-2B_j s_t^2}, \quad (5.11)$$

wobei  $B$  der isotrope DW-Faktor der Atome ist,  $t = 1, \dots, p$  bezeichnet wiederum die Funktionsstellen im Fit-Intervall. Die Dämpfung erfolgt mit dem Faktor  $2B$ , da in die Debye-Formel für jedes Atompaar das *Produkt* der Formfaktoren eingeht, der DW-Faktor  $B$  sich aber definitionsgemäß auf ein Atom bezieht. Die Darstellung der experimentellen Interferenzfunktion als Linearkombination ist ähnlich derjenigen aus Gleichung (5.1):

$$Q_t i_{exp}(Q_t) = c_1 \cdot Q_t i_1(Q_t) \cdot e^{-2B_1 s_t^2} + c_2 \cdot Q_t i_2(Q_t) \cdot e^{-2B_2 s_t^2} + \dots + c_k \cdot Q_t i_k(Q_t) \cdot e^{-2B_k s_t^2} \quad (5.12)$$

Der verfolgte Lösungsansatz des zu lösenden Minimierungsproblems entspricht dem *Least Squares*-Verfahren aus Abschnitt 5.1, doch die hier zu minimierende Funktion

$$D = \sum_{t=1}^p (Q_t i_{exp}(Q_t) - (c_1 \cdot Q_t i_1(Q_t) \cdot e^{-2B_1 s_t^2} + \dots + c_k \cdot Q_t i_k(Q_t) \cdot e^{-2B_k s_t^2}))^2 \quad (5.13)$$

muß nun partiell nach den Parametern  $c_j$  und  $B_j$  abgeleitet werden, also

$$\frac{\partial D}{\partial c_j} = 2 \sum_{t=1}^p -Q_t i_j(Q_t) \cdot e^{-2B_j s_t^2} \times (Q_t i_{exp}(Q_t) - c_1 \cdot Q_t i_1(Q_t) \cdot e^{-2B_1 s_t^2} - \dots - c_k \cdot Q_t i_k(Q_t) \cdot e^{-2B_k s_t^2}) = 0 \quad (5.14a)$$

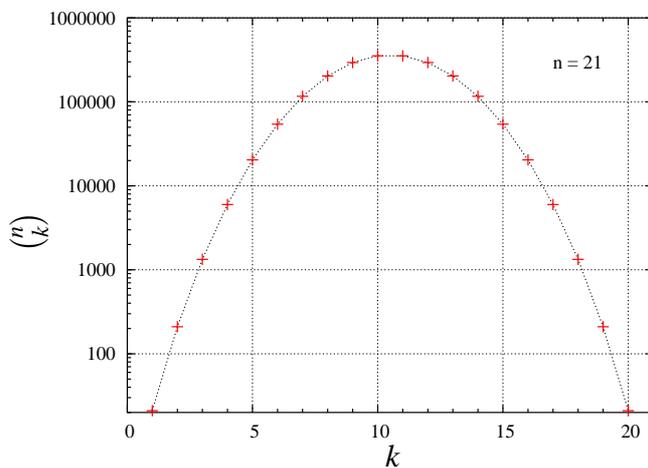
und

$$\frac{\partial D}{\partial B_j} = 2 \sum_{t=1}^p 2s_t^2 \cdot Q_t i_j(Q_t) \cdot e^{-2B_j s_t^2} \times (Q_t i_{exp}(Q_t) - c_1 \cdot Q_t i_1(Q_t) \cdot e^{-2B_1 s_t^2} - \dots - c_n \cdot Q_t i_n(Q_t) \cdot e^{-2B_n s_t^2}) = 0 \quad (5.14b)$$

Der wesentliche Unterschied zur Modellierung ohne Temperaturfaktoren (s. Gleichungen (5.5) und (5.6)) ist, daß sich nun ein nichtlineares Problem ergeben hat, da die Modell-Interferenzfunktion nichtlinear von den Temperaturfaktoren  $B_j$  abhängt.

Nichtlineare Probleme können im allgemeinen nur durch Iteration gelöst werden, indem in jedem Iterationsschritt eine Linearisierung des Problems vorgenommen wird. Dabei sind gute Startwerte der Parameter erforderlich. Für glatte Funktionen gibt es durchaus effiziente Methoden zur Minimierung, die von Gradienten und der HESSE-Matrix Gebrauch machen – eine umfassende Einführung in die Diskussion solcher Methoden im speziellen und von Optimierungsproblemen im allgemeinen findet sich z. B. in Blobel und Lohrmann (1998).

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit (s. a. die in Abschnitt 5.1 vorgestellten Arbeitshypothesen) ergibt sich jedoch eine weitere Anforderung, besonders an die zur Verfügung stehende Rechenzeit: das Minimierungsproblem soll nicht nur für einige wenige Cluster-Kombinationen gelöst werden, sondern für sehr viele: insgesamt gibt es  $\binom{n}{k}$  verschiedene Möglichkeiten, Kombinationen von  $k$  Clustern einer  $n$  Cluster umfassenden Menge zu bilden; so werden beispielsweise im nächsten Kapitel sämtliche Kombinationsmöglichkeiten bis  $k = 9$  bei insgesamt  $n = 21$  verschiedenen zur Auswahl stehenden Clustern berechnet. Abbildung 5.6 stellt den Binomialkoeffizienten für  $n = 21$  als Funktion von  $k$  dar und vermittelt einen Eindruck des zu betreibenden Rechenaufwandes. Das Kernproblem ist bei Lösungsansätzen, die Gradientenmethoden benutzen, daß diese die Ableitungen für jede Cluster-Kombination innerhalb jedes Iterationszyklus neu berechnen müssen und daher praktische keinerlei Informationen/Ergebnisse für die nächste Kombination genutzt werden können. Aus diesen Gründen ist im Programm CLUSCAT eine modifizierte (Gitter-)Suchmethode implementiert, welche – zugunsten von Rechenzeit und auf Kosten von Speicherplatz – die optimalen  $B_j$  mit einer frei wählbaren Gitterweite  $\Delta B$  bestimmt. Der Algorithmus wird im folgenden Unterabschnitt näher erläutert.



**Abbildung 5.6:**

Die Anzahl möglicher Cluster-Kombinationen ist gleich dem Binomialkoeffizienten  $\binom{n}{k}$ ;  $n$  = Anzahl aller Cluster,  $k$  = Anzahl der Cluster in einer Kombination. Bei  $n = 21$  und  $k = 9$  sind z. B. 293930 verschiedene Kombinationen möglich.

## 5.2.2 Beschreibung der Suchmethode

In Suchmethoden zur Minimierung von Funktionen werden nur Funktionswerte benutzt, keine Ableitungen. Deshalb ist ihre Anwendung sehr einfach, und sie funktionieren auch bei nicht-glaten Funktionen, d. h. bei unstetigen Funktionen oder Funktionen mit Unstetigkeiten in ihren Ableitungen (Blobel und Lohrmann, 1998). Die zu untersuchende Funktion wird an bestimmten Testpunkten des Parameterraums berechnet, und die Funktionswerte werden verglichen. Die einfacheren *Gittersuchmethoden* verfolgen den naiven Ansatz, in  $k$  Dimensionen innerhalb eines Bereiches mit  $v$  Stützstellen alle  $v^k$  Funktionsberechnungen durchzuführen; für kleine  $k$  kann dies je nach Problemstellung durchaus die Methode der Wahl sein, doch wird diese Art der Problembehandlung für große  $k$  schnell unpraktikabel. Daher gehen effektivere Suchmethoden iterativ vor, im allgemeinen sind sie in zwei Phasen untergliedert:

- (i) Einschluß des Minimums
- (ii) Reduktion des Einschlußintervalls

Die Berechnungen in dieser Arbeit wurden mit einem derartigen Verfahren durchgeführt. Die wesentlichen Aspekte der in CLUSCAT implementierten Methode werden in den beiden folgenden Unterabschnitten vorgestellt, zunächst für den Fall der eindimensionalen Minimierung (1 Cluster), dann für den Fall mehrerer Cluster. Das Programm CLUSCAT wird kurz in Anhang A.3 vorgestellt, eine Laufzeitanalyse der in diesem Kapitel behandelten zeitkritischen Routinen findet sich ebenfalls dort.

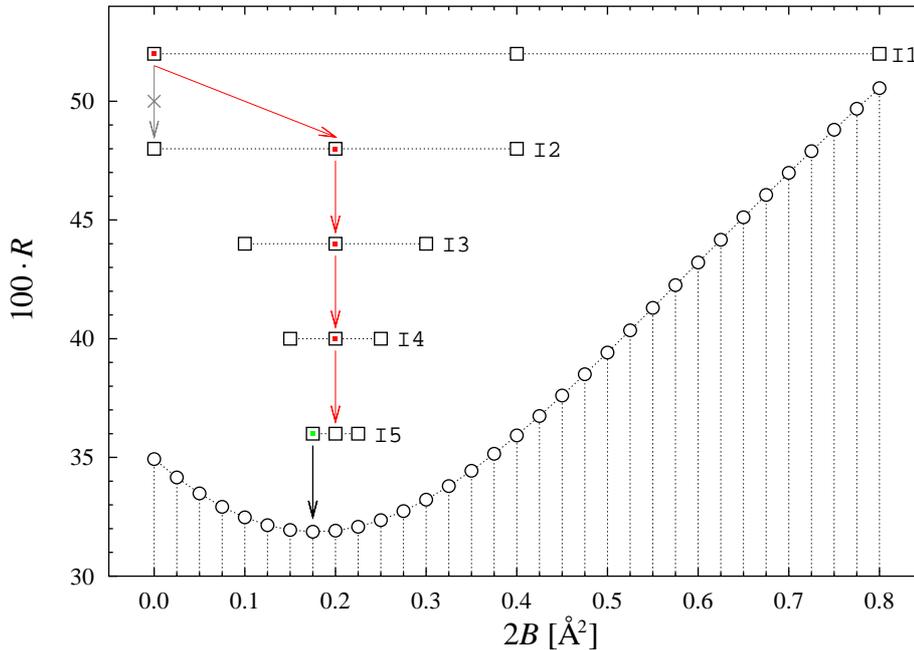
### Der Fit-Algorithmus für einen Cluster

Der Fit-Algorithmus wird für den eindimensionalen Fall am Beispiel des Clusters `tc_r06a` erläutert. In Abbildung 5.7 ist der  $R$ -Wert (Kreissymbol) im Temperaturfaktor-Intervall  $0.0 \leq 2B \leq 0.8 \text{ \AA}^2$  bei äquidistanter Unterteilung von  $\Delta B = 0.025 \text{ \AA}^2$  dargestellt. Die dargestellte Abhängigkeit des  $R$ -Wertes dieses Cluster vom DW-Faktor ist repräsentativ für alle untersuchten Cluster, auch derjenigen, die erst in späteren Kapiteln vorgestellt werden: das Minimum liegt i. d. R. zwischen  $2B = 0.1$  und  $0.5 \text{ \AA}^2$ . Die Modell-Interferenzfunktionen werden berechnet, indem für einen gegebenen DW-Faktor das zu lösende Gleichungssystem entsprechend Gleichung (5.5) aufgestellt wird; bei nur einem Cluster ( $k = 1$ ) ist dies trivial, da es nur eine Normalgleichung gibt:

$$c_1 \sum_{t=1}^p y_{1tm}^2 = \sum_{t=1}^p y_{1tm} y_{0t} \quad (5.15)$$

$$\text{mit } Y_{1tm} = Q_t \cdot i_1(Q_t) \cdot e^{-2B_{1m}s_t^2}$$

$2B_{1m}$  bezeichnet dabei den DW-Faktor von Cluster 1 an Stützstelle  $m$ . Die Berechnung der  $R$ -Werte erfolgt gemäß Gleichung (5.9), muß jedoch nicht für alle 33 DW-Faktoren im Suchintervall durchgeführt werden, um das Minimum zu finden. Der implementierte Algorithmus geht in den o. g. zwei Phasen folgendermaßen vor:



**Abbildung 5.7:**

Minimierung des  $R$ -Wertes am Beispiel des  $\text{tcr\_r06a}$ -Clusters. Die Kreissymbole sind die an allen Stützstellen berechneten  $R$ -Werte. In jedem der fünf Iterationszyklen (I1 – I5) berechnet der Fit-Algorithmus die  $R$ -Werte an drei Funktionsstellen. Sie sind durch die quadratischen Symbole markiert, ihre Positionen beziehen sich nur auf  $2B$ , nicht auf die  $R$ -Werte. Das Minimum ist für jeden Zyklus rot hervorgehoben. Nach fünf Iterationen mit insgesamt zehn  $R$ -Wert-Berechnungen wird das globale Minimum gefunden (grün). Die roten Pfeile zeigen jeweils auf die Mitte des nächsten, halb so großen Suchintervalls.

**(i) Einschluß des Minimums** Das Minimum wird durch zwei geeignet gewählte DW-Faktoren eingeschlossen. Als untere Grenze wird  $2B_{\min} = 0.0 \text{ \AA}^2$  gewählt, da dies der kleinstmögliche physikalisch sinnvolle Wert ist, und, als Grenzfall, der Modellierung ohne Temperaturfaktoren entspricht. Die obere Grenze ist in allen Modellierungen dieser Arbeit  $2B_{\max} = 0.8 \text{ \AA}^2$ , was einer mittleren Schwingungsamplitude der Atome von  $\approx 0.07 \text{ \AA}$  entspricht. Dieser Wert liegt etwa um den Faktor Zwei über den maximalen in Kristallstrukturanalysen gefundenen Temperaturfaktoren, da der Temperaturfaktor in nichtkristallinen Substanzen neben den thermischen Schwingungen der Atome („dynamische Unordnung“) z. T. auch zeitunabhängige displazive Versätze der Atome („statische Unordnung“) beschreiben kann; siehe hierzu auch Abschnitt 4.2.4. Darüberhinaus stellt das gewählte  $2B_{\max}$  (als Erfahrungswert) sicher, daß das Minimum innerhalb des Suchintervalls  $I_1$  liegt.

**(ii) Reduktion des Einschlußintervalls** Die zweite Phase ist der iterative Teil des Algorithmus. Das Suchintervall  $I_n$  wird jeweils in zwei gleichgroße Teilintervalle unterteilt und die  $R$ -Werte an den beiden Intervallgrenzen sowie der Mitte des Intervalls berechnet. Bei jeder folgenden Iteration  $I_{n+1}$  wird die Intervallgröße halbiert und als Mittelpunkt der kleinste der drei berechneten  $R$ -Werte von  $I_n$  gewählt. Wenn dadurch eine der neuen Intervallgrenzen außerhalb des ersten Intervalls  $I_1 = [2B_{min}, 2B_{max}]$  liegt, wird das Suchintervall  $I_{n+1}$  verschoben, bis es im ursprünglichen Intervall  $I_1$  liegt. Dieser Sonderfall ist in Abbildung 5.7 am Übergang von  $I_1$  zu  $I_2$  dokumentiert. Der Algorithmus terminiert, sobald sich  $R_{min}$  innerhalb eines Konvergenzbereiches nicht mehr verbessert oder wenn die durch das Suchgitter bedingte maximale Iterationstiefe erreicht ist.

Da jedes Suchintervall in zwei gleich große Teilintervalle geteilt wird, ergibt sich aus dem Algorithmus die Anzahl der benötigten äquidistanten Stützstellen  $v$  für eine maximale Iterationstiefe  $I_{max}$  als

$$v = 2^{I_{max}} + 1 \quad (5.16)$$

In jedem Iterationszyklus werden drei  $R$ -Werte berechnet, also maximal  $3 \cdot I_{max}$  Berechnungen. Dieser Aufwand kann noch verringert werden, wenn die Ergebnisse von bereits besuchten Gitterpunkten gespeichert werden, um unnötige Mehrfach-Berechnungen zu vermeiden. Zum Auffinden des Minimums für den Cluster `tcr_r06a` berechnet der Algorithmus die  $R$ -Werte von 10 der insgesamt 33 Stützstellen.

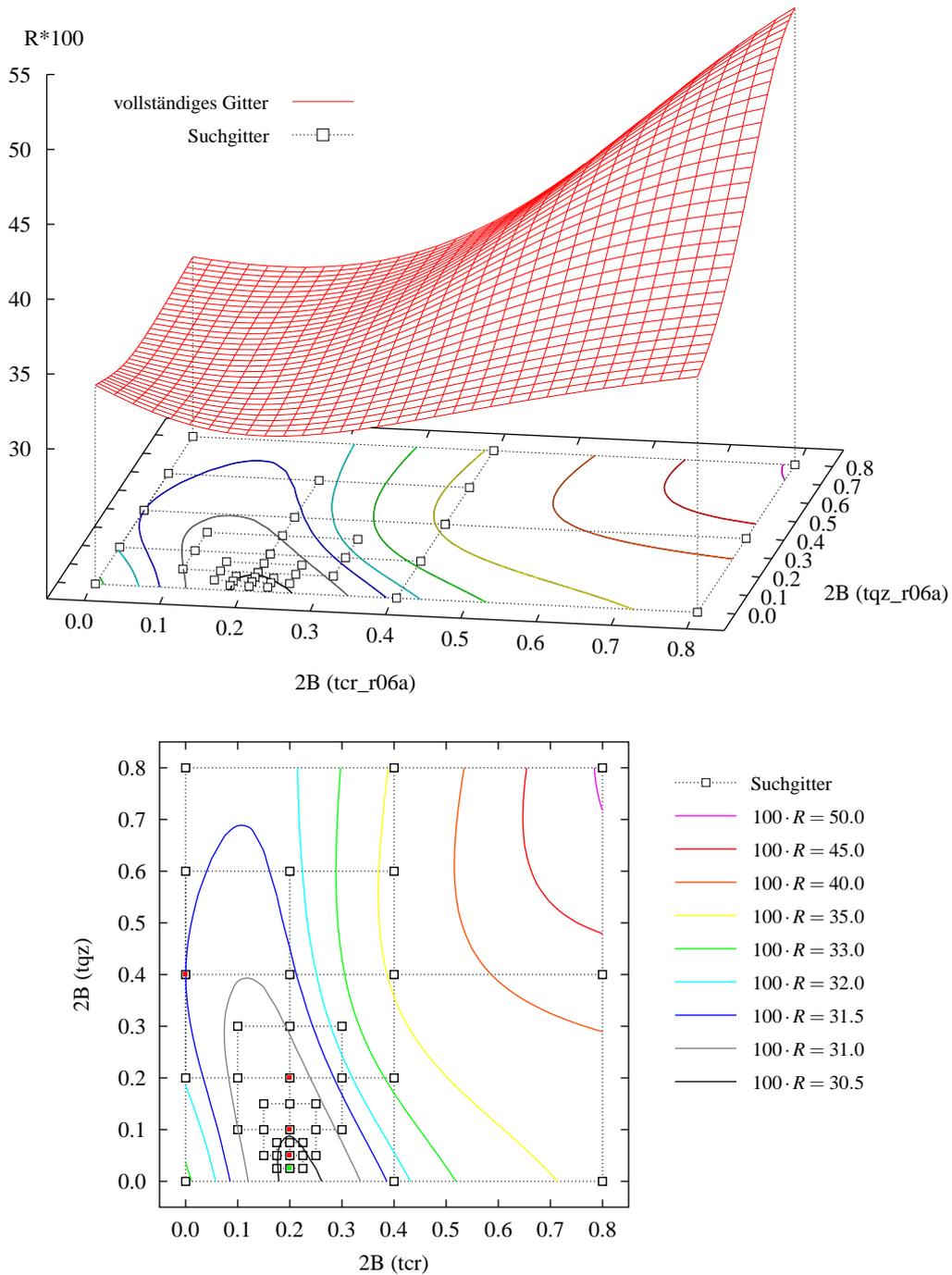
### Erweiterung des Fit-Algorithmus bei mehreren Clustern

Das Verhältnis der tatsächlich zu berechnenden Stützstellen zur Gesamtanzahl der Stützstellen wird umso kleiner, je mehr Cluster kombiniert werden. Graphisch übersichtlich darstellbar ist noch die Kombination von zwei Clustern; in Abbildung 5.8 sind die Ergebnisse für die Kombination `tcr_r06a-tqz_r06a` dargestellt. Die Suchintervalle sind dabei für beide Cluster wie im vorangegangenen Abschnitt in 32 Teilintervalle unterteilt. Die rote Fläche zeigt die berechneten  $R$ -Werte für alle möglichen  $33^2 = 1089$  Gitterpunkte.

Das Vorgehen des Algorithmus ist völlig analog zum Fall eines einzelnen Clusters ( $k = 1$ ). In jedem Iterationszyklus werden für jeden Cluster drei DW-Faktoren gewählt und die Berechnung der  $R$ -Werte erfolgt nur für Kombinationen dieser Schnittpunkte, d. h. das Gitter jedes Iterationszyklus besteht aus neun Suchpunkten. Die Punkte des Suchgitters aller fünf Iterationszyklen sind in Abbildung 5.8 als Quadrate markiert. Bei jeder Iteration wird das Suchintervall für jeden Cluster halbiert und als Mittelpunkt das zuletzt gefundene Minimum gewählt.

Das Verhältnis der tatsächlich berechneten Suchpunkte  $S_{ber.}$  zur Anzahl der Punkte im vollständigen Gitter  $S_G$  als Funktion von Iterationstiefe  $I$  und Clusteranzahl  $k$  ist

$$\frac{S_{ber.}(I, k)}{S_G(I, k)} = \frac{I \cdot 3^k}{(2^I + 1)^k} \quad (5.17)$$



**Abbildung 5.8:**

Im oberen Teilbild zeigt die rote Fläche die berechneten  $R$ -Werte des gesamten Gitters der Cluster-Kombination  $tcr\_r06a$ - $tqz\_r06a$ . In den Projektionen auf die  $x$ - $y$ -Ebene sind die vom Algorithmus berechneten Punkte durch Quadrate markiert. Die Minima der Iterationszyklen sind rot, das globale Minimum grün hervorgehoben (unteres Teilbild).  $2B$  in  $\text{\AA}^2$ .

d. h. der Algorithmus ist umso effektiver, je mehr Cluster verwendet werden und/oder je mehr Iterationen durchlaufen werden. Ferner kann ein *Konvergenzkriterium* eingeführt werden: Der Algorithmus terminiert (vorzeitig), falls sich der  $R$ -Wert bezüglich des vorausgegangenen Iterationszyklus nicht um ein minimales  $\varepsilon$  verbessert. Für alle Modellierungen in dieser Arbeit ist  $\varepsilon = 0.0001$ , daher werden die  $R$ -Werte mit vier Nachkommastellen angegeben.

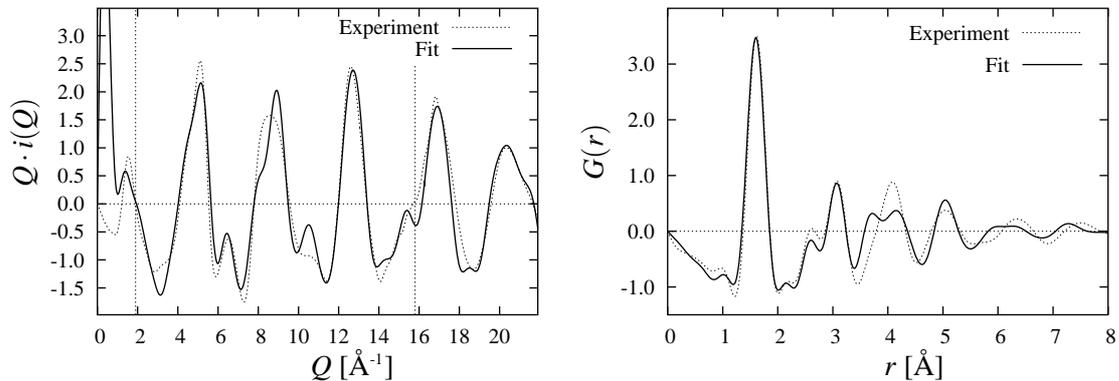
Es sollte festgehalten werden, daß für jede Clusterkombination  $S_{ber.}$ -mal das entsprechende Gleichungssystem aufgestellt und gelöst werden muß, vgl. (5.6). Unter Berücksichtigung der DW-Faktoren an allen Stützstellen  $m$  des Suchintervalls lautet das Gleichungssystem

$$\begin{pmatrix} \sum y_{1tm_1}^2 & \sum y_{1tm_1}y_{2tm_2} & \cdots & \sum y_{1tm_1}y_{ktm_k} \\ \sum y_{2tm_2}y_{1tm_1} & \sum y_{2tm_2}^2 & \cdots & \sum y_{2tm_2}y_{ktm_k} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \sum y_{ktm_k}y_{1tm_1} & \sum y_{ktm_k}y_{2tm_2} & \cdots & \sum y_{ktm_k}^2 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} c_1 \\ c_2 \\ \vdots \\ c_k \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sum y_{1tm_1}y_{0t} \\ \sum y_{2tm_2}y_{0t} \\ \vdots \\ \sum y_{ktm_k}y_{0t} \end{pmatrix} \quad (5.18)$$

Die Summen laufen wiederum über alle Stützstellen  $t = \{1, 2, \dots, p\}$  im  $Q$ -Intervall; die DW-Faktoren nehmen für jeden Cluster  $j$  die Werte  $2B_{m_j}$  an den Stützstellen  $m = 1, 2, \dots, v$  an. In dieser oder ähnlicher Form müßte das Gleichungssystem in jedem Iterationsschritt auch bei denjenigen Verfahren aufgestellt und gelöst werden, welche mit Ableitungen bzw. Gradientenmethoden arbeiten – insbesondere müssen die Summen immer neu berechnet werden, weil die  $2B_{m_j}$  wahrscheinlich jedesmal andere Werte annehmen. An dieser Stelle liegt der eigentliche Vorteil einer Gittersuchmethode, wenn viele Clusterkombinationen zu berechnen sind, da durch das vorgegebene  $2B$ -Gitter alle möglichen  $2B_{m_j}$  bereits definiert sind. Die  $\sum y_{itm_i}y_{jtm_j}$  aller Cluster-Paare  $i, j$  und  $2B$ -Kombinationen werden schon für  $k > 3$  sehr häufig benötigt, können aber vor Beginn der Iterationen in einer Initialisierungsphase berechnet und gespeichert werden. Die Matrizen der zu lösenden Gleichungssysteme sind dann schnell zusammengestellt. Hierzu ein kurzes Beispiel: für  $k = 5$  und  $n = 21$  gibt es 969 Kombinationen, an denen ein Clusterpaar  $A, B$  beteiligt ist, d. h. der Fit-Algorithmus wird 969-mal aufgerufen. Die Summe  $\sum y_{At33}y_{Bt33}$  mit DW-Faktoren von z. B.  $2B_A = 2B_B = 0.8 \text{ \AA}^2$ , also  $m_A = m_B = 33$ , wird aber nur einmal berechnet.

Es ist offensichtlich, daß oben beschriebener Algorithmus nur dann robust ist und immer das globale Minimum findet, wenn entweder die Hyperfläche der  $R$ -Werte keine Nebenminima aufweist oder der Algorithmus stets im ersten Iterationszyklus das „richtige“ Minimum findet. Nach allen im Laufe dieser Arbeit gemachten Beobachtungen liegt der erste Fall vor, d. h. das in dieser Arbeit verwendete  $2B_{max} = 0.8 \text{ \AA}^2$  ist durchaus sinnvoll gewählt. Es kann angenommen werden, daß hinreichend tiefe Nebenminima, die ein Versagen des Algorithmus hervorrufen, wahrscheinlich nur dann auftreten können, wenn der maximale DW-Faktor unphysikalisch groß wäre.

Die vollständigen Ergebnisse aller Kombinationen der vier Cluster sind in Tabelle 5.2 auf Seite 98 angegeben. Die  $R$ -Werte der Fits sind im allgemeinen um 2 bis 3% niedriger,

**Abbildung 5.9:**

Ergebnisse für den Fit der 3er-Kombination `tcr_r06a`, `tqz_r06a` und `ttr_r06a` mit angepassten DW-Faktoren. Dieser Fit hat einen um 1.78% niedrigeren  $R$ -Wert als derjenige ohne Temperaturfaktoren. Die Abweichungen von Fit und Experiment im Realraum, besonders bei 3.5-4.5 Å, sind durch die Geometrien der verwendeten Cluster bedingt.

als bei den Modellierungen ohne DW-Faktoren. Die fraktionellen Anteile der Cluster in den Kombinationen der Fits mit DW-Faktoren stimmen nicht exakt mit denjenigen der Fits ohne DW-Faktoren überein, doch sind die relativen Wichtungen der Cluster untereinander bei beiden Arten der Modellierung i. d. R. die gleichen. Auf eine Darstellung entsprechend Abbildung 5.4 wurde daher verzichtet: der Hauptunterschied wäre, daß die Symbole zu niedrigeren  $R$ -Werten verschoben wären.

Die verfeinerten Debye-Waller-Faktoren sind zusätzliche Indikatoren dafür, wie sich die Cluster für die Modellierung eignen. Weisen die  $2B$ -Werte eines Clusters mehrheitlich sehr hohe Werte (oder auch  $2B_{max}$ ) auf, ist davon auszugehen, daß die Strukturinformationen dieses Cluster im Bereich großer Streuvektorlängen überdurchschnittlich stark unterdrückt werden. Dieser Effekt geht üblicherweise einher mit niedrigen fraktionellen Anteilen, wie sich z. B. am `sti_r04a`-Cluster nachvollziehen läßt (s. Tabelle 5.2).

Abschließend sollte betont werden, daß die Güte der Fits auch nach Hinzunahme der Temperaturfaktoren als zusätzliche Verfeinerungsparameter weiterhin in erster Linie abhängig sind von den geometrischen Anordnungen der Atome in den verwendeten Clustern. Daher treten z. B. für die Kombination `tcr_r06a-tqz_r06a` in den Realraumdaten (Abbildung 5.9) ähnliche Abweichungen der modellierten Kurve von den experimentellen Daten auf, wie in Abbildung 5.3(b) auf Seite 85.

**Tabelle 5.2:**

Ergebnisse für die Fits mit Temperaturfaktoren.  $2B$  ist der berechnete Temperaturfaktor, s. (5.11). Die anderen Symbole wie in Tabelle 5.1.

k	Cluster	$2B$ [ $\text{\AA}^{-1}$ ]	$F$	$R \cdot 100$
1	tcr_r06a	0.175	1.00	31.87
	tqz_r06a	0.200	1.00	40.82
	ttr_r06a	0.075	1.00	29.01
	sti_r04a	0.800	1.00	92.95
2	tcr_r06a	0.200	0.80(2)	30.43
	tqz_r06a	0.025	0.20(2)	
	tcr_r06a	0.400	0.29(2)	26.65
	ttr_r06a	0.000	0.71(2)	
	tcr_r06a	0.150	0.89(1)	31.42
	sti_r04a	0.800	0.11(2)	
	tqz_r06a	0.400	0.38(2)	25.93
	ttr_r06a	0.000	0.62(1)	
	tqz_r06a	0.125	0.89(1)	39.61
	sti_r04a	0.000	0.11(1)	
	ttr_r06a	0.000	0.82(1)	27.88
	sti_r04a	0.600	0.18(2)	
3	tcr_r06a	0.325	0.24(4)	25.59
	tqz_r06a	0.275	0.24(3)	
	ttr_r06a	0.000	0.52(2)	
	tcr_r06a	0.175	0.70(2)	29.89
	tqz_r06a	0.025	0.20(2)	
	sti_r04a	0.475	0.10(1)	
	tcr_r06a	0.250	0.37(3)	25.91
	ttr_r06a	0.000	0.51(2)	
	sti_r04a	0.575	0.11(1)	
	tqz_r06a	0.275	0.32(2)	25.00
	ttr_r06a	0.000	0.60(2)	
	sti_r04a	0.125	0.08(1)	
4	tcr_r06a	0.375	0.21(5)	24.74
	tqz_r06a	0.100	0.20(2)	
	ttr_r06a	0.000	0.50(2)	
	sti_r04a	0.200	0.09(1)	

## 5.3 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurde ein neuartiger Ansatz zur Modellierung von Beugungsdaten nichtkristalliner Materialien eingeführt. Die Methode beruht auf einer „erweiterten Debye-Formel“ mit der die Interferenzfunktion  $i(Q)$  eines hypothetischen *Pulvergemisches* verschiedenartiger Körner berechnet werden kann. Als Streuobjekte dienen Atomgruppen (Cluster) mit Durchmessern bis zu 10 Å. Somit reichen die maximalen interatomaren Abstände innerhalb der Cluster bis in den Bereich der mittelreichweitigen Ordnung hinein. Die eigentliche Modellierung erfolgt im reziproken Raum: zunächst werden für alle Cluster  $j$  die reduzierten Interferenzfunktionen  $i_j(Q)$  berechnet, anschließend werden mit einem einfachen *Least Squares*-Verfahren Linearkombinationen („Fits“) dieser  $i_j(Q)$  gebildet, wobei die Linearkombinationen einem experimentell bestimmten  $i_{exp}(Q)$  bestmöglich entsprechen sollen. Bestimmt werden dabei die fraktionellen Anteile  $F_j$  der Cluster im Pulvergemisch. Die berechneten  $F_j$  ermöglichen eine Modellierung der *partiellen Interferenzfunktionen* der einzelnen Atompaare der Probe. Die Güte eines Fits wird durch einen  $R$ -Wert definiert. Als Verbesserung der Methode konnte ein Algorithmus vorgestellt werden, der mit einer *Gittersuche* zusätzlich für jeden Cluster die Anpassung eines Debye-Waller-Faktors ermöglicht. Dieser Algorithmus ist insbesondere dann effektiv, wenn für eine große Anzahl gegebener Cluster die Interferenzfunktionen sehr vieler – oder auch aller möglichen – Cluster-Kombinationen berechnet werden sollen.

Aus den modellierten  $Q \cdot i_{Fit}(Q)$  können auf zweierlei Art und Weise geometrische Daten im direkten Raum abgeleitet werden:

1. Fouriertransformationen der totalen und der partiellen Interferenzfunktionen liefern entsprechende Verteilungsfunktionen. Da die Geometrien der zur Modellierung verwendeten Cluster bekannt sind, ist die Bestimmung der interatomaren Abstände und deren Zuordnung zu bestimmten Atompaaren nicht auf die ersten Koordinationssphären beschränkt, sondern lediglich durch die Größe der Cluster.
2. Radiale Verteilungsfunktionen können auch direkt über eine Analyse der interatomaren Abstände der Cluster angegeben werden, indem die totalen und partiellen Verteilungsfunktionen für jeden Cluster als Histogramme erfasst und mit den jeweiligen  $F_j$  gewichtet werden. Dieses Vorgehen erlaubt auch eine direkte Modellierung von möglichen Bindungswinkel-Verteilungen, was mit konventioneller Auswertung von Beugungsdaten nicht unmittelbar möglich ist.

Anhand der mittleren  $R$ -Werte und mittleren fraktionellen Anteile der Cluster in den Mischungen konnte gezeigt werden, daß die Methode eine Unterscheidung erlaubt zwischen Clustern, die sich besser für die Modellierung eignen, und Clustern, welche weniger gut geeignet sind. Die Interpretation ist, daß die besser geeigneten Cluster superstrukturelle Baueinheiten innerhalb des untersuchten Materials repräsentieren können. Darüberhinaus ist es möglich, offensichtlich „falsche“ Cluster, wie z. B. den verwendeten Ring aus  $\text{SiO}_6$ -Oktaedern der Stishovit-Struktur, als solche zu identifizieren. Das Verfahren er-

möglicht somit eine „Motivsuche“, d. h. die Identifikation von Atomgruppen, welche für das nichtkristalline Material charakteristisch sind.

Die Beispiele dieses Kapitels zeigen Modellierungen mit Clustern, welche Ausschnitte aus bekannten Kristallstrukturen sind. Solche Cluster sind *per se* sinnvoll gewählt, da diese Atomgruppen in existierenden (natürlichen oder künstlichen) Strukturen vorkommen und somit zu allen chemischen und physikalischen Randbedingungen kompatibel sind, insbesondere wenn die chemische Zusammensetzung der Kristallstrukturen derjenigen des zu untersuchenden nichtkristallinen Materials entspricht. Es ist aber keine notwendige Bedingung, daß die zur Modellierung verwendeten Cluster aus Kristallstrukturen entnommen werden. Im Prinzip können die Cluster auch geometrisch konstruiert werden, z. B. unter Verwendung von Ergebnissen anderer experimenteller Methoden und/oder strukturechemischen Überlegungen.

Mit den Modellierungen in diesem Kapitel konnte die experimentelle radiale Verteilungsfunktion von Kieselglas noch nicht befriedigend beschrieben werden. Die Gründe hierzu liegen im wesentlichen an den geometrischen Atomanordnungen in den verwendeten Clustern. Der hier vorgestellte Ansatz zur Modellierung von Interferenzfunktionen nichtkristalliner Materialien muß daher in umfassenden Fallstudien – unter Verwendung vieler verschiedenartiger Cluster – auf seine „Alltagstauglichkeit“ hin getestet werden. In Teil III dieser Arbeit wird daher systematisch den auf Seite 87 formulierten Fragenstellungen nachgegangen, und zwar in Kapitel 6 am Beispiel Kieselglas und in Kapitel 7 am Beispiel des amorphen  $\text{GeO}_2$ .

## **Teil III**

# **Anwendung auf kovalente Gläser**



## 6 Amorphes SiO<sub>2</sub> (Kieselglas)

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse von umfangreichen Modellierungen (Röntgen- und Neutronenbeugung) vorgestellt. Diese zeitaufwendigen Rechnungen, wurden durchgeführt, um das Potential der vorgeschlagenen Modellierungstechnik „auszuloten“ und um systematisch zu untersuchen, wie sich die Ergebnisse, gemessen an ihren  $R$ -Werten, mit zunehmender Anzahl der kombinierten Cluster und unterschiedlicher Iterationstiefe bei zusätzlicher Verfeinerung von Debye-Waller-Faktoren ändern. Abschließend wird eine effiziente Strategie vorgeschlagen, wie die besten oder zumindest sehr gute Cluster-Kombinationen gefunden werden können, *ohne* alle Cluster-Kombinationen berechnen zu müssen.

### 6.1 Wissensstand zur Struktur von Kieselglas

Die Struktur von reinem Kieselglas ist trotz intensiver und jahrzehntelanger Forschung bis heute nicht hinreichend aufgeklärt:

*“Vitreous silica is the archetypal oxide network-former and it is therefore surprising just how little is really known, as opposed to merely postulated, about its structure.”*

Wright und Sinclair (2000)

Die Gründe für die Schwierigkeiten bei der Strukturbestimmung mit Beugungsmethoden sind vielfältig: die Streufaktoren für voll ionisierte Si und O Atome sind im Bereich kleiner Impulsüberträge fast identisch und bei höheren  $Q$  fast parallel. Die Absorptionskanten der  $K$ -Schalen von Si (bei 6.74 Å) und O (bei 23.62 Å) erlauben keine experimentell sinnvoll nutzbare Variation der Streukontraste unter Ausnutzung von anomaler Dispersion, da die entsprechenden Ewaldkugeln sehr klein sind und somit niedrige  $Q_{max}$  von 1.87 Å<sup>-1</sup> im Falle der Si- $K$ -Kante und 0.53 Å<sup>-1</sup> im Falle der O- $K$ -Kante resultieren. Die kohärenten Streulängen von Si und O für Neutronen sind ebenfalls nicht sehr verschieden und Experimente mit Isotopensubstitution sind nicht bekannt. Auf die Bedeutung anderer experimenteller Methoden sowie die Notwendigkeit von Computer-Simulationen wurde bereits in Teil I hingewiesen. Ein ausführlicher Überblick über alle zur Aufklärung der Struktur von Kieselglas eingesetzten experimentellen Methoden und Modellierungstechniken findet sich z. B. bei Leko (1993) oder, mit Schwerpunkt auf den Beugungsmethoden, bei Wright (1994).

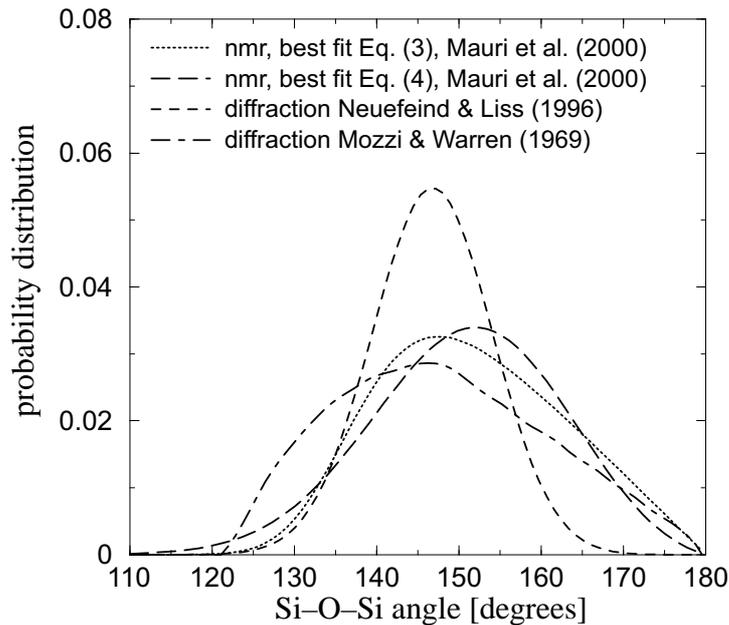
**Tabelle 6.1:**

Parameter der ersten Koordinationssphäre in Kieselglas: mittlere erste interatomare Abstände  $r_{AB}$  und Koordinationszahlen  $n_{AB}$  bestimmt mit Neutronen- (Grimley u. a., 1990) und Röntgenbeugung (Poulsen u. a., 1995).

Strahlung	A-B	$r_{AB}$ (Å)		$n_{AB}$	
		mit Lorch-Funktion		ohne Lorch-Funktion	
Neutronen	Si-O	$1.608 \pm 0.004$	$3.85 \pm 0.16$	$1.605 \pm 0.003$	$3.79 \pm 0.14$
	O-O	$2.626 \pm 0.006$	$5.94 \pm 0.23$	$2.625 \pm 0.005$	$5.92 \pm 0.22$
Röntgen	Si-O	$1.612 \pm 0.007$	$4.03 \pm 0.20$	$1.601 \pm 0.007$	$4.10 \pm 0.10$
	O-O	$2.618 \pm 0.012$	$5.85 \pm 0.15$	$2.611 \pm 0.012$	$5.90 \pm 0.15$

Experimentell abgesichert ist der Ordnungsbereich I der Kieselglasstruktur: die strukturellen Baueinheiten sind SiO<sub>4</sub>-Koordinationspolyeder, welche ein über Ecken verknüpftes Netzwerk bilden. Die sowohl mit Röntgen- als auch Neutronenbeugung mittels Peak-Fits bestimmten mittleren interatomaren Abstände und Koordinationszahlen sind in Tabelle 6.1 angeführt. Die Parameter des Ordnungsbereiches II (s. Tabelle 1.1) sind mit Beugungsmethoden nur indirekt bestimmbar. Der wichtigste – und in der Literatur kontrovers diskutierte – Parameter, der die Verknüpfung der strukturellen Baueinheiten beschreibt, ist der Brückenwinkel  $\beta_{Si-O-Si}$ . In der Regel müssen bei der Interpretation von experimentellen Daten gewisse Annahmen über die Verknüpfung der SiO<sub>4</sub>-Tetraeder gemacht werden, um eine Verteilung der Brückenwinkel zu erhalten. Hauptschwierigkeit bei der Auswertung der RDF von Kieselglas ist die Bestimmung der exakten Form des ersten Si-Si-Peaks, da sich mit diesem benachbarte Peaks anderer interatomarer Abstände überlagern (Leko, 1993). Eine wichtige Alternative bzw. Ergänzung zu den Beugungsmethoden für die Bestimmung von Si-O-Si-Brückenwinkeln ist die <sup>29</sup>Si MAS NMR-Spektroskopie. Abbildung 6.1 zeigt verschiedene Vorschläge für die Verteilungen der Si-O-Si-Brückenwinkel, bestimmt mit Röntgenbeugungsexperimenten (Mozzi und Warren, 1969), MC-Simulationen mit kombinierten Röntgen-/ und Neutronenbeugungsdaten (Neuefeind und Liss, 1996) sowie NMR-Spektroskopie (Mauri u. a., 2000).

In engem Zusammenhang mit der Verteilung der Si-O-Si-Brückenwinkel steht die mittelreichweitige Ordnung (Ordnungsbereich III), insbesondere die Ringstatistik. Die Bedeutung von dreidimensionalen Strukturmodellen bei der Bestimmung von Ringgrößen und deren Verteilungen wurde bereits in Abschnitt 1.3.3 betont, da mit experimentellen Methoden die Netzwerktopologie nicht zugänglich ist. Überlegungen zu Netzwerktopologie und Ringverteilungen spielen eine wesentliche Rolle bei der Auswahl der Cluster, die in dieser Arbeit zur Modellierung der Interferenzfunktion von Kieselglas verwendet werden. Hierauf wird im folgenden Abschnitt näher eingegangen.



**Abbildung 6.1:**

Verteilungen der Si-O-Si-Brückenwinkel in Kieselglas, basierend auf NMR-Spektroskopie sowie Röntgen- und Neutronenbeugung (aus Mauri u. a., 2000, mit veränderter Legende, wobei sich ‘Eq. 3’ und ‘Eq. 4’ auf den Text der Originalarbeit beziehen). *Abbildung freundlicherweise zur Verfügung gestellt von Francesco Mauri.*

## 6.2 Verwendete Cluster: $\text{SiO}_4$ -Tetraeder-Ringe

Bei der Erzeugung von Clustern, die zur Modellierung der Interferenzfunktion verwendet werden sollen, können zwei grundsätzlich verschiedene Ansätze verfolgt werden:

1. Die Cluster werden unter Verwendung experimenteller Ergebnisse und strukturchemischer Überlegungen konstruiert.
2. Die Cluster sind Ausschnitte aus Kristallstrukturen mit gleichen (oder ähnlichen) chemischen Zusammensetzungen wie der des zu untersuchenden Glases.

