

# **Strukturmodellierung amorpher Festkörper - Entwicklung eines erweiterten Reverse-Monte- Carlo-Programms und Untersuchungen zu NMR- chemischen Verschiebungen in Festkörpern**

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR ERLANGUNG DES DOKTORGRADES  
DER MATHEMATISCH-NATURWISSENSCHAFTLICHEN FAKULTÄT  
DER HEINRICH-HEINE-UNIVERSITÄT DÜSSELDORF

vorgelegt von

Markus Doerr

aus Meerbusch

Düsseldorf im Jahr 2006

Aus dem Institut für Theoretische Chemie und Computerchemie  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Gedruckt mit Genehmigung der  
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

Referentin: Frau Prof. Dr. Christel M. Marian

Koreferent: Herr Prof. Dr. Walter Thiel

Tag der mündlichen Prüfung: 3. Juli 2006



PER ASPERA AD ASTRA

*Über die Steine zu den Sternen.*

*(Lateinisches Sprichwort)*



---

# Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	9
1 Einleitung.....	11
1.1 Siliziumbornitrid.....	12
1.2 Aluminiumnitrid.....	15
1.3 Gliederung der Arbeit.....	16
2 Theoretische Grundlagen und Methoden.....	19
2.1 Experimentelle Methoden zur Charakterisierung amorpher Festkörper.....	19
2.1.1 Zusammenhang zwischen Struktur und Beugungsdaten amorpher Festkörper.....	20
2.1.1.1 Beugung am Atom.....	21
2.1.1.2 Beugung an Atomanordnungen ohne Translations-Symmetrie.....	22
2.1.1.3 Funktionen zur Strukturbeschreibung.....	25
Reduzierte Interferenzfunktion $i(Q)$ .....	25
Strukturfaktor nach Faber und Zimann $S(Q)$ .....	26
Reduzierte radiale Verteilungsfunktion $G(r)$ .....	26
Paarverteilungsfunktion $g(r)$ .....	28
Dämpfungsfunktionen.....	28
2.1.1.4 Unterschiede zwischen Röntgen-, Neutronen- und Elektronenstreuung.....	29
Röntgenstreuung.....	29
Neutronenstreuung.....	30
Elektronenstreuung.....	30
2.1.1.5 Fast Fourier Transformation.....	31
2.1.1.6 Berechnung von Beugungsdaten im Realraum.....	33
2.1.2 NMR.....	34
2.1.2.1 Grundlagen der NMR-Spektroskopie.....	34
2.1.2.2 Festkörper-NMR-Spektroskopie.....	35
Grundlagen und Unterschiede zur NMR-Spektroskopie in Lösung.....	35
Strukturinformationen jenseits der ersten Koordinationssphäre.....	37
Besonderheiten bei der Stickstoff- und Aluminium-NMR-Spektroskopie.....	38
2.2 Modellierung amorpher Festkörper.....	39
2.2.1 Das Reverse-Monte-Carlo-Verfahren.....	39
2.2.1.1 Globale Optimierung durch Simulated Annealing.....	39
2.2.1.2 Reverse-Monte-Carlo.....	42
Algorithmus.....	42
Kostenfunktion.....	43
Experimentelle Daten.....	44
2.2.2 Strukturcharakterisierung amorpher Festkörper.....	46
2.2.2.1 Koordinationsumgebungen.....	47
2.2.2.2 Ringe.....	49
2.2.2.3 Freies Volumen und Porengrößenverteilung.....	51
2.3 Quantenchemischer Teil.....	54
2.3.1 Grundlagen.....	54
2.3.1.1 Die Schrödinger-Gleichung.....	54