Prinzipiell sind beide Möglichkeiten gleichwertig, die zweite Methode hat jedoch den Vorteil, daß die Erzeugung von Clustern wesentlich einfacher ist, da die Atomkoordinaten in Kristallstrukturen relativ einfach zugänglich sind, so z. B. über die Datenbank ICSD (Bergerhoff u. a., 1983; ICSD, 2002), und die Cluster mit geeigneter Software automatisch generiert werden können. In dieser Arbeit wurden daher ausschließlich Ausschnitte aus Kristallstrukturen verwendet, zumal für  $\text{SiO}_2$  mehrere Kristallstrukturen bekannt sind.  $\text{SiO}_2$  kristallisiert mit tetraedrisch koordiniertem Silizium in sechs bekannten Polymorphen, nämlich Coesit (Coes, 1953), Cristobalit, Keatit (Keat, 1954), Moganit (Flörke u. a., 1976; Miehe und Graetsch, 1992), Quarz und Tridymit (Tabelle 6.2).

**Tabelle 6.2:**

Das Auftreten primitiver  $\text{SiO}_4$ -Tetraederringe in den Strukturen der bekannten  $\text{SiO}_2$ -Polymorphe (nach Hobbs u. a., 2000) im Vergleich zu einer Ringstatistik aus MD-Rechnungen von 100 Kieselglas-Strukturmodellen mit jeweils 648 Atomen (untere Zeile, aus Rino u. a., 1993); angegeben ist die durchschnittliche Anzahl Ringe, an denen jeder Tetraeder beteiligt ist.

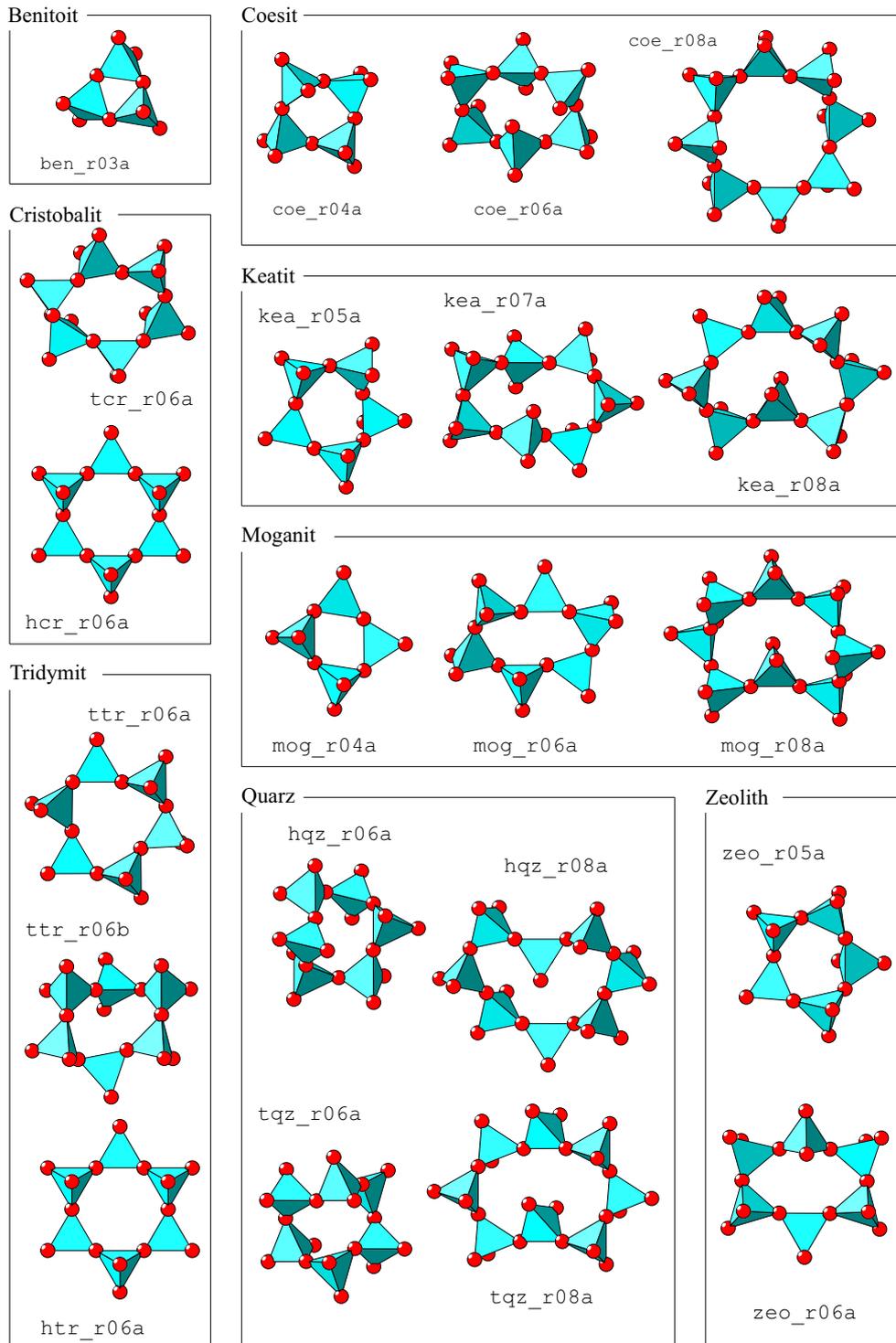
Polymorph	Dichte ( $\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$ )	Primitive Ringe									
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Coesit	3.01		✓		✓		✓	✓	✓	✓	✓
$\alpha$ -Cristobalit	2.33				✓						
$\beta$ -Cristobalit	2.21				✓						
Keatit	2.50			✓		✓	✓				
Moganit	2.55		✓		✓		✓				
$\alpha$ -Quarz	2.65				✓		✓				
$\beta$ -Quarz	2.53				✓		✓				
$\alpha$ -Tridymit	2.25				✓						
$\beta$ -Tridymit	2.20				✓						
Kieselglas (MD)	2.20	0.06	0.52	1.40	2.11	1.18	0.40	0.06	0.01		

Bei Cristobalit, Quarz und Tridymit treten je zwei Modifikationen auf, wobei die Tieftemperaturformen als „ $\alpha$ -Formen“ und die Hochtemperaturformen als „ $\beta$ -Formen“ bezeichnet werden. Im Stishovit, der Höchstdruckmodifikation von  $\text{SiO}_2$ , ist Silizium sechsfach von Sauerstoff koordiniert (Stishov und Popova, 1961). Ferner kann  $\text{SiO}_2$  auch in zwei Gruppen von porösen Gerüstsilikaten, den Zeolithen und den sogenannten Clathrasilen, synthetisiert werden. In die Kristallstrukturen dieser beiden Gruppen werden i. d. R. weitere Atome in die Hohlräume des lockeren  $\text{SiO}_2$ -Gerüsts eingebaut, es lassen sich aber auch reine  $\text{SiO}_2$ -Phasen herstellen.

Klarheit über die netzwerkbildende strukturelle Baueinheit (hier:  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder) in Kieselglas liefert schon die RDF, d. h. das Beugungsexperiment selbst liefert genügend Informationen über die Nahordnung (Ordnungsbereich I). Die zusätzlich interessierenden Bereiche sind daher (i) die Verknüpfung der  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder (Ordnungsbereich II) sowie (ii) mögliche superstrukturelle Baueinheiten (Ordnungsbereich III), also charakteristische Gruppen von  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern. Folglich sollten die Cluster zumindest so viele Atome umfassen, daß die Cluster als mögliche repräsentative superstrukturelle Baueinheiten für die Glasstruktur aufgefasst werden können. Nach allen bisherigen Ausführungen drängt sich eine Anordnung von Tetraedern besonders auf: primitive Ringe.

Sehr viele Arbeiten haben sich im Laufe der letzten Jahrzehnte mit der Ringstatistik von Kieselglas beschäftigt. Die ersten Arbeiten zu dieser Thematik stammen aus den 60er Jahren, in denen die Ringstatistiken der ersten Strukturmodelle untersucht wurden (Bell und Dean, 1966; King, 1967). Seitdem gehört die Auswertung der Ringstatistik

## 6.2 Verwendete Cluster: $\text{SiO}_4$ -Tetraeder-Ringe



**Abbildung 6.2:** Die zur Modellierung verwendeten  $\text{SiO}_4$ -Tetraederringe.

standardmäßig zur Diskussion von Strukturmodellen (z. B. Kubicki und Lasaga, 1988; Gladden, 1990a, b; Rino u. a., 1993). Später rückten immer mehr experimentelle Methoden, vornehmlich Raman- und IR-Spektroskopie, zur Identifizierung von  $\text{SiO}_4$ -Ringen in silikatischen Gläsern in den Vordergrund (z. B. Galeener, 1982a, b, 1985; Barrio u. a., 1993; Sitarz u. a., 1999). Darüber hinaus existieren auch zahlreiche theoretische Arbeiten zu isolierten Ringsystemen und Ringen in Kieselglas und weiteren silikatischen Gläsern (z. B. Chakoumakos u. a., 1981; Zotov u. a., 1993; West und Hench, 1994; Kerner, 1995). In der Literatur wird weitgehend davon ausgegangen, daß im Kieselglas-Netzwerk Ringe von drei bis zu neun oder zehn Tetraedern auftreten, wobei wahrscheinlich die 6er-Ringe am häufigsten vorkommen. Als *Beispiel* sei die Ringstatistik von Kieselglas aus einer großen Serie von mit MD berechneten Strukturmodellen (Rino u. a., 1993) in Tabelle 6.2 angeführt. Angegeben ist für jede Ringgröße, an wievielen dieser Ringe jedes Tetraeder durchschnittlich beteiligt ist. Die Verteilung der Ringe ist nahezu symmetrisch mit einem Maximum bei den 6er-Ringen, die kleinste Ringgröße ist 3 und die größte Ringgröße ist 10. Die Gesamtzahl der Ringe pro Tetraeder beträgt 5.74 und ist wegen der Randeffekte der Strukturmodelle niedriger als der theoretische Wert, nämlich 6 Ringe pro Tetraeder in  $Q^4$ -verknüpften Tetraeder-Netzwerken. Die Möglichkeit des Vorkommens von 3er-Ringen wurde in der Literatur besonders ausgiebig diskutiert (s. z. B. Kubicki und Lasaga, 1988; Barrio u. a., 1993; Elliott, 1995a), unter anderem auch, weil es keine 3er-Ringe in den bekannten  $\text{SiO}_2$ -Polymorphen gibt. McKeown u. a. (1993) haben am Beispiel des Minerals Benitoit ( $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ ) die Anwendung der Raman-Spektroskopie zur Identifizierung von 3er-Ringen in kristallinen und amorphen Silikaten demonstriert. Mittlerweile existiert auch eine Arbeit von Pasquarello und Car (1998) mit dem Schwerpunkt der Identifizierung und Quantifizierung von 3er- und 4er-Ringen, in der ein (für dieses Art Simulation mit 72 Atomen) sehr großes Strukturmodell zur Berechnung des Ramanspektrums von Kieselglas benutzt wurde. Nach dieser Arbeit ist, im Gegensatz zu den MD Ergebnissen in Tabelle 6.2, von einem höheren Anteil kleinerer Ringe auszugehen. Dementsprechend ist die Thematik der Ringstatistik durchaus noch Gegenstand der aktuellen Diskussion.

Tabelle 6.2 gibt auch einen Überblick über die in den kristallinen  $\text{SiO}_2$ -Polymorphen jeweils auftretenden Ringe. Die Hochtemperatur- und Tieftemperatur-Modifikationen von Cristobalit, Tridymit und Quarz sind topologisch identisch. Ihre  $\alpha$ - und  $\beta$ -Phasen unterscheiden sich jedoch geometrisch. Dies trifft bereits für die in den Kristallstrukturen vorkommenden Ringe zu, da im allgemeinen die Hochtemperaturmodifikation mit höherer Symmetrie kristallisiert. So sind z. B. alle 6er-Ringe im  $\beta$ -Tridymit bezüglich der interatomaren Abstände aus Symmetriegründen identisch, im  $\alpha$ -Tridymit gibt es dahingegen verschiedenartige 6er-Ringe (z. B. `ttr_r06a` und `ttr_r06b`), die sich hinsichtlich der interatomaren Abstände und somit auch in den Si-O-Si-Brückenwinkeln und im Verzerrungsgrad der Tetraeder unterscheiden. Ebenso verhält es sich mit den vier 8er-Ringen aus den Strukturen von Moganit (`mog_r08a`), Keatit (`kea_r08a`) und Hoch-/Tief-Quarz (`hqz_r08a/hqz_r08a`), welche sich mit jeweils einem ins Ringinnere gerichteten Tetraeder auf den ersten Blick (s. Abbildung 6.2) sehr ähnlich sind, sich tatsächlich aber

in den relativen Anordnungen der Tetraeder unterscheiden. In den folgenden Abschnitten kann gezeigt werden, daß sich derartige geometrische Unterschiede durchaus deutlich bei der Modellierung der Interferenzfunktionen von nichtkristallinen Materialien auswirken können.

Zur Modellierung der Interferenzfunktion von Kieselglas wurden insgesamt 21 Ringe mit drei bis acht  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern verwendet; sie sind in Abbildung 6.2 dargestellt. In dieser Abbildung sind auch die im weiteren verwendeten Abkürzungen für die Cluster angegeben, z. B. stehen  $\text{ttr\_r06a}$  und  $\text{ttr\_r06b}$  für die beiden 6er-Ringe (r06a, b) des Tief-Tridymits ( $\text{ttr}$ ). Die Ringe sind folgenden Strukturen entnommen:

- Aus jeder in Tabelle 6.2 angeführten Kristallstruktur jeweils ein Ring mit maximal acht Tetraedern. Größere Ringe wurden nicht berücksichtigt, da solche nur in einer Kristallstruktur, nämlich Coesit, vorkommen.
- Zwei geometrisch verschiedene 6er-Ringe aus der Struktur von  $\alpha$ -Tridymit
- Der 3er-Ring aus der Benitoit-Struktur ( $\text{BaTiSi}_3\text{O}_9$ ), da in den  $\text{SiO}_2$ -Modifikationen kein 3er-Ring vorkommt.
- Ein 5er- und ein 6er-Ring aus der Struktur eines Zeoliths.

Weitere Details wie z. B. die ICSD-Codes der Kristallstrukturen oder die kartesischen Atomkoordinaten sind Anhang B.1 zu entnehmen. Eine tabellarische Übersicht der verwendeten Kristallstrukturen und der aus diesen entnommenen Ringe gibt Abbildung 6.3; hierbei sind die Symbole den Kristallstrukturen zugeordnet, die Farben der Symbolfüllungen dienen als Schlüssel für die jeweiligen Ringgrößen.

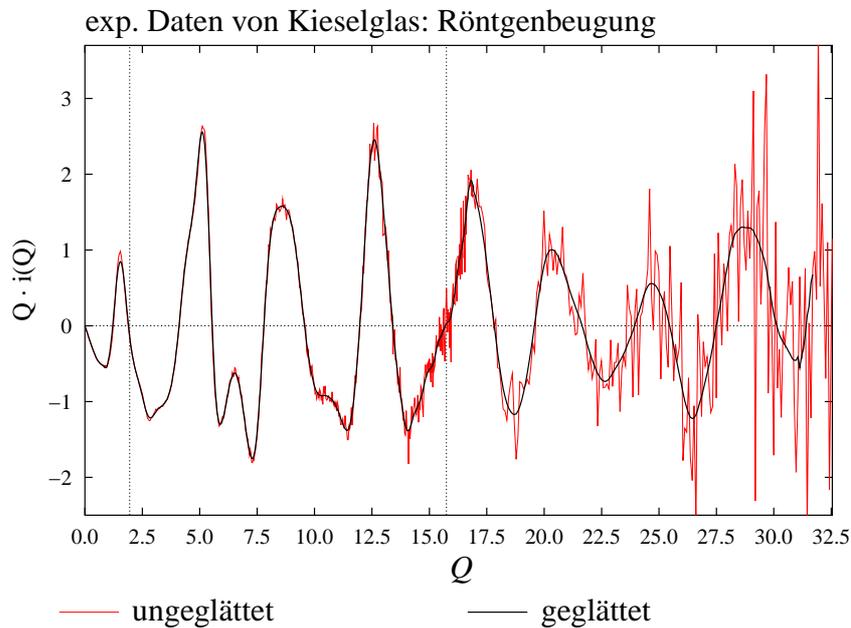
Ringgröße						Kristallstruktur
3	4	5	6	7	8	
●						Benitoit
	◆	◆	◆			Coesit
		●				$\alpha$ -Cristobalit
		●				$\beta$ -Cristobalit
	◆	◆	◆	◆	◆	Keatit
▲	▲	▲	▲			Moganit
	■	■	■	■	■	$\alpha$ -Quarz
		■	■	■	■	$\beta$ -Quarz
		◆	◆			$\alpha$ -Tridymit
		◆	◆			$\beta$ -Tridymit
	▼	▼				Zeolith $\theta$ -1

**Abbildung 6.3:** Übersicht über die verwendeten Cluster. Die Symbole werden in den Abbildungen der folgenden Abschnitte verwendet.

## 6.3 Modellierung von Röntgenbeugungsdaten

### 6.3.1 Experimentelle Referenzdaten

Die zur Modellierung herangezogenen Referenzdaten stammen aus einer Arbeit von Poulsen u. a. (1995, s. Abbildung 6.4). Sie wurden mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung (HXD, *high energy X-ray diffraction*) bei 95 keV gemessen, was gegenüber konventionellen Messungen mit niedrigerer Energie wesentliche Vorteile bringt: (i) Es kann bis zu einem größeren  $Q_{max}$  ( $Q = 4\pi \frac{\sin\theta}{\lambda}$ ) gemessen und somit eine bessere Auflösung im Realraum erreicht werden. (ii) Die Datenreduktion wird vereinfacht, da bei Energien weit oberhalb der Absorptionskanten der in der Probe enthaltenen Elemente gemessen wird und Absorptionseffekte verschwindend gering werden. (iii) Aufgrund kleinerer Beugungswinkel wird auch die Polarisationskorrektur kleiner. (iv) Es können größere Proben volumina untersucht werden, wodurch das Verhältnis der Streuintensitäten der Probe und Untergrundstrahlung erhöht wird. Weitere Details sind der Originalarbeit zu entnehmen; dort wird in einer sehr ausführlichen Diskussion auf die Besonderheiten solcher Experimente näher eingegangen. Ergänzt wurden diese Daten im Bereich der Kleinwinkelstreuung durch experimentelle Ergebnisse von Gerber und Himmel (1986). Somit decken die Referenzdaten insgesamt Streuvektorlängen von  $0 - 32 \text{ \AA}^{-1}$  ab, wobei die Zählstatistik bis



**Abbildung 6.4:**

Experimentelle Referenzdaten von Kieselglas, gemessen mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung von Poulsen u. a. (1995). Die rote Kurve zeigt die Funktion  $Q \cdot i(Q)$  entsprechend der Originalarbeit, die schwarze Kurve wurde durch Glättung mit einem Tiefpass-Filter (nach Savitzky und Golay, 1964) erzeugt. Weitere Erläuterungen im Text. *Originaldaten freundlicherweise zur Verfügung gestellt von Jörg Neuefeind.*

$24 \text{ \AA}^{-1}$  als sehr gut bezeichnet werden kann. Allerdings mußten die Autoren in einer späteren Arbeit (Neuefeind und Liss, 1996) einräumen, daß, bedingt durch das Zusammenfügen des ursprünglich aus zwei Meßbereichen bestehenden Diffraktogramms, systematische Fehler im Bereich  $16 - 20 \text{ \AA}^{-1}$  auftraten. Aus diesem Grund wird die obere Grenze für das Intervall, in dem die Modellierungen durchgeführt werden, mit  $Q_{max} = 15.74 \text{ \AA}^{-1}$  angesetzt. Dieser Wert entspricht der letzten Nullstelle vor dem Bereich des besagten systematischen Fehlers. Wegen der Komplikationen im Bereich der Kleinwinkelstreuung (vgl. Abschnitt 4.1) wird  $Q_{min} = 1.95 \text{ \AA}^{-1}$  gewählt, das ist die Nullstelle direkt hinter dem FSDP. Der auszufüllende Bereich der Referenzdaten deckt also – mit exzellenter Statistik – Streuvektorlängen ab, die durchaus auch mit konventionellen Röntgenröhren (bei  $2\theta = 140^\circ$  ist  $Q_{max} \simeq 21.1 \text{ \AA}^{-1}$  bzw.  $16.6 \text{ \AA}^{-1}$  für Ag- bzw. Mo-Strahlung) erreicht werden können.

Die im folgenden präsentierten Modellierungen wurden einheitlich durchgeführt:

1. mit den Formfaktoren neutraler Atome entsprechend den Parametrisierungen durch Waasmaier und Kirfel (1995),
2. unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Korrekturen auf  $\text{SiO}_2$ ,
3. ohne Verwendung von Korrekturtermen für anomale Dispersion sowie
4. der geglätteten Referenzfunktion als Zielfunktion (s. Abbildung 6.4).
5. Bei den Rechnungen mit Anpassungen von Debye-Waller-Faktoren wurde  $2B$  im Intervall  $0.0 - 0.8 \text{ \AA}^2$  in Schritten von  $0.05 \text{ \AA}^2$  variiert.

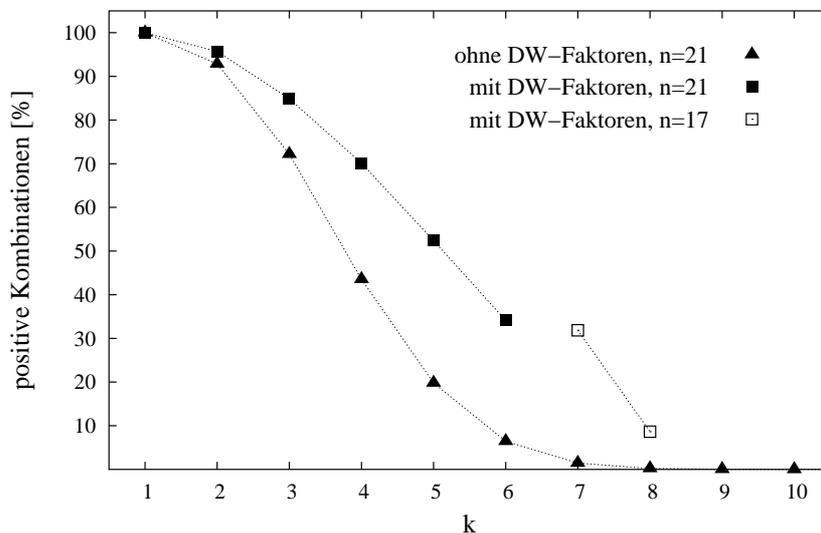
Die Gründe hierzu sollen kurz dargelegt werden: Testrechnungen haben gezeigt, daß die Ergebnisse der Fits bei Verwendung von „ionischen“ Formfaktoren erwartungsgemäß<sup>1</sup> nicht signifikant anders sind und die Wahl der Formfaktoren bezüglich der Valenzzustände somit eine untergeordnete Rolle spielt. Dahingegen ist die Verwendung der stöchiometrischen Korrektur – bei den verwendeten  $\text{SiO}_4$ -Tetraederringen ist  $p_{\text{Si}} = 1.0$  und  $p_{\text{O}} = 2/3$  – unbedingt anzuwenden, andernfalls würden mehr Sauerstoffatome in die Rechnungen eingehen, als in der untersuchten Probe enthalten sind. Vernachlässigt werden können die Korrekturterme für anomale Dispersion, da das Experiment jenseits aller Absorptionskanten von Si und O bei 95 keV durchgeführt wurde.<sup>2</sup> Die Verwendung eines geglätteten Datensatzes als Referenz bietet den Vorteil, daß die spätere vergleichende Darstellung von Experiment- und Modellfunktion für den Betrachter übersichtlicher ist. Für die eigentlichen Fits spielt es keine wesentliche Rolle, ob an eine (gut) geglättete oder die ungeglättete Original-Funktion angepasst wird, u. a. auch, weil die anschließende Fouriertransformation ohnehin eine gewisse Glättung bewirkt. Diese Eigenschaft der FT kann leicht überprüft werden.

<sup>1</sup>Ab einem  $Q$  von etwa  $3 \text{ \AA}^{-1}$  sind die Formfaktoren der neutralen und voll ionisierten Atome beider Elemente praktisch identisch.

<sup>2</sup>Die Korrekturterme  $\Delta f'$  und  $\Delta f''$  betragen bei 95 keV nach Kissel u. a. (1995, s. a. den entsprechenden URL im Literaturverzeichnis) für Si beispielsweise  $-9.8 \cdot 10^{-3}$  und  $1.95 \cdot 10^{-3}$ .

### 6.3.2 Durchgeführte Modellierungen, Ergebnisse

Um die in dieser Arbeit vorgestellte Modellierungstechnik von Interferenzfunktionen nichtkristalliner Materialien systematisch zu untersuchen, wurden – ohne Berücksichtigung von DW-Faktoren – die Fits aller möglichen Kombinationen der 21 vorgestellten Cluster berechnet. Dies konnte aufgrund der zur Verfügung stehenden Rechenleistung für die Fits mit Anpassung der DW-Faktoren nicht durchgeführt werden (s. Anhang A.3). Details zu den in Abschnitt 5.2.2 vorgestellten lauffzeit-kritischen Parametern ( $n, k, v$ ) sind neben den jeweils besten, mittleren und schlechtesten  $R$ -Werten Tabelle 6.3 zu entnehmen. In Erinnerung gerufen werden sollte in diesem Zusammenhang, daß nur die  $R$ -Werte von Kombinationen berücksichtigt werden, bei denen die fraktionellen Anteile  $F_j$  aller  $k$  Cluster größer Null sind. Cluster-Kombinationen mit dieser Eigenschaft werden fortan „positive Cluster-Kombinationen“ genannt. Auf eine entsprechende Randbedingung ( $F_j \geq 0$ ) kann während der Fit-Routine verzichtet werden, da eine Kombination von  $k$  Clustern mit einem  $F_j = 0$  der entsprechenden Kombination der verbleibenden  $k - 1$  Cluster entspricht. Die „Ausbeute“ der positiven Cluster-Kombinationen bei gegebenem  $n$  ist in Abbildung 6.5 dargestellt. Generell läßt sich festhalten, daß die Modellierungen mit DW-Faktoren (bei gleichen  $n$  und  $k$ ) deutlich mehr positive Cluster-Kombinationen liefern. Von diesem Unterschied abgesehen ist der Verlauf beider Kurven ähnlich: der Anteil positiver Cluster-Kombinationen wird schnell sehr klein und liegt bei den Rechnungen ohne Anpassung von DW-Faktoren bei  $k = 6$  bereits unter 10%; für  $k = 10$  gibt es nur



**Abbildung 6.5:**

Die positiven Cluster-Kombinationen im Verhältnis zur Gesamtzahl aller möglichen Kombinationen (s. a. Abbildung 5.6) der durchgeführten Modellierungen ( $n = 21$ ). Die Anpassung der DW-Faktoren konnte nur bis  $k = 6$  mit allen 21 Clustern und für  $k = 7, 8$  lediglich mit 17 Clustern durchgeführt werden. Weitere Erläuterungen im Text.

noch eine einzige positive Cluster-Kombination. Es besteht Grund zur Annahme, daß es sich bei den Fits mit DW-Faktoren ähnlich verhält. Bei diesen Fits konnte, wie bereits erwähnt, für  $k = 7$  und 8 ressourcenbedingt nur noch mit 17 Clustern gerechnet werden – die entsprechenden Datenpunkte liegen daher höher als die für  $n = 21$  zu erwartenden, da die vier „schlechtesten“ Cluster (s. hierzu Abschnitt 6.3.2) weggelassen wurden. Auf Abbildung 6.5 wird in der Ausarbeitung eines allgemeineren, effizienten Vorgehens bei Anwendung der vorgestellten Modellierungstechnik nochmals eingegangen.

Tabelle 6.3 ist zu entnehmen, daß es für die Fits ohne Anpassung von DW-Faktoren ein Minimum für  $R_{min}$  bei  $k = 5$  und 6 gibt, d. h. irgendwann lohnt es sich nicht mehr, die Anzahl der verwendeten Cluster zu erhöhen. Ähnlich verhält es sich auch bei den Fits mit DW-Faktoren (Minimum bei  $k = 7$ ). Die Ergebnisse werden unter Berücksichtigung verschiedener Gesichtspunkte interpretiert, und zwar hinsichtlich:

- 6.3.2.1 : des Vergleichs der Interferenzfunktionen und RDF's der besten Cluster-Kombinationen mit dem Experiment,
- 6.3.2.2 : der statistischen Auswertung der Brückenwinkel und interatomaren Abstände
- 6.3.2.3 : der Bewertung der verschiedenen Cluster in Abhängigkeit von den Fit-Parametern als repräsentative superstrukturelle Baueinheiten für die Struktur von Kieselglas.

**Tabelle 6.3:**

Durchgeführte Modellierungen mit den Ergebnissen für die jeweils niedrigsten ( $R_{min}$ ) und höchsten  $R$ -Werte ( $R_{max}$ ) sowie die Mittelwerte ( $R_{av}$ ) der berechneten Kombinationen ( $R$  in %). Desweiteren bezeichnen  $n$  die Gesamtzahl der verwendeten Cluster und  $I$  die Iterationstiefe bei den Anpassung der DW-Faktoren. Die unteren zwei Zeilen zeigen die Ergebnisse für  $k = 7, n = 17$  und verschiedene Iterationstiefen bei der Anpassung von DW-Faktoren.

$k$	ohne DW-Faktoren				mit DW-Faktoren				
	$n$	$R_{min}$	$R_{av}$	$R_{max}$	$n$	$I$	$R_{min}$	$R_{av}$	$R_{max}$
1	21	27.96	38.87	77.39	21	6	26.78	37.48	71.68
2	21	18.70	29.21	42.29	21	6	17.14	28.15	71.37
3	21	15.61	25.72	38.22	21	6	14.75	24.69	41.68
4	21	14.32	23.82	33.37	21	6	13.81	22.91	34.38
5	21	14.26	22.68	29.21	21	6	13.62	21.81	30.31
6	21	14.26	22.00	27.55	21	6	13.66	21.11	28.23
7	21	15.11	21.51	26.60	17	5	13.40	19.94	24.66
8	21	15.11	21.08	25.68	17	4	14.51	19.65	23.77
9	21	17.63	20.68	24.61					
10	21	20.15	20.21	20.26					
7					17	6	13.40	19.93	24.66
7					17	4	13.40	19.95	24.66

**Beste Cluster-Kombinationen**

Zunächst sollte der Frage nachgegangen werden, wie gut die berechneten Modellfunktionen den experimentellen Referenzdaten bestenfalls entsprechen können. Hierbei genügt der Blick allein auf die  $R$ -Werte nicht, ebenfalls entscheidend für die Bewertung sind die durch FT erhaltenen radialen Verteilungsfunktionen. In Tabelle 6.4 sind die fraktionellen Zusammensetzungen der jeweils besten Kombinationen für  $k = 2$  bis 8 angegeben. Neben den bereits erwähnten Minima für  $R_{min}$  bei  $k = 5$  und 6 bzw.  $k = 7$  und der Tatsache, daß die Modellierungen mit Anpassung der DW-Faktoren stets – und wie erwartet – niedrigere  $R$ -Werte lieferten, fällt eine gewisse Übereinstimmung in der Zusammensetzung der „Clustermischungen“ auf:

**Tabelle 6.4:**

Fraktionelle Zusammensetzungen ( $F_j$ ) der jeweils besten Kombinationen ( $k = 2 \dots 8$ ,  $\sum F_j = 100$ ).

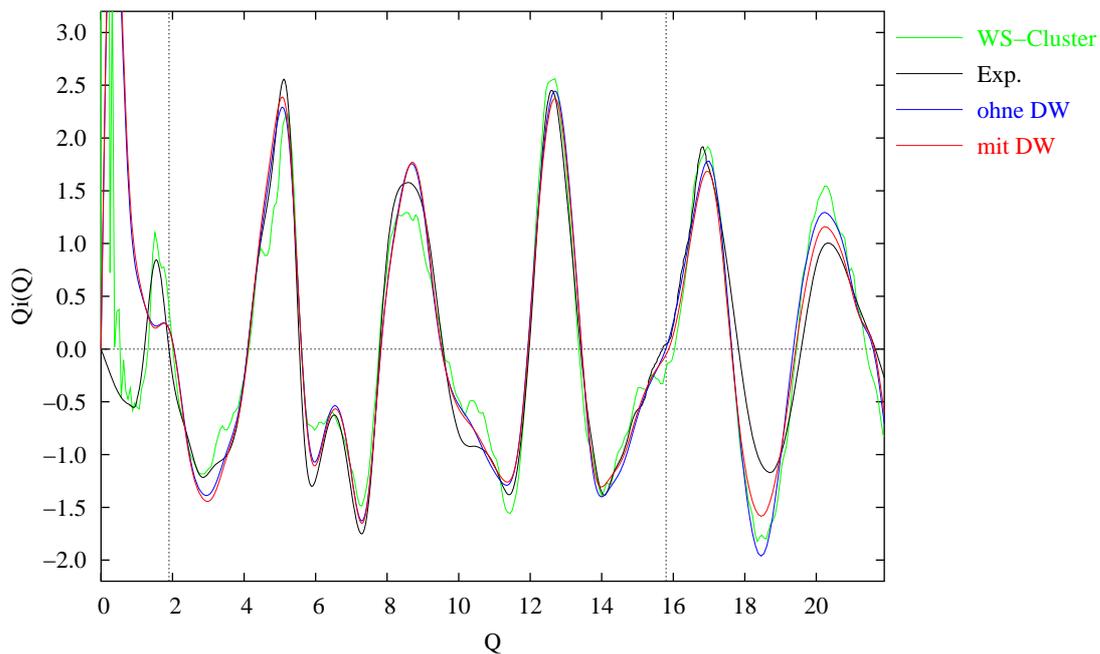
a) ohne DW-Faktoren							
$k$	2	3	4	5	6	7	8
$F(\text{ben\_r03a})$	44.90	30.14	29.92	27.85	27.48	25.86	25.84
$F(\text{coe\_r06a})$					0.89	6.17	6.03
$F(\text{hqz\_r08a})$						2.00	1.95
$F(\text{kea\_r05a})$						4.23	4.16
$F(\text{kea\_r07a})$						4.11	4.23
$F(\text{kea\_r08a})$			19.27	19.37	19.14		
$F(\text{tqz\_r08a})$				3.52	3.17		0.21
$F(\text{ttr\_r06a})$	55.10	43.95	31.70	30.01	29.90	34.83	34.79
$F(\text{zeo\_r06a})$		25.92	19.12	19.27	19.42	22.80	22.79
$R_{min}$	18.70	15.61	14.32	14.26	14.26	15.11	15.11

b) mit DW-Faktoren							
$k$	2	3	4	5	6	7	8
$F(\text{ben\_r03a})$	50.07	42.85	33.90	31.79	31.12	24.91	28.85
$F(\text{coe\_r04a})$							0.35
$F(\text{coe\_r06a})$					0.84	1.62	4.36
$F(\text{kea\_r08a})$		24.80	18.06	18.07	17.79	18.60	6.18
$F(\text{tqz\_r08a})$				7.03	6.83	8.99	3.85
$F(\text{ttr\_r06a})$	49.93	32.36	31.74	28.82	29.19	27.07	4.85
$F(\text{ttr\_r06b})$						1.64	33.52
$F(\text{zeo\_r06a})$			16.29	14.28	14.23	17.17	18.05
$R_{min}$	17.14	14.75	13.81	13.62	13.66	13.40	14.51

1. Es sind nur wenige verschiedene Cluster (neun bzw. acht) an den Kombinationen mit den jeweils niedrigsten  $R$ -Werten beteiligt.
2. Es gibt drei Cluster, nämlich `ben_r03a`, `ttr_r06a` und `zeo_r06a`, die in allen Fällen mit durchweg hohen fraktionellen Anteilen vertreten sind. Mit Einschränkungen gilt dies auch noch für den Cluster `kea_r08a`.
3. Bis zu  $k = 6$  sind bei beiden Modellierungsarten (ohne und mit Anpassung der DW-Faktoren) jeweils dieselben Cluster an den besten Fits beteiligt.

Aus Zeit- und Platzgründen kann nicht auf alle in Tabelle 6.4 angeführten Kombinationen eingegangen werden, daher werden im folgenden exemplarisch jeweils die besten *5er*-Kombinationen mit und ohne Anpassung von DW-Faktoren diskutiert. Diese Kombinationen wurden zum einen deshalb gewählt, weil die  $R_{min}$  für  $k = 5$  mit am niedrigsten sind, zum anderen lassen sich die Ergebnisse und Schlußfolgerungen der beiden *5er*-Kombinationen am besten auf die durchgeführten Berechnungen mit anderen  $k$  übertragen. Abbildung 6.6 zeigt diese Modellfunktionen im Vergleich zur experimentellen Referenzfunktion sowie der berechneten reduzierten Interferenzfunktion des WS-Clusters, s. Abschnitt 4.1 und Abbildung 4.1. In diesem Zusammenhang sei nochmals betont, daß der



**Abbildung 6.6:**

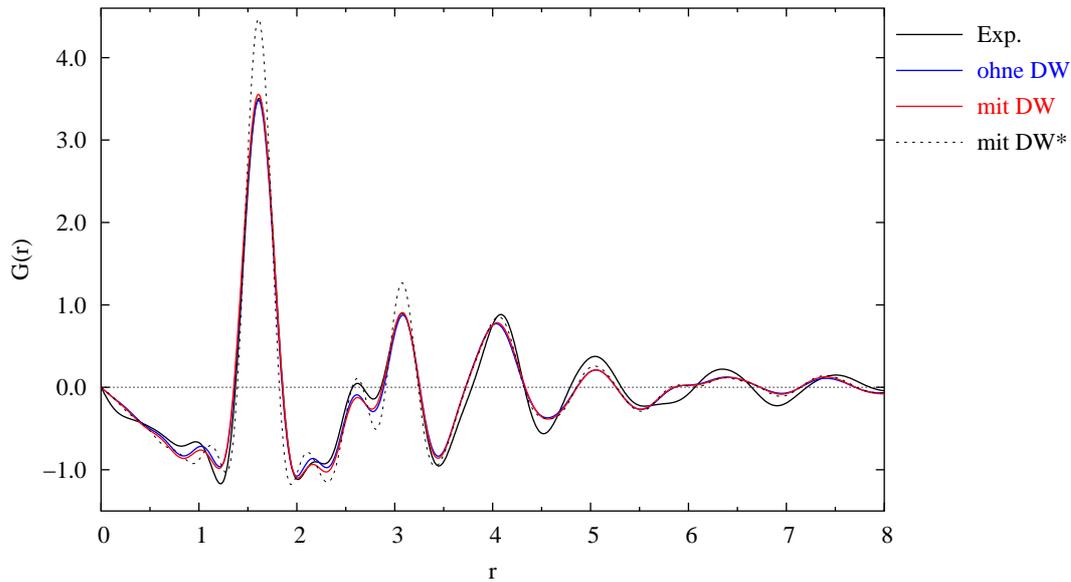
Die besten *5er*-Fits (rot, blau) der Cluster `ben_r03a`, `kea_r08a`, `tqz_r08a`, `ttr_r06a` und `zeo_r06a` im Vergleich mit der experimentellen Referenzfunktion (schwarz) und der berechneten Interferenzfunktion des WS-Clusters (grün). Fitgrenzen vertikal gepunktet. Weitere Erläuterungen im Text.

WS-Cluster im Rahmen der *Entwicklung* des Programms TUMBLEWEED entstand und nachträglich nicht weiter optimiert wurde (z. B. mit Relaxierung oder RMC). Dieser Cluster kann, ganz im Sinne des Programmautors, nur als Startmodell für eine weitere Optimierung aufgefasst werden. Aus der Abbildung lassen sich mehrere wichtige Ergebnisse ableiten. Für die beiden gefitteten Modellfunktionen gilt:

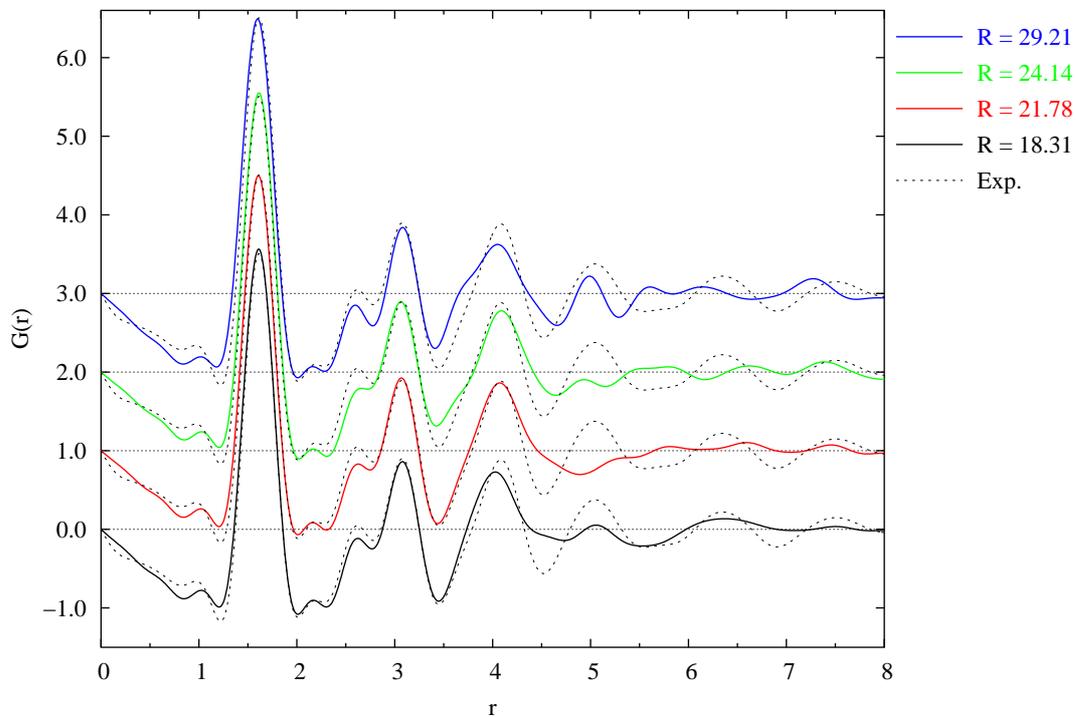
1. lediglich an drei Stellen gibt es markante Unterschiede, an denen sich die Formen der gefitten Kurven von denen der Referenzfunktion unterscheiden, und zwar bei ca. 3, 8.5 und  $10 \text{ \AA}^{-1}$ . In den übrigen Bereichen sind die qualitativen und quantitativen Übereinstimmungen mit der Referenzfunktion zufriedenstellend.
2. sie unterscheiden sich nur wenig voneinander und dies hauptsächlich im Bereich der lokalen Minima und Maxima; bei dicker gewählten Strichstärken wären die Modellfunktionen im Bereich des Fit-Intervalls nicht unterscheidbar.
3. sie entsprechen deutlich besser der Referenzfunktion, verglichen mit der Interferenzfunktion des 2000 Atome umfassenden Strukturmodells (WS-Cluster).

Zusammenfassend kann allein anhand dieser Merkmale festgehalten werden, daß die in dieser Arbeit vorgeschlagene Methode, Interferenzfunktionen von Gläsern zu modellieren, zumindest für das Beispiel  $\text{SiO}_2$  zu befriedigenden Resultaten führt. Obige Beobachtungen ziehen gleichzeitig eine wichtige, aber leicht zu klärende Fragestellung nach sich: Ist der betriebene Aufwand der zusätzlichen Anpassung von Debye-Waller-Faktoren gerechtfertigt und relevant für weitere Anwendungen?

Die Antwort liefern die Vergleiche der reduzierten radialen Verteilungsfunktionen  $G(r)$  beider Modellfunktionen und dem  $G(r)$  der Referenzfunktion, wobei sich zeigt, daß das resultierende  $G(r)$  einer Modellfunktion mit angepassten DW-Faktoren nicht zwangsläufig signifikant besser sein muß: In Abbildung 6.7 ist zu erkennen, daß sich die  $G(r)$  der beiden Modellfunktionen praktisch nicht unterscheiden. Hauptgrund hierfür ist, daß jeweils dieselben fünf Cluster an den Kombinationen beteiligt sind, sich die Unterschiede in den fraktionellen Zusammensetzungen der Kombinationen (vgl. Tabelle 6.4) jedoch nicht signifikant auf  $G(r)$  auswirken. Die Übereinstimmung der reduzierten radialen Verteilungsfunktion eines Fits mit dem experimentellen Ergebnis ist demnach hauptsächlich bestimmt durch die interatomaren Abstände in den beteiligten Clustern; die Wichtungen der Cluster selbst, ausgedrückt durch die jeweiligen fraktionellen Anteile, spielen dabei eine geringere Rolle. Diese Interpretation wird untermauert durch Abbildung 6.8, in der die Ergebnisse mehrerer, beliebig ausgewählter Kombinationen mit unterschiedlichen  $R$ -Werten dargestellt sind: die Übereinstimmung mit dem Experiment nimmt mit zunehmendem  $R$ -Wert ab, insbesondere für interatomare Abstände größer  $4 \text{ \AA}$ . Es zeigt sich z. B. an der oberen Kurve bei etwa  $5.6 \text{ \AA}$ , daß Kombinationen mit Clustern, in denen nicht im untersuchten Material vorkommende interatomare Abstände auftreten, schlechtere  $R$ -Werte aufweisen. Gleiches gilt natürlich auch für in den Clustern *fehlende* Abstände.

**Abbildung 6.7:**

$G(r)$  der Referenzdaten und der besten 5er-Kombinationen (Fourier-Transformationen in den Intervallgrenzen der Fits). Eine weitere FT mit  $Q_{max} = 19.20 \text{ \AA}^{-1}$  wurde für den Fit mit DW-Faktoren durchgeführt (gestrichelt).

**Abbildung 6.8:**

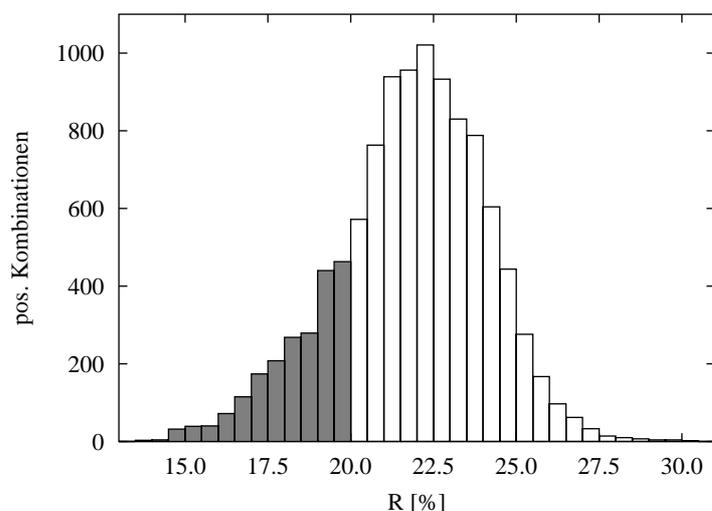
$G(r)$  mehrerer Modellfunktionen mit unterschiedlichen  $R$ -Werten im Vergleich. Die FT wurde jeweils im Fit-Intervall durchgeführt.

Der Effekt, daß die RDFs der Modellfunktionen mit zunehmendem  $r$  immer schlechter derjenigen des Experiments entsprechen, zeigt sich auch bei den besten Fits (Abbildung 6.7). Ursache hierfür ist – wie in den anderen Fällen auch – die endliche räumliche Ausdehnung der verwendeten Cluster; in manchen der kleineren Cluster kommen z. B. Atomabstände größer  $7 \text{ \AA}$  überhaupt nicht vor. Abgesehen von der „Schulter“ bei ca.  $5.8 \text{ \AA}$  entsprechen die reduzierten radialen Verteilungsfunktionen der besten Kombination bezüglich der Positionen von Maxima und Minima gut dem experimentellen Ergebnis. Allerdings ist die Form der Peaks nur in zwei Fällen exakt gleich, und zwar beim ersten Si-O- sowie beim ersten Si-Si-Abstand ( $1.61$  und  $3.08 \text{ \AA}$ ); der Peak des ersten O-O-Abstandes bei  $2.61 \text{ \AA}$  ist etwas zu niedrig. Bei den nachfolgenden Peaks wird die Übereinstimmung mit zunehmendem  $r$  aus o. g. Gründen schlechter. Die Höhe des zweiten Peaks kann auch nicht durch Verwendung einer größeren oberen Integrationsgrenze bei der Fourier-Transformation „korrigiert“ werden, da dadurch *alle* Peaks der RDF schmaler und höher werden (s. gestrichelte Kurve in Abbildung 6.7). Dennoch kann in Einzelfällen die Verwendung eines  $Q_{max}$  größer als die obere Grenze des Fit-Intervalls – oder sogar des Experimentes selbst – sinnvoll eingesetzt werden, z. B. um die Auflösung zu erhöhen und eine Trennung sich überlagernder Peaks der mittelreichweitigen Ordnung zu erreichen, wodurch die Zuordnung von interatomaren Abständen zu definierten Atompaaren vereinfacht bzw. überhaupt erst ermöglicht werden kann (vgl. Abschnitt 4.2.5). Insbesondere bei Mehrkomponentensystemen ist dies häufig ein mit konventionellen Mitteln schwierig zu lösendes Problem. Auf die zweite Möglichkeit, interatomare Abstände zu identifizieren, wird im folgenden Abschnitt näher eingegangen.

### Statistische Auswertung

Über die Auswertung und Diskussion der reduzierten Interferenzfunktionen und radialen Verteilungsfunktionen einzelner Cluster-Kombinationen hinaus besteht, wie in Abschnitt 5.3 bereits vorgeschlagen, die Möglichkeit, die geometrischen Eigenschaften der verwendeten Cluster selbst in die Auswertung einzubeziehen. Diese Interpretation muß nicht auf eine eindimensionale Projektion der interatomaren Abstände beschränkt bleiben, sondern kann auch auf die Anordnung der Atome im Raum zurückgreifen, wodurch z. B. die direkte Bestimmung von plausiblen Bindungswinkelverteilungen möglich wird. Demonstriert wird dieses Verfahren wiederum an den *5er*-Kombinationen mit angepassten DW-Faktoren.

Der Leser wird sich leicht vorstellen können, daß die Bestimmung von Bindungswinkeln und interatomaren Abständen einzelner Cluster-Kombinationen zu sehr diskreten Verteilungen führt, die wenig aussagekräftig sind. (Eine Bestätigung dessen finden sich z. B. in Abbildung 6.11, unten.) Diese Problematik kann durch die statistische Auswertung von vielen Modellfunktionen umgangen werden. Abbildung 6.9 zeigt für die *5er*-Kombinationen mit angepassten DW-Faktoren in Abhängigkeit vom  $R$ -Wert die Verteilung der insgesamt 10667 Kombinationen, in denen nur positive fraktionelle Anteile der Cluster vorkommen. Es ist durchaus gerechtfertigt, nicht *alle* dieser Kombinationen zur

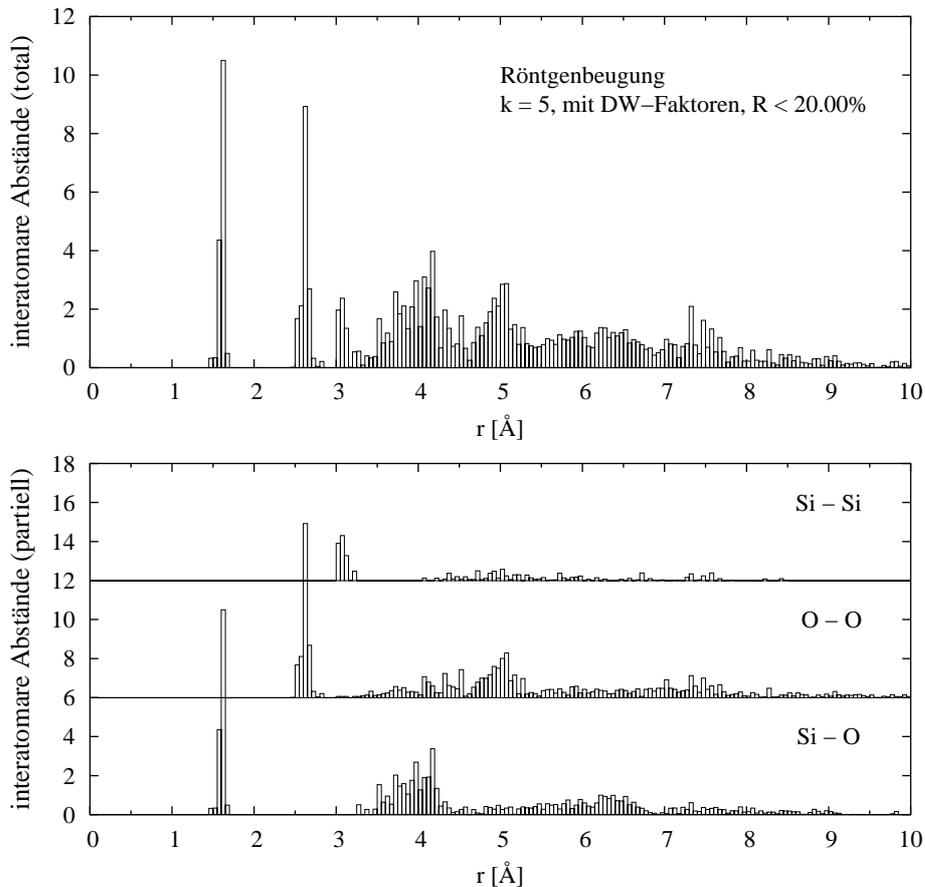
**Abbildung 6.9:**

Die Verteilung der insgesamt 10663 positiven 5er-Kombinationen (mit DW-Faktoren) in Abhängigkeit vom  $R$ -Wert. Hervorgehoben sind die Kombinationen mit  $R \leq 20\%$  (insgesamt 2137), da diese als Gruppe statistisch ausgewertet werden.

weiteren Auswertung heranzuziehen, sondern nur die besten, z. B. bis  $R = 20\%$  (in Abbildung 6.9 hervorgehoben); inwiefern sich die resultierenden Verteilungen in Abhängigkeit von der Anzahl verwendeter Cluster-Kombinationen verändern können, wird später am Beispiel der Si-O-Si-Brückenwinkel demonstriert. Das Vorgehen bei der Auswertung der Cluster-Geometrien lässt sich vereinfacht in drei Arbeitsschritten beschreiben:

1. Für jeden Cluster wird jeweils ein Histogramm der interatomaren Abstände aller Atomsorten-Paare sowie der Brückenwinkel erzeugt. Entsprechende Besetzungsfaktoren einzelner Atomsorten können hierbei bereits berücksichtigt werden.
2. Die entsprechende Verteilung *einer* Cluster-Kombination wird durch die mit den fraktionellen Anteilen  $F_j$  gewichteten Verteilungen der einzelnen Cluster erhalten.
3. Die Gesamtverteilung ist der Mittelwert (oder die Summe) der Verteilungen aller zu berücksichtigenden Cluster-Kombinationen. Die Cluster-Kombinationen können hierbei noch eine zusätzliche Wichtung in Anhängigkeit vom  $R$ -Wert erfahren.

Die so berechneten Verteilungen der interatomaren Abstände zeigt Abbildung 6.10. Die Abstände sind gewichtet mit den Produkten der jeweiligen Besetzungsfaktoren, nämlich  $p_{\text{Si}}^2 = 1,0$ ,  $p_{\text{Si}} \cdot p_{\text{O}} = 2/3$  und  $p_{\text{O}}^2 = 4/9$ . Im oberen Teilbild ist die Verteilung aller interatomarer Abstände dargestellt. Die zahlenmäßige Abnahme der Abstände mit größer werdendem  $r$  ist durch die endliche Größe der Cluster bedingt. Dieser Verlauf ist analog zur Funktion  $T(r)$  eines endlichen Clusters, wenn bei der Fourier-Transformation die Kleinwinkel- bzw. Vorwärtsstreuung einbezogen wird (s. Abbildung 4.12 und die Anmerkungen zu Gleichung (2.17)). Die im unteren Teilbild dargestellten Verteilungen illustrieren den eigentlichen Vorteil des Verfahrens: es liefert eine mögliche, plausible (wenn auch nicht zwangsläufig eindeutige) Verteilung der interatomaren Abstände, aufgelöst nach Atompaaren, und zwar auf Grundlage eines einzigen Beugungsexperimentes. Somit wird durch einfachen Vergleich die Zuordnung der Peaks einer experimentell be-



**Abbildung 6.10:**

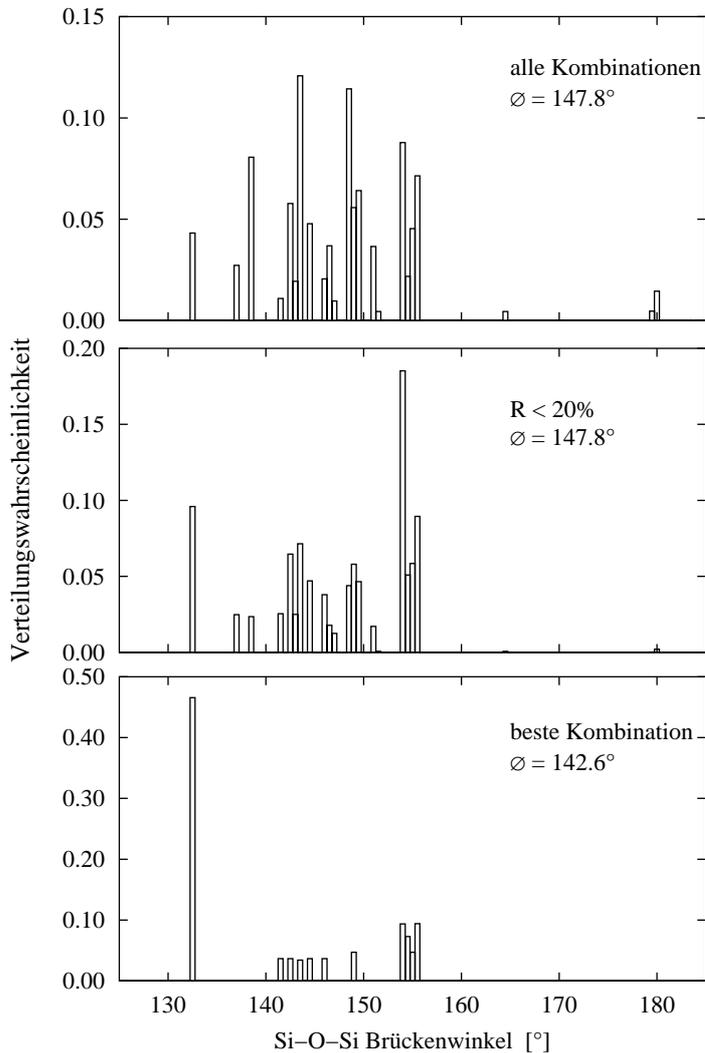
Die Verteilungen der interatomaren Abstände der *5er*-Kombinationen mit  $R < 20\%$ . Die Abstände sind mit dem Produkt der jeweiligen Besetzungsfaktoren gewichtet (s. Text).

*oben:* totale Abstandsverteilung

*unten:* partielle Abstandsverteilungen der verschiedenen Atompaare.

stimmten radialen Verteilungsfunktion zu konkreten Atompaaren ermöglicht, und zwar – abhängig von der Größe der verwendeten Cluster – über den Bereich der Nahordnung hinaus. Die in Abbildung 6.10 gezeigten interatomaren Abstandsverteilungen ändern sich nur unwesentlich, wenn mehr (oder sogar alle) positiven Kombinationen verwendet werden (ohne weitere Abbildung als Beleg).

Dies gilt jedoch weniger für die in Abbildung 6.11 gezeigten Verteilungen der Brückenwinkel: Die Winkelverteilung ändert sich mit der Anzahl der in die Berechnung einbezogenen Cluster-Kombinationen, obwohl der mittlere Si-O-Si-Winkel mit  $147.8^\circ$  bei den oberen Teilbildern identisch ist und auch denjenigen anderer auf Beugungsmethoden beruhenden Arbeiten gut übereinstimmt, beispielsweise  $147.9^\circ$  bei Mozzi und Warren (1969) oder  $146.7^\circ$  bei Neuefeind und Liss (1996). Den in Abbildung 6.1 ge-



**Abbildung 6.11:**  
Verteilungen der Si-O-Si-  
Brückenwinkel der positiven  
5er-Kombinationen  
*oben:* alle  
*mitte:* alle mit  $R < 20\%$   
*unten:* beste Kombination

zeigten Kurven ist aber lediglich die Winkelverteilung des oberen Teilbildes ansatzweise ähnlich. Ursache dafür sind die diskreten Verteilungen der Brückenwinkel innerhalb der Cluster. Die Winkelverteilung der besten einzelnen Cluster-Kombination zeigt lediglich einige wenige verschiedene Brückenwinkel (unteres Teilbild). Besonders auffällig ist dabei die Dominanz des 3er-Ringes aus der Benitoit-Struktur bei  $132.5^\circ$ ; die Zuordnung ist eindeutig. Die relative Häufigkeit des Benitoit-Ringes nimmt mit zunehmender Anzahl verwendeter Cluster-Kombinationen ab, eine aufsteigende Sortierung nach  $R$ -Werten vorausgesetzt. Dies deutet bereits darauf hin, daß sich dieser Tetraeder-Ring relativ gut für die Modellierung der Interferenzfunktion von Kieselglas eignet, da er hauptsächlich in Kombinationen mit niedrigen  $R$ -Werten auftritt. Genau gegenteilig verhält es sich mit den Brückenwinkeln bei  $180^\circ$ , die den 6er-Ringen des Hoch-Cristobalits und -Tridymits zugeordnet werden können. Eine umfassendere Diskussion der Eignung der verschiedenen Tetraeder-Ringe für die Modellierung erfolgt im nächsten Abschnitt.

### Eignung der Cluster zur Modellierung

Um beurteilen zu können, welche Cluster sich für die Modellierung der Interferenzfunktion von Kieselglas besonders gut oder besonders schlecht eignen, wird auf die in Abbildung 5.4 auf Seite 88 eingeführte Darstellung der mittleren fraktionellen Anteile und der mittleren  $R$ -Werte zurückgegriffen. Diese Mittelwerte sind für  $k = 5$  in Abbildung 6.12 für beide Modellierungen (mit/ohne DW-Faktoren) gezeigt. Die entsprechenden Diagramme für die anderen Kombinationen ( $k = 2 \dots 8$ ) finden sich in Abschnitt C.1, sind jedoch von den hier gezeigten Ergebnissen nur unwesentlich verschieden; die Ergebnisse für  $k = 5$  können durchaus als repräsentativ für die ganze Serie betrachtet werden. Die Interpretation der gezeigten Ergebnisse ist die folgende: (i) je höher der mittlere fraktionelle Anteil  $\langle F_j \rangle$  eines Cluster  $j$  ist und (ii) je niedriger sein mittlerer  $R$ -Wert  $\langle R_j \rangle$  ist, desto besser eignet sich dieser Cluster zu Modellierung der Interferenzfunktion und stellt somit auch eher eine repräsentative superstrukturelle Baueinheit für die Glasstruktur dar. In den beiden Diagrammen der Abbildung 6.12 sind jeweils zwei Hilfslinien eingezeichnet, welche die Bewertung der Cluster erleichtern:

- ... Die *horizontalen* Hilfslinien bei  $\langle F \rangle = 0.20$  markieren den Mittelwert der fraktionellen Anteile aller Cluster in allen berücksichtigten Kombinationen.

Dieser Wert entspricht dem Erwartungswert  $\frac{1}{k}$  für den Fall, daß die Cluster einer *ker*-Kombination zu gleichen Teilen im „Pulvergemisch“ des hypothetischen Beugungsexperimentes vorkämen. Die horizontale Hilfslinie ist bei den Modellierungen mit und ohne angepassten DW-Faktoren (bei gleichem  $k$ ) stets identisch.

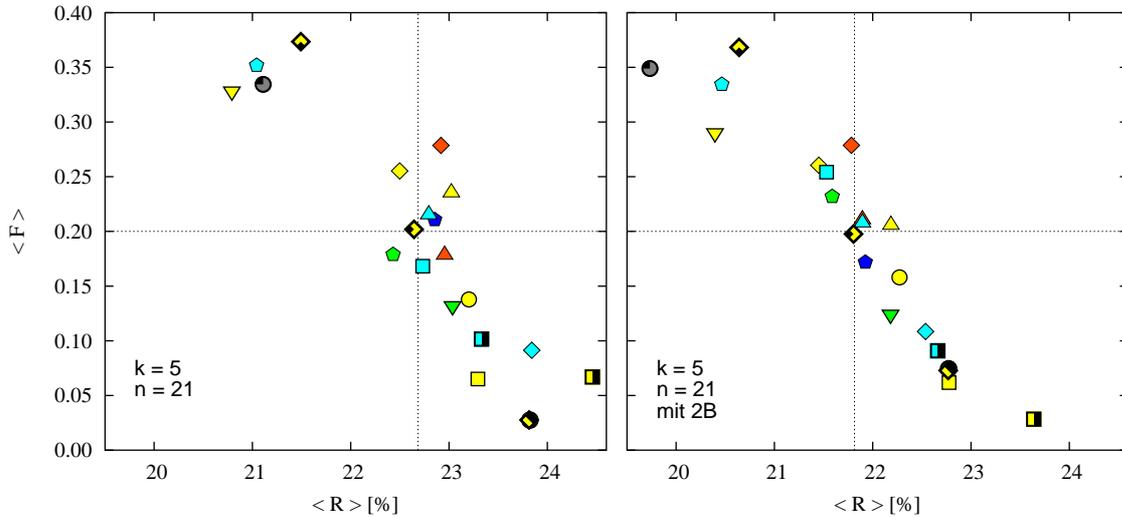
Cluster, deren Symbole oberhalb dieses Wertes liegen, sind überdurchschnittlich häufig in den Mischungen vertreten und, vereinfacht ausgedrückt, für die Modellierung generell besser geeignet, als diejenigen Cluster, die darunter liegen.

- ∴ Die *vertikale* Hilfslinie entspricht – analog zur obigen Festlegung – dem Mittelwert der  $R$ -Werte aller Cluster.

Dieser „Durchschnitts- $R$ -Wert“ ist unabhängig von den verwendeten Parametern, wie z. B.  $k$  oder  $n$ . Es gilt aber ausnahmslos, daß er für Modellierungen mit Anpassung von DW-Faktoren niedriger ist.

Cluster, deren Symbole links dieses Wertes liegen, sind überwiegend in Kombinationen vertreten, die überdurchschnittlich niedrige  $R$ -Werte aufweisen, woraus folgt, daß diese Cluster relativ besser für die Modellierung geeignet sind als Cluster, die weiter rechts liegen.

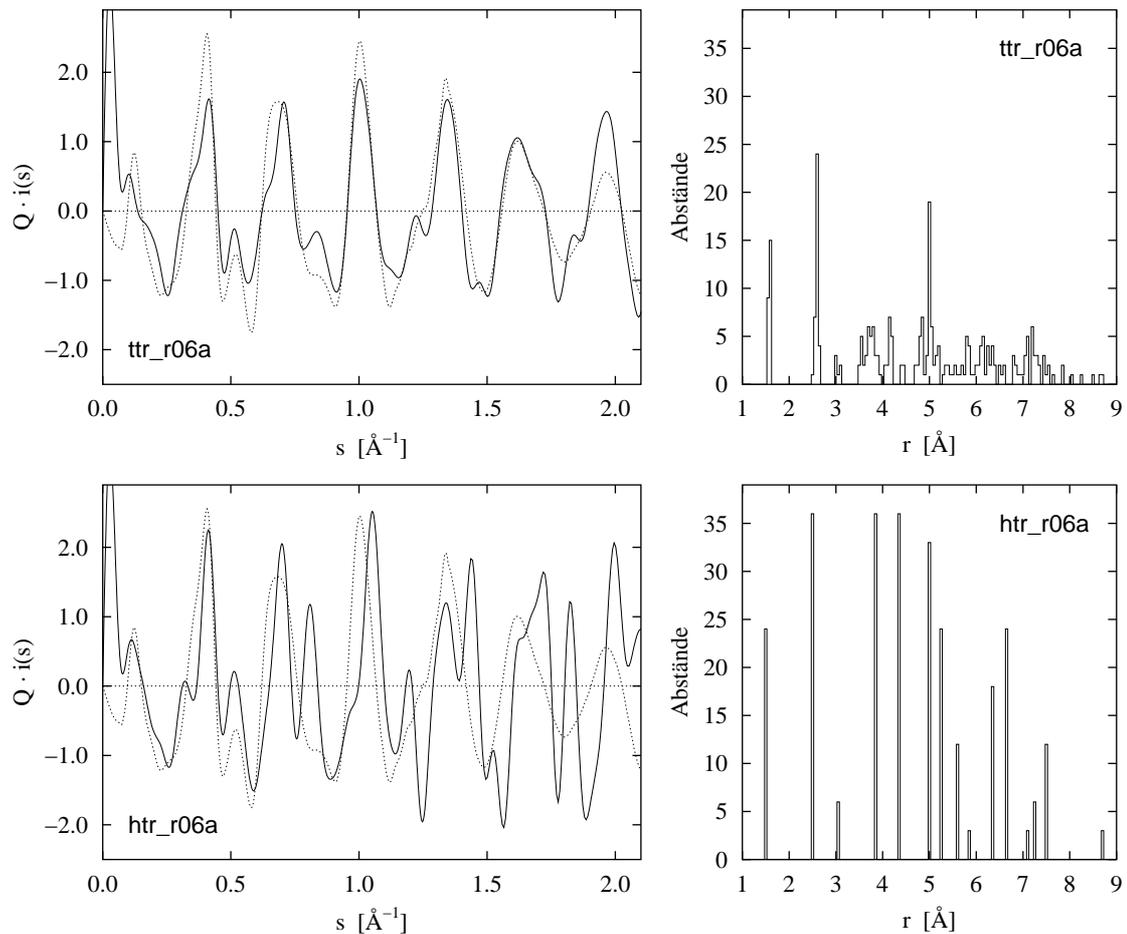
Eine solche Einteilung in „gute“ und „schlechte“ Cluster ist natürlich eine relative Bewertung und hängt auch von der Menge der verwendeten Cluster ab. Die Modellierungen mit DW-Faktoren konnten beispielsweise für größere  $k$  nur mit einem kleineren

**Abbildung 6.12:**

Die Mittelwerte der  $R$ -Werte und der fraktionellen Anteile  $F$  der Cluster für die positiven  $5er$ -Kombinationen; *links* ohne und *rechts* mit DW-Faktoren. Die gestrichelten Linien markieren jeweils die Mittelwerte von allen Clustern. Die Legende für die Symbole findet sich in Abbildung 6.3 auf Seite 109. Weitere Erläuterungen im Text, vgl. auch Abbildung 5.4.

Satz von Clustern ( $n = 17$  statt 21) gerechnet werden. Die daraus resultierende Verschiebungen der Cluster im  $\langle F \rangle - \langle R \rangle$ -Diagramm können in Abschnitt C.1 nachvollzogen werden. Durch Änderung der Menge der verwendeten Cluster, wie z. B. geschehen durch Weglassen von ungeeigneten Clustern bei den Modellierungen mit  $k = 7$  und 8, können sich die verbleibenden Cluster auch relativ zueinander verschieben, da sie zuvor unterschiedlich von den weggelassenen Clustern „profitiert“ haben. Abbildung 6.12 bestätigt, daß durch die Anpassung von DW-Faktoren eine Verbesserung der mittleren  $R$ -Werte von allen Clustern erfolgt. Der mittlere  $R$ -Wert verbessert sich dabei von 22,68% auf 21,81%. Sehr auffällig ist eine Gruppe von vier relativ guten Clustern, und zwar der 3er-Ring (ben\_r03a/Benitoit), zwei 6er-Ringe (ttr\_r06a/Tief-Tridymit und zeo\_r06a/Zeolith) sowie ein 8er-Ring (kea\_r088/Keatit). Diese vier Ringe gehören bei *allen* Modellierungen zu den besten, nicht nur bei  $k = 5$ . Zur Gruppe der schlecht geeigneten Cluster gehören i. d. R. die Ringe aus den Kristallstrukturen der Hochtemperaturmodifikationen, wobei die 6er-Ringe des Hoch-Cristobalits und -Tridymits in den Diagrammen stets aufeinanderfallen, da sich die Cluster selbst und ihre Interferenzfunktionen sehr ähnlich sind. Ebenfalls als durchweg schlecht sind der 8er-Rings des Coesits (coe\_r08a) und der 6er-Ring aus der Struktur von  $\alpha$ -Quarz (tqz\_r06a) einzustufen.

Das Ergebnis, daß die Cluster aus den Hochtemperatur-Modifikationen „schlechter“ sind, ist zunächst erstaunlich und überraschend zugleich, da aus der Literatur viele auf Kristallstrukturen beruhende Strukturmodelle für Kieselglas bekannt sind, die genau diese Kristallstrukturen favorisieren. I. d. R. wird bei solchen Modellen eine „künstliche“ Un-

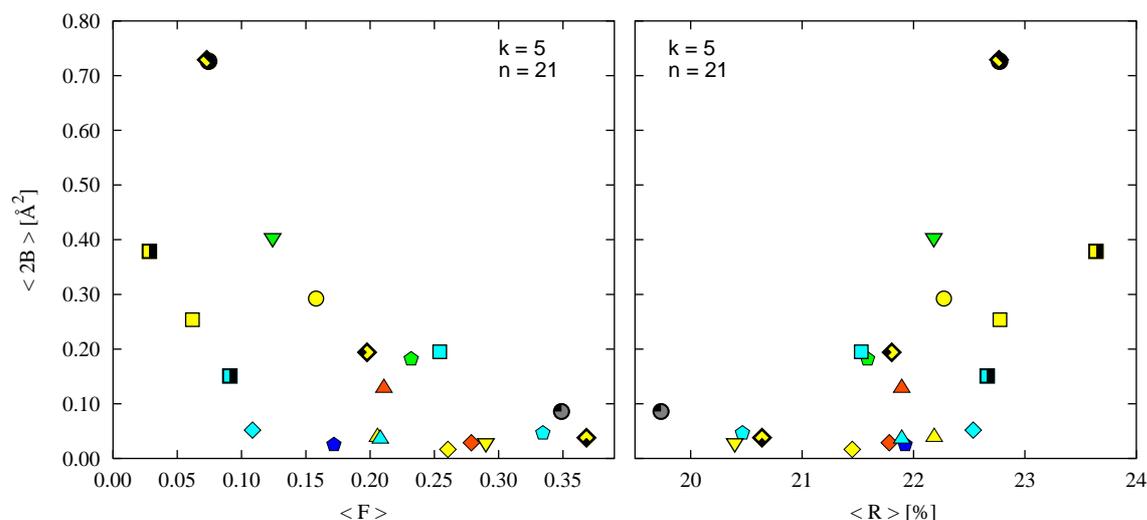
**Abbildung 6.13:**

Unterschiedlich starke Interferenzeffekte bei den 6er-Ringen von Tief-Tridymit (*oben*) und Hoch-Tridymit (*unten*). Die rechten Teilbilder zeigen die Verteilungen der interatomaren Abstände der Cluster (Breite der Intervalle in den Histogrammen:  $0.05 \text{ \AA}$ ). Die berechneten  $Q \cdot i(s)$  sind in den linken Teilbildern dargestellt; zum Vergleich sind jeweils die Referenzdaten gezeichnet (gestrichelte Kurven).

ordnung durch Variation der Atompositionen eingebracht, entweder indirekt wie bei den quasikristallinen Strukturmodellen (Leadbetter und Wright, 1972a; Konnerth und Karle, 1973; Keen und Dove, 1999, 2000) oder direkt wie bei den parakristallinen Strukturmodellen (Hosemann u. a., 1986; Le Bail, 1995). Im Endeffekt wird dabei die Symmetrie erniedrigt, was bei den hier vorgestellten Ergebnissen nicht der Fall ist: die „schlechten“ Cluster zeichnen sich durch hohe Symmetrien aus und der entscheidende Nachteil für die Modellierungen sind die vielen identischen interatomaren Abstände. Das für die Strukturinformation Wesentliche beim Streuprozess sind Interferenzeffekte, die umso stärker sind, je mehr identische interatomare Abstände (Term  $r_{mn}$  in der Debye-Formel) in den

Clustern auftreten. Abbildung 6.13 verdeutlicht dies am Beispiel von zwei 6er-Ringen der Tridymit-Modifikationen: beim Cluster des Hoch-Tridymits kommen insgesamt nur 15 verschiedene Abstände vor, was zu vielen, sehr schmalen Minima und Maxima in der Interferenzfunktion führt. Anders hingegen ist es beim Tief-Tridymit-Cluster, dessen Abstandsverteilung relativ kontinuierlich ist. Infolgedessen ist die Funktion  $Q \cdot i(s)$  dieses Clusters derjenigen von Kieselglas bereits sehr ähnlich. Auch andere Cluster mit vielen identischen interatomaren Abständen, wie z. B. der 8er-Ring des Coesits (coe\_r08a), weisen ebenfalls hohe mittlere  $R$ -Werte und niedrige mittlere fraktionelle Anteile in den Clustermischungen auf (s. Abschnitt C.1). Der Benitoit-Cluster (ben\_r03a) bildet von den 21 Clustern die einzige Ausnahme, da in ihm zwar ebenfalls nur wenige verschiedene Atomabstände vorkommen, er aber trotzdem für die Modellierungen der am besten geeignete Cluster ist. Grund hierfür ist die Tatsache, daß der Benitoit-Cluster der einzige 3er-Ring und somit derjenige Ring mit den kleinsten Si-O-Si-Brückenwinkeln von  $132.5^\circ$  ist.

Die Eignung eines Clusters für die Modellierung ist im allgemeinen abhängig von der Menge der verwendeten Cluster. Wenn davon ausgegangen werden kann, daß in der Kieselglasstruktur Ringe aus nur drei Tetraedern vorkommen, muß der Benitoit-Ring *per se* relativ gut geeignet sein; dies belegt Abbildung 6.11, in der der Brückenwinkel des Benitoit-Rings eine herausragende Stellung einnimmt.



**Abbildung 6.14:**  $\langle 2B \rangle$  gegen  $\langle F \rangle$  und  $\langle R \rangle$  der 5er-Kombinationen.

Anhand der Verteilung der 6er-Ringe (gelbe Symbole) sowie der 8er-Ringe (türkise Symbole) in den Abbildungen 6.12 und 6.14 ist erkennbar, daß die Ringgröße selbst nicht unmittelbar mit den  $R$ -Werten und fraktionellen Anteilen der Cluster zusammenhängt. Das Verfahren ist demnach auch in der Lage, zwischen „guten“ und „schlechten“ Clustern gleicher Ringgröße zu unterscheiden. Ein weiterer Indikator für die „Güte“ eines Clusters sind auch die DW-Faktoren selbst. Abbildung 6.14 zeigt, daß bei den schlecht geeigneten

Clustern die angepassten DW-Faktoren im Mittel deutlich größer sind, d. h. Beiträge der Streufunktionen dieser Cluster werden bei größeren Streuvektorlängen möglichst unterdrückt.

## 6.4 Modellierung von Neutronenbeugungsdaten

In Ergänzung zu den Modellierungen mit Röntgenbeugungsdaten wurden mit denselben Clustern Modellierungen von Neutronenbeugungsdaten in ähnlichem Umfang durchgeführt. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt weniger umfangreich, da die wichtigen Beobachtungen allgemeiner Art und zur Modellierungstechnik selbst bereits im vorangegangenen Abschnitt zur Röntgenbeugung erläutert wurden. Der Vergleich der Ergebnisse beider Beugungsmethoden erfolgt im Anschluß.

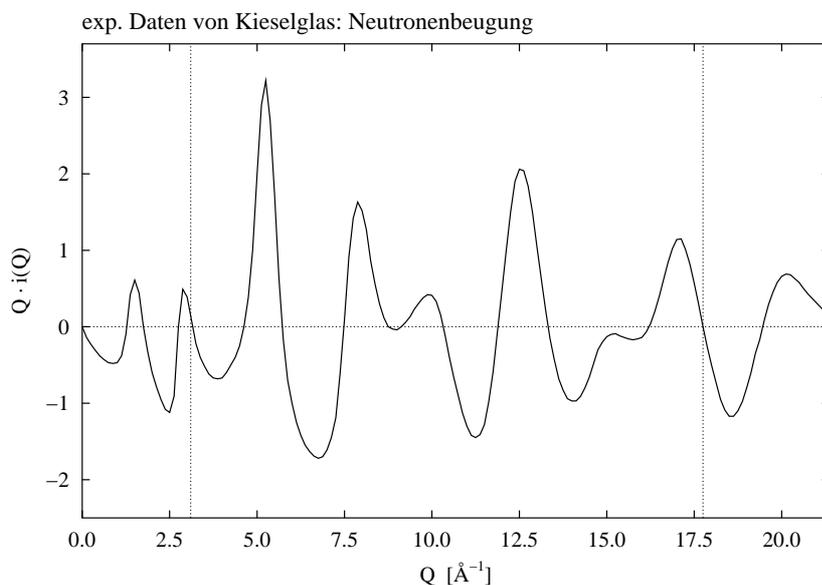
### 6.4.1 Experimentelle Referenzdaten

Experimentelle Referenzdaten im Original standen leider nicht zur Verfügung, deshalb musste die Grafik einer bereits veröffentlichten Interferenzfunktion manuell digitalisiert werden.<sup>3</sup> Von den zur Verfügung stehenden Veröffentlichungen mit entsprechenden Daten schien diejenige von Johnson u. a. (1983) am besten geeignet, da in dieser Arbeit die Funktion  $Q \cdot i(Q)$  in einer relativ großen Abbildung dargestellt ist. Den so gewonnenen Datensatz zeigt Abbildung 6.15. Die Interferenzfunktion unterscheidet sich insbesondere im Bereich bis etwa  $3 \text{ \AA}^{-1}$  grundlegend von den Referenzdaten der Röntgenbeugung: bei den Neutronenbeugungsdaten von Kieselglas tritt neben dem FSDP ein weiterer "sharp diffraction peak" auf, der sogenannte "second sharp diffraction peak" (SSDP).<sup>4</sup> Testrechnungen mit den in Abschnitt 4.2.2 vorgestellten WS-Sub-Clustern haben ergeben, daß ein sphärischer  $\text{SiO}_2$ -Cluster einen Durchmesser von mindestens  $20 \text{ \AA}$  haben muß, um die beiden *sharp diffraction peaks* einigermaßen ausbilden zu können (s. a. Abbildung 6.17). Der erste Cluster, dessen Interferenzfunktion die beiden Peaks in etwa aufweist, ist Cluster Nr. 5 mit einem Durchmesser von ca.  $21.6 \text{ \AA}$  und 87 Tetraedern / 304 Atomen, wobei der SSDP nur unzureichend reproduziert wird. Daraus folgt, in Einklang mit den in Abschnitt 4.2.2 gezeigten Ergebnissen für die Röntgenbeugung, daß diese Merkmale der mittel- bis langreichweitigen Ordnung in der Interferenzfunktion mit den hier verwendeten, kleinen Clustern nicht reproduziert werden können. Daher wird als untere Grenze  $Q_{min}$  für die Modellierung die erste Nullstelle nach dem zweiten lokalen Maximum bei  $3.12 \text{ \AA}^{-1}$  gewählt. Die obere Grenze  $Q_{max}$  für das Intervall, in dem die Modellierungen

---

<sup>3</sup>Zu den einzelnen Arbeitsschritten: Die Original-Abbildung wurde eingescannt. Die so erzeugte Grafik wurde anschließend als Hintergrundbild in ein Plot-Programm geladen und ein Datensatz erstellt, der mit dem Graphen des Hintergrundbildes deckungsgleich ist.

<sup>4</sup>Elliott (1995b) führte den Begriff *second sharp diffraction peak* (SSDP) ein. Auf mögliche Ursachen, weshalb der SSDP von Kieselglas nur bei Neutronen-, nicht aber bei Röntgenbeugung auftritt, wird in der Arbeit jedoch nicht eingegangen.

**Abbildung 6.15:**

Referenzdaten von Kieselglas, Neutronenbeugung, reproduziert nach Johnson u. a. (1983). Die vertikalen Linien markieren  $Q_{min}$  und  $Q_{max}$  für die Fits, weitere Einzelheiten dazu im Text.

durchgeführt werden, wird mit  $17.75 \text{ \AA}^{-1}$  angesetzt. Somit ist der Bereich ähnlich breit wie bei der Modellierung der Röntgenbeugungsdaten.

Die Modellierungen wurden einheitlich durchgeführt:

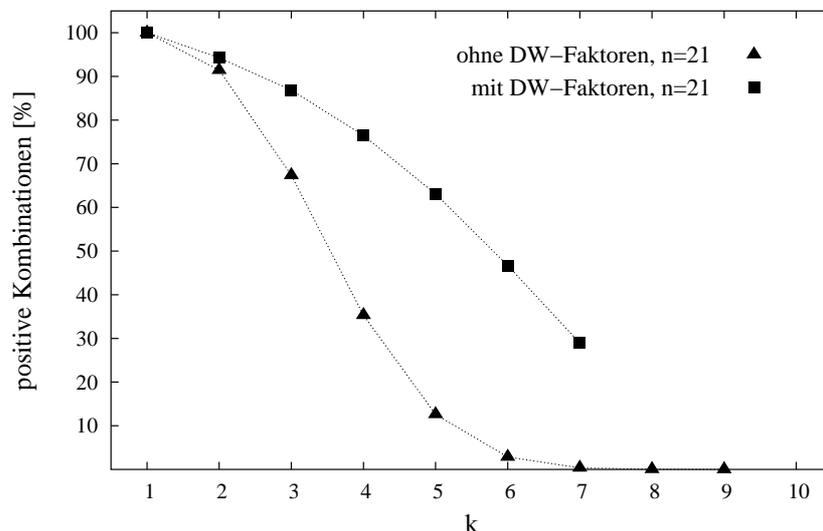
1. mit den Streulängen nach Sears (1992):  $b_{Si} = 4.1491 \text{ fm}$ ,  $b_O = 5.8030 \text{ fm}$  und
2. unter Berücksichtigung der stöchiometrischen Korrektur auf  $\text{SiO}_2$ .
3. Bei den Rechnungen mit den Anpassungen von Debye-Waller-Faktoren wurde  $2B$  – ebenso wie bei den Röntgenbeugungsdaten – im Intervall  $0.0 - 0.8 \text{ \AA}^2$  mit einer Schrittweite von  $0.05 \text{ \AA}^2$  variiert.

Den Streulängen ist zu entnehmen, daß die Sauerstoff-Atome – im Gegensatz zur Röntgenbeugung – stärker streuen als die Silizium-Atome. Folglich ist die Wichtung der Si-Si-Korrelationen somit niedriger und die der O-O-Korrelationen höher als bei der Röntgenbeugung. Entsprechend eignet sich die Röntgenbeugung besser zur Untersuchung von Si-Si-Korrelationen und Si-O-Si-Brückenwinkeln, wogegen O-O-Korrelationen und O-Si-O-Bindungswinkel besser mit Neutronenbeugung untersucht werden können (s. hierzu auch Wright, 1994). Dieser Umstand wird in der Diskussion des Benitoit-Clusters (Abschnitt 6.5) nochmals aufgegriffen, da dieser Cluster deutlich unterschiedliche Ergebnisse für die beiden verschiedenen Beugungsmethoden liefert.

### 6.4.2 Modellierungen, Ergebnisse

Die Modellierungen der Neutronenbeugungsdaten erfolgten in ähnlichem Umfang wie die der Röntgenbeugungsdaten, d. h., es wurden Fits ohne DW-Faktoren für alle Kombinationen der 21 Cluster berechnet. Mit Anpassung von DW-Faktoren konnten die Rechnungen bis einschließlich der 7er-Kombinationen bei Iterationstiefen von  $I = 5$  bzw. 6 durchgeführt werden (Tabelle 6.5). Generell läßt sich festhalten, daß die Resultate für die Neutronenbeugung im wesentlichen denen der Modellierungen mit der Röntgenbeugung entsprechen, wenngleich es im Detail Abweichungen gibt und die  $R$ -Werte der Modellfunktionen für die Neutronenbeugungsdaten durchschnittlich höher liegen. Die wichtigen Unterschiede zwischen den Ergebnissen von Röntgen- und Neutronenbeugung werden in einem separaten Abschnitt (s. 6.5) besprochen. Deshalb können die Neutronen-Ergebnisse in diesem Kapitel analog zur Röntgenbeugung, jedoch in kompakterer Form, dargestellt werden.

Abbildung 6.16 zeigt den Anteil positiver Kombinationen. Die Ergebnisse zeigen in Abhängigkeit von der Anzahl verwendeter Cluster denselben qualitativen Verlauf wie die entsprechenden Ergebnisse aus Abbildung 6.5. Insbesondere die Rechnungen mit DW-Faktoren und  $k = 7, n = 21$  bestärken die bereits in Abschnitt 6.3.2 auf Seite 112 geäußerte Feststellung, daß auch für die Modellierungen mit DW-Faktoren der Anteil positiver Kombinationen für größere  $k$  gegen Null geht. Bei den Modellierungen ohne DW-Faktoren ist dies bereits bei  $k = 10$  der Fall. Im wesentlichen ist der qualitative Verlauf daher identisch zur Röntgenbeugung: je weniger Cluster kombiniert werden, desto höher ist der Anteil positiver Kombinationen. Dieser Anteil ist bei den Fits mit angepassten DW-Faktoren deutlich höher als bei den Fits ohne Berücksichtigung der DW-Faktoren.



**Abbildung 6.16:**

Der Anteil der positiven Cluster-Kombinationen ( $n = 21$ ). Die Modellierungen mit Anpassung von DW-Faktoren konnten rechenzeitbedingt nur bis  $k = 7$  durchgeführt werden.

**Tabelle 6.5:**

Übersicht der durchgeführten Modellierungen mit den Ergebnissen für die jeweils niedrigsten ( $R_{min}$ ) und höchsten  $R$ -Werte ( $R_{max}$ ) sowie die Mittelwerte ( $R_{av}$ ) der berechneten Kombinationen ( $R$  in %).  $n$  bezeichnet die Gesamtzahl der verwendeten Cluster und  $I$  die Iterationstiefe bei den Anpassungen der DW-Faktoren.

$k$	$n$	ohne DW-Faktoren			$I$	mit DW-Faktoren		
		$R_{min}$	$R_{av}$	$R_{max}$		$R_{min}$	$R_{av}$	$R_{max}$
1	21	30.99	43.15	85.43	6	25.07	39.46	78.24
2	21	24.31	33.25	47.66	6	22.29	29.82	46.73
3	21	22.42	30.19	40.21	6	20.34	26.54	42.85
4	21	21.69	28.63	35.24	6	18.98	24.87	35.35
5	21	21.37	27.75	34.35	6	18.55	23.88	33.94
6	21	21.52	27.33	33.19	5	18.49	23.21	31.26
7	21	21.92	27.32	31.35	5	18.53	22.72	30.28
8	21	22.00	27.57	30.65				
9	21	27.60	27.60	27.60				

Für beide Modellierungsarten ergibt sich, wie für die Röntgenbeugung, in Abhängigkeit von der Anzahl kombinierter Cluster jeweils ein Minimum für  $R_{min}$ . Mit  $R = 21.37$  bei  $k = 5$  (ohne DW-Faktoren) und  $R = 18.49$  bei  $k = 6$  (mit DW-Faktoren) sind diese um etwa 5 bis 6 % höher als bei der Röntgenbeugung. Darüber hinaus sind bei den Modellierungen ohne DW-Faktoren mehr verschiedene Cluster an den besten 5er-Kombinationen beteiligt, als bei den entsprechenden Modellierungen der Röntgenbeugungsdaten (Tabelle 6.6). Es stellt sich die Frage, worin die Ursache für diesen Unterschied zwischen den jeweils niedrigsten  $R$ -Werten von Röntgen- und Neutronenbeugung besteht. Die sehr gute Übereinstimmung der Interferenzfunktion des WS-Clusters mit den Referenzdaten in Abbildung 6.17 läßt darauf schließen, daß keine grundlegenden, systematischen Fehler bei der Digitalisierung der Referenzdaten aufgetreten sein können. Inwiefern sich kleinere Ungenauigkeiten bei der Digitalisierung der Referenzdaten quantitativ auf die  $R$ -Werte auswirken, ist unklar. Die größten Abweichungen der beiden Modellfunktionen – mit und ohne DW-Faktoren – von den Referenzdaten sind bei ca.  $9 \text{ \AA}^{-1}$  erkennbar, wo statt eines Minimums jeweils ein schwaches Maximum in den gefitten Interferenzfunktionen erkennbar ist. Unterschiede dieser Art sind bei den Röntgenbeugungsdaten nicht aufgetreten. Darüberhinaus stimmt der untere Bereich des Fit-Intervalls bis ca.  $4 \text{ \AA}^{-1}$ , also unmittelbar nach dem SSDP, bei den Modellfunktionen nicht voll befriedigend mit den Referenzdaten überein, d. h. die verwendeten Cluster können aufgrund ihrer Größe nicht alle Elemente der mittlereichweitigen Ordnung in der Interferenzfunktion wiedergeben. Wahrscheinlich sind es diese beiden kritischen Bereiche (bis  $4 \text{ \AA}^{-1}$  und zwischen  $8$  und  $10 \text{ \AA}^{-1}$ ), die für die durchweg höheren  $R$ -Werte bei den Modellfunktionen der Neutronenbeugungsdaten sorgen.