---

2.3.1.2 Bornsche Interpretation und Einteilchendichte.....	56
2.3.2 Verfahren zur Lösung der Schrödinger-Gleichung.....	57
2.3.2.1 Die Hartree-Fock-Methode.....	58
2.3.3 Störungstheorie und MP2.....	62
2.3.3.1 Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie.....	62
2.3.3.2 Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2).....	65
2.3.4 Dichtefunktional-Theorie.....	67
2.3.4.1 Grundlagen.....	67
2.3.4.2 Dichtefunktionale.....	69
Lokale Dichtefunktionale.....	70
Gradienten-korrigierte Funktionale.....	70
Hybrid-Funktionale.....	71
Praktische Aspekte.....	71
2.3.5 Die RI-Näherung.....	71
2.3.6 Struktur-Optimierung.....	73
2.3.6.1 Grundlagen.....	74
2.3.6.2 Quasi-Newton-Raphson-Verfahren.....	76
2.3.7 Berechnung molekularer Eigenschaften - NMR-chemische Verschiebungen.....	78
2.3.7.1 Der Hamilton-Operator in Gegenwart eines Magnetfelds.....	79
2.3.7.2 Berechnung NMR-chemischer Verschiebungen durch einen störungstheoretischen Ansatz.....	81
2.3.7.3 Berechnung NMR-chemischer Verschiebungen als analytische Ableitungen der Energie.....	82
2.3.7.4 Abhängigkeit der Resultate vom Koordinaten-Ursprung.....	83
3 Das Reverse-Monte-Carlo-Programm JARMP.....	85
3.1 Programm-Features und Vergleich mit anderen Reverse-Monte-Carlo-Programmen.....	85
3.2 Details zur Implementierung.....	87
3.2.1 Berechnung der Beugungsdaten.....	87
3.2.1.1 Diskretisierung der interatomaren Abstände .....	88
3.2.1.2 Berechnung der Beugungsdaten durch schnelle Fourier-Transformation.....	89
3.2.1.3 Berechnung der Beugungsintensität mit periodischen Randbedingungen.....	91
3.2.2 Berechnung der NMR-Daten.....	93
3.2.3 Berechnung der potenziellen Energie.....	94
3.2.4 Weitere Optimierungen des Programmcodes.....	95
3.2.4.1 Anordnung der Daten.....	96
3.2.4.2 Beschränkung der numerischen Genauigkeit.....	96
3.3 Performance.....	97
3.4 Berechnung der Beugungsdaten im reziproken Raum - Einfluss ausgewählter Parameter.....	99
3.4.1 Einfluss von $\Delta r$ .....	100
3.4.2 Einfluss der Clustergröße.....	102
3.4.3 Einfluss der Integrationsgrenzen.....	108
3.4.3.1 Untere Integrationsgrenze.....	108
3.4.3.2 Obere Integrationsgrenze.....	109
3.4.3.3 Dämpfungsfunktion.....	111

---

4 Si/B/N-Verbindungen.....	113
4.1 Reverse-Monte-Carlo-Modellierung mit NMR-Daten - Test am System c-BN/h-BN.....	114
4.1.1 Ansatz.....	115
4.1.1.1 Optimierungsverfahren.....	115
4.1.1.2 Verwendete Daten.....	116
4.1.1.3 Berechnung der Kostenfunktion.....	117
4.1.2 Ergebnisse.....	118
4.2 Reverse-Monte-Carlo-Modellierung von Siliziumbornitrid - Teil 1: ohne NMR-Daten.....	123
4.2.1 Ansatz.....	124
4.2.1.1 Cluster-Modell mit 979 Atomen.....	124
4.2.1.2 MD-Modell mit 5616 Atomen.....	125
4.2.1.3 Experimentelle Daten.....	126
4.2.1.4 Kostenfunktion.....	128
4.2.1.5 Optimierungsverfahren.....	129
4.2.2 Ergebnisse.....	129
4.2.2.1 Einfluss der potenziellen Energie auf die Struktur.....	129
4.2.2.2 Einfluss der Methode zur Beugungsdaten-Berechnung auf die Struktur.....	142
4.3 Berechnung NMR-chemischer Verschiebungen in gemischten N(B,Si)-Umgebungen.....	150
4.3.1 Methodik.....	152
4.3.2 Untersuchte Kristallmodifikationen.....	154
4.3.3 Validierung der quantenchemischen Methoden: kleine Moleküle.....	157
4.3.4 Bestimmung der notwendigen Cluster-Größe.....	159
4.3.5 Chemische Verschiebungen aller gemischten Stickstoff-Umgebungen in den drei untersuchten Siliziumbornitrid-Modifikationen.....	163
4.3.5.1 Einfluss der Länge des BN-Systems auf die chemische Verschiebung .....	164
4.3.5.2 Trends der berechneten chemischen Verschiebungen.....	166
4.3.5.3 Zusammenhänge zwischen Struktur und chemischer Verschiebung.....	167
4.3.5.4 Vergleich mit experimentellen Daten in molekularen Verbindungen.....	170
4.3.5.5 Vergleich der chemischen Verschiebungen in N(B,Si)-Umgebungen.....	173
4.3.5.6 Eine erste Anwendung - Interpretation der N-NMR-Spektren amorphen Siliziumbornitrids.....	174
4.3.6 Resümee und Ausblick.....	181
4.4 Reverse-Monte-Carlo-Modellierung von Siliziumbornitrid - Teil 2: mit NMR-Daten.....	183
4.4.1 Ansatz.....	183
4.4.1.1 Strukturmodelle.....	183
4.4.1.2 Experimentelle Daten.....	184
4.4.1.3 Parametrisierung der NMR-chemischen Verschiebungen.....	186
4.4.1.4 Berechnung der Beugungsdaten.....	189
4.4.1.5 Kostenfunktion.....	190
Analytische Form und Akzeptanzkriterium.....	190
Wahl der Gewichtungsfaktoren.....	191
4.4.1.6 Optimierungsprogramme.....	192
4.4.2 Ergebnisse.....	194
4.4.2.1 Passung der optimierten Modelle zu den experimentellen Daten.....	195