**Tabelle 6.6:**

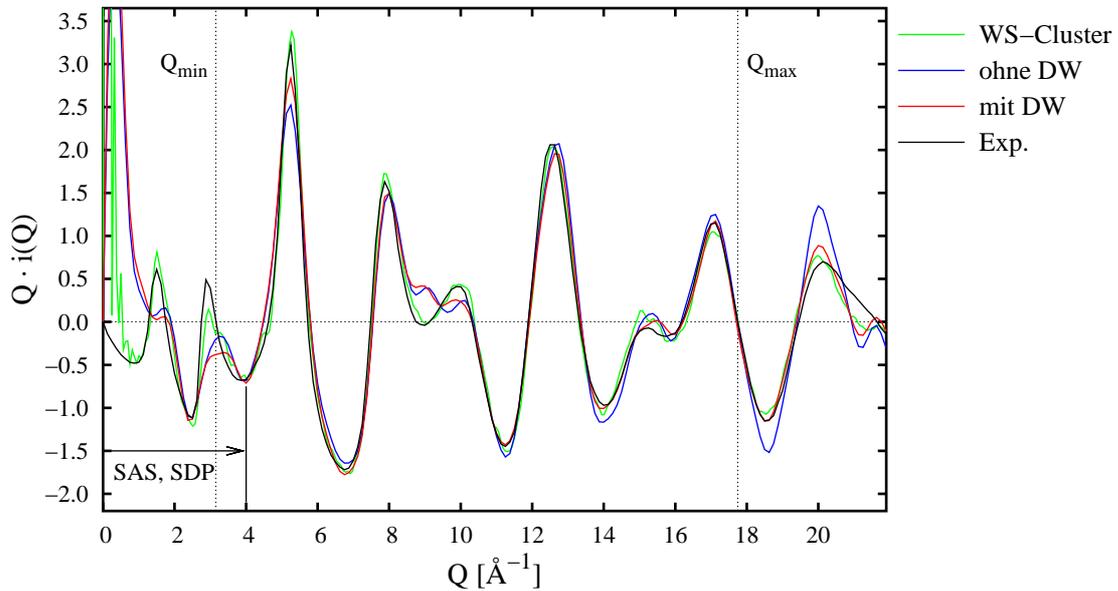
Neutronenbeugung: Fraktionelle Zusammensetzungen der jeweils besten Kombinationen ( $k = 2 \dots 8$ ,  $\sum F_j = 100$ ).

a) ohne DW-Faktoren							
$k$	2	3	4	5	6	7	8
$F(\text{ben\_r03a})$					4.61		4.27
$F(\text{coe\_r04a})$							1.26
$F(\text{kea\_r08a})$	47.08	36.31	23.89	24.98	23.70	30.61	26.97
$F(\text{mog\_r04a})$				12.16		13.83	11.00
$F(\text{mog\_r06a})$					4.95	0.36	3.18
$F(\text{mog\_r08a})$						0.46	2.69
$F(\text{tqz\_r06a})$						10.26	
$F(\text{tqz\_r08a})$		18.76	15.86	12.51	12.30		
$F(\text{ttr\_r06a})$			17.33	13.40	16.87		15.35
$F(\text{ttr\_r06b})$						8.19	
$F(\text{zeo\_r06a})$	52.92	44.93	42.92	36.95	37.57	36.29	35.27
$R_{min}$	24.31	22.42	21.69	21.37	21.52	21.92	22.00

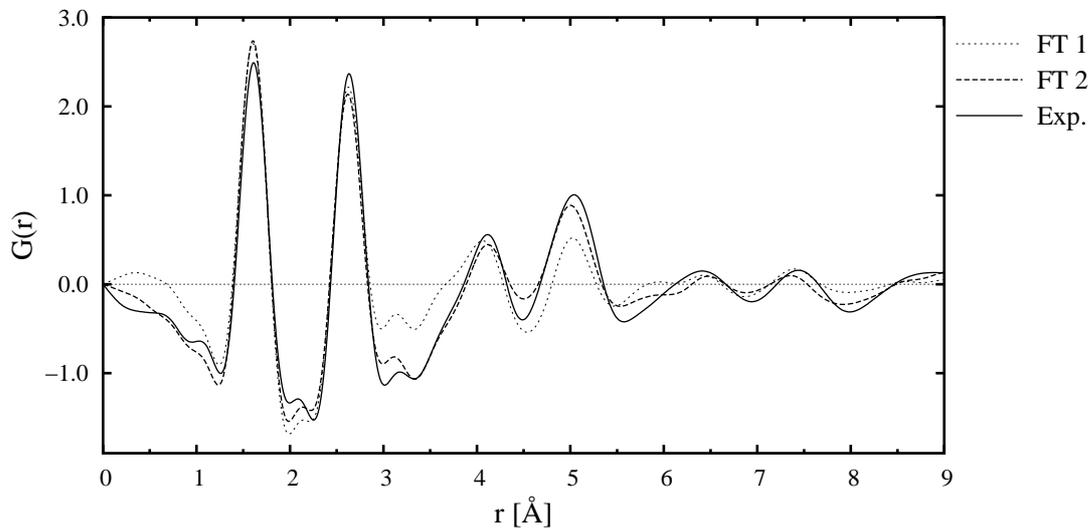
b) mit DW-Faktoren							
$k$	2	3	4	5	6	7	
$F(\text{ben\_r03a})$		22.02	16.65	12.36	11.66	11.97	
$F(\text{coe\_r04a})$						0.44	
$F(\text{kea\_r08a})$	59.90		28.66	21.62	20.18	21.27	
$F(\text{tqz\_r06a})$	40.10						
$F(\text{tqz\_r08a})$		34.93	32.66	21.74	21.90	21.72	
$F(\text{ttr\_r06a})$		43.05	22.03	30.83	16.89	22.42	
$F(\text{ttr\_r06b})$					15.96	8.92	
$F(\text{zeo\_r06a})$				13.45	13.41	13.26	
$R_{min}$	22.29	20.34	18.98	18.55	18.49	18.53	

Die Fourier-Transformationen der Modellfunktionen zur Berechnung der reduzierten radialen Verteilungsfunktion  $G(r)$  erweisen sich als schwierig, wenn die Kleinwinkelstreuung und die *sharp diffraction peaks* ausgelassen werden. Da der SSDP in den Modellfunktionen nicht hoch genug ausgebildet ist und bei  $Q_{min}$  des Fit-Intervalls (Abbildung 6.17) keine Nullstelle vorliegt, ist  $G(r)$  von starken Modulationen überlagert. Abbildung 6.18 zeigt dies für die beste 5er-Kombination mit angepassten DW-Faktoren (ben\_r03a, kea\_r08a, tqz\_r08a, ttr\_r06a und zeo\_r06a). Die zugehörige Kurve („FT 1“) stimmt mit den richtigen Peakpositionen qualitativ mit den experimentellen Daten überein, die quantitative Übereinstimmung bezüglich der Peakhöhen und Flächen ist jedoch unbefriedigend. Die radiale Korrelationsfunktion  $T(r)$  ist wegen des *finite size effect* kei-



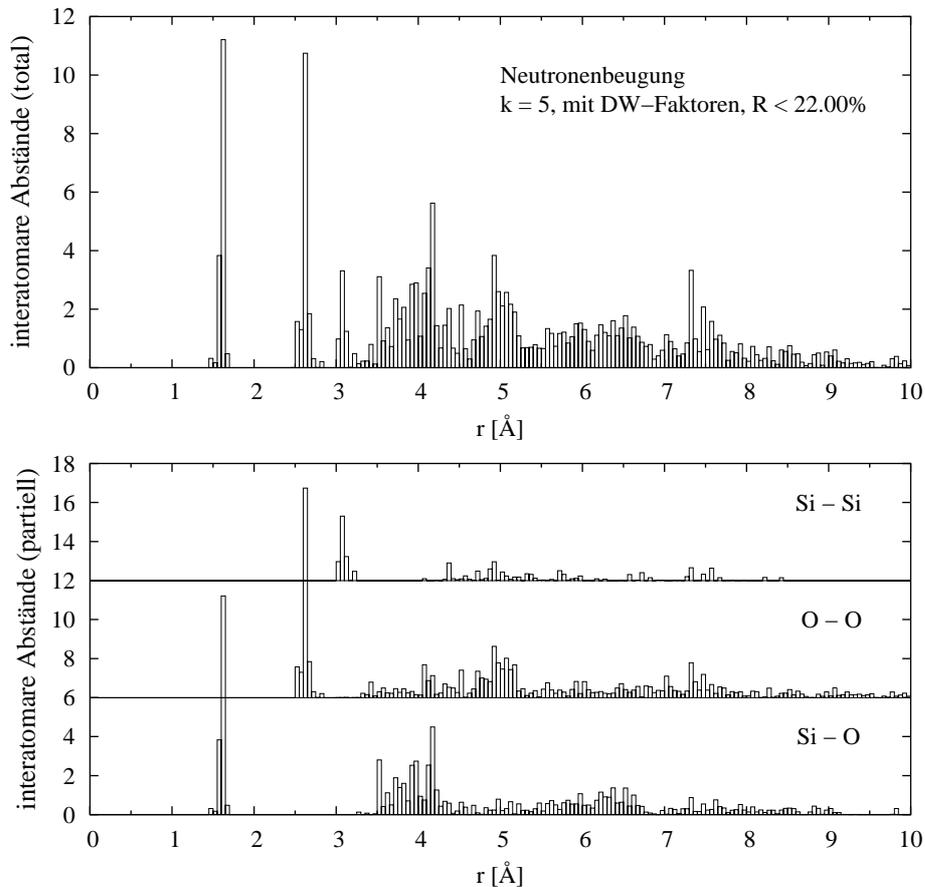
**Abbildung 6.17:**

Die besten 5er-Fits der Modellierungen mit Neutronenbeugungsdaten im Vergleich mit den Referenzdaten. ‘SAS, SDP’ markiert den Bereich von Kleinwinkelstreuung und den ‘sharp diffraction peaks’. Weitere Erläuterungen im Text.



**Abbildung 6.18:**

$G(r)$  der Referenzdaten (‘Exp.’) und der besten 5er-Kombination. Alle FT mit Lorch-Funktion.  
 FT 1: Fourier-Transformation von  $Q_{min}$  bis  $Q_{max}$   
 FT 2: Fourier-Transformationen von  $0.0 \text{ \AA}^{-1}$  bis  $Q_{max}$ ; die Daten von  $Q \cdot i(Q)$  der Modellfunktion wurden dabei bis ca.  $4 \text{ \AA}^{-1}$  durch diejenigen der Referenzfunktion ersetzt (s. Text).



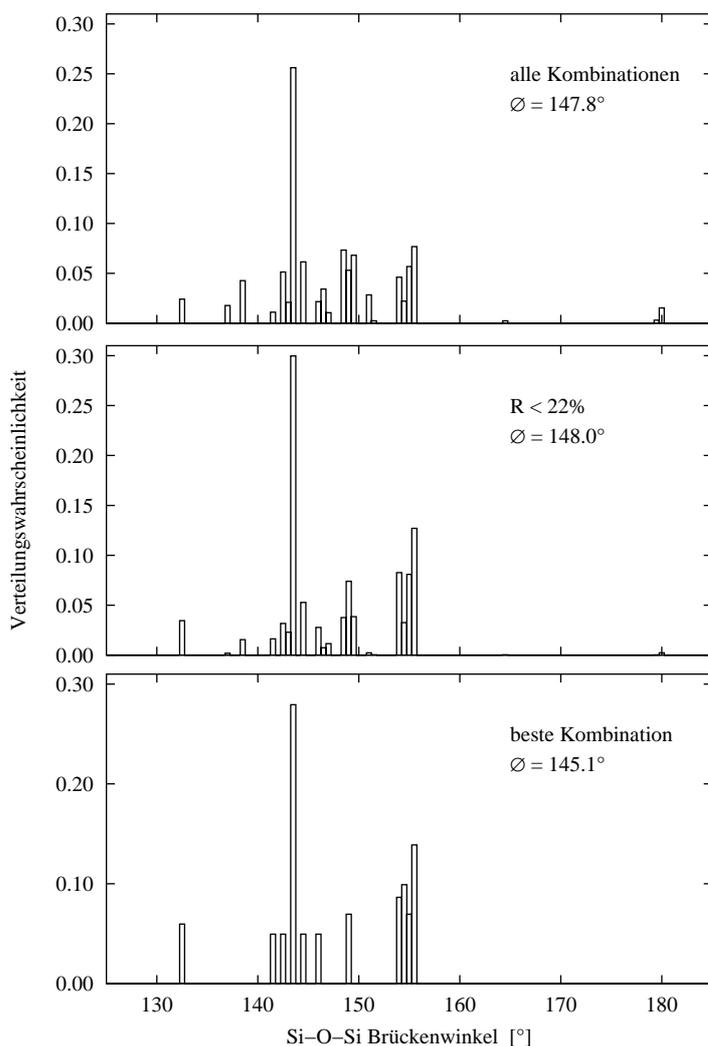
**Abbildung 6.19:** Ergebnisse für Neutronenbeugung: die Verteilungen der interatomaren Abstände der  $5er$ -Kombinationen mit  $R < 22\%$ . Die Abstände sind mit dem Produkt der jeweiligen Besetzungsfaktoren gewichtet (s. Text).

*oben:* totale Abstandsverteilung

*unten:* partielle Abstandsverteilungen der verschiedenen Atompaare.

ne Alternative, um zu einem besseren Vergleich von Modell und Experiment zu kommen. Um dies dennoch zu ermöglichen, wurde die Modellfunktion bis ca.  $4 \text{ \AA}^{-1}$  durch die Daten der Referenzfunktion ersetzt und die Fourier-Transformation im Intervall  $0.0 \text{ \AA}^{-1}$  bis  $Q_{max}$  durchgeführt. Die resultierende  $G(r)$  stimmt, abgesehen von den Peakhöhen, mit der Fourier-Transformierten der Referenzdaten gut überein. Dieses Ergebnis zeigt, daß die Ergänzung der Modellfunktion durch die experimentellen Daten bei kleinen  $Q$  eine durchaus sinnvolle Maßnahme sein kann.

Die statistische Auswertung der positiven  $5er$ -Kombinationen wurden analog zu denjenigen mit den Röntgenbeugungsdaten durchgeführt. Die Ergebnisse für die totalen und partiellen interatomaren Abstandsverteilungen sind praktisch identisch mit denjenigen aus

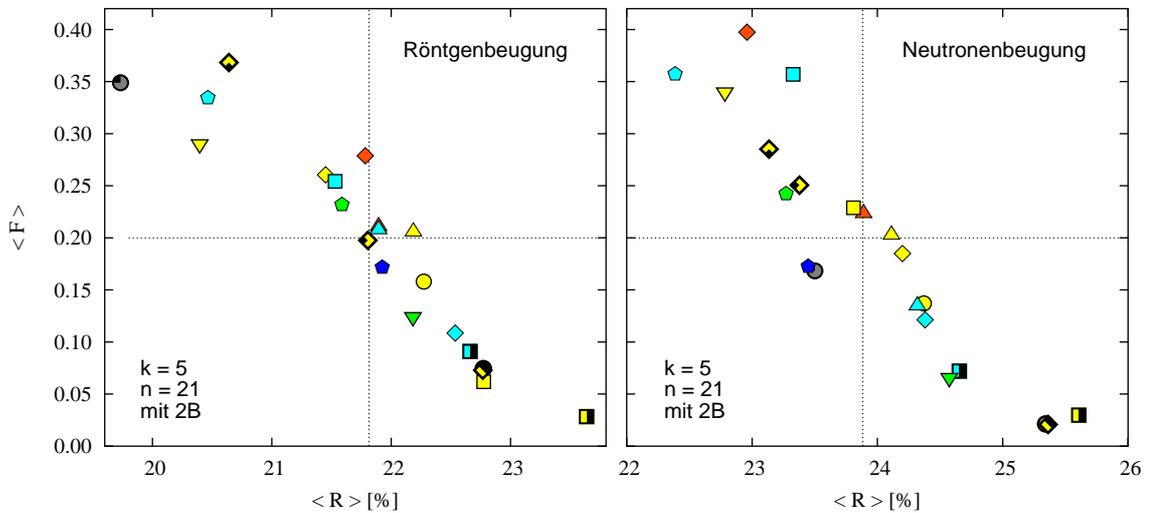
**Abbildung 6.20:**

Ergebnisse für Neutronenbeugung: Verteilungen der Si-O-Si-Brückenwinkel der positiven *5er*-Kombinationen  
*oben*: alle  
*mitte*: alle mit  $R < 22\%$   
*unten*: beste Kombination

den Modellierungen der Röntgenbeugungsdaten und erfordern daher hier keine weitere Diskussion. Die Verteilungen sind in Abbildung 6.19 dokumentiert.

Für die Verteilungen der Si-O-Si-Brückenwinkel ergibt sich jedoch ein etwas anderes Bild (Abbildung 6.20) im Vergleich mit Abbildung 6.11 auf Seite 121: Sie unterscheiden sich in zwei Punkten von den Brückenwinkel-Verteilungen aus den Röntgenbeugungsdaten. Zum einen kommt der kleinste Winkel bei  $132.5^\circ$  in allen drei Diagrammen weniger häufig vor, zum anderen sind die Verteilungen geprägt durch den am häufigsten auftretenden Winkel bei  $143.5^\circ$ .<sup>5</sup> Die mittleren Si-O-Si-Brückenwinkel von  $148.0^\circ$  bzw.  $147.8^\circ$  der oberen Teilbilder stimmen allerdings sehr gut mit den Ergebnissen aus Beu-

<sup>5</sup>Da in Abbildung 6.20 die Verteilungen als Histogramme dargestellt sind, wäre z. B. „Intervall von  $132.5^\circ$  bis  $133.0^\circ$ “ im Falle des 3er-Rings korrekter. Um sprachliche Komplikationen zu vermeiden, wird hier – und im folgenden – jeweils nur die untere Intervallgrenze genannt.

**Abbildung 6.21:**

$\langle F \rangle - \langle R \rangle$ -Diagramme für  $k = 5, n = 21$ ; Modellierungen mit angepassten DW-Faktoren.  
links: Röntgenbeugung, rechts: Neutronenbeugung.

gungsexperimenten überein ( $147.9^\circ$  bei Mozzi und Warren (1969) oder  $146.7^\circ$  bei Neufeind und Liss (1996)). Die unterschiedlichen Ergebnisse für die Verteilungen der Si-O-Si-Brückenwinkel stehen in direktem Zusammenhang mit den fraktionellen Anteilen der an allen positiven Kombinationen beteiligten Cluster. Für die überwiegende Mehrheit der Cluster ergeben sich, vereinfacht dargestellt, hinsichtlich der Strahlungsart keine wesentlichen Änderungen der relativen Lage im  $\langle F \rangle - \langle R \rangle$ -Diagramm (s. Abbildung 6.21). Bei zwei Ringen ergeben sich jedoch deutliche Unterschiede, nämlich beim 3er-Ring des Benitoits (ben\_r03a) und beim 6er-Ring des Tiefquarzes (tqz\_r06a). Der 3er-Ring aus der Benitoit-Struktur weist bei den Modellierungen der Röntgenbeugungsdaten mit Abstand die niedrigsten  $R$ -Werte und im Mittel auch die höchsten fraktionellen Anteile in den Clustermischungen auf, kann also durchaus als ein für die Kieselglasstruktur repräsentativer Cluster angesehen werden. Bei den Modellierungen der Neutronenbeugungsdaten erzielt dieser Cluster für  $\langle F \rangle$  und  $\langle R \rangle$  jedoch nur mittlere Werte. Auf die möglichen Ursachen für diesen auffallenden Unterschied wird im folgenden Abschnitt näher eingegangen. Festzuhalten ist zunächst, daß der kleinste Brückenwinkel von  $132.5^\circ$  bei den Neutronenbeugungsdaten wegen der geringeren fraktionellen Anteile des 3er-Rings seltener vorkommt. Ähnlich „verbessert“ sich umgekehrt der 6er-Ring aus der Tiefquarz-Struktur von im allgemeinen sehr niedrigen fraktionellen Anteilen zu durchschnittlichen fraktionellen Anteilen (die dargestellten 5er-Kombinationen sind für alle Modellierungen als repräsentativ zu betrachten). Eine ähnliche, wenn auch weniger deutliche „Verbesserung“ erfährt auch der 8er-Ring aus der Tiefquarz-Struktur. Einhergehend mit den höheren fraktionellen Anteilen der genannten Cluster nehmen dementsprechend auch die Indika-

tionen für den Brückenwinkel bei  $143.5^\circ$  zu, der in beiden Clustern sechs- bzw. achtmal vorkommt.

Ein weiter zu betrachtendes Ergebnis der Modellierungen sind die angepassten Debye-Waller-Faktoren. Tabelle 6.7 zeigt die  $2B$ -Mittelwerte (über alle Cluster) für beide Strahlungsarten. Während in beiden Fällen keine wesentliche Änderung von  $\langle 2B \rangle$  in Abhängigkeit von der Anzahl kombinierter Cluster  $k$  auftreten, sind die DW-Faktoren bei den Neutronenbeugungs-Modellierungen im Mittel 1.6-mal so hoch wie im Falle der Röntgenbeugung. Dieser Unterschied gilt annähernd auch für die einzelnen Cluster selbst, und nicht nur für die Mittelwerte. Die bei der Neutronenbeugung deutlich größeren DW-Faktoren ergänzen den bisherigen Eindruck, daß die Neutronenbeugungs-Modellierungen weniger gut sind als diejenigen der Röntgenbeugungsdaten. Bedacht werden sollte aber, daß wegen des  $\frac{\sin \theta}{\lambda}$  "fall-off" der Formfaktoren bei der Röntgenbeugung mögliche „Fehlorderungen“ der Atome weniger deutlich werden. Dagegen wiegt ein Fehlordnungseinfluß bei der Neutronenbeugung, bedingt durch die konstanten Streulängen, schwerer. Allein durch die höheren DW-Faktoren kann daher nicht auf einen systematischen Fehler bei größeren  $Q$  in den Referenzdaten für die Neutronenbeugung geschlossen werden.

	<b>Röntgen</b>	<b>Neutronen</b>
$k$	$\langle 2B \rangle [\text{\AA}^2]$	$\langle 2B \rangle [\text{\AA}^2]$
2	0.16	0.26
3	0.16	0.26
4	0.17	0.27
5	0.17	0.27
6	0.18	0.26

**Tabelle 6.7:**

Die mittleren DW-Faktoren aller 21 Cluster bei Röntgen- und Neutronenbeugung.

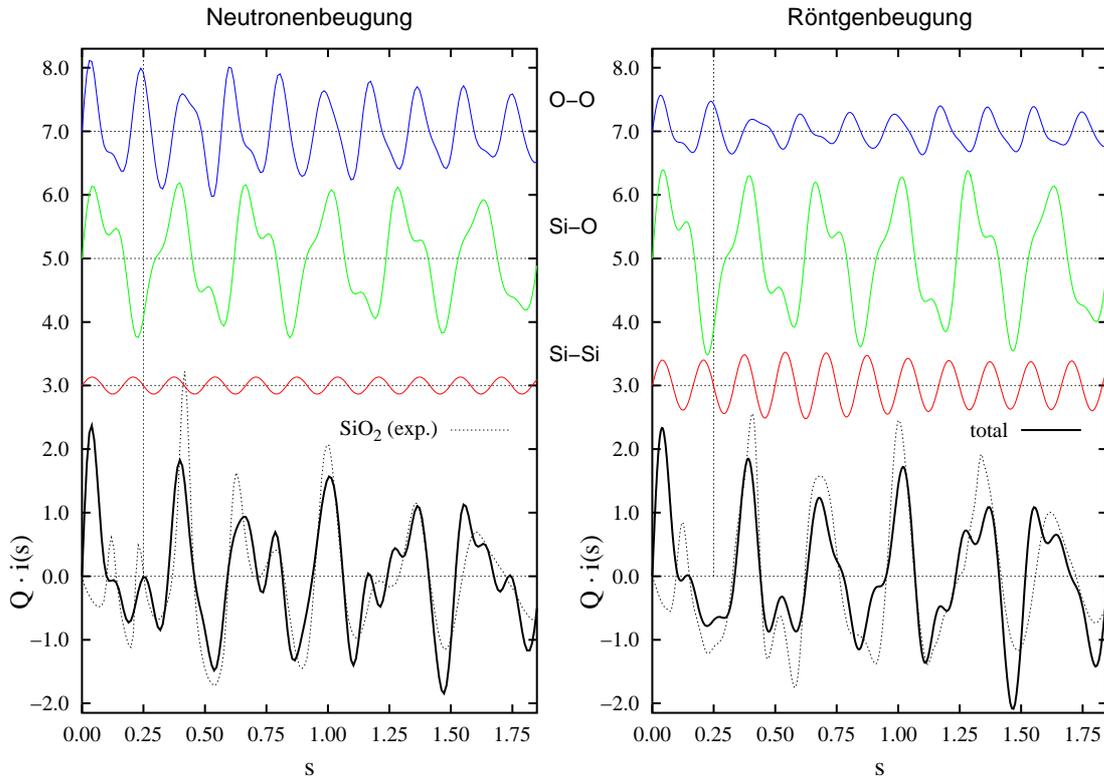
## 6.5 Vergleich Röntgen- / Neutronenbeugung

In den beiden vorangegangenen Unterkapiteln konnte anhand der 5er-Kombinationen gezeigt werden, daß mit denselben 21 Clustern Modellierungen der Interferenzfunktionen von Kieselglas für Röntgen- und Neutronenbeugung unterschiedlich gut gelingen: Neben den um durchschnittlich 0.06 höheren  $R$ -Werten und etwa 1.6-mal so großen DW-Faktoren bei Neutronenbeugung sind auch die Zusammensetzungen der Clustermischungen anders, d. h. manche Cluster kommen bei der einen Strahlungsart häufiger vor als bei der anderen. Im folgenden kann allerdings gezeigt werden, daß sich diese unterschiedlichen Ergebnisse auf die Wichtungen der partiellen Interferenzfunktionen beider Strahlungsarten zurückführen lassen und nicht in der vorgestellten Modellierungstechnik selbst begründet sind.

Mögliche Gründe für die schlechteren  $R$ -Werte bei den Neutronenbeugungsdaten können anhand der partiellen Interferenzfunktionen erörtert werden, insbesondere im Bereich der kleineren Streuvektorlängen unmittelbar nach dem sogenannten *second sharp diffraction peak*, der in der Interferenzfunktion der Röntgenbeugung kaum auftritt. Abbildung 6.22 illustriert das Zustandekommen des SSDP bei der Neutronenbeugung am Beispiel des Benitoit-Clusters. Die partiellen Interferenzfunktionen der Atompaare Si-Si, Si-O und O-O sind bei der Neutronenbeugung etwa im Verhältnis 1 : 3 : 2 und bei der Röntgenbeugung etwa im Verhältnis 3 : 3.4 : 1 gewichtet.<sup>6</sup> Der Benitoit-Cluster bildet von allen verwendeten Ringen den SSDP am deutlichsten aus; seine partiellen  $Q \cdot i(Q)$  addieren sich zu einem deutlich ausgeprägten Maximum (linkes Teilbild, vertikale Hilfslinie). Bei der Röntgenbeugung hingegen ist der positive Beitrag der O-O-Komponente wegen deren Wichtung viel niedriger, so daß im Endeffekt der negative Beitrag der Si-O-Komponenten überwiegt und an der entsprechenden Stelle im rechten Teilbild ein Minimum vorliegt. Dieser am Beispiel des Benitoit Clusters beobachteter Mechanismus zum Auftreten bzw. Nichtauftreten des SSDP sollte auch auf das Kieselglas übertragbar sein, wie an den gepunkteten Linien zu erkennen ist.

Da sich die totalen Interferenzfunktionen bei beiden Strahlungsarten aus den jeweiligen partiellen Funktionen mit unterschiedlichen Wichtungen zusammensetzen, ergibt sich zwangsläufig, daß manche der untersuchten Cluster „bessere“ Ergebnisse, d. h. höhere fraktionelle Anteile und niedrigere  $R$ -Werte, bei der einen Strahlungsart erzielen als bei der anderen. Z. B. ist der 3er-Ring aus der Benitoit-Struktur derjenige Cluster, der bei den Modellierungen der Röntgenbeugungsdaten am häufigsten – und zudem bevorzugt bei niedrigeren  $R$ -Werten – in den Clustermischungen vorkommt. Bei der Neutronenbeugung erzielt dieser Cluster jedoch nur durchschnittliche Ergebnisse (vgl. Abbildung 6.21). Die Tatsache, daß bei der Neutronenbeugung die Si-Si-Komponente kaum ins Gewicht fällt ist ein wichtiges Argument, nach Möglichkeit bei MD- oder MC-Simulationen simultan An-

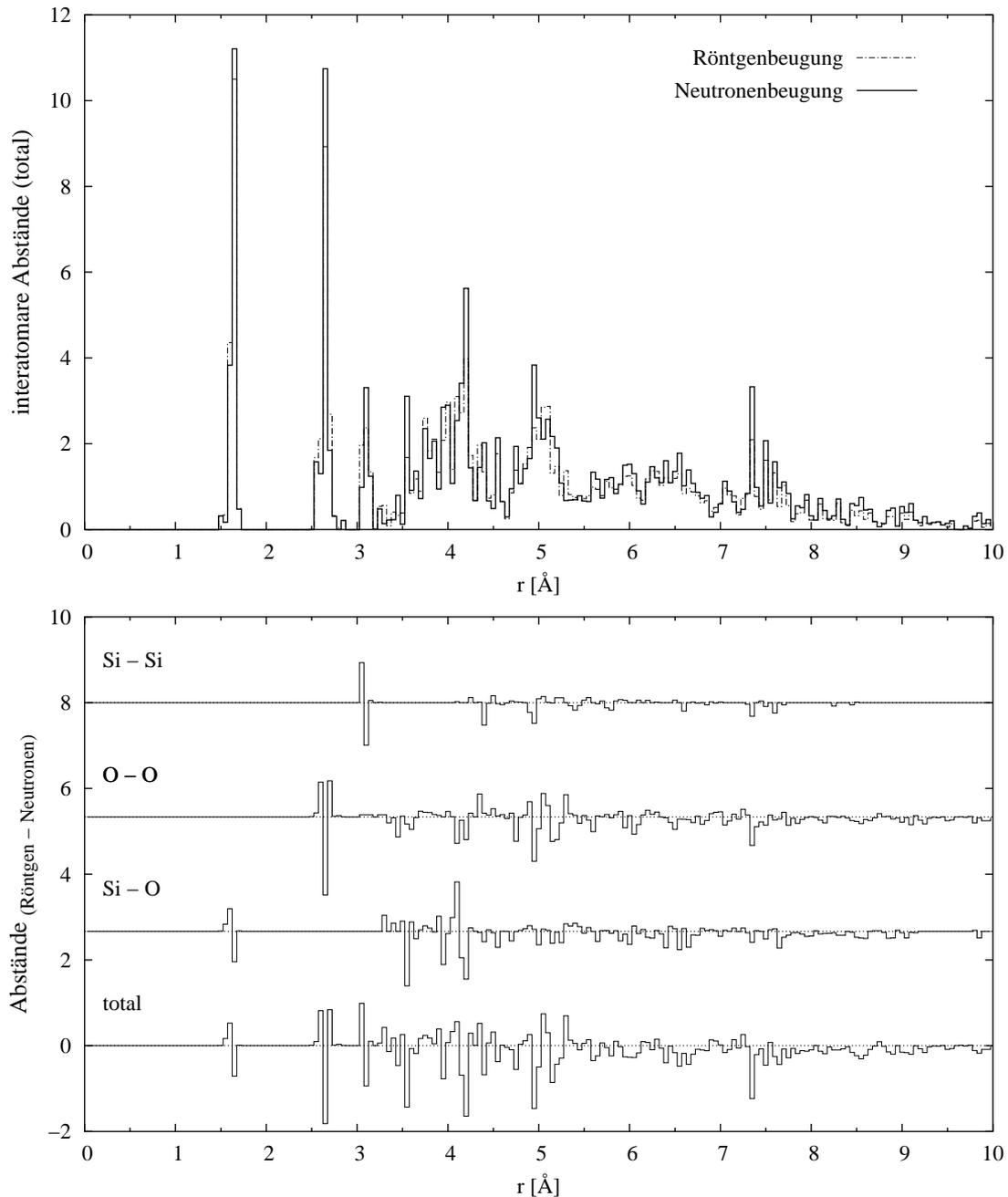
<sup>6</sup>Die Wichtung ergibt sich im Falle der Neutronenbeugung aus den Produkten der Streulängen bzw. bei der Röntgenbeugung in der sogenannten WKM-Näherung (Warren u. a., 1936) aus den Elektronenprodukten bei  $Q = 0$ . Weitere Details hierzu können z. B. bei Wright (1994) nachgelesen werden.

**Abbildung 6.22:**

$Q \cdot i(Q)$  des 3er-Rings aus der Benitoit-Struktur, *links* für Neutronenbeugung, *rechts* für Röntgenbeugung. Die totalen Interferenzfunktionen (durchgezogen) sind im unteren Bereich mit den jeweiligen Referenzdaten (gepunktet) gezeigt, darüber die partiellen Interferenzfunktionen der Atompaare (v. u.: Si-Si, Si-O, O-O). Die vertikale Hilfslinie bei  $s = 0.25 \text{ \AA}^{-2}$  markiert das Maximum des SSDP des Benitoit-Clusters im linken Teilbild. Weitere Erläuterungen im Text.

passungen an experimentelle Daten verschiedener Strahlungsarten durchzuführen, damit keine Paar-Korrelationen systematisch bevorzugt werden.

Bei den statistischen Auswertungen der positiven 5er-Kombinationen ergeben sich für die interatomaren Abstände die in Abbildung 6.23 gezeigten Differenzen für beide Strahlungsarten. Hierbei wurden die interatomaren Abstandsverteilungen der besten 5er-Kombinationen aus Abbildung 6.10 (Röntgenbeugung) sowie Abbildung 6.19 (Neutronenbeugung) verwendet. Die Histogramme sind normiert auf eine mittlere Ringgröße von 6 Tetraedern, d. h. die Summe der Si-Si-Abstände der ersten Koordinationssphäre beträgt sechs (oberes Teilbild). Im unteren Teil der Abbildung sind die entsprechenden Differenzplots, auch für die Abstandsverteilungen der einzelnen Atompaare, gezeigt. Es ergibt sich eine sehr befriedigende Übereinstimmung der interatomaren Abstandsverteilungen der Modellierungen beider Strahlungsarten und damit eine konsistente und gleichwertige Ergebnisse, sowohl für die totalen als auch die partiellen Abstandsverteilungen.



**Abbildung 6.23:**

*oben:* Histogramme der totalen interatomaren Abstandsverteilungen der besten 5er-Kombinationen aus Abbildung 6.10 (Röntgen) und Abbildung 6.19 (Neutronen); die Normierung erfolgte auf eine durchschnittliche Ringgröße von 6 Tetraedern.

*unten:* Differenzplot der Abstandsverteilungen des oberen Teilbildes; zusätzlich sind auch die Differenzen der partiellen Abstandsverteilungen dargestellt. Es wurden jeweils die Abstandsverteilungen der Neutronen- von denen der Röntgenbeugungsmodellierungen abgezogen.

Die am deutlichsten erkennbaren Unterschiede zwischen den Abstandsverteilungen beider Strahlungsarten treten in den Differenzplots bei Abständen größer  $3.5 \text{ \AA}$  auf: bei der Neutronenbeugung kommen mehr interatomare Abstände vor. Dies liegt an den fraktionellen Zusammensetzungen der Clustermischungen: bei der Neutronenbeugung wurden größere Ringe, bei der Röntgenbeugung jedoch kleinere Ringe bevorzugt. Darüberhinaus verdeutlicht sich an den partiellen Abständen der jeweils ersten Koordinationssphäre, daß die Verteilungen bei der Röntgenbeugung breiter sind, besonders deutlich ist dies beim ersten O-O-Abstand bei ca.  $2.65 \text{ \AA}$ . Dieses Ergebnis passt gut zu den größeren Debye-Waller-Faktoren, die bei den Modellierungen der Neutronenbeugungsdaten bestimmt wurden.

Alles in allem ergibt sich im Vergleich der Ergebnisse beider Strahlungsarten ein konsistentes Bild. Die auftretenden Abweichungen in manchen Details sind überwiegend durch die unterschiedlichen Wichtungsfaktoren zu erklären.<sup>7</sup>

## 6.6 Zusammenfassung

Die in dieser Arbeit vorgestellte Methode, Interferenzfunktionen nichtkristalliner Materialien zu modellieren, wurde am Beispiel des Kieselglases sowohl für Röntgen- als auch Neutronenbeugung demonstriert. Die Modellierungen erfolgten mittels den Interferenzfunktionen kleiner Cluster, und zwar von 21 verschiedenen, aus drei bis acht  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern bestehenden Ringen, die allesamt Ausschnitte aus Kristallstrukturen sind ( $\text{SiO}_2$ -Polymorphe mit tetraedrisch koordiniertem Si, eines Zeoliths und des Minerals Benitoit). Modell-Interferenzfunktionen wurden für alle möglichen Kombinationen dieser 21 Cluster ohne Verwendung von Debye-Waller-Faktoren berechnet; zusätzlich konnten die Modellierungen bis einschließlich  $k = 7$  bzw. 8 (Anzahl kombinierter Cluster) mit Anpassung von individuellen DW-Faktoren durchgeführt werden.

Es zeigte sich für beide Strahlungsarten, daß die  $R$ -Werte, als Maße für die Übereinstimmungen von Modell- und Referenzfunktionen, bei den Modellierungen mit DW-Faktoren generell kleiner sind, wobei die „Verbesserung“ bei der Neutronenbeugung im Mittel ca.  $0.025 - 0.030$  beträgt, bei der Röntgenbeugung hingegen nur  $0.005 - 0.010$ . Die  $R$ -Werte der Modellfunktionen der Röntgenbeugungsdaten ( $R_{min} = 0.1340$  bei  $k = 7$ ) sind durchweg um  $0.05$  bis  $0.06$  signifikant besser als diejenigen der Neutronenbeugungsdaten ( $R_{min} = 0.1849$  bei  $k = 6$ ). Die angepassten DW-Faktoren sind bei den Modellierungen der Neutronenbeugungsdaten im Mittel um einen Faktor von  $1.6$  höher als bei den Röntgenbeugungsdaten. Rückschlüsse aus die Qualität der jeweiligen Referenzdaten lassen sich daraus aber nicht ziehen.

Die  $R$ -Werte weisen je nach Modellierungsart (Röntgen-/Neutronenbeugung; ohne/mit DW-Faktoren) Minima bei den Kombinationen mit fünf bis sieben Clustern auf. Dies bedeutet, daß das Hinzufügen von weiteren Clustern zu solchen Kombinationen den

<sup>7</sup>Die Darstellungsform der interatomaren Abstände als Histogramm ermöglicht eventuell eine „Verbesserung“ des Ergebnisses durch Verwendung anderer Histogramm-Intervalle und / oder durch Glättung der Histogramme.

$R$ -Wert nicht zwangsläufig verbessert. Grund hierfür ist die unterschiedliche Eignung der Cluster für die Modellierung, feststellbar für jeden Cluster in  $\langle F \rangle - \langle R \rangle$ -Diagrammen anhand der mittleren fraktionellen Anteile und  $R$ -Werte. Anhand zweier 6er-Ringe aus den Kristallstrukturen von Tief- und Hoch-Tridymit konnte als ein wesentliches Kriterium für die Eignung eines Clusters für die Modellierung die Anzahl der gleichen interatomaren Abstände innerhalb der Cluster herausgestellt werden: Cluster mit vielen identischen Atomabständen weisen wegen der stärkeren Interferenzeffekte deutlich höhere mittlere  $R$ -Werte und mittlere DW-Faktoren sowie niedrigere fraktionelle Anteile in den Cluster-mischungen auf.

Eine Diskussion der radialen Verteilungsfunktionen erfolgte exemplarisch für die 5er-Kombinationen. Die Fourier-Transformationen einzelner Modell-Interferenzfunktionen ermöglichen einen direkten Vergleich mit den Experimenten. Im Falle der Röntgenbeugung zeigt sich eine sehr gute qualitative und quantitative Übereinstimmung in den ersten beiden Ordnungsbereichen und auch teilweise für den unteren Bereich der mittelreichweitigen Ordnung. Bei der Neutronenbeugung sind die Übereinstimmungen der Fouriertransformierten mit den experimentellen Ergebnissen weniger gut, da die Modellfunktionen die sogenannten *sharp diffraction peaks* bei kleinen Streuvektorlängen nicht nachbilden können.

Die eigentliche Stärke des Verfahrens liegt in der statistischen Auswertung vieler Cluster-Kombinationen. Dies ermöglicht auf Grundlage nur eines einzigen Beugungsexperimentes die Bestimmung von

- (i) plausiblen Abstandsverteilungen verschiedener Atompaare und
- (ii) möglichen Bindungswinkeln und deren Verteilungen.

Die resultierenden interatomaren Abstandsverteilungen der untersuchten 5er-Kombinationen beider Strahlungsarten unterscheiden sich nur marginal. Ein charakteristischer Unterschied besteht darin, daß die Verteilungen der interatomaren Abstände der einzelnen Atompaare bei der Röntgenbeugung breiter als bei der Neutronenbeugung sind. Dieses Ergebnis steht aber durchaus im Einklang mit den höheren DW-Faktoren, die für die Modellfunktionen der Neutronenbeugungsdaten bestimmt wurden. Der aus der Literatur bekannte mittlere Si-O-Si-Brückenwinkel von etwa  $147^\circ$  konnte mit der statistischen Auswertung aller positiven 5er-Kombinationen für beide Strahlungsarten reproduziert werden. Die Verteilungen der Brückenwinkel sind zwar sehr diskret, da die Si-O-Si-Winkel in den verwendeten Clustern nicht kontinuierlich verteilt sind, doch im Falle der Röntgenbeugung durchaus mit anderen aus der Literatur bekannten Verteilungen vergleichbar. Hieraus folgt, daß eine *diskrete* Verteilung von Si-O-Si-Brückenwinkeln in einem Strukturmodell durchaus in Einklang mit experimentellen Daten stehen kann.

## 7 Amorphes GeO<sub>2</sub>

In diesem Kapitel werden Interferenzfunktionen aus Röntgen- und Neutronenbeugungsexperimenten von an amorphem GeO<sub>2</sub> modelliert. Da es für GeO<sub>2</sub> wesentlich weniger kristalline Modifikationen als für SiO<sub>2</sub> gibt, liegt der Schwerpunkt in der automatischen Erzeugung von Clustern aus den Kristallstrukturen sowie in der schnellen Auswahl möglichst guter Cluster-Kombinationen. Die Diskussion der Ergebnisse erfolgt für beide Strahlungsarten wiederum exemplarisch für die besten 5er-Kombinationen von Clustern.

### 7.1 Zur Struktur von amorphem GeO<sub>2</sub>

Die ersten Arbeiten, die sich mit nichtkristallinem GeO<sub>2</sub> und seiner Untersuchung mittels Beugungsmethoden beschäftigten, wurden bereits in den 30er Jahren des letzten Jahrhunderts von Warren (1934a, b) veröffentlicht. Dabei wurde insbesondere die Analogie zwischen Kieselglas und GeO<sub>2</sub>-Glas herausgestellt:

*“From the similarity in the crystalline forms of SiO<sub>2</sub> and GeO<sub>2</sub> it would be expected that the atomic arrangement in vitreous GeO<sub>2</sub> would be essentially the same as in SiO<sub>2</sub>. This turns out to be the case. The interatomic distance is slightly larger: Ge–O = 1.65 Å, but otherwise the scheme of grouping is the same.”*

Warren (1934b)

Die Schlußfolgerung, SiO<sub>2</sub>- und GeO<sub>2</sub>-Gläser seien sich strukturell sehr ähnlich, wurde dabei auch aufgrund von Modellrechnungen gezogen – wahrscheinlich den ersten „Strukturmodellierungen“ nichtkristalliner Materialien überhaupt. Das Vorgehen bestand, vereinfacht dargestellt, darin, für die ersten Koordinationssphären von Si bzw. Ge und O mittlere interatomare Abstände anzunehmen, mit diesen mögliche Streuintensitäten zu berechnen und anschließend die berechneten mit den gemessenen Streuintensitäten zu vergleichen. Die gefundenen Übereinstimmungen bestätigten die für das Modell angenommenen interatomaren Abstände. Aus heutiger Sicht, mit den wesentlich besseren experimentellen und rechnerischen Möglichkeiten, sind die damaligen Ergebnisse allerdings eher als unbefriedigend einzustufen, da z. B. mit den damals experimentell zugänglichen maximalen Streuvektorlängen nur unwesentlich über den jeweiligen *first sharp diffraction peak* hinaus gemessen werden konnte ( $2\theta_{max} \sim 30^\circ$  mit Cu-Strahlung) und somit eigentlich noch keine fundierte Aussage über die Nahordnung möglich war. Ohne die

**Tabelle 7.1:**

Parameter des Nahordnungsbereiches für GeO<sub>2</sub>-Glas nach Price u. a. (1998). Die angegebenen mittleren ersten interatomaren Abstände  $r_{AB}$  und der mittlere Brückenwinkel  $\beta_{Ge-O-Ge}$  sind konsistent mit den Ergebnissen mehrerer anderer Veröffentlichungen. Weitere Details können der Originalarbeit entnommen werden.

$r_{Ge-O}$ [Å]	$r_{O-O}$ [Å]	$r_{Ge-Ge}$ [Å]	$\beta_{Ge-O-Ge}$ [°]
$1.73 \pm 0.03$	$2.83 \pm 0.05$	$3.16 \pm 0.03$	$132 \pm 5$

Leistung von Warren und Mitarbeitern zu schmälern, muß darauf hingewiesen werden, daß der oben zitierte Ge–O-Abstand falsch ist (vgl. Tabelle 7.1). Die Vermutung, daß es sich auch beim GeO<sub>2</sub>-Glas um ein kontinuierliches Netzwerk aus über Ecken verknüpften Tetraedern handelt, wurde dagegen im Laufe der letzten Jahrzehnte vielfach bestätigt.

GeO<sub>2</sub>-Glas gilt – ebenso wie Kieselglas – als Prototyp für die Gruppe der netzwerkbildenden Gläser, wie durch Experimente vielfach herausgearbeitet bzw. bestätigt werden konnte. Eine Zusammenstellung der strukturellen Parameter des Nahordnungsbereiches ist in Tabelle 7.1 gegeben. Wichtige Beiträge hierzu leisteten insbesondere die Beugungsmethoden. Die folgende Aufzählung wichtiger Veröffentlichungen erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, dokumentiert aber ausreichend den Zeitraum jahrzehntelanger Forschung. Nach den Pionierarbeiten von Warren (1934a, b) konnte das GeO<sub>4</sub>-Tetraeder als strukturelle Baueinheit von Zarzycki (1956) mit Röntgenbeugungs- und Elektronenbeugungsexperimenten (Zarzycki und Mezard, 1962) bestätigt werden. Weitere Anwendungen konventioneller Röntgenbeugung folgten z. B. von Leadbetter und Wright (1972b, mit quasikristallinen Strukturmodellen) und Pierre u. a. (1972, Kleinwinkelstreuung). Als “*state of the art*” gelten momentan die Experimente von Neufeind und Liss (1996) mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung. Die erste Anwendung der Neutronenbeugung erfolgte durch Lorch (1969) im Rahmen einer für die Beugungsmethoden bedeutsamen Veröffentlichung, in der die Korrektur der Abbrucheffekte, die bei der Fourier-Transformation auftreten, erstmals vorgeschlagen wurde (s. Abschnitt 2). Weitere Neutronenbeugungsexperimente erfolgten z. B. durch Ferguson und Hass (1970), Sinclair u. a. (1974) und Desa u. a. (1987, 1988).

GeO<sub>2</sub>-Glas ist auch deshalb besonders interessant, da es hier zwei Möglichkeiten gibt, Streukontraste zu erzeugen und auch zu variieren: (i) Es gibt mit <sup>70</sup>Ge und <sup>73</sup>Ge zwei Isotope mit großem Unterschied in den Streulängen, nämlich 10.0 fm und 5.02 fm (Sears, 1992). (ii) Die Lage der K-Absorptionskante von Germanium bei 1.12 Å ermöglicht AXS-Experimente mit einer maximalen Streuvektorlänge von bis zu  $Q_{max} \simeq 11.2 \text{ \AA}^{-1}$ . Bereits mehrfach angewandt wurde die Kombination von Neutronen- und Röntgenbeugung, um die partiellen Strukturfaktoren und Verteilungsfunktionen von amorphem GeO<sub>2</sub> zu bestimmen (Bondot, 1974; Matsubara u. a., 1988; Price u. a., 1998). Die Ergebnisse der letztgenannten Arbeit wurden in Tabelle 7.1 verwendet.

Die tetraedrische Koordination von Germanium in reinem  $\text{GeO}_2$ -Glas konnte darüberhinaus auch mit anderen experimentellen Methoden wie z. B. EXAFS bestätigt werden (Sayers u. a., 1974). In Alkali-Germanatgläsern hingegen kann sich die Koordination von Ge in Abhängigkeit vom Kationengehalt ändern. So konnten z. B. Ueno u. a. (1983) für das System  $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$  oder Hoppe u. a. (2000) für das System  $\text{K}_2\text{O-GeO}_2$  zeigen, daß ein Teil der Ge-Atome auch sechsfach (und vielleicht auch fünffach) koordiniert wird (sog. „Ge-Anomalie“).

Neben der Größe der Tetraeder besteht der wichtigste strukturelle Unterschied zwischen  $\text{GeO}_2$ -Glas und Kieselglas im mittleren Ge–O–Ge-Brückenwinkel. Mit NMR-Spektroskopie wurde dieser mit  $130^\circ$  bestimmt (Hussin u. a., 1999) und ist damit deutlich kleiner als der entsprechende Brückenwinkel im Kieselglas. Einhergehend mit diesem kleineren Brückenwinkel kommen im  $\text{GeO}_2$ -Glas kleine Ringe aus drei und vier Tetraedern häufiger vor als im Kieselglas. Hiefür gibt es sowohl experimentelle Belege (Barrio u. a., 1993, Raman-Spektroskopie) als auch Hinweise aus Strukturmodellierungen mit verschiedenen Methoden wie *Molecular Modelling* (Wefing, 1999a), *Molecular Dynamics* (Nanba u. a., 2000) oder *Reverse Monte Carlo* (Kang u. a., 1999; Wefing, 1999b).

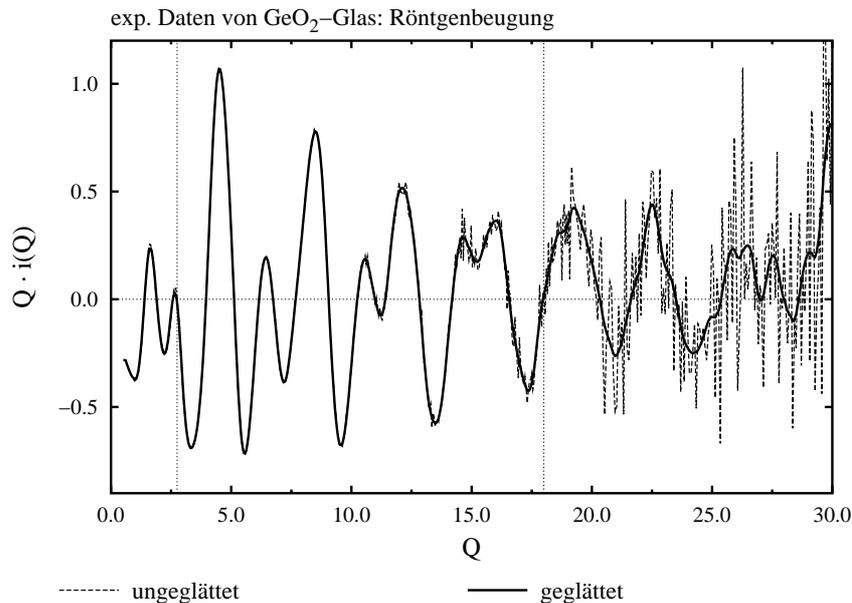
## 7.2 Experimentelle Referenzdaten

Die Modellierungen der Interferenzfunktionen von  $\text{GeO}_2$ -Glas wurden anhand von Referenzdaten aus Röntgenbeugungs- und Neutronenbeugungsexperimenten durchgeführt. Im folgenden werden diese Referenzdaten kurz vorgestellt. Beim Vergleich mit den Referenzdaten für Kieselglas, die in Abschnitt 6 verwendet wurden, fällt auf, daß ein stark ausgeprägter *second sharp diffraction peak* bei der Röntgenbeugung, aber nicht bei der Neutronenbeugung auftritt.

### 7.2.1 Röntgenbeugung

Für die Modellierungen standen mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung (97 keV und 149 keV) gemessene Referenzdaten zu Verfügung. Die Experimente sind – einschließlich der Probenpräparation, den Meßbedingungen und der Datenreduktion – in einer Studie zur Verteilung der Bindungswinkel in  $\text{SiO}_2$ - und  $\text{GeO}_2$ -Glas ausführlich beschrieben (Neuefeind und Liss, 1996). Die Referenzdaten decken Streuvektorlängen im Bereich von  $0.6 \text{ \AA}^{-1}$  bis  $33.5 \text{ \AA}^{-1}$  ab, wobei die statistische Güte der Daten bei großen  $Q$  aufgrund des „ $2\theta$ -fall offs“ der Formfaktoren erwartungsgemäß abnimmt. Eine Abhängigkeit der Peakformen in  $T(r)$  vom  $Q_{max}$  der Fouriertransformation wird von Neuefeind und Liss (1996) ausführlich diskutiert.

Die experimentellen Beobachtungen (gestrichelte Kurve in Abbildung 7.1) wurden für die beabsichtigten Modellierungen zunächst mit einem Tiefpassfilter geglättet (durchgezogene Kurve). Hierbei wurde ebenso wie bei den Modellierungen der Interferenzfunktion von Kieselglas verfahren (s. Abschnitt 6.3.1). Die vertikalen Hilfslinien mar-

**Abbildung 7.1:**

Experimentelle Referenzdaten von GeO<sub>2</sub>-Glas, gemessen mit hochenergetischer Synchrotronstrahlung (Neuefeind und Liss, 1996).  $Q_{max}$  der Experimente beträgt  $33.5 \text{ \AA}^{-1}$ . Weitere Erläuterungen im Text. *Originaldaten freundlicherweise zur Verfügung gestellt von Jörg Neuefeind.*

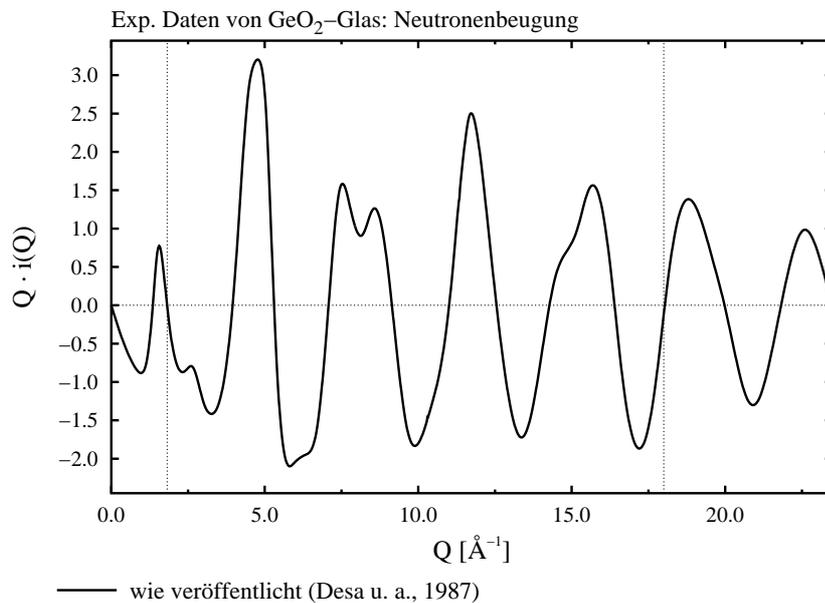
kieren die für die Modellierungen verwendeten Intervallgrenzen  $Q_{min} = 2.75 \text{ \AA}^{-1}$  und  $Q_{max} = 18.00 \text{ \AA}^{-1}$ . Die untere Grenze des Fit-Intervalls liegt direkt hinter dem SSDP<sup>1</sup>. Als obere Grenze  $Q_{max}$  für das Fit-Intervall wurde die Nullstelle bei  $18 \text{ \AA}^{-1}$  gewählt, damit das Fit-Intervall gleich groß wie das bei den Modellierungen der Interferenzfunktionen von Kieselglas (vgl. Abschnitt 6) ist.<sup>2</sup>

### 7.2.2 Neutronenbeugung

Die Referenzdaten für die Neutronenbeugung sind zwei Arbeiten von Desa u. a. (1987, 1988) entnommen. Diese beiden Arbeiten unterscheiden sich im wesentlichen darin, daß in der ersten Publikation (1987) die geglättete Interferenzfunktion noch in tabellarischer Form veröffentlicht wurde (Abbildung 7.2). Die Experimente wurden mit einer Wellenlänge von  $\lambda = 0.503 \text{ \AA}$  ( $0.22 \text{ \AA}^{-1} \leq Q \leq 23.6 \text{ \AA}^{-1}$ ) durchgeführt. Ob die publizierten Daten durch weitere Daten z. B. aus SAS-Experimenten ergänzt oder nach  $Q = 0.0 \text{ \AA}^{-1}$  interpoliert wurden, ist den Veröffentlichungen nicht zu entnehmen.

<sup>1</sup>Die Begründung ist die gleiche wie bei den Referenzdaten bei den Modellierungen der Neutronenbeugungsdaten von Kieselglas (s. Abschnitt 6.4.1).

<sup>2</sup>Neuefeind und Liss (1996) haben zeigen können, daß Beobachtungen bei großen Streuvektorlängen, insbesondere im Bereich von  $23\text{-}33 \text{ \AA}^{-1}$ , trotz des starken Rauschens wertvolle Information entnommen werden können.

**Abbildung 7.2:**

Experimentelle Referenzdaten von GeO<sub>2</sub>-Glas (Neutronenbeugung). Diese Daten wurden von Desa u. a. (1987) in einem Forschungsbericht veröffentlicht. Das  $Q_{max}$  der Experimente beträgt  $23.6 \text{ \AA}^{-1}$ . Weitere Erläuterungen im Text.

Die vertikalen Hilfslinien in Abbildung 7.2 markieren wiederum die bei den Modellierungen verwendeten Intervallgrenzen  $Q_{min} = 1.82 \text{ \AA}^{-1}$  und  $Q_{max} = 18.02 \text{ \AA}^{-1}$  (Nullstelle bei  $18 \text{ \AA}^{-1}$ ). Die untere Grenze des Fit-Intervalls liegt direkt hinter dem FSDP, da der SSDP nur schwach ausgeprägt ist und daher in die Modellierungen einbezogen werden kann. Somit beginnt das Fit-Intervall für die Modellierung mit den Neutronenbeugungsdaten direkt nach dem FSDP, das Fit-Intervall der Modellierung mit Röntgenbeugungsdaten unmittelbar nach dem SSDP. Bei den Modellierungen von Kieselglas in Abschnitt 6 verhielt es sich genau anders, da ein ausgeprägter SSDP in der mit Neutronen gemessenen Interferenzfunktion auftritt.

### 7.3 Verwendete Cluster

Im Gegensatz zu SiO<sub>2</sub> stehen bei GeO<sub>2</sub> nur wenige Kristallstrukturen zur Bildung von Clustern zur Verfügung: Von reinem GeO<sub>2</sub> sind drei verschiedene Kristallstrukturen bekannt, wobei eine von diesen kristallinen Modifikationen im weiteren nicht berücksichtigt wurde, da in ihr Ge oktaedrisch von O koordiniert ist (Rutil-Struktur). In den beiden anderen Kristallstrukturen ist Ge tetraedrisch koordiniert. Analog zu den beiden strukturell ähnlichen SiO<sub>2</sub>-Polymorphen werden die Strukturen als „ $\alpha$ -Quarz GeO<sub>2</sub>“ und „ $\alpha$ -Cristobalit GeO<sub>2</sub>“ bezeichnet. Einen knappen Überblick über die Phasenbeziehungen geben z. B. Desa u. a. (1988). Zusätzlich zu diesen beiden Kristallstrukturen wurden die GeO<sub>4</sub>-Tetraedernetzwerke zweier Alkali-Germanate (Li<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub>O<sub>15</sub> und K<sub>2</sub>Ge<sub>8</sub>O<sub>17</sub>) verwendet, jedoch ohne Berücksichtigung der zusätzlichen Kationen.

Wie in Abschnitt 5 diskutiert, ist die Anzahl der verwendeten Cluster der kritische Parameter hinsichtlich Rechenzeit und Arbeitsspeicher bei der Modellierung der Interferenzfunktionen. Die Auswahl der für die Modellierungen verwendeten Cluster folgte wegen der geringen Zahl von Kristallstrukturen einem anderen Ansatz als im vorangegangenen Kapitel zum Kieselglas. Die gewählten Cluster sind jedoch wiederum Ausschnitte aus den Kristallstrukturen, diesmal sind es allerdings GeO<sub>4</sub>-Tetraederketten, die, quasi in einem *black box*-Verfahren (s. Abbildung 7.3), automatisch erzeugt wurden (Schritt 1). Anschliessend wurde für jede Kristallstruktur und jede Kettenlänge jeweils ein Cluster für die Modellierungen ausgewählt (Schritt 2):

**1. Generierung der Cluster** Für jede der vier kristallinen Modifikationen wurden alle  $m$  verschiedenen Ketten mit jeweils mindestens drei bis maximal acht Tetraedern bestimmt, wobei ein einfacher Test auf Gleichheit zweier Ketten die Summe der interatomaren Abstände als „*fingerprint*“ einer Kette verwendet. Ringe sind als Spezialfälle (geschlossene Ketten) zugelassen. Insgesamt wurden auf diese Weise 2389 verschiedene Tetraederketten erzeugt, deren Verteilung auf die vier Kristallstrukturen Tabelle 7.2 entnommen werden kann.

**Tabelle 7.2:**

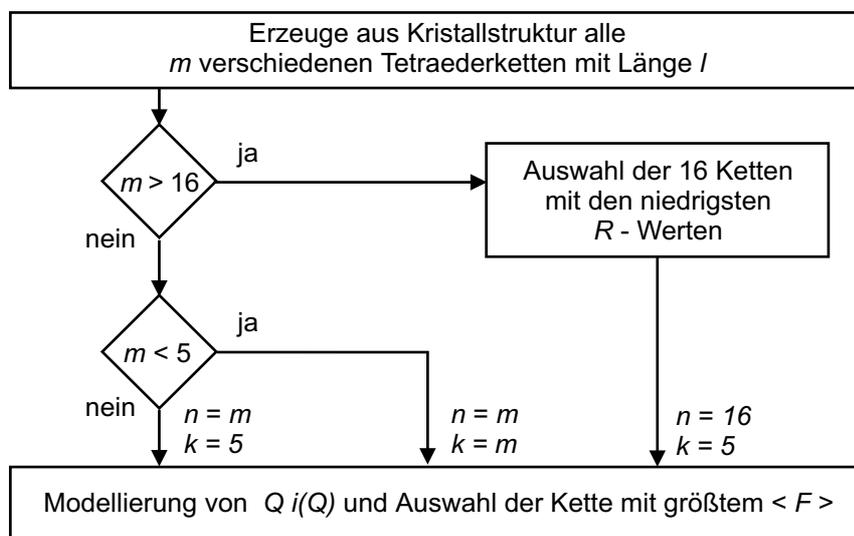
Anzahlen der erzeugten Tetraederketten. Insgesamt wurden aus den vier verwendeten Kristallstrukturen 2389 verschiedene Tetraederketten generiert. Weitere Erläuterungen im Text.

Kristallstruktur	Länge der Tetraederketten					
	3	4	5	6	7	8
GeO <sub>2</sub> (qtz-Typ)	4	9	30	79	241	658
GeO <sub>2</sub> (crs-Typ)	4	9	30	73	228	638
Li <sub>2</sub> Ge <sub>7</sub> O <sub>15</sub>	9	16	27	52	93	174
K <sub>2</sub> Ge <sub>8</sub> O <sub>17</sub>	2	3	2	3	2	3

**2. Bewertung der Cluster und Vorauswahl** Die Vorauswahl der Cluster erfolgte separat für jede Kristallstruktur und jede Kettenlänge, so daß danach 24 Cluster (4 Kristallstrukturen, 6 Kettenlängen) für die Modellierungen der Interferenzfunktion von  $\text{GeO}_2$ -Glas zur Verfügung standen. Für jede Kristallstruktur und jede Kettenlänge wurde dann von den  $m$  Clustern jeweils derjenige ausgewählt, dessen Interferenzfunktion am besten derjenigen von  $\text{GeO}_2$ -Glas entspricht. Hierzu wird ohne Anpassung der Debye-Waller-Faktoren die 5er-Kombination ( $k = 5$ ) mit dem niedrigsten  $R$ -Wert bestimmt. Für die späteren Modellierungen (mit Clustern aus allen Kristallstrukturen) wird aus dieser Kombination der Cluster mit dem höchsten mittleren fraktionellen Anteil  $F$  ausgewählt.

Aufgrund der Anzahl der generierten Cluster sind zwei Sonderfällen möglich, die folgendermassen behandelt werden:

- $m < 5$ : Wenn es für eine Kristallstruktur weniger als 5 verschiedene Ketten gleicher Länge gibt, wird statt der 5er- die entsprechende  $m$ -er-Kombinationen berechnet.
- $m > 16$ : Gibt es mehr als 16 verschiedene Ketten gleicher Länge, werden Berechnungen der  $R$ -Werte der einzelnen Cluster  $k = 1$  vorgeschaltet und die 16 Cluster mit den niedrigsten  $R$ -Werte bestimmt.

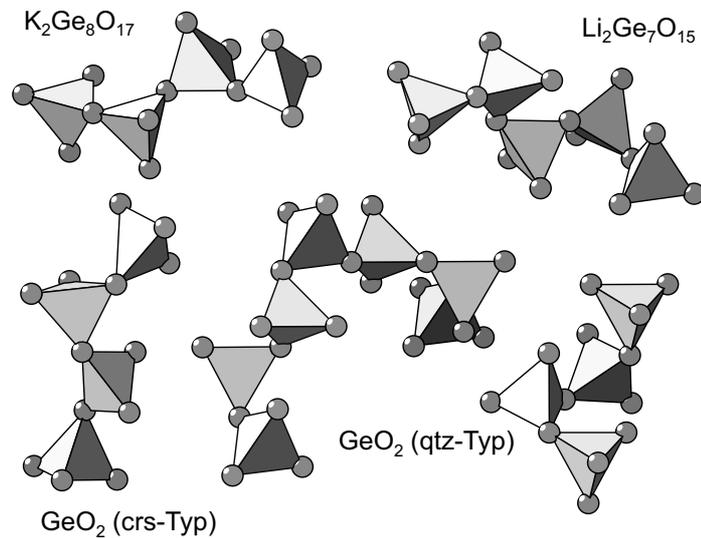


**Abbildung 7.3:**

Schema zur Vorauswahl der verwendeten Cluster. Der dargestellte Ablauf wurde insgesamt 24-mal angewendet, für jede der vier Kristallstrukturen und jede der sechs Kettenlängen einmal. Ausgewählt wird von den  $m$  Clustern derjenige mit dem größten fraktionellen Anteil in den 5er-Kombinationen ( $k = 5$ ); die entsprechenden Modellierungen werden ohne DW-Faktoren und mit maximal 16 verschiedenen Clustern ( $n = 16$ ) durchgeführt. Für Erläuterungen der Sonderfälle mit mehr als 16 Clustern ( $m > 16$ ) oder weniger als 5 Clustern ( $m < 5$ ) siehe Text.

Mit diesem Verfahren wurden 24 verschiedene Cluster, hier:  $\text{GeO}_4$ -Tetraederketten, ausgewählt: für jede Kristallstruktur und jede Kettenlänge (drei bis acht Tetraeder) jeweils einer. Diese „Vorauswahl“ erfolgte separat anhand der Referenzdaten der Röntgen- und der Neutronenbeugung, d. h. für die anschließenden Modellierungen wurden für die beiden Strahlungsarten zum Teil unterschiedliche Cluster gewählt. Interessanterweise wurden für beide Strahlungsarten keine Ringe ausgewählt.

Das beschriebene Vorgehen garantiert nicht mit 100-prozentiger Sicherheit, daß letztlich auch die besten Cluster-Kombinationen – bezogen auf die ursprüngliche Menge von 2389 Clustern – gefunden wurden, doch wurde durch diese Vorauswahl einer kleinen Menge von Clustern, deren Interferenzfunktionen den Referenzdaten möglichst gut entsprechen, die Anzahl der Cluster auf ein handhabbares Maß (hinsichtlich der zu Verfügung stehenden Rechenzeit) reduziert. Einige Beispiele der so generierten und vorausgewählten Cluster zeigt Abbildung 7.4. Im folgenden Abschnitt werden die mit diesen 24 Clustern modellierten Interferenzfunktionen von 5er-Kombinationen vorgestellt.



**Abbildung 7.4:** Beispiele von Tetraederketten. Die hier dargestellten Ketten sind an der besten Modellfunktion für die Neutronenbeugungsdaten beteiligt.

## 7.4 Ergebnisse der Modellierungen

Für beide Strahlungsarten wurde mit den ausgewählten 24 Clustern die besten Modellfunktionen aller 5er-Kombinationen berechnet. Diese Modellierungen erfolgten aus Laufzeitgründen ohne Anpassung der Debye-Waller-Faktoren. Lediglich für die Cluster-Kombinationen mit dem jeweils niedrigsten  $R$ -Wert wurde die Modellierung einschließlich Anpassung der Debye-Waller-Faktoren wiederholt. Dieses Vorgehen ermöglichte eine relative schnelle Bestimmung von Modellfunktionen mit möglichst guten  $R$ -Werten.

Die Ergebnisse der Modellierungen werden für beide Strahlungsarten zunächst in Abschnitt 7.4.1 anhand der besten Modellfunktionen (reziproker Raum) vorgestellt. Die Diskussion der aus der besten Modellfunktion berechneten Verteilungsfunktionen (realer Raum) schliesst sich in Abschnitt 7.4.2 an.

### 7.4.1 Modellfunktionen

Die Ergebnisse für die besten Modellierungen sind in Tabelle 7.3 zusammengestellt. Für beide Strahlungsarten wurden mit den vorausgewählten 24 Clustern die Interferenzfunktionen aller 5er-Kombinationen ohne Debye-Waller-Faktoren modelliert.

Für die Modellierung der mit *Synchrotronstrahlung* gemessenen Interferenzfunktion beträgt der niedrigste  $R$ -Wert 30.86%. Diese Modellfunktion ist eine Linearkombination der Interferenzfunktionen zweier Ketten mit vier Tetraedern (qtzgeo\_c04\_h mit  $F = 32\%$  und 0ligeo\_c04\_j mit  $F = 24\%$ ), zweier Ketten mit fünf Tetraedern (qtzgeo\_c05\_f mit  $F = 18\%$  und 0ligeo\_c05\_c mit  $F = 12\%$ ) und einer Kette

**Tabelle 7.3:**

$R$ -Werte der besten Modellierungen. Für die Modellierungen ohne DW-Faktoren ist  $R_{min}$  angegeben. Für die entsprechende Kombination wurde zusätzlich die beste Modellfunktion mit DW-Faktoren bestimmt. Im unteren Teil der Tabelle sind die fraktionellen Zusammensetzungen ( $\sum F_j = 1.00$ ) der zugehörigen Cluster-Kombinationen angegeben. Weitere Erläuterungen im Text.

Röntgenbeugung			Neutronenbeugung		
DW-Faktoren	ohne	mit	DW-Faktoren	ohne	mit
R[%]	30.86	20.55	R[%]	18.87	13.90
Cluster	F [%]		Cluster	F [%]	
crsgeo_c06ak	0.14	0.17	crsgeo-c04_h	0.09	0.01
qtzgeo_c04_h	0.32	0.25	qtzgeo-c04_d	0.32	0.32
qtzgeo_c05_f	0.18	0.35	qtzgeo-c07bh	0.18	0.29
0ligeo_c04_j	0.24	0.18	00kgeo-c04_a	0.17	0.20
0ligeo_c05_c	0.12	0.05	0ligeo-c05_d	0.24	0.17

mit sechs Tetraedern (*crsgeo\_c06ak* mit  $F = 14\%$ ). Zur besten Linearkombination tragen demnach Cluster aus drei der vier verwendeten Kristallstrukturen bei. Die Verfeinerung dieser Kombination mit Anpassung von Debye-Waller-Faktoren erniedrigt den  $R$ -Wert deutlich auf 20.55%. Beide Modellfunktionen und die Referenzdaten sind in Abbildung 7.5(a) dargestellt.

Für die Modellierung der mit *Neutronenstrahlung* gemessenen Interferenzfunktion beträgt der niedrigste  $R$ -Wert 18.87%. Diese Modellfunktion ist eine Linearkombination der Interferenzfunktionen dreier Vierer-Ketten (*crsgeo-c04\_h* mit  $F = 9\%$ , *qtzgeo-c04\_d* mit  $F = 32\%$  und *00kgeo-c04\_a*) mit  $F = 17\%$ ), einer Ketten mit fünf Tetraedern (*01lgeo-c05\_d* mit  $F = 24\%$ ) und einer Kette mit sieben Tetraedern (*qtzgeo-c06ak* mit  $F = 14\%$ ). Zur besten Linearkombination tragen Cluster aus allen vier verwendeten Kristallstrukturen bei. Die Verfeinerung dieser Kombination mit Anpassung von Debye-Waller-Faktoren erniedrigt den  $R$ -Wert auf 13.90%. Beide Modellfunktionen und die Referenzdaten sind in Abbildung 7.5(b) dargestellt.

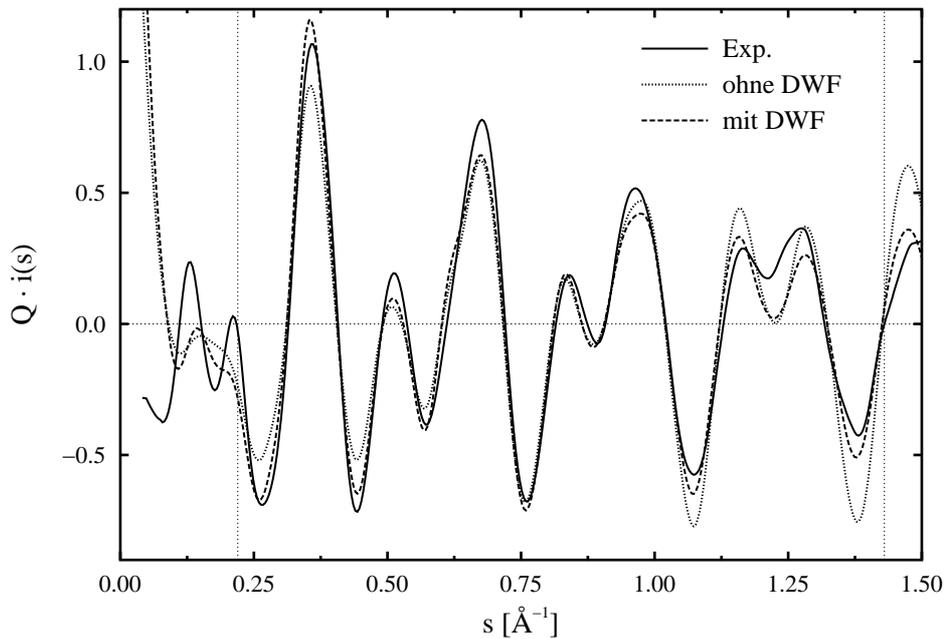
Die Modellfunktionen entsprechen im Falle der *Neutronenbeugung* deutlich besser der experimentellen Interferenzfunktion. Dies liegt möglicherweise daran, dass der *second sharp diffraction peak* (SSDP) in der Interferenzfunktion bei der Neutronenbeugung nicht so stark ausgeprägt ist und der Bereich bei kleineren  $Q$  daher besser gefittet werden kann (vgl. Abbildungen 7.5(a) und 7.5(b)). Durch die geringe Größe der verwendeten Cluster und dem damit einhergehenden *finite size effect* können die Minima und Maxima bei kleinen Streuvektorklängen nicht so gut modelliert werden. Dies steht in Einklang mit den Ergebnisse der Modellierungen der Interferenzfunktionen von Kieselglas (Abschnitt 6); dort weist die Interferenzfunktion des Neutronenexperimentes einen ebenfalls deutlich ausgeprägten SSDP auf und die  $R$ -Werte der Modellfunktionen sind schlechter.

Vergleicht man die niedrigsten  $R$ -Werte der Modellfunktionen beider untersuchter Gläser in Tabelle 7.4, springt eines besonders ins Auge: Bei Kieselglas sind die  $R$ -Werte der Modellierungen der Röntgenbeugungsdaten niedriger, beim GeO<sub>2</sub>-Glas verhält es sich bezüglich der Strahlungsarten umgekehrt. Berücksichtigt man diese „Vertauschung“, so liegen die  $R$ -Werte der Modellierungen der Interferenzfunktion mit verfeinerten DW-

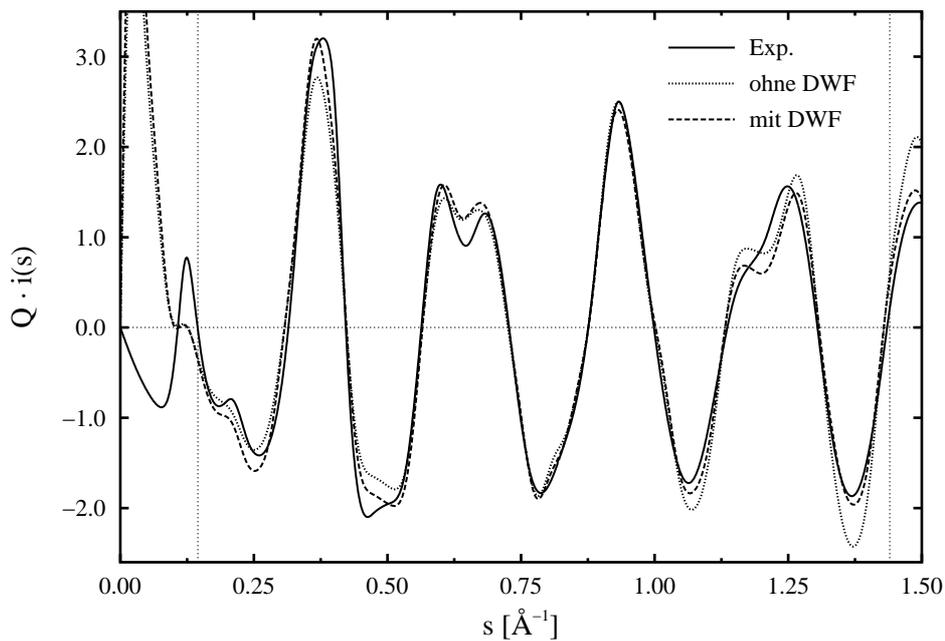
**Tabelle 7.4:**

Die niedrigsten  $R$ -Werte der Modellierungen mit fünf Clustern für GeO<sub>2</sub>-Glas und Kieselglas (aus Abschnitt 6) im Vergleich ( $R_{min}^x$  bei Röntgenbeugung,  $R_{min}^n$  bei Neutronenbeugung). Angegeben sind die niedrigsten  $R$ -Werte für die Modellierungen mit und ohne Anpassung von Debye-Waller-Faktoren.

DW-Faktoren	GeO <sub>2</sub> -Glas		SiO <sub>2</sub> -Glas	
	ohne	mit	ohne	mit
$R_{min}^x$ [%]	30.86	20.55	14.26	13.62
$R_{min}^n$ [%]	18.87	13.90	21.37	18.55



(a) Beugung mit Synchrotronstrahlung: beste Fits mit 5 Clustern ( $k = 5$ ). Die  $R$ -Werte betragen 30.86% (ohne DW-Faktoren) und 20.55% (mit DW-Faktoren).



(b) Neutronenbeugung: beste Fits mit 5 Clustern ( $k = 5$ ). Die  $R$ -Werte betragen 18.87% (ohne DW-Faktoren) und 13.90% (mit DW-Faktoren).

**Abbildung 7.5:**

Die besten Modellfunktionen im Vergleich zu den experimentellen Referenzdaten (*oben*: Synchrotronstrahlung, *unten*: Neutronenstrahlung) von  $\text{GeO}_2$ -Glas. Die vertikalen Linien geben die Fit-Intervalle an.

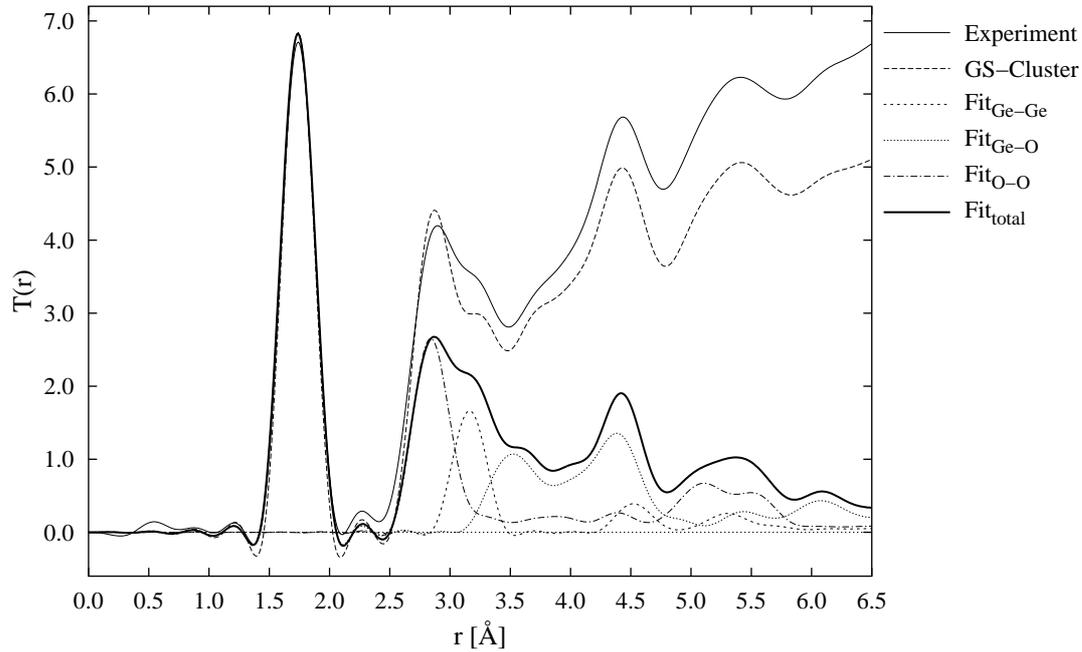
Faktoren von  $\text{GeO}_2$ -Glas ( $R_{min}^x = 20.55\%$ ,  $R_{min}^n = 13.90\%$ ) nur wenig höher als diejenigen beim Kieselglas ( $R_{min}^n = 18.55\%$ ,  $R_{min}^x = 13.62\%$ ). Die Ergebnisse – insbesondere der  $R_{min}^n$ -Wert von 13.90% – belegen, daß der in diesem Kapitel gewählte Ansatz zur Bestimmung einer möglichst guten Modell-Interferenzfunktion von  $\text{GeO}_2$ -Glas ähnlich gute Ergebnisse liefert, wie der *brute force*-Ansatz, welcher für Kieselglas in Abschnitt 6 angewendet worden war, trotz der Tatsache, daß bei den  $\text{GeO}_2$ -Modellierungen auf deutlich weniger Kristallstrukturen als Quelle für die Cluster zurückgegriffen wurde.

### 7.4.2 Radiale Verteilungsfunktionen

Die Ergebnisse im direkten Raum (Verteilungsfunktionen) werden ebenfalls anhand der Modellfunktion mit dem niedrigsten  $R$ -Wert ( $R = 13.90\%$ , Neutronenbeugung) diskutiert. Abbildung 7.6 zeigt die totalen und partiellen radialen Korrelationsfunktionen, die durch Fourier-Transformation aus dieser Modellfunktion, s. Abbildung 7.5(b), berechnet wurden. Zum Vergleich wurde eine FT (mit gleichen Parametern  $s_{min}, s_{max}, \Delta s, \Delta r$ ) der Referenzdaten (Experiment) und der Interferenzfunktion eines sphärischen Clusters (Wefing, 1999b, „GS-Cluster“) durchgeführt. Tabelle 7.5 enthält die Positionen der Maxima in  $T(r)$  und zusätzliche Daten aus der Veröffentlichung von Price u. a. (1998).

In der Tabelle sind die Lagen von „Schultern“ in den totalen Verteilungsfunktionen in Klammern gesetzt. Die in der vorliegenden Arbeit entwickelte Methode erlaubt für diese Schultern über die partiellen Funktionen ( $r_{\text{Ge-O}}$ ,  $r_{\text{O-O}}$  und  $r_{\text{Ge-Ge}}$ ) zum einen die Zuordnung zu den Maxima konkreter Atompaare und zum anderen eine genauere Bestimmung der zugehörigen interatomaren Abstände. Die interatomaren Abstände der ersten und zweiten Koordinationssphäre (1.74, 2.84 und 3.16 Å) stimmen mit den Literaturwerten (1.73, 2.83 und 3.16 Å) sehr gut überein.

Trotz des *finite size effects*, der bei den verwendeten  $\text{GeO}_4$ -Tetraederketten auftritt, ist bereits in Abbildung 7.6 an der totalen Korrelationsfunktion eine sehr gute Übereinstimmung der *Positionen* der Maxima der ausgewählten Clustermischung mit denjenigen des Experiments und des sphärischen Cluster erkennbar. Insbesondere an den vorhandenen Schultern der Peaks zeigt sich, wie wertvoll eine sichere Identifikation der einzelnen Paar-Korrelationen sein kann.

**Abbildung 7.6:**

Neutronenbeugung: Radiale Verteilungsfunktionen  $T(r)$  der Referenzdaten („Experiment“), eines  $\text{GeO}_2$ -Clusters (Wefing, 1999b, „GS-Cluster“) sowie der besten Modell-Interferenzfunktion („Fit<sub>total</sub>“). Die partiellen  $T(r)$  („Fit<sub>Ge-Ge</sub>“, „Fit<sub>Ge-O</sub>“ und „Fit<sub>O-O</sub>“) des Modells sind Fouriertransformierte der partiellen Interferenzfunktionen. Zur Reduzierung von Abbrucheffekten wurde die Lorch-Funktion eingesetzt.

**Tabelle 7.5:**

Übersicht der Peakpositionen aus Abbildung 7.6 ( $r$  jeweils in Ångström). In Klammern angegebene Werte der totalen Verteilungsfunktionen geben ungefähr die Lagen von Schultern in den totalen Verteilungsfunktionen an. Die Ablesegenauigkeit der Peaklagen entspricht der bei der Fouriertransformation verwendeten Schrittweite in  $r$  von  $0.01 \text{ \AA}$ .

Price u. a. (1998)	GS-Cluster	Experiment	Modell			
$r_{total}$	$r_{total}$	$r_{total}$	$r_{total}$	$r_{Ge-O}$	$r_{O-O}$	$r_{Ge-Ge}$
1.73	1.74	1.74	1.74	1.74		
2.83	2.87	2.89	2.86		2.84	
3.16	(3.24)	(3.20)	(3.16)			3.16
	(3.70)	(3.73)	(3.62)	3.52	3.88	
	4.43	4.44	4.42	4.39	4.39	4.52
					5.11	
	5.42	5.41	5.38	5.44	5.50	5.30

## 7.5 Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden Modellierungen der Interferenzfunktionen für amorphes GeO<sub>2</sub> auf der Grundlage experimenteller Daten sowohl für Röntgen- als auch Neutronenbeugung vorgestellt. Die Auswahl der für die Modellierungen verwendeten Cluster folgte wegen der nur wenigen kristallinen Modifikationen von GeO<sub>2</sub> mit Hilfe eines modifizierten Ansatzes als im vorangeegangenen Kapitel zum Kieselglas. Ferner sollte demonstriert werden, wie mit geringem Zeitaufwand eine Modell-Interferenzfunktion gefunden werden kann, die die experimentellen Referenzdaten möglichst gut und in wesentlichen Aspekten beschreibt. Hierzu wurden Cluster, und zwar Ketten aus drei bis acht GeO<sub>4</sub>-Tetraedern, automatisch aus vier verschiedenen Kristallstrukturen generiert. Von diesen 2389 Clustern wurden 24 Cluster mit einem objektiven Ranking-Verfahren für die anschließenden Modellierungen ausgewählt. Die weiteren Modellierungen erfolgten aus Laufzeitgründen zunächst ohne Anpassung von Debye-Waller-Faktoren. Für beide Strahlungsarten wurden jeweils die Modell-Interferenzfunktionen mit dem niedrigsten *R*-Wert durch Anpassung der Debye-Waller-Faktoren „verfeinert“.

Die *R*-Werte der so erhaltenen Modell-Interferenzfunktionen betragen 20.55% (Röntgenbeugung) bzw. 13.90% (Neutronenbeugung). Im Gegensatz zu den Modellierungen von Kieselglas (in Kapitel 6) kann bei GeO<sub>2</sub> die Interferenzfunktion für Neutronenbeugung besser modelliert werden. Der Unterschied in den *R*-Werten beider Strahlungsarten ist – ebenso wie beim Kieselglas – darauf zurück zu führen, daß in der schlechter zu modellierenden Interferenzfunktion bei kleinen Impulsüberträgen ein *second sharp diffraction peak* auftritt.

Die interatomaren Abstände der ersten beiden Koordinationssphären in den resultierenden radialen Korrelationsfunktionen, die durch Fourier-Transformation aus der besten modellierten Interferenzfunktion berechnet wurden, stimmen gut mit Literaturwerten überein. Eine Identifizierung von plausiblen Abständen für größere *r* war ebenfalls möglich, wenngleich durch den *finite size effect* mit einer gewissen Unsicherheit behaftet.

Die Ergebnisse belegen, daß der in diesem Kapitel gewählte Ansatz zur Bestimmung einer möglichst guten Modell-Interferenzfunktion von GeO<sub>2</sub>-Glas qualitativ vergleichbare Ergebnisse liefern kann wie der *brute force*-Ansatz, welcher für das Kieselglas in Abschnitt 6 angewendet wurde. Anhand der partiellen Korrelationsfunktionen konnte insbesondere gezeigt werden, daß eine einzige gute Modell-Interferenzfunktion bereits ausreichen kann, um bei Beugungsexperimente mit nur einer Wellenlänge die Korrelationen von Atompaaren in binären nichtkristallinen Materialien zu identifizieren.

# **Teil IV**

## **Diskussion**



## 8 Diskussion und Ausblick

Die in der vorliegenden Arbeit vorgestellte Methode, Interferenzfunktionen von nichtkristallinen Festkörpern auf der Basis von experimentellen Daten zu modellieren, ist in erster Linie als ein Werkzeug zu betrachten, das wertvolle ergänzende Informationen bei der Auswertung von Experimenten und der Vorbereitung von aufwendigeren Modellierungen, die dreidimensionale Strukturmodelle liefern, bereitstellt. Dieser Umstand ist bei der Diskussion des Ansatzes zu berücksichtigen, um zu einem klaren Bild über Möglichkeiten und Begrenzungen kommen.

Im folgenden werden die Möglichkeiten zusammengefasst und weitere Anwendungsmöglichkeiten aufgezeigt.

### 8.1 Bewertung der Methode

Das in dieser Arbeit diskutierte Modellierungsverfahren von Interferenzfunktionen kovalenter Gläser, hat Stärken und Schwächen, deren Bewertung im Kontext der in Teil I dargestellten grundsätzlichen Probleme bei der „Strukturanalyse“ von nichtkristallinen Materialien zu sehen ist. Der besondere Vorzug des Verfahrens liegt sicher in der erhöhten gewinnbaren Strukturinformation aus Beugungsexperimenten und ist im Wesentlichen dadurch begründet, daß die bei den Modellierungen eingesetzten Cluster räumlich bekannte Atomanordnungen bereitstellen.

#### Pluspunkte der Methode

1. Modellierung von Interferenzfunktionen  
An den Beispielen zweier kovalenter Gläser ( $\text{SiO}_2$  und  $\text{GeO}_2$ ) wurde gezeigt, daß die Interferenzfunktionen nichtkristalliner Materialien in zufriedenstellender Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen modelliert werden können. Die Fouriertransformierten dieser Modell-Funktionen liefern ihrerseits radiale Verteilungsfunktionen, die im Einklang mit Ergebnissen (radiale Abstandsverteilungen und Bindungswinkelverteilungen) anderer Arbeiten stehen.
2. Berechnung partieller Funktionen  
Selbst wenn ein Beugungsexperiment nur eine *totale* Verteilungsfunktionen liefert, wie es z. B. bei 1-Wellenlängen-Beugungsexperimenten der Fall ist, können *partielle* Modell-Interferenzfunktionen berechnet und fourier-transformiert werden. Die konventionelle Auswertung experimenteller Daten erlaubt dagegen nur die Bestim-

mung von totalen Verteilungsfunktionen ohne Möglichkeit, nach einzelnen Atompaaren aufzulösen.

3. Statistische Analyse von Bindungswinkeln und interatomaren Abständen  
Da die Geometrien der eingesetzten Cluster bekannt sind, können auch Verteilungen von Bindungslängen und -winkeln ebenso wie die Verteilungen interatomarer Abstände bestimmt werden. Die Bestimmung von Bindungswinkelverteilungen setzt allerdings umfangreichere Modellierungen mit ausreichend vielen verschiedenartigen Clustern voraus.
4. Automatisierung der Modellierung  
Die Generierung von Clustern für die Modellierungen kann – wie in Abschnitt 7 am Beispiel  $\text{GeO}_2$ -Glas gezeigt – automatisiert werden. Dies ermöglicht eine schnelle Auswahl von potentiell gut geeigneten Clustern zur Berechnung einer Modellfunktion.  
Die Cluster müssen dabei nicht unbedingt aus Kristallstrukturen stammen. Denkbar wäre auch eine zufällige Erzeugung von Clustern mit Hilfe eines einfachen MC-Verfahrens unter Verwendung von Randbedingungen für Atomabstände und Bindungswinkel.

### Einschränkungen der Methode und offene Fragestellungen

1. Demonstration nur an 2-Komponenten-Systemen  
Die Modellierungstechnik wurde bisher nur für kovalente Gläser mit jeweils zwei Elementen ( $\text{SiO}_2$ - und  $\text{GeO}_2$ -Glas) angewandt. Eine Erweiterung auf Mehrkomponentensysteme steht noch aus. Die bisherigen Ergebnisse lassen jedoch erwarten, daß die Methode leistungsfähig ist und das Potenzial hat, auch bei komplexeren Stoffsystemen erfolgreich eingesetzt zu werden.
2. Qualität der experimentellen Referenzfunktion  
Wie die bisher durchgeführten Modellierungen gezeigt haben, sind die Anforderungen an die Qualität der experimentellen Referenzdaten hoch. Diese sollten vor allem keine störenden Schwankungen und Modulationen aufweisen.
3. Kleinwinkelstreuung und “finite size effect”  
Die bisher erhaltenen Modellfunktionen sind im Bereich der Kleinwinkelstreuung und insbesondere bei Auftreten charakteristischer *sharp diffraction peaks*, zwangsläufig bedingt durch die begrenzte Größe und – untergeordnet – die Form der Cluster weniger „gut“ definiert als bei höheren Impulsüberträgen. Dadurch ergibt sich auch der sogenannte “finite size effect” bei der Fouriertransformation der Interferenzfunktionen: für größere  $r$  resultiert ein deutliches „Abfallen“ in der radialen Korrelationsfunktion  $T(r)$  im Vergleich zur (totalen) Korrelationsfunktion des Experimentes.  
Es konnte gezeigt werden, daß das Auftreten markanter *second sharp diffraction peaks* die Modellierung bei kleineren Impulsüberträgen  $Q$  erschwert. Hierbei wur-

de ein Abhängigkeit von der chemischen Zusammensetzung des Materials sowie der verwendeten Strahlungsart beobachtet.

#### 4. Abhängigkeit der Resultate von den verwendeten Clustern

Die Modellierungstechnik ist natürlich ein „Filter“ auf der Basis der strukturellen Eigenschaften der verwendeten Cluster. So können z. B. interatomare Abstände, die nicht in den Clustern selbst vorkommen, lediglich durch Überlagerung von benachbarten Peaks auftreten und sind daher abhängig von der gewählten Auflösung in  $r$  und der Peaksverbreiterung, die aus den verwendeten Debye-Waller-Faktoren resultiert. Daher sollte die Auswahl bzw. Generierung der Cluster entsprechend sorgfältig vorgegangen werden.

#### 5. Keine dreidimensionalen Strukturmodelle

Im Gegensatz zu den aufwendigeren Modellierungstechniken wie MD oder (R)MC sind dreidimensionale Strukturmodelle nicht Ergebnis der Modellierungen. Es werden lediglich Aussagen *über* die Struktur des untersuchten Glases gemacht (interatomare Abstände, Bindungswinkel und deren Verteilungen).

In Zusammenfassung der angeführten Stärken und Schwächen zeigt, daß die Methode nicht für sich allein stehen kann, sondern vornehmlich als sinnvolle Ergänzung zu bekannten Verfahren, besonders der Auswertung von 1-Wellenlängen-Beugungsexperimenten, betrachtet werden muß. Die vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten werden im nächsten Abschnitt zusammengefasst.

## 8.2 Anwendungsmöglichkeiten

Die systematischen Untersuchungen in den Teilen II und III der vorliegenden Arbeit haben gezeigt, daß eine mit der vorgestellten Methode modellierten Interferenzfunktion eines nichtkristallinen Materials als sinnvolle Ergänzung zu anderen Techniken der Strukturuntersuchung derartiger Materialien angesehen werden kann. Mögliche Einsatzbereiche der Methoden sind zu sehen in:

- ▷ Auswertung und Vorbereitung von Beugungsexperimenten
- ▷ Motivsuche in Gläsern
- ▷ Bewertung von Startmodellen für Strukturmodellierungen

### Beugungsexperimente

An den Beispielen zweier kovalenter Gläser wurde gezeigt, daß die Bestimmung von partiellen Modell-Interferenzfunktionen und die daraus berechneten Verteilungsfunktionen als sinnvolle Ergänzung zur Auswertung und Interpretation von 1-Wellenlängen-

Experimenten eingesetzt werden können.<sup>1</sup> Die Stärken des vorgestellten Verfahrens kommen besonders zu tragen, wenn nur ein einziges Experiment durchgeführt wurde und unmittelbar nur *totale* Verteilungsfunktionen ermittelt werden können. Dann werden mit Hilfe der hier dargestellten Methode ermöglicht:

- Bestimmung von partiellen Funktionen ( $i(Q)$ ,  $T(r)$  usw.) und Identifizierung interatomarer Abstände zu konkreten Atompaaren
- Bestimmung von Bindungswinkeln und deren Verteilungen
- „Anschärfung“ der Verteilungsfunktionen im direkten Raum durch Extrapolation durch Fitten der Modellfunktion bis zum experimentellen  $Q_{max}$  mit anschließender Fourier-Transformation über dieses  $Q_{max}$  hinaus (maximal bis zur Definitionsgrenze der Atomformfaktoren).

Ferner könnten Modell-Interferenzfunktionen in die Planung von Experimenten, die element-spezifische Streukontraste ausnutzen, einbezogen werden. Beugungsexperimenten, in denen z. B. anomale Streuung zur Extraktion von partiellen Interferenzfunktionen eingesetzt wird, gehen typischerweise zunächst Laborexperimente mit Röntgenröhren (Referenzdaten) voraus, bevor die Substanz an Großforschungseinrichtungen weiter untersucht wird. I. d. R. werden bei binären Stoffsystemen dann drei Beugungsexperimente mit verschiedenen Wellenlängen benötigt (vgl. Abschnitt 2.3). Wenn für die Labormessungen eine passable Modell-Interferenzfunktion gefunden werden kann, besteht die Möglichkeit, mit der zugehörigen Cluster-Kombination und den theoretischen Korrekturtermen  $\Delta f'$  und  $\Delta f''$  geeignete Wellenlängen zu bestimmen, die maximale Streukontraste ermöglichen.

Auf ähnliche Weise könnten die Streukontraste auch durch isomorphe Substitution (teilweiser Ersatz eines Streuers durch einen anderen) variiert werden, um abzuschätzen, welche quantitativen Auswirkungen auf die Beugungsintensitäten zu erwarten wären.<sup>2</sup>

### Motivsuche

Die Methode kann auch zur Motivsuche eingesetzt werden, indem mit geeigneten Clustern versucht wird, typische superstrukturellen Baueinheiten (s. Tabelle 1.1 auf Seite 20) in Gläsern zu identifizieren, z.B. Ringe, eventuell auch Ringgrößenverteilungen. Im Sinne von Negativtests können dabei auch bestimmte Baumotive ausgeschlossen werden, wie für das Kieselglas am Beispiel des Ringes aus der Stishovit-Struktur gezeigt wurde. Somit können ungeeignete Cluster und „falsche“ Koordinationen von Atomen erkannt und „gefiltert“ werden.

### Bewertung von Startmodellen

Neben der Analyse von dreidimensionalen Strukturmodellen (Berechnung von Interferenz- und Verteilungsfunktionen) kann die Methode auch bei Vorarbeiten für auf-

---

<sup>1</sup>Das im Rahmen dieser Arbeit erstellte Programm CLUSCAT kann dabei als universelles Tool eingesetzt werden.

<sup>2</sup>Berechnungen dieser Art werden ebenfalls von CLUSCAT unterstützt.

wendigerer Modellierungen (RMC, MD) eingesetzt werden, wenn es um die Bewertung von Startmodellen geht, die für spätere Strukturmodellierungen in Frage kommen.

- Hier ergibt sich auch ein schöne – nicht triviale – Aufgabe für eine künftige Arbeit: die Generierung periodischer oder nichtperiodischer Startmodelle aus geeigneten kleinen Clustern (Schritt 1), die für (R)MC-Modellierungen oder MD-Simulationen benutzt werden können (Schritt 2).

Ansatzweise sind solche Algorithmen bereits anderweitig implementiert: in TUMBLEWEED von Wefing (1999a) besteht z. B. bereits die Möglichkeit, nicht nur einzelne Koordinationspolyeder an den „Keim“ des Strukturmodells anzufügen, sondern auch ganze Gruppen mehrerer Koordinationspolyeder. Für die Auswahl von Gruppen ( $\equiv$  Cluster im Sinne der hier vorgestellten Modellierungsmethode), die für Strukturmodelle besonders geeignet erscheinen, kann das hier vorgestellten Verfahren eingesetzt werden.



## Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der „Strukturanalyse“ nichtkristalliner Materialien an den Beispielen zweier kovalenter Gläser (Kieselglas und  $\text{GeO}_2$ -Glas). Im Gegensatz zu Kristallstrukturen können die Strukturen von nichtkristallinen Substanzen wie Gläsern keine experimentelle Abbildung erfahren, da in ihnen keine *Fernordnung* der Atome vorliegt. In Sinne der Beugungstheorie ist die Probe als gigantische Elementarzelle mit sphärischer Symmetrie zu betrachten, deren Fouriertransformierte dann bekanntlich eine kontinuierliche eindimensionale Funktion vom Abstand  $r$  zum Aufpunkt ist. Experimente können daher lediglich Aussagen über *Nahordnungen* wie mittlere Koordinationszahlen und mittlere interatomare Abstände im Bereich der ersten oder bestenfalls zweiten Koordinationssphäre machen. D. h. die Ergebnisse sind bei den – hier betrachteten – Beugungsmethoden eindimensionale radiale Verteilungsfunktionen im direkten Raum und erlauben daher keine unmittelbare dreidimensionale Darstellung der Atomanordnungen. Die vorliegende Arbeit eröffnet Möglichkeiten, die Interpretation der Ergebnisse von Beugungsexperimenten zu verbessern.

Es wird ein neuartiger Ansatz zur Modellierung von Beugungsdaten nichtkristalliner Materialien eingeführt. Als Referenz wird die Streuintensität *eines* Beugungsexperimentes benötigt. Das Verfahren beruht auf einer „erweiterten Debye-Formel“ mit der die Interferenzfunktion  $i(Q)$  eines hypothetischen *Pulvergemisches* verschiedenartiger Körner berechnet werden kann. Als Streuobjekte dienten hier Atomgruppen (Cluster) mit Durchmessern bis zu  $10 \text{ \AA}$ , die Ausschnitte bekannter Kristallstrukturen sind. Die Modellierung erfolgt dabei im reziproken Raum: zunächst werden für alle Cluster die reduzierten Interferenzfunktionen berechnet, anschließend werden mit diesen Interferenzfunktionen in einem *Least Squares*-Verfahren variable Linearkombinationen gebildet, wobei die Linearkombinationen experimentellen Referenzdaten bestmöglichst entsprechen sollen. Das Ergebnis ist eine Modell-Interferenzfunktion, deren Güte durch einen  $R$ -Wert (*figure of merit*) definiert wird. Im Rahmen der Herleitung der Methode und der Entwicklung eines Softwarepaketes wurden systematisch folgende Einflüsse auf die berechneten Streuintensitäten bzw. Interferenzfunktionen und Verteilungsfunktionen untersucht: (i) Besetzungsfaktoren, (ii) Clustergröße und -form, (iii) Atomformfaktoren und Korrekturterme für anomale Dispersion, (iv) Temperaturfaktoren und (v) Integrationsgrenzen bei der Fouriertransformation.

Die berechneten fraktionellen Anteile der Cluster in den hypothetischen Pulvergemische ermöglichen die Berechnung von *partiellen Interferenzfunktionen* der einzelnen Atompaare der Probe. Mit anschließender Fourier-Transformation können *partielle* Ver-

---

teilungsfunktionen im direkt Raum bestimmt werden, was mit der konventionellen Auswertung von Beugungsexperimenten an nichtkristallinen Materialien nicht unmittelbar möglich ist. Neben der Fourier-Transformation ergibt sich ein zweiter Zugang zu den strukturellen Eigenschaften von Gläsern, da die Atomkoordinaten der verwendeten Cluster bekannt sind: durch eine gewichtete geometrische Analyse können plausible Abstandsverteilungen und Bindungswinkelverteilungen auch unmittelbar im direkten Raum bestimmt werden.

Für die beiden untersuchten Glasarten konnte an Daten aus Beugungsexperimenten mit Neutronen- und Röntgenstrahlung gezeigt werden, daß mit relativ „einfachen“ Mitteln bereits wertvolle Informationen erhalten werden können, insbesondere zur Identifizierung interatomarer Abstände, und zwar durch den Zugang zu partiellen Verteilungsfunktionen. Die Modellierungen für Kieselglas waren relativ aufwendig angelegt, um das vorgestellte Verfahren eingehend zu prüfen. Dabei hat sich gezeigt, daß die Modellierung von Interferenzfunktionen geeignet ist, charakteristische superstrukturelle Baugruppen in nichtkristallinen Materialien im Sinne einer Motivsuche zu identifizieren. Insofern stellt die Methode einen „Filter“ für das Angebot struktureller Eigenschaften dar, das durch die verschiedenen Cluster gegeben ist.

Die Methode kann und soll die heute möglichen Modellierungen wie *Reverse Monte Carlo* oder *Molecular Dynamics* nicht ersetzen, insbesondere nicht, weil ja im Gegensatz zu diesen aufwendigeren Modellierungen keine räumlichen Strukturmodelle erzeugt werden. Das Verfahren sollte jedoch geeignet sein, im Vorfeld plausible Startmodelle zu formulieren bzw. unrealistische zu erkennen und strukturelle Eigenschaften hervorzuheben, die den Clustern und somit den ihnen zugrunde liegenden kristallinen Phasen und dem entsprechenden Glas gemeinsam sind.

# Literaturverzeichnis

- Aho u. a., 1974** AHO, V. ; HOPCROFT, E. ; ULLMAN, D.: *The Design and Analysis of Computer Algorithms*. Reading, Massachusetts : Addison-Wesley Publishing Co., 1974
- Alder und Wainwright, 1957** ALDER, B. J. ; WAINWRIGHT, T. E.: Phase Transitions for a Hard Sphere System. In: *Journal of Chemical Physics* 27 (1957), S. 1208–1209
- Alder und Wainwright, 1959** ALDER, B. J. ; WAINWRIGHT, T. E.: Studies in Molecular Dynamics. I. General Method. In: *Journal of Chemical Physics* 31 (1959), S. 459–466
- Azároff, 1968** AZÁROFF, L. V.: *Elements of X-Ray Crystallography*. McGraw-Hill, 1968
- Banachowski u. a., 1991** BANACHOWSKI, L. ; KRECZMAR, A. ; RYTTER, W.: *Computer Algorithms. Introduction to Design and Analysis*. Reading, Massachusetts : Addison-Wesley Publishing Co., 1991
- Barrio u. a., 1993** BARRIO, R. A. ; GALEENER, F. L. ; MARTÍNEZ, E. ; ELLIOTT, R. J.: Regular ring dynamics in AX<sub>2</sub> tetrahedral glasses. In: *Physical Review B* 48 (1993), Nr. 21, S. 15672–15689
- Beaucage, 1995** BEAUCAGE, G.: Approximations Leading to a Unified Exponential/Power-Law Approach to Small-Angle Scattering. In: *Journal of Applied Crystallography* 28 (1995), Nr. 6, S. 717–728
- Beeman und Bobbs, 1975** BEEMAN, D. ; BOBBS, B. L.: Computer restructuring of continuous random tetrahedral networks. In: *Physical Review B* 12 (1975), S. 1399–1403
- Bell und Dean, 1966** BELL, R. J. ; DEAN, P.: Properties of Vitreous Silica: Analysis of Random Network Models. In: *Nature* (1966), Nr. 212, S. 1354–1356
- Bell und Dean, 1972** BELL, R. J. ; DEAN, P.: The Structure of Vitreous Silica: Validity of the Random Network Theory. In: *Philosophical Magazine* 25 (1972), S. 1381–1398
- Bergerhoff u. a., 1983** BERGERHOFF, G. ; HUNDT, R. ; SIEVERS, R. ; BROWN, I. D.: The Inorganic Crystal Structure Database. In: *J. Chem. Inf. Comput. Sci* (1983)
- Bernal, 1959** BERNAL, J. D.: A Geometrical Approach to the Structure of Liquids. In: *Nature* 183 (1959), S. 182–147
- Bernal, 1960** BERNAL, J. D.: Geometry of the Structure of Monoatomic Liquids. In: *Nature* 185 (1960), S. 68–70
- Blobel und Lohrmann, 1998** BLOBEL, V. ; LOHRMANN, E.: *Statistische und numerische Methoden der Datenanalyse*. Stuttgart : Teubner, 1998 (Teubner Studienbücher: Physik)
- Bondot, 1974** BONDOT, P.: Essai de Séparation des Distributions de Paires dans le GeO<sub>2</sub> Vitreux á Partir de l'Effet de Diffusion Anormale. In: *Acta Crystallographica A* 30 (1974), S. 470–471

- Bragg und West, 1930** BRAGG, W.L. ; WEST, J.: A Note on the Representation of Crystal Structure by Fourier Series. In: *Philosophical Magazine and Journal of Science* 10 (1930), S. 823–841
- Brawer, 1980** BRAWER, S. A.: The Glass Transition of BeF<sub>2</sub>: A Monte Carlo Study. In: *Journal of Chemical Physics* 72 (1980), S. 4264–4277
- Caglar und Griebel, 2000** CAGLAR, A. ; GRIEBEL, M.: On the Numerical Simulation of Fullerene Nanotubes: C<sub>100.000.000</sub> and Beyond! In: ESSER, R. (Hrsg.) ; GRASSBERGER, P. (Hrsg.) ; GROTDORST, J. (Hrsg.) ; LEWERENZ, M. (Hrsg.): *Molecular Dynamics on Parallel Computers, NIC, Jülich 8-10 February 1999*, World Scientific, 2000. – URL <http://wissrech.iam.uni-bonn.de/research/pub/caglar/nanotube.ps.gz>. – Zugriffsdatum: 07.06.2001
- Cahn und Lifshin, 1993** CAHN, R. W. (Hrsg.) ; LIFSHIN, E. (Hrsg.): *Concise Encyclopedia of Materials Characterization*. Pergamon Press, 1993
- Calas u. a., 1987** CALAS, G. ; BROWN, G. E. ; WAYCHUNAS, G. A. ; PETIAU, J.: X-Ray Absorption Spectroscopic Studies of Silicate Glasses and Minerals. In: *Physics and Chemistry of Minerals* 15 (1987), S. 19–29
- Car und Parrinello, 1985** CAR, R. ; PARRINELLO, M.: Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. In: *Physical Review Letters* 55 (1985), Nr. 22, S. 2471ff
- Červinka, 1998** ČERVINKA, L.: Several remarks on the medium-range order in glasses. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 232-234 (1998), S. 1–17
- Chakoumakos u. a., 1981** CHAKOUMAKOS, B. C. ; HILL, R. J. ; GIBBS, G. V.: A molecular orbital study of rings in silicates and siloxanes. In: *American Mineralogist* 66 (1981), S. 1237–1249
- Chan und Elliott, 1991** CHAN, S. L. ; ELLIOTT, S. R.: Theoretical study of the interstice statistics of the oxygen sublattice in vitreous SiO<sub>2</sub>. In: *Physical Review B* 43 (1991), Nr. 5, S. 4423–4432
- Chaudhari und Turnbull, 1978** CHAUDHARI, P. ; TURNBULL, D.: Structure and Properties of Metallic Glasses. In: *Science* 199 (1978), Nr. 4324, S. 11–21
- Chung u. a., 1984** CHUNG, S. J. ; HAHN, T. ; KLEE, W. E.: Nomenclature and Generation of Three-Periodic Nets: the Vector Method. In: *Acta Crystallographica A* 40 (1984), S. 42–50
- Coës, 1953** COES, L.: A new dense crystalline silica. In: *Science* 118 (1953), S. 131–132
- Debye, 1915** DEBYE, P.: Zerstreung von Röntgenstrahlen. In: *Annalen der Physik* 46 (1915), Nr. 6, S. 809–823
- Debye und Bueche, 1949** DEBYE, P. ; BUECHE, A. M.: Scattering by an inhomogeneous solid. In: *Journal of Applied Physics* 20 (1949), S. 518–525
- Debye und Menke, 1930** DEBYE, P. ; MENKE, H.: Bestimmung der inneren Struktur von Flüssigkeiten mit Röntgenstrahlen. In: *Physikalische Zeitschrift* 31 (1930), S. 797–798
- Deeg, 1963** DEEG, E.: Der Feinbau der Gläser. In: *Physik von heute* 3 (1963), S. 24–31
- DeLauney, 1961** DELAUNEY, B. N.: In: *Soviet. Math.* 2 (1961), 812ff S
- Desa u. a., 1987** DESA, J. A. E. ; WRIGHT, A. C. ; SINCLAIR, R. J.: A neutron diffraction investigation of the structure of vitreous germania / Harwell Laboratory. 1987 (AERE-R 12815). – Forschungsbericht

- 
- Desa u. a., 1988** DESA, J. A. E. ; WRIGHT, A. C. ; SINCLAIR, R. J.: A neutron diffraction investigation of the structure of vitreous germania. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 99 (1988), S. 276–288
- Dietzel, 1942** DIETZEL, A.: Die Kationenfeldstärken und ihre Beziehungen zu Entglasungsvorgängen, zur Verbindungsbildung und zu den Schmelzpunkten in Silicaten. In: *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie* 48 (1942), Nr. 1, S. 9–23
- Duffy u. a., 1974** DUFFY, M. G. ; BOUDREAUX, D. S. ; POLK, D. E.: Systematic Generation of Random Networks. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 15 (1974), S. 435–454
- Elliott, 1995a** ELLIOTT, R.: Evidence for rings in the dynamics of tetrahedral glasses. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 182 (1995), S. 1–8
- Elliott, 1990** ELLIOTT, S. R.: *Physics of amorphous materials*. 2. Auflage. Longman Scientific & Technical, 1990
- Elliott, 1991** ELLIOTT, S. R.: Medium-range structural order in covalent amorphous solids. In: *Nature* 354 (1991), S. 445–452
- Elliott, 1995b** ELLIOTT, S. R.: Second sharp diffraction peak in the structure factor of binary covalent network glasses. In: *Physical Review B* 51 (1995), Nr. 13, S. 8599–8601
- Etherington u. a., 1984** ETHERINGTON, G. ; KELLER, L. ; LEE, A. ; WAGNER, C. N. J. ; ALMEIDA, R. M.: An X-ray Diffraction Studie of the Structure of Barium Fluorozirconate and Fluorohafnate Glasses. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 69 (1984), S. 69–80
- Evans und King, 1966** EVANS, D. L. ; KING, S. V.: Random Network Model of Vitreous Silica. In: *Nature* (1966), Nr. 212, S. 1353–1354
- Faber und Ziman, 1965** FABER, T. E. ; ZIMAN, J. M.: A Theory of the Electrical Properties of Liquid Metals III. The Resistivity of Binary Alloys. In: *Philosophical Magazine* 11 (1965), S. 153–173
- Faires und Burden, 1994** FAIRES, J. D. ; BURDEN, R. L.: *Numerische Methoden: Näherungsverfahren und ihre praktische Anwendung*. Heidelberg : Spektrum Akademischer Verlag, 1994
- Ferguson und Hass, 1970** FERGUSON, A. ; HASS, M.: In: *Journal of the American Ceramic Society* 53 (1970), 109ff S
- Feuston und Garofalini, 1988** FEUSTON, B. P. ; GAROFALINI, S. H.: Empirical Three-Body Potential for Vitreous Silica. In: *Journal of Chemical Physics* 89 (1988), S. 5818–5824
- Finney, 1970** FINNEY, J. L.: Random packings and the structure of simple liquids. In: *Proceedings of the Royal Society* A319 (1970), S. 495–507
- Finney und Wallace, 1981** FINNEY, J. L. ; WALLACE, J.: Interstice Correlation Functions; A New Sensitive Characterisation of Non-Crystalline Packed Structures. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 43 (1981), S. 165–187
- Flörke u. a., 1976** FLÖRKE, O. W. ; JONES, J. B. ; SCHMINCKE, H.-U.: A new microcrystalline silica from Gran Canaria. In: *Zeitschrift für Kristallographie* 143 (1976), S. 156–165
- Friedrich u. a., 1912** FRIEDRICH, W. ; KNIPPING, P. ; VON LAUE, M.: Interferenz-Erscheinungen bei Röntgenstrahlen. In: *Sitzungsber. math.-phys. Klasse der Königlich Bayer. Akad. Wiss.* II (1912), S. 303–322. – Nachdruck: *Naturwissenschaften* 39 (1952), S. 361–368

- Fuoss u. a., 1981** FUOSS, P. H. ; EISENBERGER, W. K. ; WARBURTON, W. K. ; BIENENSTOCK, A. I.: Application of Differential Anomalous X-Ray Scattering to Structural Studies of Amorphous Materials. In: *Physical Review Letters* 46 (1981), Nr. 23, S. 1537–1540
- Galeener, 1982a** GALEENER, F. L.: Planar Rings in Glasses. In: *Solid State Communications* 44 (1982), S. 1037–1040
- Galeener, 1982b** GALEENER, F. L.: Planar Rings in vitreous silica. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 49 (1982), S. 53–62
- Galeener, 1985** GALEENER, F. L.: Raman and ESR Studies of the Thermal History of Amorphous SiO<sub>2</sub>. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 71 (1985), Nr. 3, S. 373–386
- Gaskell und Tarrant, 1980** GASKELL, P. D. ; TARRANT, I. D.: Refinement of a Random Network Model for Vitreous Silicon Dioxide. In: *Philosophical Magazine B* 42 (1980), Nr. 2, S. 265–286
- Gaskell, 1991** GASKELL, P. H.: Models for the Structure of Amorphous Solids. In: CAHN, R. W. (Hrsg.) ; HAASEN, P. (Hrsg.) ; KRAMER, E. J. (Hrsg.): *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment* Bd. 9. Weinheim : VCH, 1991, S. 175–285
- Gaskell, 2000** GASKELL, P. H.: Relationships between the medium-range structure of glasses and crystals. In: *Mineralogical Magazine* 64 (2000), Nr. 3, S. 425–434
- Gaskell und Wallis, 1996** GASKELL, P. H. ; WALLIS, D. J.: Medium-Range Order in Silica, the Canonical Network Glass. In: *Physical Review Letters* 76 (1996), Nr. 1, S. 66–69
- Gastreich, 2001a** GASTREICH, M.: 2001. – persönliche Mitteilung
- Gastreich, 2001b** GASTREICH, M.: *Werkzeuge zur Modellierung von Siliciumbornitrid-Keramiken – Entwicklung von Mehrkörperpotenzialen und Berechnungen zur NMR-chemischen Verschiebung*, Universität Bonn, Dissertation, 2001
- Gerber und Himmel, 1986** GERBER, Th. ; HIMMEL, B.: The structure of silica glass. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 83 (1986), S. 324–334
- Giacovazzo, 2002** GIACOVAZZO, C. (Hrsg.): *Fundamentals of Crystallography*. 2. International Union of Crystallography, Oxford Science Publications, 2002
- Gladden, 1990a** GLADDEN, L. F.: Computer-Modelling Studies of 4-2 Coordinated Glasses. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 123 (1990), S. 22–25
- Gladden, 1990b** GLADDEN, L. F.: Medium-Range Order in v-SiO<sub>2</sub>. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 119 (1990), S. 318–330
- Goetzke und Klein, 1991** GOETZKE, K. ; KLEIN, H.-J.: Properties and Efficient Algorithmic Determination of Different Classes of Rings in Finite and Infinite Polyhedral Networks. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 127 (1991), S. 215–220
- Goodisman, 1980** GOODISMAN, J.: The Correlation Function, Intersect Distribution and Scattering from a Cube. In: *Journal of Applied Crystallography* 13 (1980), S. 132–134
- Greaves, 1985** GREAVES, G. N.: EXAFS and the Structure of Glass. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 71 (1985), S. 203–217

- 
- Greaves und Davis, 1974** GREAVES, G. N. ; DAVIS, E. A.: A Continuous Random Network Model with Three-fold Coordination. In: *Philosophical Magazine* 29 (1974), Nr. 5, S. 1201ff
- Grimley u. a., 1990** GRIMLEY, D. I. ; WRIGHT, A. C. ; SINCLAIR, R. N.: Neutron Scattering from Vitreous Silica: IV. Time-of-flight diffraction. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 119 (1990), S. 49–64
- Guinier, 1939** GUINIER, A.: La diffraction des rayons X aux très petits angles: application à l'étude de phénomènes ultramicroscopiques. In: *Annales de Physique* (1939)
- Gupta, 1996** GUPTA, P. K.: Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 195 (1996), S. 158–164
- Guttman, 1990** GUTTMAN, L.: Ring Structure of the Crystalline and Amorphous Forms of Silicon Dioxide. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 116 (1990), S. 145–147
- Gutzow und Schmelzer, 1995** GUTZOW, I. ; SCHMELZER, J.: *The Vitreous State – Thermodynamics, Structure, Rheology and Crystallisation*. Springer, 1995
- Haarer und Spiess, 1995** HAARER, D. (Hrsg.) ; SPIESS, H. W. (Hrsg.): *Spektroskopie amorpher und kristalliner Festkörper*. Darmstadt : Steinkopff, 1995
- Haberlandt u. a., 1995** HABERLANDT, R. ; FRITZSCHE, S. ; PEINEL, G. ; HEINZINGER, K.: *Molekulardynamik*. Braunschweig/Wiesbaden : Vieweg, 1995
- Hagenmayer u. a., 1999** HAGENMAYER, R. ; MÜLLER, U. ; BENMORE, C. J. ; NEUEFEIND, J.: Structural studies on amorphous silicon boron nitride  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ : neutron contrast technique on nitrogen and high energy X-ray diffraction. In: *J. Mater. Chem.* 9 (1999), Nr. 11, S. 2865–2870
- He, 1987** HE, H. X.: Computer-generated vitreous silica networks. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 89 (1987), S. 402–416
- Henderson u. a., 1984** HENDERSON, G. S. ; FLEET, M. E. ; BANCROFT, G. M.: An X-ray Scattering Study of Vitreous  $\text{KFeSi}_3\text{O}_8$  and  $\text{NaFeSi}_3\text{O}_8$  and Reinvestigation of Vitreous  $\text{SiO}_2$  using Quasi-Crystalline Modelling. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 68 (1984), Nr. 333–349
- Hobbs, 1995** HOBBS, L. W.: Network topology in aperiodic networks. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 192/193 (1995), S. 79–91
- Hobbs u. a., 2000** HOBBS, L. W. ; JESURUM, C. E. ; BERGER, B.: *The Topology of Silica Networks*. Kap. 1, S. 3–47. In: DEVINE, R. A. B. (Hrsg.) ; DURAUD, J.-P. (Hrsg.) ; DOORYHÉE, E. (Hrsg.): *Structure and Imperfections in Amorphous and Crystalline Silicon Dioxide*, John Wiley and Sons, 2000
- Hobbs u. a., 1998** HOBBS, L. W. ; JESURUM, C. E. ; PULIM, V. ; BERGER, B.: Local topology of silica networks. In: *Philosophical Magazine A* 78 (1998), Nr. 3, S. 679–711
- Hoppe u. a., 2000** HOPPE, U. ; KRANOLD, R. ; WEBER, H.-J. ; NEUEFEIND, J. ; HANNON, A. C.: The structure of potassium germanate glasses – a combined X-ray and neutron scattering study. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 278 (2000), S. 99–114. – ERRATUM: Bd. 286, Nr. 1-2, S. 139–140 (2001)
- Hosemann, 1970** HOSEMAN, R.: Röntgenographische Untersuchungen der Ordnungszustände in Polymeren. In: *Berichte der Bunsen-Gesellschaft für Physikalische Chemie* 74 (1970), S. 755–767

- Hosemann u. a., 1984** HOSEMANN, R. ; HENTSCHEL, M. ; LANGE, A. ; UTHER, B.: Dreidimensionale Analyse der parakristallinen Struktur von Kieselglas. In: *Zeitschrift für Kristallographie* 169 (1984), S. 13–33
- Hosemann u. a., 1986** HOSEMANN, R. ; HENTSCHEL, M. P. ; SCHMEISSER, U. ; BRÜCKNER, R.: Structural Modell Of Vitreous Silica Based On Microparacrystal Principles. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 83 (1986), S. 223–234
- Huang u. a., 1999** HUANG, M.-H. ; OUYANG, L. ; CHING, W. Y.: Electron and phonon states in an ideal continous random network model of  $a$ -SiO<sub>2</sub> glass. In: *Phys Rev B* 59 (1999), Nr. 5, S. 3540–3550
- Hubbell u. a., 1975** HUBBELL, J. H. ; VEIGELE, W. J. ; BRIGGS, E. A. ; BROWN, R. T. ; CROMER, D. T. ; HOWERTON, R. J.: Atomic Form Factors, Incoherent Scattering Functions and Photon Scattering Cross Sections. In: *Journal of Physical Chemical Reference Data* 4 (1975), Nr. 3, S. 471–538
- Hussin u. a., 1999** HUSSIN, R. ; DUPREE, R. ; HOLLAND, D.: The Ge–O–Ge bond angle distribution in GeO<sub>2</sub> glass: A NMR determination. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 246 (1999), S. 159–167
- ICSD, 2002** KARLSRUHE, Fachinformationszentrum: *Inorganic Crystallographic Structre Database*. Datenbank, auch als Online-Version. 2002. – URL <http://www.fiz-karlsruhe.de/fiz/products/icsd/welcome.html>. – Zugriffsdatum: 12.01.2002
- International Tables for Crystallography, 1992** WILSON, A. J. C. (Hrsg.): *International Tables for Crystallography*. Bd. C. Dordrecht : Kluwer Academic Publishers, 1992
- Jesurum, 1998** JESURUM, E. C.: *Local-rules based topological modeling of ceramic network structures*. Cambridge, MA, Massachusetts Institute of Technology, Dissertation, 1998
- Johnson u. a., 1983** JOHNSON, P. A. V. ; WRIGHT, A. C. ; SINCLAIR, R. N.: Neutron scattering from vitreous silica II. Twin-axis diffraction experiments. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 58 (1983), S. 109–130
- Kang u. a., 1999** KANG, S. ; PARK, C. ; SAITO, M. ; WASEDA, Y.: Reverse Monte Carlo simulation for Determining the Partial Structural Functions of GeO<sub>2</sub> Glass from the Anomalous X-ray Scattering and Neutron Scattering Data. In: *Materials Transactions* 40 (1999), Nr. 6, S. 552–555
- Kaplow u. a., 1968** KAPLOW, R. ; ROWE, T. A. ; AVERBACH, B. L.: Atomic Arrangement in Vitreous Selenium. In: *Physical Review* 168 (1968), Nr. 3, S. 1068–1079
- Keat, 1954** KEAT, P. P.: A new crystalline silica. In: *Science* 120 (1954), S. 328–330
- Keating, 1963** KEATING, D. T.: Interpretation of the Neutron or X-Ray Scattering from a Liquid-Like Binary. In: *Journal of Applied Physics* 34 (1963), S. 923–925
- Keating, 1966** KEATING, P. N.: Effect of invariance Requirements on Elastic Strain Energy of Crystals with Application to the Diamond Structure. In: *Physical Review* 145 (1966), S. 637–645
- Keen, 2001** KEEN, D. A.: A comparison of various commonly used correlation functions for discribing total scattering. In: *Journal of Applied Crystallography* 34 (2001), S. 172–177
- Keen und Dove, 1999** KEEN, D. A. ; DOVE, M. T.: Local structures of amorphous and crystalline phaseses of of silica, SiO<sub>2</sub>, by neutorn total scattering. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 11 (1999), S. 9263–9273

- 
- Keen und Dove, 2000** KEEN, D. A. ; DOVE, M. T.: Total scattering studies of silica polymorphs: similarities in glass and disordered crystalline local structure. In: *Mineralogical Magazine* 64 (2000), Nr. 3, S. 447–457
- Keen und McGreevy, 1990** KEEN, D. A. ; MCGREEVY, R. L.: Structural Modelling of Glasses Using Reverse Monte Carlo Simulation. In: *Nature* (1990), Nr. 344, S. 423–425
- Kerner, 1995** KERNER, R.: Model of rings in the amorphous SiO<sub>2</sub>. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 182 (1995), S. 9–21
- King, 1967** KING, S. V.: Ring Configurations in a Random Network Model of Vitreous Silica. In: *Nature* (1967), Nr. 213, S. 1112–1113
- Kissel u. a., 1995** KISSEL, L. ; ZHOU, B. ; ROY, S. C. ; SEN GUPTA, S. K. ; PRATT, R. H.: Validity of Form-Factor, Modified-Form-Factor and Anomalous-Scattering-Factor Approximations in Elastic Scattering Calculations. In: *Acta Crystallographica A* 51 (1995), S. 271–288. – URL <http://www-phys.llnl.gov/Research/scattering/>. – Zugriffsdatum: 09.05.2001
- Kittel, 1999** KITTEL, Ch.: *Einführung in die Festkörperphysik*. 12. Auflage. München : Oldenbourg Verlag, 1999
- Klein, 1996a** KLEIN, H.-J.: Analyse von Ringen in Kristallstrukturen / Deutsche Gesellschaft für Kristallographie. 1996. – Forschungsbericht. Arbeitstagung „Graphentheoretische Methoden in der Kristallographie“, Hünfeld
- Klein, 1996b** KLEIN, H.-J.: Systematic Generation of Models for Crystal Structures. In: *Mathematical Modeling and Scientific Computing* 6 (1996)
- Klein, 1997** KLEIN, R.: *Algorithmische Geometrie*. Addison-Wesley-Longman, 1997
- Konnert u. a., 1974** KONNERT, J. H. ; FERGUSON, G. A. ; KARLE, J.: Structure of Silica Glass. In: *Science* 184 (1974), S. 91–93
- Konnert und Karle, 1973** KONNERT, J. H. ; KARLE, J.: The Computation of Radial Distribution Functions for Glassy Materials. In: *Acta Crystallographica A* 29 (1973), S. 702–710
- Konnert u. a., 1973** KONNERT, J. H. ; KARLE, J. ; FERGUSON, G. A.: Crystalline Ordering in Silica and Germania Glasses. In: *Science* 179 (1973), S. 177–179
- Krogh-Moe, 1966** KROGH-MOE, J.: A Method for the Resolution of Composite Radial Pair Distribution Functions. In: *Acta Chemica Scandinavica* 20 (1966), S. 2890–2891
- Kubicki und Lasaga, 1988** KUBICKI, J. D. ; LASAGA, A. C.: Molecular dynamics simulations of SiO<sub>2</sub> melt and glass: Ionic and covalent models. In: *American Mineralogist* 73 (1988), S. 941–955
- Lamparter u. a., 1982** LAMPARTER, P. ; SPERL, P. ; STEEB, S. ; BLETRY, J.: In: *Zeitschrift für Naturforschung* 37a (1982), Nr. 11, 1223ff S
- Le Bail, 1995** LE BAIL, A.: Modelling the silica glass structure by the Rietveld method. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 183 (1995), S. 39–42
- Le Bail, 2000** LE BAIL, A.: *Combining the Reverse Monte Carlo and the Rietveld Glass Structure Modelling Methods*. preprint. 2000. – URL <http://preprint.chemweb.com/inorgchem/0008001>. – Zugriffsdatum: 24.09.2001

- Le Bail, 2001** LE BAIL, A.: Old-style Amorphous Structure Modeling, Does it Can Still Bring Something? In: *20<sup>th</sup> European Crystallographic Meeting, Book of Abstracts* European Crystallographic Association (Veranst.), 2001, S. 199
- Le Bail und Jacobini, 1984** LE BAIL, A. ; JACOBINI, C.: A Quasi-Crystalline Simulation of  $\text{Pb}_2\text{M}_I^{\text{II}}\text{M}_I^{\text{III}}\text{F}_9$  Fluoride Glasses Structure. In: *13<sup>th</sup> International Congress of Crystallography* Bd. A40, Acta Cryst. IUCR (Veranst.), 1984, S. C-477
- Le Bail u. a., 1985** LE BAIL, A. ; JACOBINI, C. ; DE PAPE, R.: Refining Structural Models for Glasses: Is it possible? The Case of  $\text{Pb}_2\text{M}_2\text{F}_9$ . In: *Journale de Physique* Coll. 8 (1985), S. 163-168
- Leadbetter und Wright, 1972a** LEADBETTER, A. J. ; WRIGHT, A. C.: Diffraction Studies of Glass Structure: I. Theory and Quasi-Crystalline Model. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 7 (1972), S. 23-36
- Leadbetter und Wright, 1972b** LEADBETTER, A. J. ; WRIGHT, A. C.: Diffraction Studies of Glass Structure: II. The Structure of Vitreous Germania. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 7 (1972), S. 37-52
- Leadbetter und Wright, 1972c** LEADBETTER, A. J. ; WRIGHT, A. C.: Diffraction Studies of Glass Structure: III. Limitations of the Fourier Method for Polyatomic Glasses. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 7 (1972), S. 141-155
- Lebedev, 1921** LEBEDEV, A. A.: The Polymorphism and Annealing of Glass. In: *Trudy Gos. Opt. Inst.* 2 (1921), Nr. 10, S. 1-20
- de Leeuw und Thorpe, 1985** LEEUW, S. W. de ; THORPE, M. F.: Coulomb Splittings in Glasses. In: *Physical Review Letter* 55 (1985), Nr. 26, S. 2879-2882
- Leko, 1993** LEKO, V. K.: The Structure of Vitreous Silica. In: *Glass Physics and Chemistry* 19 (1993), Nr. 5, S. 351-374
- Lennard-Jones, 1924a** LENNARD-JONES, J. E.: The Determination of Molecular Fields. I. From the Variation of the Viscosity of a Gas with Temperature. In: *Proceedings of the Royal Society* 106A (1924), S. 441ff
- Lennard-Jones, 1924b** LENNARD-JONES, J. E.: The Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas. In: *Proceedings of the Royal Society* 106A (1924), S. 463ff
- Lexikon der Chemie, 1998** *Lexikon der Chemie*. Bd. 1. Heidelberg : Spektrum Akademischer Verlag, 1998
- Lorch, 1969** LORCH, E. A.: Neutron Diffraction by Germania Silica and Radiation-Damaged Silica Glasses. In: *Journal of Physics* C (1969), Nr. 2, S. 229-237
- Lutteroti u. a., 1998** LUTTEROTI, L. ; CECCATO, R. ; DAL MASCHIO, R. ; PAGANI, E.: Quantitative Analysis of Silicate Glass in Ceramic Materials by the Rietveld Method. In: *Materials Science Forum* Bd. 278-281, 1998, S. 87-92. – Fifth European Powder Diffraction Conference EPDIC 5
- Marians und Burdett, 1990** MARIANS, C. S. ; BURDETT, J. K.: Geometric constraints: a refined model for the structure of silica glass. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 124 (1990), S. 1-21

- 
- Marians und Hobbs, 1987** MARIANS, C. S. ; HOBBS, L. W.: A Language for the Study of Network Silica Glasses. In: *Diffusion and Defect Data* (1987), Nr. 53/54, S. 31–36
- Marians und Hobbs, 1990** MARIANS, C. S. ; HOBBS, L. W.: Network properties of crystalline polymorphs of silica. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 124 (1990), S. 242ff
- Massa, 1996** MASSA, W.: *Kristallstrukturbestimmung*. 2. Auflage. Stuttgart : Teubner, 1996
- Matsubara u. a., 1988** MATSUBARA, E. ; HARADA, K. ; WASEDA, Y. ; IWASE, M.: In: *Zeitschrift für Naturforschung* 43a (1988), 181ff S
- Mauri u. a., 2000** MAURI, F. ; PASQUARELLO, A. ; PFROMMER, B. G. ; YOON, Y.-G. ; LOUI, S. G.: Si-O-Si bond-angle distribution in vitreous silica from first principles <sup>29</sup>Si NMR analysis. In: *Physical Review B* 62 (2000), Nr. 8, S. 4786–4789
- McAlister und Grady, 1998** MCALISTER, B. C. ; GRADY, B. P.: Simulation of Small-Angle X-ray Scattering from Single-Particle Systems. In: *Journal of Applied Crystallography* 31 (1998), S. 594–599
- McGreevy, 1995** MCGREEVY, R. L.: RMC: progress, problems and prospects. In: *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 354 (1995), S. 1–16
- McGreevy, 2001** MCGREEVY, R. L.: *Reverse Monte Carlo bibliography*. 2001. – URL <http://www.studsvik.uu.se/software/rmc/rmcbib.htm>. – Zugriffsdatum: 04.06.2001
- McGreevy und Pusztai, 1988** MCGREEVY, R. L. ; PUSZTAI, L.: Reverse Monte Carlo Simulation: A New Technique for the Determination of Disordered Structures. In: *Molecular Simulation* 1 (1988), S. 359–367
- McKeown u. a., 1993** MCKEOWN, D. A. ; BELL, M. I. ; KIM, C. C.: Raman spectroscopy of silicate rings: Benitoite and the three-membered ring. In: *Physical Review B* 48 (1993), Nr. 22, S. 16357–16365
- Metropolis u. a., 1953** METROPOLIS, N. C. ; ROSENBLUTH, A. W. ; ROSENBLUTH, M. N. ; TELLER, A. H. ; TELLER, E.: Equation of State Calculations by Fast Computing Machines. In: *Journal of Chemical Physics* (1953), Nr. 21
- Miehe und Graetsch, 1992** MIEHE, G. ; GRAETSCH, H.: Crystal structure of moganite: a new structure type for silica. In: *European Journal of Mineralogy* 4 (1992), S. 693–706
- Mittelbach, 1964** MITTELBACH, P.: Zur Röntgenkleinwinkelstreuung verdünnter kolloider Systeme VIII. In: *Acta Physica Austriaca* 19 (1964), S. 53–102
- Müller, 1988** MÜLLER, B.: Zur geometrischen und topologischen Charakterisierung des amorphen Zustands. In: *Experimentelle Technik der Physik* 36 (1988), Nr. 2, S. 121–134
- Müller und Schubert, 1984** MÜLLER, B. ; SCHUBERT, R.: Computersimulation tetraedischer Netzwerke. In: *Wissenschaftliche Zeitschrift der Friedrich-Schiller-Universität Jena* 33 (1984), S. 76–82
- Mozzi und Warren, 1969** MOZZI, R. L. ; WARREN, B. E.: The Structure of Vitreous Silica. In: *Journal of Applied Crystallography* 2 (1969), S. 164–172
- Munro, 1982** MUNRO, R. G.: Reliability of partial structure factors determined by anomalous dispersion of x-rays. In: *Physical Review B* 25 (1982), Nr. 8, S. 5037–5045

- Musikant, 1987** MUSIKANT, S.: *The Encyclopedia of Physical Science and Technology*. Bd. 6. Kap. Glass. Orlando : Academic Press, 1987
- Nanba u. a., 2000** NANBA, T. ; KIEFFER, J. ; MIURA, Y.: Molecular dynamic simulation on the structure of sodium germanate glasses. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 277 (2000), S. 188–206
- Neuefeind und Liss, 1996** NEUEFEIND, J. ; LISS, K.-D.: Bond Angle Distribution in Amorphous Germania and Silica. In: *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie* 100 (1996), Nr. 8, S. 1341–1349
- Numerical Recipes, 1993** PRESS, W. H. (Hrsg.): *Numerical Recipes in FORTRAN: The Art of Scientific Computing*. Bd. 1. 2. Cambridge University Press, 1993
- O’Keeffe und Brese, 1992** O’KEEFFE, M. ; BRESE, N. E.: Uninodal 4-Connected 3D Nets, I. Nets without 3- or 4-Rings. In: *Acta Crystallographica* A48 (1992), S. 663–669
- Oligschleger, 1999** OLIGSCHLEGER, C.: Dynamics of SiO<sub>2</sub> glasses. In: *Physical Review B* 60 (1999), Nr. 5, S. 3182–3193
- Omeltschenko u. a., 2000** OMELTCHENKO, A. ; CAMPBELL, T. J. ; KALIA, R. K. ; LIU, X. ; NAKANO, A. ; VASHISHTA, P.: Scalable I/O of large-scale molecular dynamics simulations: A data-compression algorithm. In: *Comp. Phys. Comm.* 131 (2000), S. 78–85
- Paasche u. a., 1982** PAASCHE, F. ; OLBRICH, H. ; RAINER-HARBACH, G. ; LAMPARTER, P. ; STEEB, S.: In: *Zeitschrift für Naturforschung* 37a (1982), 1215ff S
- Pasquarello und Car, 1998** PASQUARELLO, A. ; CAR, R.: Identification of Raman Defect Lines as Signatures of Ring Structures in Vitreous Silica. In: *Physical Review Letters* 80 (1998), Nr. 23, S. 5145–5147
- Petkov u. a., 1998** PETKOV, V. ; HOLZHÜTER, G. ; TRÖGE, U. ; GERBER, Th. ; HIMMEL, B.: Atomic-scale structure of amorphous TiO<sub>2</sub> by electron, X-ray diffraction and reverse Monte Carlo simulations. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 231 (1998), S. 17–31
- Phillips, 1982a** PHILLIPS, J. C.: The physics of glass. In: *Physics Today* (1982), Februar-Ausgabe, S. 27–33
- Phillips, 1982b** PHILLIPS, J. C.: Spectroscopic and Morphological Structure of Tetrahedral Oxide Glasses. In: *Solid State Physics* 37 (1982), S. 93–171
- Pierre u. a., 1972** PIERRE, A. ; UHLMANN, D. R. ; MOLEA, F. N.: Small-Angle X-ray Scattering Study of Glassy GeO<sub>2</sub>. In: *Journal of Applied Crystallography* (1972)
- Polk, 1970** POLK, D. E.: Structural Model for Amorphous Metallic Alloys. In: *Scripta Metallurgica* 4 (1970), S. 117–122
- Polk, 1972** POLK, D. E.: The Structure of Glassy Metallic Alloys. In: *Acta Metallurgica* 20 (1972), S. 485–491
- Porai-Koshits, 1985** PORAI-KOSHITS, E. A.: Structure of Glass: The Struggle of Ideas and Prospects. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* (1985), Nr. 73, S. 79–89
- Porod, 1951** POROD, G.: Die Röntgenkleinwinkelstreuung von dichtgepackten kolloiden Systemen. In: *Kolloid Zeitschrift* 124 (1951), S. 83–114

- 
- Poulsen u. a., 1995** POULSEN, H. F. ; NEUEFEIND, J. ; NEUMANN, H.-B. ; SCHNEIDER, J. R. ; ZEIDLER, M. D.: Amorphous silica studied by high energy X-ray diffraction. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 188 (1995), S. 63–74
- Price u. a., 1998** PRICE, D. L. ; SABOUNGI, M.-L. ; BARNES, A. C.: Structure of Vitreous Germania. In: *Physical Review Letters* 81 (1998), Nr. 15, S. 3207–3210
- Rahman, 1964** RAHMAN, A.: Correlations in the Motion of Atoms of Liquid Argon. In: *Physical Review A* 136 (1964), Nr. 2A, S. 405–411
- Rahman u. a., 1972** RAHMAN, A. ; FOWLER, R. H. ; NARTEN, A. H.: Structure and Motion in Liquid BeF<sub>2</sub>, LiBeF<sub>3</sub>, and LiF from Molecular Dynamics Calculations. In: *Journal of Chemical Physics* 57 (1972), S. 3010–3011
- Randall u. a., 1930** RANDALL, J. T. ; ROOKSBY, H. P. ; COOPER, B. S.: X-ray Diffraction and the Structure of Vitreous Solids – I. In: *Zeitschrift für Kristallographie, Mineralogie und Petrographie A* 75 (1930), Nr. 3/4, S. 196–214
- Raoux, 1994** RAOUX, D.: Short- and medium range order in noncrystalline materials by using anomalous scattering at large angles. In: MATERLIK, G. (Hrsg.) ; SPARKS, C. J. (Hrsg.) ; FISCHER, K. (Hrsg.): *Resonant Anomalous X-Ray Scattering: Theory and Applications*. Elsevier Science B. V., 1994, S. 323–343
- Rechtin u. a., 1974** RECHTIN, M. D. ; RENNINGER, A. L. ; AVERBACH, B. L.: Monte-Carlo Models of Amorphous Materials. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 15 (1974), S. 74–82
- Rino u. a., 1993** RINO, J. P. ; EBBSJÖ, I. ; KALIA, R. K. ; NAKANO, A. ; VASHISHTA, P.: Structure of Rings in vitreous SiO<sub>2</sub>. In: *Physical Review B* 47 (1993), S. 3053–3062
- Sarntheim u. a., 1995a** SARNTHEIM, J. ; PASQUARELLO, A. ; CAR, R.: Model of vitreous SiO<sub>2</sub> generated by an *ab initio* molecular-dynamics quench from the melt. In: *Physical Review Letters* 74 (1995), Nr. 23, S. 4682–4685
- Sarntheim u. a., 1995b** SARNTHEIM, J. ; PASQUARELLO, A. ; CAR, R.: Structural and Electronic Properties of Liquid and Amorphous SiO<sub>2</sub>: An *ab initio* Molecular Dynamics Study. In: *Physical Review Letters* 74 (1995), Nr. 23, S. 4682–4685
- Sasaki, 1989** SASAKI, S.: *Numerical Tables of Anomalous Scattering Factors Calculated by the Cromer and Liberman Method*. KEK Report, 1989. – URL <ftp://pfweis.kek.jp/pub/Sasaki-table/>. – Zugriffsdatum: 13.01.2001
- Savitzky und Golay, 1964** SAVITZKY, A. ; GOLAY, M. J. E.: Smoothing and Differentiation of Data by Simplified Least Squares Procedures. In: *Analytical Chemistry* 36 (1964), S. 1627–1639
- Sayers u. a., 1974** SAYERS, E. ; STERN, A. ; LYTLE, W.: New Method to Measure Structural Disorder: Application to GeO<sub>2</sub> Glass. In: *Physical Review Letters* 35 (1974), S. 584–587
- Scholze, 1988** SCHOLZE, H.: *Glas – Natur, Struktur und Eigenschaften*. 3. Berlin : Springer-Verlag, 1988
- Sears, 1992** SEARS, V. F.: Neutron scattering lengths and cross sections. In: *Neutron News* 3 (1992), Nr. 3, S. 26–37

- Serimaa u. a., 1996** SERIMAA, R. ; ETELÄNIEMI, V. ; SERIMAA, O. ; LAITALAINEN, T. ; BIENENSTOCK, A.: An Improved Regularization Technique for Analysis of Anomalous X-ray Scattering Data; Platinum Uridine Blue Sulfate as an Example. In: *Journal of Applied Crystallography* 29 (1996), S. 390–402
- Shackelford, 1996** SHACKELFORD, J. F.: The interstitial structure of non-crystalline solids. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 204 (1996), S. 205–216
- Shackelford und Brown, 1981** SHACKELFORD, J. F. ; BROWN, B. D.: The lognormal distribution in the random network structure. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 44 (1981), S. 379–382
- Shechtman u. a., 1984** SHECHTMAN, D. ; BLECH, I. ; GRATIAS, D. ; CAHN, J. W.: Metallic Phase with Long-Range Orientational Order and No Translational Symmetry. In: *Physical Review Letters* 53 (1984), Nr. 20, S. 1951–1953
- Shevtchik, 1977** SHEVTCHIK, N. J.: In: *Philosophical Magazine* 35 (1977), Nr. 805–809 ?!, 1289ff S
- Shimono u. a., 2000** SHIMONO, F. ; CAMPBELL, T. J. ; KALIA, R. K. ; NAKANO, A. ; VASHISHTA, P. ; OGATA, S. ; TSURUTA, K.: A scalable molecular-dynamics algorithm suite for materials simulation: design-space diagram on 1024 Cray T3E processors. In: *Future Generation Computer Systems* 17 (2000), S. 279–291
- Sinclair u. a., 1974** SINCLAIR, N. ; JOHNSON, A. G. ; DORE, G. ; CLARKE, H. ; WRIGHT, C.: In: *Nucl. Instr. and Meth.* (1974), Nr. 117, 445ff S
- Sitarz u. a., 1999** SITARZ, M. ; MOZGAWA, W. ; HANDKE, M.: Rings in the structure of silicate glasses. In: *Journal of Molecular Structure* (1999), Nr. 511/512, S. 281–285
- Soules, 1990** SOULES, T. F.: Computer simulation of glass structures. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 123 (1990), S. 48–70
- Stern und Schlick-Nolte, 1994** STERN, E. M. ; SCHLICK-NOLTE, B.: *Frühes Glas der alten Welt*. Stuttgart : Verlag Gerd Hatje, 1994
- Stishov und Popova, 1961** STISHOV, S. M. ; POPOVA, S. V.: A new dense modification of silica. In: *Geochemistry (UDSSR)* 10 (1961), S. 923–926
- Stixrude, 2000** STIXRUDE, L.: *Theoretical Investigations of the Structure of Amorphous SiO<sub>2</sub> at Elevated Pressure*. Kap. 3, S. 69–103. In: DEVINE, R. A. B. (Hrsg.) ; DURAUD, J.-P. (Hrsg.) ; DOORYHÉE, E. (Hrsg.): *Structure and Imperfections in Amorphous and Crystalline Silicon Dioxide*, John Wiley and Sons, 2000
- Stout und Jensen, 1968** STOUT, G. H. ; JENSEN, L. H.: *X-ray Structure Determination: a practical guide*. London : Macmillan Publishing Co., 1968
- Svergun und Stuhrmann, 1991** SVERGUN, D. I. ; STUHRMANN, H. B.: New Developments in Direct Shape Determination from Small-Angle Scattering. 1. Theory and Model Calculations. In: *Acta Crystallographica A* 47 (1991), S. 391–402
- Svergun u. a., 1996** SVERGUN, D. I. ; VOLKOV, V. V. ; KOZIN, M. B. ; STUHRMANN, H. B.: New Developments in Direct Shape Determination from Small-Angle Scattering. 2. Uniqueness. In: *Acta Crystallographica A* 52 (1996), S. 419–426

- 
- Taylor, 1979** TAYLOR, M.: A Quasi-Crystalline Model for Interpretation of Radial Distribution Functions: Theory and Experimental Confirmation. In: *Journal of Applied Crystallography* 12 (1979), S. 442–449
- Taylor und Brown, 1979** TAYLOR, M. ; BROWN, G. E.: Structure of mineral glasses – I. The feldspar glasses  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{KAlSi}_3\text{O}_8$ ,  $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ . In: *Geochimica et Kosmochimica Acta* 43 (1979), S. 61–75
- Tu u. a., 1998** TU, Y. ; TERSOFF, J. ; GRINSTEIN, G.: Properties of a Continuous-Random-Network Model for Amorphous Systems. In: *Physical Review Letters* 81 (1998), Nr. 22, S. 4899–4902
- Ueno u. a., 1983** UENO, M. ; MISAWA, M. ; SUZUKI, K.: On the Change in Coordination of Ge Atoms in  $\text{Na}_2\text{O-GeO}_2$  Glasses. In: *Physica B* 120 (1983), S. 347–351
- Ulam und Metropolis, 1949** ULAM, S. M. ; METROPOLIS, N. C.: The Monte Carlo Method. In: *Journal of the American Statistical Association* 44 (1949), S. 335–341
- Valenkov und Porai-Koshits, 1936** VALENKOV, N. N. ; PORAI-KOSHITS, E. A.: X-ray Investigation of the Glassy State. In: *Zeitschrift für Kristallographie, Mineralogie und Petrographie* A 95 (1936), Nr. 3/4, S. 195–229
- Vashishta u. a., 1990** VASHISHTA, P. ; KALIA, R. K. ; RINO, J. P. ; EBBSJÖ, I.: Interaction potential for  $\text{SiO}_2$ : A molecular-dynamics study of structural correlations. In: *Physical Review B* (1990)
- Verall und Elliott, 1988** VERALL, D. J. ; ELLIOTT, S. R.: Experimental Evidence for an Inorganic Molecular Glass. In: *Physical Review Letters* 61 (1988), Nr. 8, S. 974–977
- Vogel, 1994** VOGEL, W.: *Glass Chemistry*. 2. Auflage. Springer-Verlag, 1994
- Voronoi, 1908** VORONOÏ, G. F.: Nouvelles applications des paramètres continus à la théorie des formes quadratiques. In: *Journal für Reine Angewandte Mathematik* 134 (1908), S. 198–287
- Waasmaier und Kirfel, 1995** WAASMAIER, D. ; KIRFEL, A.: New Analytical Scattering-Factor Functions for Free Atoms and Ions. In: *Acta Crystallographica* A51 (1995), S. 416–431. – URL <ftp://wrzx02.rz.uni-wuerzburg.de/pub/local/Crystallography/>. – Zugriffsdatum: 09.05.2001
- Wagner, 1978** WAGNER, C. N. J.: Direct methods for the determination of atomic-scale structure of amorphous solids (X-ray, electron, and neutron scattering). In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 31 (1978), S. 1–40
- Walter u. a., 1997** WALTER, G. ; KRANOLD, R. ; LEMBKE, U.: Small-Angle X-ray Scattering of Inorganic Glasses. Data Treatment and Analysis. In: *Journal of Applied Crystallography* 30 (1997), S. 1048–1055
- Warren, 1933** WARREN, B. E.: X-Ray Diffraction of Vitreous Silica. In: *Zeitschrift für Kristallographie, Mineralogie und Petrographie* A 86 (1933), Nr. 5/6, S. 349–358
- Warren, 1934a** WARREN, B. E.: The Diffraction of X-rays in Glass. In: *Physical Review* 145 (1934), Nr. 10, S. 657–661
- Warren, 1934b** WARREN, B. E.: X-ray Determination of the Structure of Glass. In: *Journal of the American Ceramic Society* 17 (1934), S. 249–254

- Warren, 1937** WARREN, B. E.: X-ray Determination of the Structure of Liquids and Glass. In: *Journal of Applied Physics* 8 (1937), Nr. 10, S. 645–654
- Warren, 1969** WARREN, B. E.: *X-ray diffraction*. Addison-Wesley, 1969. – Nachdruck: 1990 (Dover Publications)
- Warren u. a., 1936** WARREN, B. E. ; KRUTTER, H. ; MORNINGSTAR, O.: Fourier Analysis of X-Ray Patterns of Vitreous SiO<sub>2</sub> and B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: *Journal of the American Ceramic Society* 19 (1936), S. 202–206
- Waseda, 1980** WASEDA, Y.: *The structure of non-crystalline materials*. McGraw-Hill, 1980
- Waseda, 1984** WASEDA, Y.: *Novel Application of Anomalous (Resonance) X-ray Scattering for Structural Characterization of Disordered Materials*. Springer-Verlag, 1984
- Wefing, 1999a** WEFING, S.: Modeling of continuous random networks: a case study for vitreous GeO<sub>2</sub>. I. Model generation. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 244 (1999), S. 89–111
- Wefing, 1999b** WEFING, S.: Modeling of continuous random networks: a case study for vitreous GeO<sub>2</sub>. II. Topological analysis and refinement. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 244 (1999), S. 112–127
- West und Hench, 1994** WEST, J. K. ; HENCH, L. L.: PM3 molecular orbital model of silica rings and their vibrational spectra. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 180 (1994), S. 11–16
- Woodcock u. a., 1976** WOODCOCK, L. V. ; ANGELL, C. A. ; CHEESEMAN, P. A.: Molecular Dynamics Studies of the Vitreous State: Simple Ionic Systems and Silica. In: *Journal of Chemical Physics* 65 (1976), Nr. 4, S. 1565–1577
- Wooten und Weaire, 1984** WOOTEN, F. ; WEAIRE, D.: Generation of Random Network Models with Periodic Boundary Conditions. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* (1984), Nr. 64, S. 325–334
- Wooten u. a., 1985** WOOTEN, F. ; WINER, K. ; WEAIRE, D.: Computer Generation of Structural Models of Amorphous Si and Ge. In: *Physical Review Letters* 54 (1985), Nr. 13, S. 1392–1395
- Wright, 1988** WRIGHT, A. C.: Neutron and X-ray amorphography. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 106 (1988), S. 1–16
- Wright, 1993a** WRIGHT, A. C.: The Comparison of Molecular Dynamics Simulations with Diffraction Data. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 159 (1993), S. 264–268
- Wright, 1993b** WRIGHT, A. C.: Neutron and X-Ray Amorphography. In: SIMMONS, C. J. (Hrsg.) ; EL-BAYOUMI, O. H. (Hrsg.): *Experimental Techniques of Glass Science*. Westerville, OH : American Ceramic Society, 1993, Kap. 8, S. 205–314
- Wright, 1993c** WRIGHT, A. C.: X-Ray and Neutron Diffraction Studies of Amorphous Solids. In: CAHN, R. W. (Hrsg.) ; LIFSHIN, E. (Hrsg.): *Concise Encyclopedia of Materials Characterization*. Oxford : Pergamon Press, 1993, S. 558–565
- Wright, 1994** WRIGHT, A. C.: Neutron scattering from vitreous silica. V. The structure of vitreous silica: What have we learnt from 60 years of diffraction studies? In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 179 (1994), S. 84–115
- Wright u. a., 1980** WRIGHT, A. C. ; CONNELL, G. A. N. ; ALLEN, J. W.: Amorphography and the modelling of amorphous solid structures by geometric transformations. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 42 (1980), S. 69–86

- 
- Wright u. a., 1991** WRIGHT, A. C. ; HULME, R. H. ; GRIMLEY, D. I. ; SINCLAIR, R. N. ; MARTIN, S. W. ; PRICE, D. L. ; GALEENER, F. L.: The structure of some simple amorphous network solids revisited. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 129 (1991), S. 213–232
- Wright und Sinclair, 2000** WRIGHT, A. C. ; SINCLAIR, R. N.: *Neutron and X-Ray Scattering Studies of Vitreous Silica*. Kap. 5, S. 121–150. In: DEVINE, R. A. B. (Hrsg.) ; DURAUD, J.-P. (Hrsg.) ; DOORYHÉE, E. (Hrsg.): *Structure and Imperfections in Amorphous and Crystalline Silicon Dioxide*, John Wiley and Sons, 2000
- Wright, 1985** WRIGHT, A. F.: Structural Studies of Amorphous Solids by Small-Angle Neutron Scattering. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 76 (1985), S. 43–60
- Wu, 1999** WU, J.: The Glassy State, Ideal Glass Transition, and Second-Order Phase Transition. In: *Journal of Applied Polymer Science* 71 (1999), S. 143–150
- Yin u. a., 1983** YIN, C. D. ; OKUNO, M. ; MORIKAWA, H. ; MARUMO, F.: Structure Analysis of  $\text{MgSiO}_3$  Glass. In: *Journal of Non-Crystalline Solids* 55 (1983), S. 131–141
- Zachariasen, 1932** ZACHARIASEN, W. H.: The Atomic Arrangement in Glass. In: *Journal of the American Chemical Society* 54 (1932), S. 3841–3851
- Zarzycki, 1956** ZARZYCKI, J.: Tagungsbeitrag. In: *IVe Congrès Internationale du Verre*. Charleroi, 1956
- Zarzycki und Mezard, 1962** ZARZYCKI, J. ; MEZARD, R.: In: *Physics and Chemistry of Glasses* (1962), Nr. 3, 163ff S
- Zarzycki, 1991** ZARZYCKI, J. (: Glasses and Amorphous Materials. In: CAHN, R. W. (Hrsg.) ; HAASEN, P. (Hrsg.) ; KRAMER, E. J. (Hrsg.): *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment* Bd. 9. Weinheim : VCH, 1991
- Zernicke und Prins, 1927** ZERNICKE, F. ; PRINS, J. A.: Die Beugung von Röntgenstrahlen in Flüssigkeiten als Effekt der Molekülanordnung. In: *Zeitschrift für Physik* 41 (1927), Nr. 3, S. 184–194
- Ziman, 1979** ZIMAN, J. M.: *Models of Disorder: The theoretical physics of homogeneously disordered systems*. Cambridge University Press, 1979
- Zotov u. a., 1993** ZOTOV, N. ; MIHAILOVA, B. ; MARINOV, M. ; KONSTANTINOV, L.: Vibrational spectra of rings in silicate glasses – calculation of isolated structural units with topological disorder. In: *Physica A* 201 (1993), S. 402–409



# Anhang



# A Kurzbeschreibung des Programms CLUSCAT

## A.1 Details zur Implementierung und Verfügbarkeit

Für die Berechnungen und Modellierungen der in dieser Arbeit vorgestellten Verfahren wurde das Programmpaket CLUSCAT erstellt. Die Software wurde in FORTRAN 95 implementiert und mit folgenden Compilern getestet:

- NAG f95 Compiler für Linux
- HP-Unix f90 Compiler

Im Rahmen der Implementierung wurden Routinen folgender Bibliotheken und Code-Sammlungen verwendet:

- **Flib** (seit 2001: PNNL Fortran Library) – Routinen zur Stringverarbeitung von Rob Stewart, Pacific Northwest National Laboratory;  
URL <http://www.pnl.gov>
- **Orderpak** – Sortier-Algorithmen für FORTRAN von Michel Olgnon;  
URL <http://www.fortran-2000.com/rank/>
- **Stopwatch** – CPU-Zeitmessung für FORTRAN von William Mitchell;  
URL <http://math.nist.gov/~mitchell/stopwatch/>
- **Numerical Recipes in Fortran** – Numerische Routinen von William H. Press u. a. (Numerical Recipes, 1993);  
URL <http://www.numerical-recipes.com/>

Die Dokumentation erfolgte mit dem Tools

- **f90doc** von Erik Demaine;  
URL <http://theory.lcs.mit.edu/~edemaine/f90doc/>
- **understand\_f** von STI (Scientific Toolworks Inc.);  
URL <http://www.scitools.com>

Das Software-Paket CLUSCAT kann einschließlich Quellcode frei zur akademischen Nutzung und unter Beachtung der jeweiligen Nutzungsbestimmungen o. g. Quellen beim Autor angefordert werden unter der email-Adresse [r.grabinski@rune-raido.de](mailto:r.grabinski@rune-raido.de).

## A.2 Funktionsumfang

Die Arbeitsweise des Programms CLUSCAT orientiert sich am bekannten EVA-Prinzip<sup>1</sup>, dem viele wissenschaftlich-technische Anwendungen folgen. Bei Programmaufruf von CLUSCAT wird als Argument eine Steuerdatei übergeben, in welcher die zur Ausführung benötigten Parameter angegeben sind; i. d. R. werden dabei auch Dateien spezifiziert, die die Eingabedaten für die Berechnungen enthalten (z. B. Atomkoordinaten oder Interferenzfunktionen). Die verschiedenen Funktionalitäten sind in vier „Module“ zusammengefaßt:

1. Modul GEO: Generierung und geometrische Analyse von Clustern
2. Modul DEB: Berechnung von Streuintensitäten mit der Debye-Formel
3. Modul LSQ: Least-Squares-Anpassung an Referenzdaten
4. Modul FOU: Fouriertransformationen

Typischerweise werden die Module in der angegebenen Reihenfolge genutzt; die Ergebnisse der Berechnungen eines Moduls können als Eingabe für das nächste Modul genutzt werden. Der Funktionsumfang ist im einzelnen:

### **Modul GEO:**

Generierung von Clustern: Erzeugen von kettenförmigen Clustern aus gegebenen Ausschnitten aus Kristallstrukturen, primitive Ringe können dabei zugelassen werden. Die Cluster bestehen aus Koordinationspolyedern, deren Geometrie spezifiziert werden kann (Atomsorten von Zentralatom und Liganden, interatomare Abstände).

Die erzeugten Dateien können als Eingabe für Modul DEB verwendet werden.

Geometrische Analyse von Clustern: Berechnung von Histogrammen der interatomaren Abstände und Bindungswinkel in Clustern und Clustermischungen.

Zur Definition von Clustermischungen können die Ergebnisse der Least-Squares-Anpassung aus Modul LSQ verwendet werden.

### **Modul DEB:**

Anwendung der Debye-Formel: Berechnung von totalen und partiellen Streuintensitäten und Interferenzfunktionen von gegebenen Atomanordnungen (= Cluster) für Röntgen- oder Neutronenstrahlung. Bei Röntgenbeugung können Formfaktoren von neutralen Atomen oder Ionen verwendet werden; zusätzlich besteht die Möglichkeit, Korrekturterme für anomale Dispersion zu berücksichtigen. Die Besetzung von Atompositionen eines Elementes kann durch statistischen Ersatz durch eine weitere Atomsorte oder durch ein anderes Ion der gleichen Atomsorte variiert werden.

---

<sup>1</sup>Eingabe – Verarbeitung – Ausgabe

Die berechneten Interferenzfunktionen werden von Modul `LSQ` zur Anpassung an Referenzdaten (Fits) verwendet und können mit Modul `FOU` in den direkten Raum fourier-transformiert werden.

**Modul `LSQ`:**

Least-Squares-Anpassung an Referenzdaten: Modellierung von (experimentell bestimmten) Interferenzfunktionen durch Bestimmung von optimalen Kombinationen berechneter Interferenzfunktionen. Bei der (optionalen) Anpassung von Debye-Waller-Faktoren können verschiedene Gittersuche-Methoden verwendet werden. Die Ergebnisse können mit Modul `FOU` in den direkten Raum fourier-transformiert werden.

**Modul `FOU`:**

Fouriertransformationen: Transformation von totalen und partiellen Interferenzfunktionen in den direkten Raum. Zur Reduktion von Abbrucheffekten kann die Lorch-Funktion eingesetzt werden.

Die meisten Berechnungen können in Serie durchgeführt werden und operieren mit identischen Parametern nacheinander auf einer Liste von Dateien, beispielsweise können Interferenzfunktion nicht nur für einen einzelnen Cluster, sondern auch für beliebig viele berechnet werden. Weitere Einzelheiten können der Dokumentation der Software entnommen werden.

## A.3 Komplexität der Fit-Routine mit Temperaturfaktoren

Unterschiedliche Algorithmen zur Lösung desselben Problems lassen sich miteinander vergleichen, indem man feststellt, wie effizient sie von den Ressourcen *Rechenzeit* und *Speicherplatz* Gebrauch machen. Um von konkreten Programmiersprachen und Rechner zu abstrahieren und analytisch vorzugehen, wird in der (theoretischen) Informatik ein abstraktes Modell zugrundegelegt, mit welchem die *Komplexität von Algorithmen* diskutiert werden kann. Die wesentlichen Merkmale dieses Modells werden im folgenden Unterabschnitt vorgestellt. Anschließend wird mit der dort eingeführten Notation auf das Laufzeitverhalten der zeitkritischsten Routine von CLUSCAT eingegangen.

### A.3.1 Grundlagen der Analyse von Algorithmen

Im Prinzip gibt es zwei verschiedene Möglichkeiten, um konkurrierende Algorithmen miteinander zu vergleichen. Das *experimentelle* Vorgehen ist, beide Algorithmen in der Zielsprache auf einem Rechner zu implementieren und dann für solche Problemgrößen laufen zu lassen, die für das gegebene Problem von Interesse sind. Rechenzeit  $T$  und Speicherplatz  $S$  können dann direkt nachgemessen werden (Klein, 1997). Beim *analytischen* Ansatz mißt man nicht die Ausführungszeit auf einem konkreten Prozessor, sondern führt idealisierte Maschinenmodelle ein und betrachtet die Anzahl der Rechenschritte bei Ausführung des Algorithmus zur Lösung eines Problems. Auf Details der vorgeschlagenen idealisierten Maschinen, wie die “*random access machine*” oder die “*Turing-Maschine*”, muß hier nicht näher eingegangen werden; es wird auf die entsprechende Spezialliteratur verwiesen, z. B. Aho u. a. (1974) oder Banachowski u. a. (1991). Allen Modellen ist gemein, daß die Ausführung eines Befehls oder einer Gruppe von Befehlen einer sog. *Elementaroperation* entspricht, der ein gewisses Kostenmaß zugewiesen ist; die Laufzeit eines solchen idealisierten Programms ist dann die Summe der Kosten der ausgeführten Instruktionen. Gewöhnlich werden *Einheitskosten* angenommen, das heißt, jede Instruktion hat Kostenmaß 1. Laufzeit  $T(n)$  und Speicherplatz  $S(n)$  eines Algorithmus hängen in der Regel von einer oder mehreren Eingabegrößen  $n$  ab. Was diese Eingabegrößen sind, hängt wiederum vom jeweiligen Problem ab. Bei einem Sortieralgorithmus etwa kann die Anzahl der zu sortierenden Datensätze als Eingabegröße gewählt werden. Die genauen Werte von  $T(n)$  und  $S(n)$  interessieren i. A. nicht, sondern vielmehr, wie schnell diese Größen für  $n \rightarrow \infty$  wachsen. Um unterschiedliche Größenordnungen von Laufzeit und Speicherplatz zu charakterisieren, wird auf das *Landausche Symbol*  $\mathcal{O}$  (sprich: Groß-

Oh)<sup>2</sup> zurückgegriffen: Es bezeichnen  $f, g$  Funktionen von den natürlichen zu den reellen Zahlen. Man definiert:

$$\mathcal{O}(f(n)) = \left\{ g; \text{ es gibt } n_0 \geq 0 \text{ und } C > 0, \right. \\ \left. \text{so daß } g(n) \leq Cf(n) \text{ für alle } n \geq n_0 \text{ gilt } \right\}, \quad (\text{A.1})$$

und für ein  $g \in \mathcal{O}(f)$  sagt man: „ $g$  ist in Groß-Oh von  $f$ “. Inhaltlich bedeutet dies, daß fast überall<sup>3</sup> die Funktion  $f$  durch  $g$  nach oben beschränkt ist – bis auf einen konstanten Faktor  $C$ . Eventuell auftretende Konstanten können weggelassen werden, da nur das *Wachstum* der Laufzeitfunktion  $T(n)$  betrachtet wird. Einige Beispiele:

$$T_1(n) = 1000n \in \mathcal{O}(n) \\ T_2(n) = n + 3 \in \mathcal{O}(n) \quad \text{da } n + 3 \leq 2n \quad \forall n \geq 3 \\ T_3(n) = 31n^2 + 7n + 48 \in \mathcal{O}(n^2)$$

Mit der  $\mathcal{O}$ -Notation werden Laufzeitfunktionen in sogenannte Komplexitätsklassen eingeordnet. Einige von ihnen sind mit typischen Algorithmen in Tabelle A.1 angegeben. Es ist zu beachten, daß für *kleine* Problemgrößen  $n$  ein asymptotisch schlechterer Algorithmus schneller sein kann, als ein asymptotisch besserer Algorithmus. So ist z. B.  $T_1(n)$  erst ab  $n = 32$  schneller als  $T_3(n)$ . Neben der  $\mathcal{O}$ -Notation sind noch weitere Notationen geläufig, um das Wachstum von Funktionen zu vergleichen. Auf Details hierzu wird verzichtet, da im nächsten Abschnitt lediglich die  $\mathcal{O}$ -Notation Verwendung findet.

**Tabelle A.1:** Beispiele für Komplexitätsklassen von Laufzeitfunktionen

Klasse	Sprechweise	Typische Probleme und Algorithmen
$\mathcal{O}(1)$	konstant	
$\mathcal{O}(\log n)$	logarithmisch	Suchen auf einer sortierten Menge
$\mathcal{O}(n)$	linear	Bearbeiten jedes Elementes einer Menge
$\mathcal{O}(n \log n)$		Gute Sortierverfahren, z. B. Heapsort
$\mathcal{O}(n^2)$	quadratisch	primitive Sortierverfahren
$\mathcal{O}(n^k), k \geq 2$	polynomiell	
$\mathcal{O}(2^n)$	exponentiell	Backtracking-Algorithmen

<sup>2</sup>In der Informatik spricht man salopp von  $\mathcal{O}$ -Notation oder  $\mathcal{O}$ -Kalkül.

<sup>3</sup>Man erlaubt endlich viele Ausnahmestellen  $n < n_0$ , damit auch solche Funktionen  $g$  als obere Schranken verwendet werden können, die für kleine Werte von  $n$  den Wert Null annehmen.

### A.3.2 Laufzeitverhalten

Im Folgendem sollen praktische Hinweise gegeben werden, wie sich die zu erwartenden Laufzeiten von CLUSCAT ändern, wenn Parameter geändert werden. Fokus liegt hier bei den besonders rechenzeit-intensiven Fit-Routinen, in denen die (experimentellen) Referenzdaten modelliert werden, z. B. bei Änderung der Anzahl der verwendeten Cluster oder einer Änderung der Iterationstiefe bei der Modellierung mit Anpassung von DW-Faktoren. Die interessierenden Eingabegrößen zur Abschätzung und Klassifizierung des Laufzeitverhaltens sind entsprechend Kapitel 5:

$n$ : Gesamtzahl der bei den Fits zu verwendenden Cluster

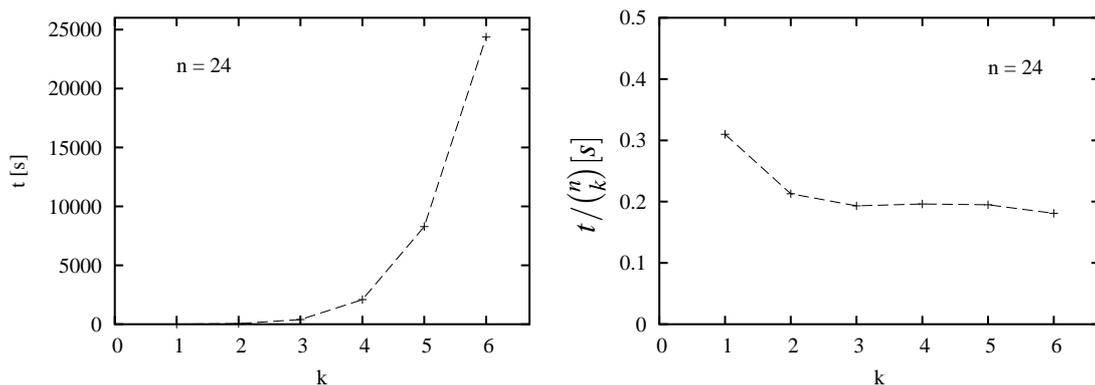
$k$ : Anzahl der gleichzeitig zu kombinierenden Interferenzfunktionen

$I$ : Iterationstiefe bei Anpassung von Debye-Waller-Faktoren mit der in Abschnitt 5.2.2 beschriebenen Gittersuch-Methode.

Das Laufzeitverhalten der Fit-Routinen von CLUSCAT wird mit einer Kombination beider Ansätze (analytisch und experimentell) untersucht, und zwar anhand von systematisch durchgeführten Beispielrechnungen mit den 24 GeO<sub>2</sub>-Clustern aus Abschnitt 7.

Als Referenzsystem für die Laufzeitbetrachtungen dient ein PC mit 550 MHz CPU-Taktung und 256 MB Arbeitsspeicher. (Die in den Kapiteln 6 und 7 vorgestellten Ergebnisse wurden z. T. auf einem HP-Unix-System mit 10 Prozessoren und 2 GB Arbeitsspeicher durchgeführt.)

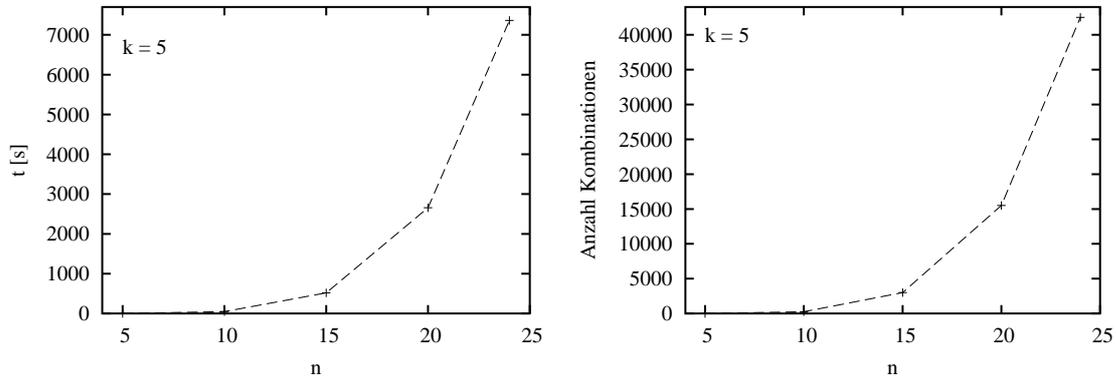
Die Abbildungen A.1 und A.2 zeigen die Zusammenhänge zwischen zu erwartender Laufzeit der Fit-Routine bei Variation der Parameter  $k$  bzw.  $n$  bei Rechnungen ohne Anpassung von Debye-Waller-Faktoren. Die linken Teilbilder beider Abbildungen zeigen,



**Abbildung A.1:**

Laufzeitverhalten ohne Anpassung von Debye-Waller-Faktoren bei konstantem  $n$  in Abhängigkeit von der Anzahl  $k$  kombinierter Cluster (linkes Teilbild).

Im rechten Teilbild ist die Laufzeit pro berechneter Kombination dargestellt.



**Abbildung A.2:**

Laufzeitverhalten ohne Anpassung von Debye-Waller-Faktoren bei konstantem  $k$  in Abhängigkeit von der Gesamtzahl  $n$  zu kombinierter Cluster (linkes Teilbild).

Im rechten Teilbild ist die Anzahl der berechneten Kombination dargestellt.

daß die Laufzeit exponentiell steigt, wenn einer der beiden Parameter konstant ist. Die benötigte Rechenzeit pro einzelner Kombination ist konstant bei ca. 0.2 s für  $k = 2 \dots 6$ , wie dem rechten Teilbild von Abbildung A.1 zu entnehmen ist. Daraus läßt sich ein direkter Zusammenhang zwischen der gesamten Laufzeit und der *Anzahl* der berechneten Kombinationen ableiten. Dies belegt auch Abbildung A.2, der am Verlauf der beiden gezeigten Kurven zu entnehmen ist, daß die Laufzeit proportional zur Anzahl der Kombinationen ist. Da es insgesamt  $\binom{n}{k}$  viele Kombinationen gibt (vgl. Abschnitt 5.2.1) und ein prozentual hoher Anteil positiver Kombinationen<sup>4</sup> nur zu erwarten ist, wenn  $n \ll k$ , liegt die Laufzeit praktisch bereits bei den Modellierungen ohne Anpassung von Debye-Waller-Faktoren mindestens in der Komplexitätsklasse der polynomiell beschränkten Laufzeitfunktionen ( $\mathcal{O}(n^k)$ ). Dies bedeutet, daß die Änderungen eines der beiden Parameter  $n$  oder  $k$  die Laufzeit mindestens verdoppelt. Beide Parameter sollten daher möglichst klein gehalten werden. Ein anwendbares Vorgehen, dies zu erreichen, ohne auf eine möglichst große Anzahl verschiedener berücksichtigter Cluster zu verzichten, wurde in Kapitel 7 bei den Modellierungen der Interferenzfunktion von  $\text{GeO}_2$ -Glas vorgestellt.

Die Berechnungen mit Anpassung von Debye-Waller-Faktoren dauern stets länger als ohne deren Berücksichtigung, selbst bei dem in Abschnitt 5.2.2 Gittersuch-Algorithmus. Als zusätzlicher Parameter kommt die maximale Iterationstiefe bei der Anpassung der DW-Faktoren hinzu. Durch den optimierten Suchalgorithmus ist die Anzahl  $S$  der zu berechnenden Gitterpunkte entsprechend Gleichung (5.17) auf Seite 94 bei gegebenem  $n$ :

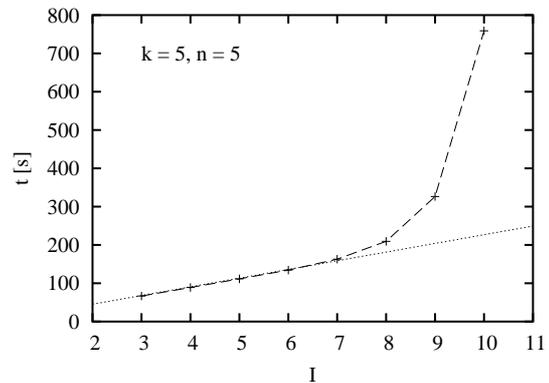
$$S_{ber.}(I, k) = I \cdot 3^k \quad (\text{A.2})$$

<sup>4</sup>Das sind diejenigen Kombinationen mit allen fraktionellen Anteilen  $F_j > 0$ .

Die Laufzeit nimmt mit zusätzlicher Anpassung von Debye-Waller-Faktoren nochmals exponentiell in Abhängig von der Anzahl  $k$  der jeweils zu kombinierenden Interferenzfunktionen zu. (Gleiches gilt für den Bedarf an Arbeitsspeicher, da die in Gleichung (5.18) auf Seite 96 benötigte Summen für alle Cluster-Paare zwischengespeichert werden.)

**Abbildung A.3:**

Variation der Iterationstiefe  $I$  bei konstanten  $k$  und  $n$ . Die gepunktete Linie entspricht dem in Gleichung (5.17) beschriebenen Zusammenhang linearer Komplexität zwischen den Parametern  $I$  und  $k$ . Weitere Erläuterungen im Text.



Die – theoretisch – lineare Abhängigkeit der Laufzeit von der Iterationstiefe  $I$  ist in Abbildung A.3 als gestrichelte Gerade dargestellt. Bei  $I \geq 8$  tritt eine deutliche Zunahme der benötigten Rechenzeit gegenüber der theoretisch vorhergesagten Rechenzeit auf. Eine Untersuchung dieses Effekte ergab, daß ab  $I = 8$  der Arbeitsspeicher des verwendeten Referenzsystems nicht ausreicht, um alle zwischengespeicherten Summen gleichzeitig aufzunehmen und vermehrt der Auslagerungsspeicher genutzt wird.<sup>5</sup> Es sollte daher vor aufwendigeren Modellierungen für eine Kombination ( $n = k$ ) geprüft werden, ab welcher Iterationstiefe dieser Effekt auftritt, um die Gitterweite und die Iterationstiefe sowie den Konvergenzbereich für den  $R$ -Wert optimal auf die vorhandene Hardware abzustimmen.

---

<sup>5</sup>Speicherzugriffe auf Auslagerungsspeicher sind deutlich langsamer als direkte Zugriffe auf den Arbeitsspeicher

## B Verwendete Atomcluster

Die Liste der bei den Modellierungen verwendeten Cluster ist alphabetisch nach den Kristallstrukturen sortiert, aus welchen die Cluster generiert wurden. Die kartesischen Koordinaten sind (in Ångström) folgendermaßen angegeben: Atomsorte X Y Z. Die Bezeichner der Cluster sind folgendermaßen aufgebaut: Die ersten drei Buchstaben stehen für die Kristallstruktur. Das folgende Zeichen gibt an, für welche Strahlungsart die Modellierung durchgeführt wurde: „\_“ bei Röntgen- und „-“ bei Neutronenbeugung. Der folgende Buchstabe gibt an, ob es sich um einen Ring („r“) oder um eine Kette („k“) handelt. Die folgenden zwei Stellen geben die Anzahl der Polyeder an, aus denen der Cluster besteht. Die letzten ein bzw. zwei Buchstaben sind eine laufende Nummerierung, um Cluster aus der gleichen Kristallstruktur und mit gleicher Polyederanzahl zu unterscheiden. So steht z. B. „coe\_r04a“ für einen Ring mit vier Tetraedern aus der Struktur von Coesit.

### B.1 SiO<sub>2</sub>

Die meisten SiO<sub>2</sub>-Cluster (Tetraederringe) sind in Abbildung 6.2 auf Seite 107 dargestellt.

#### B.1.1 Coesit

**coe\_r04a:** Ring aus 4 SiO<sub>4</sub>-Tetraedern, ICSD-Code: 30869

Si	1.04589	13.67039	12.72385	O	1.87990	15.88977	15.48227
Si	1.98370	14.28265	15.60054	O	2.42128	13.85429	11.91570
Si	3.97431	14.28265	12.03157	O	3.53673	13.85429	15.71641
Si	4.91213	13.67039	14.90826	O	4.07811	15.88977	12.14984
O	0.10000	14.94523	12.41204	O	4.60925	13.61402	13.33753
O	0.30206	12.33400	12.28094	O	4.77311	13.76906	10.74582
O	1.18491	13.76906	16.88629	O	5.65596	12.33400	15.35117
O	1.34876	13.61402	14.29458	O	5.85801	14.94523	15.22007

**coe\_r06a:** Ring aus 6 SiO<sub>4</sub>-Tetraedern, ICSD-Code: 30869

Si	9.01195	16.55235	8.96134	Si	11.45163	13.67039	6.58338
Si	9.94977	17.16461	11.83803	Si	12.38944	14.28265	9.46007
Si	10.60954	16.55235	6.38983	O	7.45892	16.98071	8.84547
Si	10.79185	14.28265	12.03157	O	8.57437	16.98071	12.64617

## B Verwendete Atomcluster

---

O	9.11575	14.94523	9.07960	O	10.89565	15.88977	12.14984
O	9.23882	13.85429	11.91570	O	11.42679	13.61402	13.33753
O	9.64689	17.22098	10.26729	O	11.59065	13.76906	10.74582
O	9.81075	17.06594	7.67559	O	11.75451	13.61402	8.15411
O	9.97461	17.22098	5.08388	O	12.16257	16.98071	6.50570
O	10.50574	14.94523	6.27157	O	12.28564	15.88977	9.34180
O	10.69360	18.50100	12.28094	O	12.82702	13.85429	5.77523
O	10.70780	12.33400	6.14047	O	13.94247	13.85429	9.57594

### coe\_r08a: Ring aus 8 SiO<sub>4</sub>-Tetraedern, ICSD-Code: 30869

Si	3.64385	26.61665	12.03157	O	5.32550	24.66800	15.35117
Si	4.58167	26.00439	14.90826	O	5.52755	27.27923	15.22007
Si	5.24144	26.61665	9.46007	O	6.37220	23.38798	17.36482
Si	6.06933	23.33161	15.79408	O	6.79447	26.18829	9.57594
Si	8.16987	26.00439	8.76779	O	7.44473	23.14771	14.98594
Si	8.99775	22.71935	15.10181	O	7.86699	25.94802	7.19706
Si	9.65753	23.33161	9.65361	O	8.71164	22.05677	9.34180
Si	10.59534	22.71935	12.53030	O	8.91370	24.66800	9.21070
O	2.09082	26.18829	11.91570	O	9.10155	21.11223	15.22007
O	3.20627	26.18829	15.71641	O	9.11575	27.27923	9.07960
O	3.74765	28.22377	12.14984	O	9.63269	23.38798	16.40776
O	4.27879	25.94802	13.33753	O	9.79655	23.23294	13.81606
O	4.44265	26.10306	10.74582	O	9.96041	23.38798	11.22435
O	4.60651	25.94802	8.15411	O	10.49154	21.11223	12.41204
O	5.12344	22.05677	15.48227	O	11.03293	23.14771	8.84547
O	5.13764	28.22377	9.34180	O	12.14837	23.14771	12.64617

### B.1.2 Cristobalit

#### hcr\_r06a: Hoch-Cristobalit, Ring aus 6 SiO<sub>4</sub>-Tetraedern, ICSD-Code: 31073

Si	10.68000	14.24000	10.68000	O	13.35000	11.57000	9.79000
Si	12.46000	12.46000	8.90000	O	13.35000	13.35000	8.01000
Si	12.46000	16.02000	12.46000	O	13.35000	15.13000	6.23000
Si	14.24000	14.24000	7.12000	O	13.35000	15.13000	13.35000
Si	14.24000	17.80000	10.68000	O	13.35000	16.91000	11.57000
Si	16.02000	16.02000	8.90000	O	13.35000	18.69000	9.79000
O	9.79000	13.35000	11.57000	O	15.13000	13.35000	6.23000
O	9.79000	15.13000	9.79000	O	15.13000	15.13000	8.01000
O	11.57000	11.57000	8.01000	O	15.13000	16.91000	9.79000
O	11.57000	13.35000	9.79000	O	15.13000	18.69000	11.57000
O	11.57000	15.13000	11.57000	O	16.91000	15.13000	9.79000
O	11.57000	16.91000	13.35000	O	16.91000	16.91000	8.01000

**tcr\_r06a:** Tief-Cristobalit, Ring aus 6 SiO<sub>4</sub>-Tetraedern, ICSD-Code: 47220

Si	5.96259	8.95011	8.65975	O	6.26731	12.94273	7.42245
Si	5.96259	13.92101	8.65975	O	6.94087	8.64539	9.89706
Si	6.46466	11.43556	6.92780	O	6.94087	13.61629	9.89706
Si	8.44804	8.44804	10.39170	O	7.97183	11.23821	6.43316
Si	8.44804	13.41895	10.39170	O	7.97183	11.23821	13.36096
Si	8.95011	10.93350	12.12365	O	8.64539	6.94087	10.88634
O	4.45542	8.75276	9.15440	O	8.64539	11.91177	10.88634
O	4.45542	13.72366	9.15440	O	8.75276	9.42632	11.62901
O	5.48638	11.13084	5.69050	O	8.75276	14.39722	11.62901
O	6.15994	10.45728	8.16510	O	9.42632	8.75276	9.15440
O	6.15994	15.42818	8.16510	O	9.42632	13.72366	9.15440
O	6.26731	7.97183	7.42245	O	10.45728	11.13084	12.61830

**B.1.3 Keatit****kea\_r05a:** Ring aus 5 SiO<sub>4</sub>-Tetraedern, ICSD-Code: 34889

Si	9.88666	8.35072	10.737790	O	10.26691	12.05635	8.999780
Si	12.07872	8.75334	12.888790	O	12.10109	10.31165	13.301780
Si	13.61466	10.28928	8.621210	O	10.02086	9.67043	9.834370
Si	10.51296	10.51296	8.604000	O	13.39843	8.61914	11.985370
Si	14.24096	8.12704	10.755000	O	13.74886	8.96957	9.524630
O	10.77392	8.44019	12.045600	O	10.19981	7.04592	9.894600
O	12.16819	7.86608	14.196600	O	14.50192	10.19981	7.313400
O	13.92781	11.59408	9.464400	O	12.05635	10.26691	8.208220
O	8.32835	8.37309	11.150780	O	9.67043	10.02086	7.373630
O	15.78435	8.37309	11.150780	O	13.99491	6.58365	10.359220

**kea\_r07a:** Ring aus 7 SiO<sub>4</sub>-Tetraedern, ICSD-Code: 34889

Si	17.34266	8.35072	10.73779	O	17.76765	12.10109	12.51022
Si	19.53472	8.75334	12.88879	O	13.99491	14.03965	10.35922
Si	13.61466	10.28928	8.62121	O	17.47686	9.67043	9.83437
Si	16.20934	12.07872	12.92321	O	19.80314	12.69757	14.13637
Si	14.01728	12.48134	10.77221	O	13.39843	8.61914	11.98537
Si	19.31104	11.85504	12.90600	O	20.85443	8.61914	11.98537
Si	14.24096	8.12704	10.75500	O	13.74886	8.96957	9.52463
O	18.22992	8.44019	12.04560	O	16.07514	13.39843	13.82663
O	19.62419	7.86608	14.19660	O	12.69757	12.34714	11.67563
O	15.32208	12.16819	11.61540	O	20.15357	12.34714	11.67563
O	15.89619	10.77392	13.76640	O	17.65581	7.04592	9.89460
O	13.92781	11.59408	9.46440	O	14.50192	10.19981	7.31340
O	15.78435	8.37309	11.15078	O	12.05635	10.26691	8.20822
O	19.55709	10.31165	13.30178	O	13.99491	6.58365	10.35922

**kea\_r08a:** Ring aus 8 SiO<sub>4</sub>-Tetraedern, ICSD-Code: 34889

Si	17.34266	15.80672	10.73779	O	15.78435	15.82909	11.15078
Si	17.74528	13.61466	17.19079	O	17.72291	12.05635	17.60378
Si	12.48134	14.01728	15.03979	O	14.03965	13.99491	15.45278
Si	19.93734	14.01728	15.03979	O	21.49565	13.99491	15.45278
Si	12.07872	16.20934	12.88879	O	12.10109	17.76765	13.30178
Si	19.53472	16.20934	12.88879	O	19.55709	17.76765	13.30178
Si	15.58304	14.24096	15.05700	O	15.82909	15.78435	14.66122
Si	14.24096	15.58304	10.75500	O	13.99491	14.03965	10.35922
O	10.77392	15.89619	12.04560	O	17.47686	17.12643	9.83437
O	18.22992	15.89619	12.04560	O	16.42557	13.74886	16.28737
O	17.65581	14.50192	9.89460	O	12.34714	12.69757	14.13637
O	17.65581	14.50192	18.49860	O	19.80314	12.69757	14.13637
O	11.59408	13.92781	16.34760	O	13.39843	16.07514	11.98537
O	19.05008	13.92781	16.34760	O	20.85443	16.07514	11.98537
O	12.16819	15.32208	14.19660	O	13.74886	16.42557	9.52463
O	19.62419	15.32208	14.19660	O	16.07514	13.39843	13.82663

### B.1.4 Moganit

**mog\_r04a:** Ring aus 4 SiO<sub>4</sub>-Tetraedern, ICSD-Code: 67669

Si	10.91758	9.70714	21.42998	O	12.82780	9.42043	24.49447
Si	13.00887	10.98709	19.63200	O	12.83528	12.52157	19.13697
Si	13.20529	8.51691	23.22795	O	13.37888	6.98243	23.72299
Si	15.29658	9.79686	21.42998	O	13.38636	10.08357	18.36549
O	9.90538	8.70463	20.63814	O	14.28438	10.79936	20.63814
O	10.22500	10.61505	22.55505	O	14.60400	8.88895	22.55505
O	11.61016	10.61505	20.30490	O	15.98915	8.88895	20.30490
O	11.92977	8.70463	22.22182	O	16.30877	10.79936	22.22182

**mog\_r06a:** Ring aus 6 SiO<sub>4</sub>-Tetraedern, ICSD-Code: 67669

Si	17.39535	13.42509	14.27451	O	18.67834	8.70463	9.92315
Si	17.59925	10.98709	12.51296	O	18.99048	11.32695	17.19756
Si	19.68306	12.23486	16.07248	O	18.99796	10.61505	11.84006
Si	19.69054	9.70714	10.71499	O	20.37564	11.32695	14.94741
Si	21.77435	10.95491	14.27451	O	20.38312	10.61505	9.58992
Si	21.97824	8.51691	12.51296	O	20.69525	13.23736	16.86432
O	15.99664	13.05305	14.94741	O	20.70273	8.70463	11.50683
O	16.32373	10.79936	11.50683	O	21.60076	9.42043	13.77948
O	17.22176	10.08357	13.77948	O	22.15184	6.98243	13.00800
O	17.22176	14.95957	13.77948	O	22.15184	11.85843	13.00800
O	17.77284	12.52157	13.00800	O	23.04986	11.14264	15.28065
O	18.67086	13.23736	15.28065	O	23.37696	8.88895	11.84006

**mog\_r08a:** Ring aus 8 SiO<sub>4</sub>-Tetraedern, ICSD-Code: 67669

Si	17.38787	8.51691	19.63200	O	18.66338	13.58064	20.63814
Si	17.38787	13.39291	19.63200	O	18.98300	10.61505	22.55505
Si	17.59176	10.95491	17.87046	O	18.98300	15.49105	22.55505
Si	19.67558	9.70714	21.42998	O	18.99048	11.32695	17.19756
Si	19.67558	14.58314	21.42998	O	20.36067	11.32695	25.66240
Si	21.75939	10.95491	24.98950	O	20.36815	10.61505	20.30490
Si	21.96328	8.51691	23.22795	O	20.36815	15.49105	20.30490
Si	21.96328	13.39291	23.22795	O	20.68777	8.70463	22.22182
O	15.98915	8.88895	20.30490	O	20.68777	13.58064	22.22182
O	15.98915	13.76495	20.30490	O	21.58580	9.42043	24.49447
O	16.31625	11.14264	16.86432	O	21.58580	14.29643	24.49447
O	17.21428	6.98243	19.13697	O	22.13688	6.98243	23.72299
O	17.21428	11.85843	19.13697	O	22.13688	11.85843	23.72299
O	17.76536	9.42043	18.36549	O	23.03490	11.14264	25.99564
O	17.76536	14.29643	18.36549	O	23.36200	8.88895	22.55505
O	18.66338	8.70463	20.63814	O	23.36200	13.76495	22.55505

**B.1.5 Quarz****hqz\_r06a:** Hoch-Quarz, Ring aus 6 SiO<sub>4</sub>-Tetraedern, ICSD-Code: 31048

Si	2.73651	8.67758	7.29315	O	2.60500	11.16153	9.82066
Si	2.73651	8.67758	12.76315	O	1.90435	7.86449	8.41268
Si	1.48476	6.50775	9.11648	O	4.40935	12.20327	8.41268
Si	3.98976	10.84653	9.11648	O	1.90435	7.86449	13.88268
Si	3.98976	6.50862	10.93982	O	3.70169	7.63583	6.58934
Si	1.48476	10.84740	10.93982	O	3.70169	7.63583	12.05934
O	1.90435	9.49066	6.17399	O	1.19669	11.97462	12.05934
O	4.40935	5.15188	11.64399	O	2.60500	6.19362	10.23601
O	1.90435	9.49066	11.64399	O	0.10000	10.53241	10.23601
O	3.70169	9.71932	7.99732	O	5.11000	10.53241	10.23601
O	3.70169	9.71932	13.46732	O	1.19669	5.38053	7.99732
O	5.11000	6.82274	9.82066	O	0.10000	6.82274	9.82066

**tqz\_r06a:** Tief-Quarz, Ring aus 6 SiO<sub>4</sub>-Tetraedern, ICSD-Code: 18172

Si	2.30754	8.50922	5.40420	O	2.75092	6.00964	8.36498
Si	2.30754	8.50922	10.80840	O	0.29452	10.26425	8.36498
Si	1.30263	6.25300	9.00700	O	5.20732	10.26425	8.36498
Si	3.75903	10.50761	9.00700	O	3.24564	9.13167	9.64902
Si	3.75903	6.51083	7.20560	O	3.24564	7.88677	6.56358
Si	1.30263	10.76544	7.20560	O	0.78924	12.14138	6.56358
O	3.82904	5.38719	6.04622	O	3.24564	7.88677	11.96778
O	1.37264	9.64180	6.04622	O	5.20732	6.75419	7.84762
O	1.37264	9.64180	11.45042	O	2.75092	11.00880	7.84762

## B Verwendete Atomcluster

---

O	1.37264	7.37664	10.16638	O	1.37264	7.37664	4.76218
O	3.82904	11.63125	10.16638	O	0.78924	4.87706	9.64902
O	3.24564	9.13167	4.24482	O	0.29452	6.75419	7.84762

**tqz\_r08a:** Tiefquarz, Ring aus 8 SiO<sub>4</sub>-Tetraedern, ICSD-Code: 18172

Si	7.22034	8.50922	5.40420	O	3.24564	9.13167	9.64902
Si	4.76394	4.25461	10.80840	O	8.15844	7.88677	6.56358
Si	2.30754	8.50922	10.80840	O	5.70204	12.14138	6.56358
Si	6.21543	6.25300	9.00700	O	3.24564	7.88677	11.96778
Si	3.75903	10.50761	9.00700	O	5.20732	6.75419	7.84762
Si	8.67183	6.51083	7.20560	O	10.12012	6.75419	7.84762
Si	6.21543	10.76544	7.20560	O	2.75092	11.00880	7.84762
Si	3.75903	6.51083	12.60980	O	7.66372	11.00880	7.84762
O	8.74184	5.38719	6.04622	O	5.20732	6.75419	13.25182
O	6.28544	9.64180	6.04622	O	1.37264	7.37664	10.16638
O	3.82904	5.38719	11.45042	O	6.28544	7.37664	10.16638
O	1.37264	9.64180	11.45042	O	3.82904	11.63125	10.16638
O	7.66372	6.00964	8.36498	O	8.15844	9.13167	4.24482
O	5.20732	10.26425	8.36498	O	6.28544	7.37664	4.76218
O	2.75092	6.00964	13.76918	O	5.70204	3.63216	11.96778
O	5.70204	4.87706	9.64902	O	3.82904	3.12203	10.16638

### B.1.6 Tridymit

**htr\_r06a:** Hoch-Tridymit, Ring aus 6 SiO<sub>4</sub>-Tetraedern, ICSD-Code: 408281

Si	2.51475	7.26032	11.81625	O	5.03000	4.35611	12.33000
Si	7.54475	7.26032	11.81625	O	2.51500	8.71222	12.33000
Si	5.02975	11.61643	11.81625	O	7.54500	8.71222	12.33000
Si	5.02975	5.80800	12.84375	O	5.03000	13.06832	12.33000
Si	2.51475	10.16411	12.84375	O	1.25750	6.53416	12.33000
Si	7.54475	10.16411	12.84375	O	6.28750	6.53416	12.33000
O	2.51475	7.26032	10.27500	O	3.77250	10.89027	12.33000
O	7.54475	7.26032	10.27500	O	8.80250	10.89027	12.33000
O	5.02975	11.61643	10.27500	O	3.77250	6.53416	12.33000
O	5.02975	5.80800	14.38500	O	8.80250	6.53416	12.33000
O	2.51475	10.16411	14.38500	O	1.25750	10.89027	12.33000
O	7.54475	10.16411	14.38500	O	6.28750	10.89027	12.33000

**ttr\_r06a:** Tief-Tridymit, Ring aus 6 SiO<sub>4</sub>-Tetraedern, ICSD-Code: 38126

Si	5.96259	8.95011	8.65975	Si	8.95011	10.93350	12.12365
Si	5.96259	13.92101	8.65975	O	4.45542	8.75276	9.15440
Si	6.46466	11.43556	6.92780	O	4.45542	13.72366	9.15440
Si	8.44804	8.44804	10.39170	O	5.48638	11.13084	5.69050
Si	8.44804	13.41895	10.39170	O	6.15994	10.45728	8.16510

O	6.15994	15.42818	8.16510	O	8.64539	6.94087	10.88634
O	6.26731	7.97183	7.42245	O	8.64539	11.91177	10.88634
O	6.26731	12.94273	7.42245	O	8.75276	9.42632	11.62901
O	6.94087	8.64539	9.89706	O	8.75276	14.39722	11.62901
O	6.94087	13.61629	9.89706	O	9.42632	8.75276	9.15440
O	7.97183	11.23821	6.43316	O	9.42632	13.72366	9.15440
O	7.97183	11.23821	13.36096	O	10.45728	11.13084	12.61830

**ttr\_r06b:** Tief-Tridymit, Ring aus 6 SiO<sub>4</sub>-Tetraedern, ICSD-Code: 38126

Si	9.30995	10.21153	35.83292	O	9.86075	6.71930	35.87645
Si	13.43285	7.22462	35.24647	O	9.86075	11.72250	35.87645
Si	13.43285	12.22782	35.24647	O	14.90038	7.44976	35.88561
Si	10.81242	7.70993	36.71489	O	14.90038	12.45296	35.88561
Si	10.81242	12.71313	36.71489	O	10.45179	7.52982	38.28180
Si	13.20069	9.71121	33.45735	O	10.45179	12.53302	38.28180
O	13.17253	8.19524	34.02089	O	11.79858	9.95137	32.68534
O	13.17253	13.19844	34.02089	O	8.78751	9.84630	34.36222
O	13.33651	5.72366	34.71042	O	12.37622	7.45977	36.41937
O	13.33651	10.72686	34.71042	O	12.37622	12.46297	36.41937
O	10.45134	9.21089	36.30254	O	14.41898	9.90133	32.42648
O	10.45134	14.21409	36.30254	O	8.03518	10.06143	36.79506

### B.1.7 Zeolith (SiO<sub>2</sub>)

**zeo\_r05a:** Ring aus 5 SiO<sub>4</sub>-Tetraedern, ICSD-Code: 61178

Si	17.76266	18.29096	6.30250	O	17.19815	21.64683	5.21343
Si	16.61704	21.17140	6.61510	O	17.19815	21.64683	10.25543
Si	17.97297	22.36607	9.13610	O	19.46725	22.09962	9.05039
Si	20.75400	21.21146	9.19661	O	15.12275	21.43785	6.52939
Si	20.75400	19.46996	6.65544	O	22.04075	22.09962	9.05039
O	16.79690	19.59186	6.59998	O	20.75400	20.06207	8.20838
O	17.79310	23.94561	9.12098	O	20.75400	20.67159	5.70754
O	19.42575	18.54696	6.45376	O	20.75400	20.67159	10.74954
O	22.08226	18.54696	6.45376	O	17.48870	17.24084	7.52771
O	17.39185	21.89064	7.73443	O	17.48870	17.58914	5.00671

**zeo\_r06a:** Ring aus 6 SiO<sub>4</sub>-Tetraedern, ICSD-Code: 61178

Si	17.76266	35.70596	6.30250	O	24.01930	35.00413	10.04871
Si	23.74534	33.95401	8.82350	O	24.01930	34.65583	7.52771
Si	23.74534	35.70596	6.30250	O	17.48870	35.00413	10.04871
Si	17.76266	33.95401	8.82350	O	16.79690	37.00685	6.59998
Si	20.75400	36.88495	6.65544	O	24.71110	32.65311	9.12098
Si	20.75400	32.77501	9.17644	O	24.71110	37.00685	6.59998
O	17.48870	34.65583	7.52771	O	16.79690	32.65311	9.12098

## B Verwendete Atomcluster

---

O	19.42575	35.96196	6.45376	O	20.75400	32.18290	10.72938
O	22.08226	33.69800	8.97476	O	20.75400	38.08658	5.70754
O	22.08226	35.96196	6.45376	O	20.75400	31.57338	8.22854
O	19.42575	33.69800	8.97476	O	17.48870	35.00413	5.00671
O	20.75400	37.47705	8.20838	O	24.01930	35.00413	5.00671

## B.2 GeO<sub>2</sub>

Angeführt sind die Atom-Koordinaten der fünf in Abbildung 7.4 dargestellten Cluster. Dies sind die Cluster, deren Interferenzfunktionen den besten Fit für GeO<sub>2</sub>-Glas ergeben.

**GeO<sub>2</sub> (crs-Typ):** Kette aus 4 GeO<sub>4</sub>-Tetraedern, ICSD-Code: 23783

Ge	2.56506	7.55506	1.61790	O	4.25168	2.15089	8.43080
Ge	1.78662	5.06006	3.38290	O	4.69579	2.59500	5.39500
Ge	4.28162	4.28162	5.14790	O	2.15089	4.25168	1.86500
Ge	5.06006	1.78662	6.91290	O	2.15089	9.24168	1.86500
O	2.20079	6.74668	3.13580	O	6.74668	2.20079	7.16000
O	2.59500	4.69579	4.90080	O	0.10000	4.64589	3.63000
O	4.64589	0.10000	6.66580	O	5.09000	4.64589	3.63000
O	4.64589	5.09000	6.66580	O	1.75668	7.19079	0.10000
O	4.25168	7.14089	1.37080				

**GeO<sub>2</sub> (qtz-Typ):** Kette aus 4 GeO<sub>4</sub>-Tetraedern, ICSD-Code: 16577

Ge	2.56506	7.55506	1.61790	O	4.25168	2.15089	8.43080
Ge	1.78662	5.06006	3.38290	O	4.69579	2.59500	5.39500
Ge	4.28162	4.28162	5.14790	O	2.15089	4.25168	1.86500
Ge	5.06006	1.78662	6.91290	O	2.15089	9.24168	1.86500
O	2.20079	6.74668	3.13580	O	6.74668	2.20079	7.16000
O	2.59500	4.69579	4.90080	O	0.10000	4.64589	3.63000
O	4.64589	0.10000	6.66580	O	5.09000	4.64589	3.63000
O	4.64589	5.09000	6.66580	O	1.75668	7.19079	0.10000
O	4.25168	7.14089	1.37080				

**GeO<sub>2</sub> (qtz-Typ):** Kette aus 7 GeO<sub>4</sub>-Tetraedern, ICSD-Code: 16577

Ge	2.56506	7.55506	1.61790	O	4.25168	2.15089	8.43080
Ge	1.78662	5.06006	3.38290	O	4.69579	2.59500	5.39500
Ge	4.28162	4.28162	5.14790	O	2.15089	4.25168	1.86500
Ge	5.06006	1.78662	6.91290	O	2.15089	9.24168	1.86500
O	2.20079	6.74668	3.13580	O	6.74668	2.20079	7.16000
O	2.59500	4.69579	4.90080	O	0.10000	4.64589	3.63000
O	4.64589	0.10000	6.66580	O	5.09000	4.64589	3.63000
O	4.64589	5.09000	6.66580	O	1.75668	7.19079	0.10000
O	4.25168	7.14089	1.37080				

**K<sub>2</sub>Ge<sub>8</sub>O<sub>17</sub>**: Kette aus 4 GeO<sub>4</sub>-Tetraedern, ICSD-Code: 9296

Ge	4.13935	1.53488	-8.21014	O	4.83994	2.60849	-9.42525
Ge	4.13935	1.53488	-5.06486	O	4.83994	2.60849	-0.57525
Ge	5.00573	4.33856	-0.62835	O	6.63553	4.80117	-0.43365
Ge	5.00573	4.33856	-3.79665	O	6.63553	4.80117	-3.99135
O	4.69287	2.03090	-6.63750	O	4.81721	-0.02407	-4.84980
O	4.46023	4.82390	-2.21250	O	4.81721	-0.02407	-8.42520
O	4.00833	5.06456	0.56640	O	2.42398	1.44797	-4.72590
O	4.00833	5.06456	-4.99140	O	2.42398	1.44797	-8.54910
O	4.83994	2.60849	-3.84975				

**Li<sub>2</sub>Ge<sub>7</sub>O<sub>15</sub>**: Kette aus 5 GeO<sub>4</sub>-Tetraedern, ICSD-Code: 68247

Ge	5.35136	1.19108	2.41281	O	1.49398	6.11517	8.21324
Ge	1.67136	7.61686	7.27719	O	2.38602	2.69277	3.36824
Ge	2.20864	1.19108	2.43219	O	1.58451	4.41905	5.43997
Ge	1.69197	5.91907	4.52426	O	2.75843	5.75483	3.19382
Ge	2.20717	2.81680	5.12213	O	3.78442	2.57545	5.76264
O	3.78000	0.48045	2.42250	O	0.10442	6.23249	3.92736
O	0.10000	8.32749	7.26750	O	1.16646	1.60170	5.73260
O	5.90410	1.70393	3.98937	O	2.73635	8.70794	8.06402
O	2.22410	7.10401	5.70063	O	1.14365	0.10000	3.21902
O	1.65590	1.70393	0.85563	O	6.41635	0.10000	1.62598
O	5.17398	2.69277	1.47676				



## C Ergebnisse der Modellierungen

### C.1 SiO<sub>2</sub>

Auf den folgenden Seiten sind sowohl für die Röntgen- als auch für die Neutronenbeugung die  $\langle R \rangle - \langle F \rangle$ -Diagramme aller durchgeführten SiO<sub>2</sub>-Modellierungen dargestellt.

## C Ergebnisse der Modellierungen

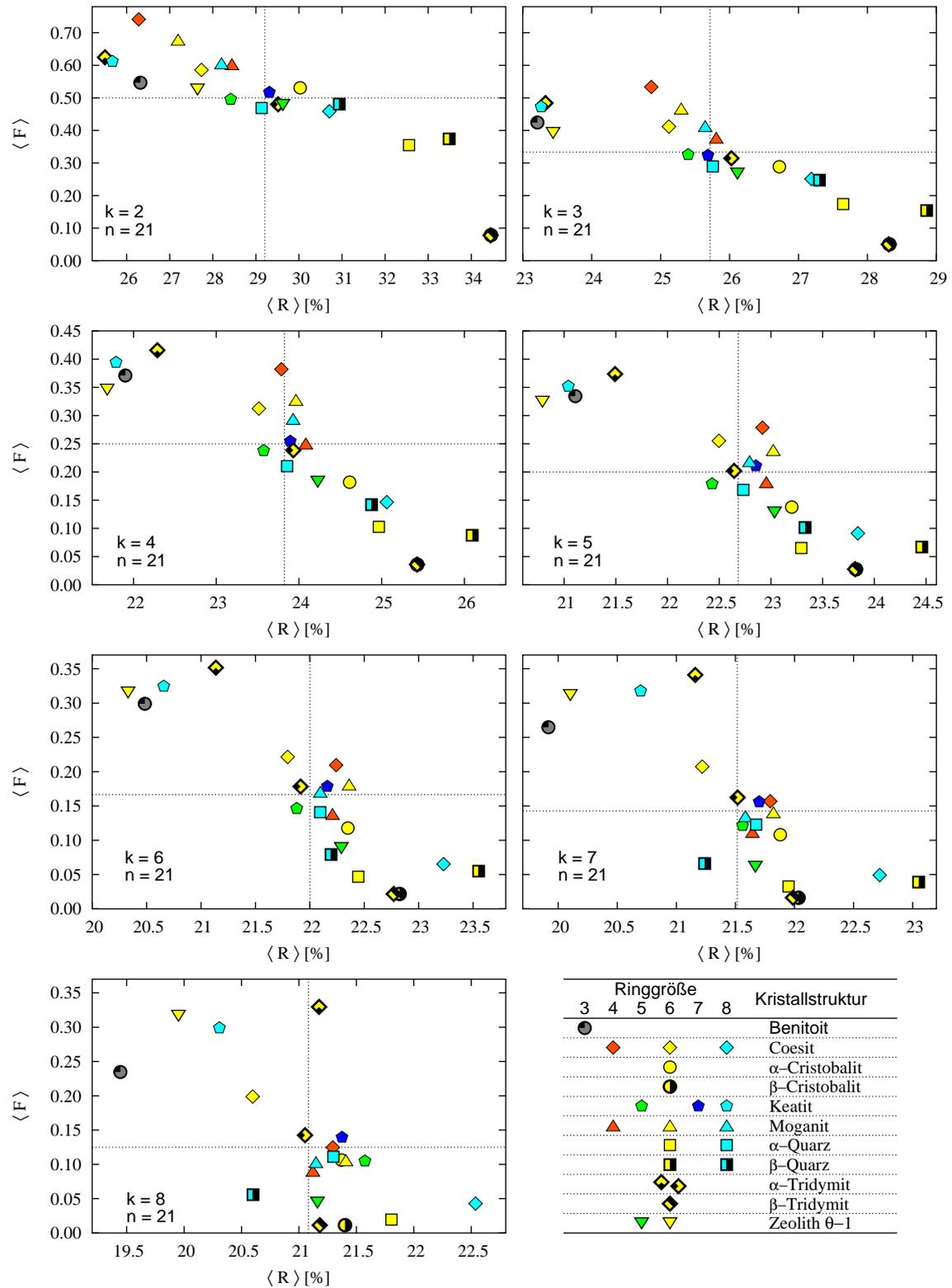


Abbildung C.1:  $\langle R \rangle - \langle F \rangle$ -Diagramm Röntgenbeugung ohne DW-Faktoren

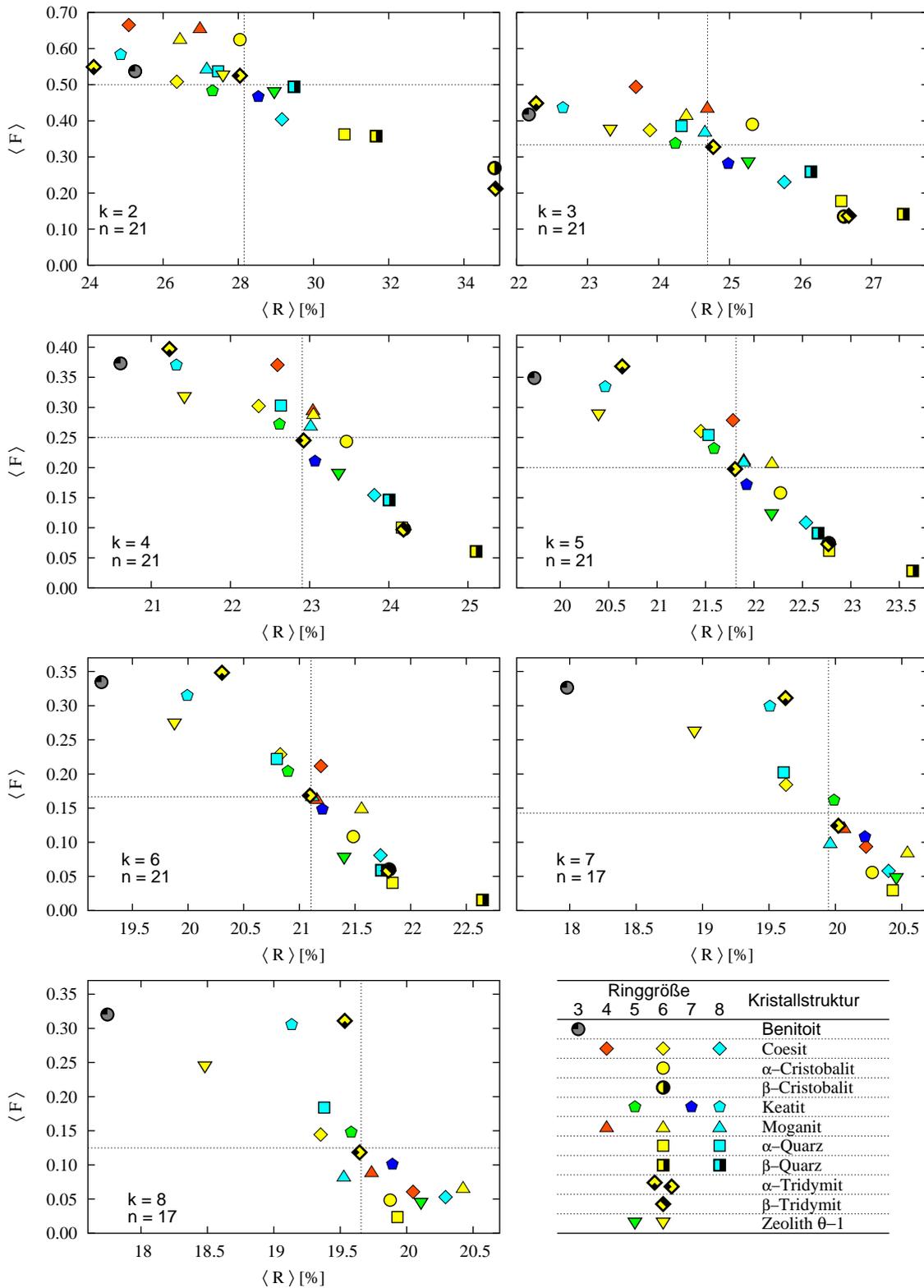


Abbildung C.2:  $\langle R \rangle - \langle F \rangle$ -Diagramm Röntgenbeugung mit DW-Faktoren

## C Ergebnisse der Modellierungen

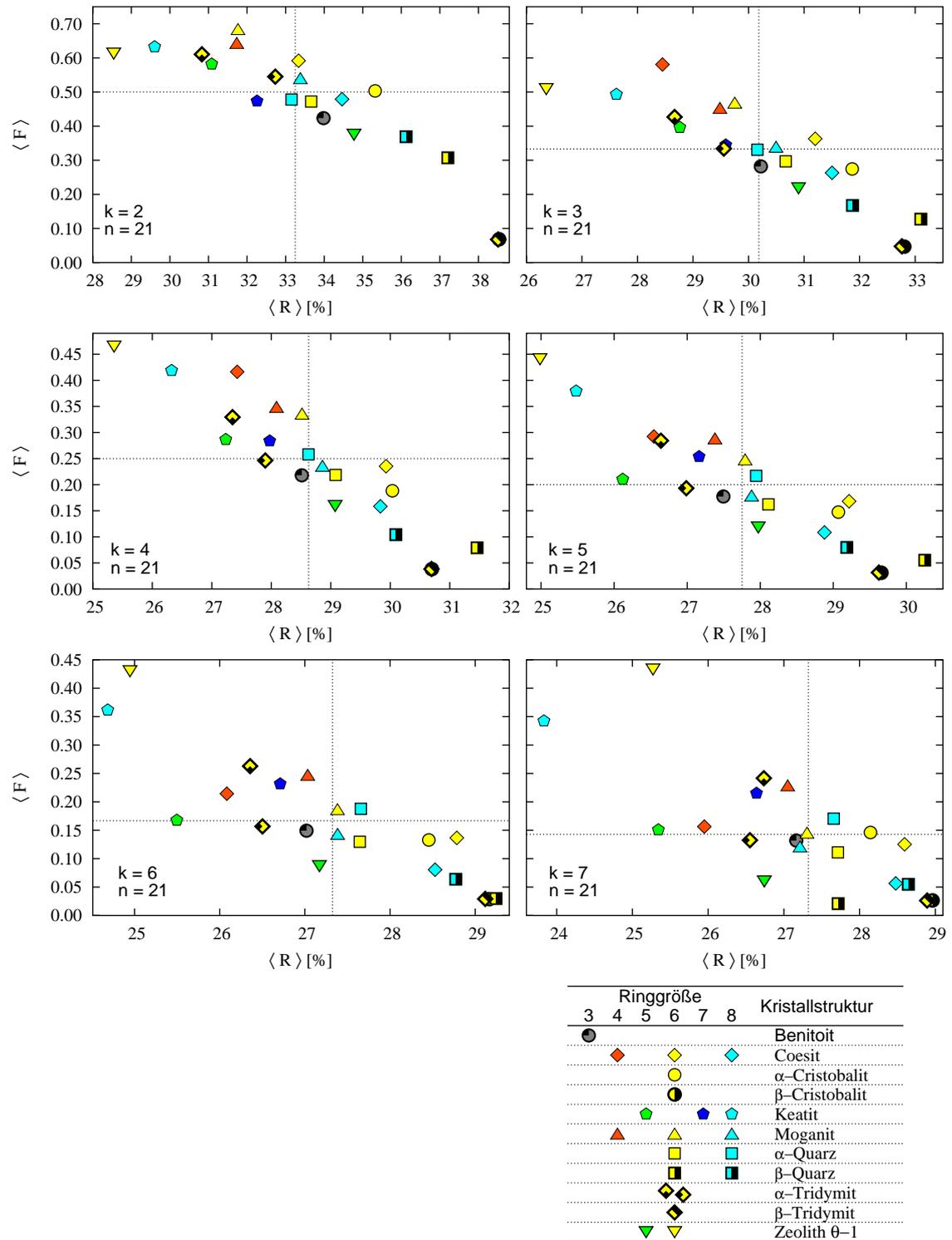


Abbildung C.3:  $\langle R \rangle - \langle F \rangle$ -Diagramm Neutronenbeugung ohne DW-Faktoren

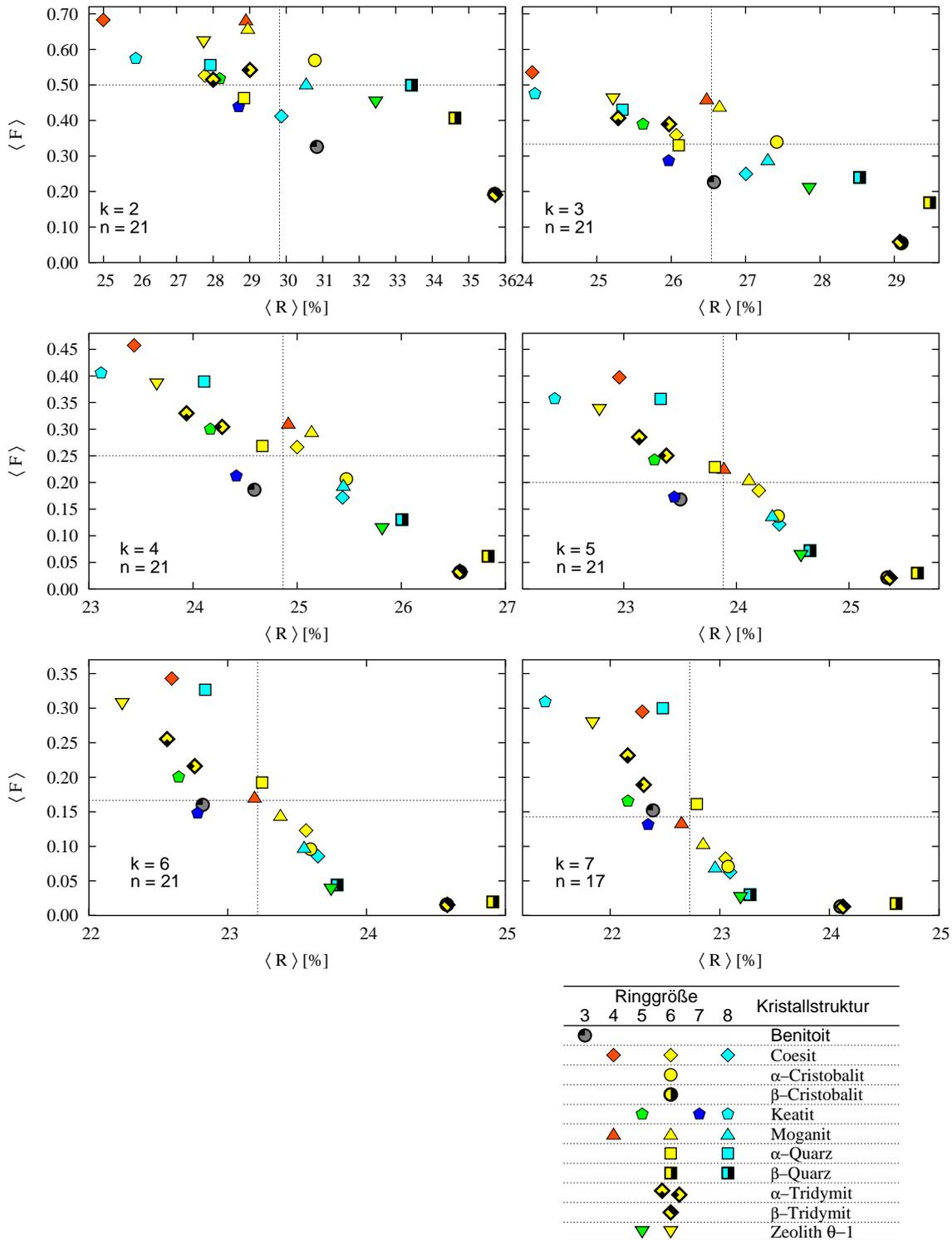


Abbildung C.4:  $\langle R \rangle - \langle F \rangle$ -Diagramm Neutronenbeugung mit DW-Faktoren



# Danksagung

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. A. Kirfel danke ich herzlich für seine intensive Betreuung und besonders für seine Geduld während der – unendlich erscheinenden – Zeit des „Zusammenschreibens“.

Den Mitarbeitern des Mineralogischen Instituts möchte ich für die Unterstützung und Diskussionsbereitschaft während meiner Zeit am Institut danken. Besonderer Dank gilt Stefan Klumpp für den gemeinsamen, wenn auch verlorenen, Kampf gegen die Liebe zum Koffein.

Für fruchtbare Diskussionen und die eine oder andere Horizonterweiterung möchte ich mich bei den Kollegen des SFB 408 bedanken. Besonders Dr. Marcus Gastreich hat mir sehr geholfen, über den eigenen Tellerrand zu schauen. Frau Prof. Dr. C. Marian danke ich herzlich für die Übernahme der Begutachtung der vorliegenden Arbeit.

Dr. J. Neufeind und Dr. S. Wefing haben bereitwillig experimentelle Referenzdaten und Koordinaten von Strukturmodellen zu Verfügung gestellt. Ich bin ihnen sehr verbunden, denn ohne Ihre Unterstützung wäre manches nicht möglich gewesen.

Schliesslich möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden bedanken für Geduld und Aufmunterung während der letzten Jahren.