---

4.4.2.2 Radialverteilungsfunktionen.....	203
4.4.2.3 Koordinations-Umgebungen.....	207
4.4.2.4 Ringe.....	210
4.4.2.5 Bindungswinkel.....	218
4.4.2.6 Freies Volumen.....	222
4.4.2.7 Zweite Nachbarn.....	227
4.4.3 Resümee.....	233
5 Aluminium-Stickstoff-Verbindungen.....	237
5.1 Al-N-Bindungsenergien in Alan-Amin-Komplexen.....	240
5.2 NMR-chemische Verschiebungen in molekularen Aluminium-Stickstoff-Verbindungen.....	246
5.2.1 Validierung der Methoden: NMR-Shifts kleiner Moleküle.....	246
5.2.1.1 Al-chemische Verschiebungen.....	246
5.2.1.2 N-chemische Verschiebungen.....	250
5.2.2 N- und Al-chemische Verschiebungen in Amino- und Imino-Alanen.....	252
5.3 Al- und N-chemische Verschiebungen in festem AlN.....	256
5.3.1 Kristallstrukturen der bekannten AlN-Modifikationen.....	256
5.3.2 Methodik.....	259
5.3.3 Konvergenz der chemischen Verschiebungen - Aufbau der Cluster.....	259
5.3.4 Chemische Verschiebungen in Wurtzit- und Zinkblende-AlN.....	263
5.3.4.1 Al-chemische Verschiebungen.....	263
5.3.4.2 N-chemische Verschiebungen.....	265
Wurtzit- und Zinkblende-AlN.....	265
Zusammenhänge zwischen chemischer Verschiebung und Struktur.....	267
5.3.4.3 Al-chemische Verschiebungen.....	270
5.4 Chemische Verschiebungen in Al-N-Verbindungen - Zusammenfassung und Ausblick.....	273
Anhang.....	275
A1 Cluster zur Berechnung chemischer Verschiebungen in Siliziumbornitrid-Modifikationen.....	275
A2 Strukturen der Alan-Amin-Komplexe.....	290
A3 Index.....	301
A4 Literaturverzeichnis.....	302

# Danksagung

Diese Arbeit hätte nicht erfolgreich abgeschlossen werden können ohne die Hilfe, die Geduld und das Verständnis vieler Menschen, denen ich an dieser Stelle zuerst meinen herzlichen Dank aussprechen möchte.

Meiner Doktormutter Frau Prof. Dr. Marian möchte ich danken für ihre Geduld bis zur Vollendung dieser Arbeit, ganz besonders während der nicht enden wollenden Zeit des »Zusammenschreibens«. Außerdem bin ich ihr dankbar, dass sie mir ermöglichte, mir während der Doktorarbeit Zeit zur Pflege meiner kranken Mutter zu nehmen. Beides »unter einen Hut zu bekommen« war nicht immer einfach. Dankbar bin ich ihr auch dafür, dass sie mir den Besuch mehrerer interessanter Sommer- und Winterschulen ermöglichte, die mein Interesse an Methoden weckten, von denen ich zuvor nur sehr wenig wusste.

Herrn Prof. Dr. Thiel danke ich dafür, dass er trotz seines vollen Terminkalenders das Koreferat für diese Arbeit übernommen hat.

Ich danke meiner früheren Kollegin Frau Dr. Silke Behne, mit der ich lange Zeit das Büro teilte, für die angenehme und produktive Zusammenarbeit. Ich danke ihr auch für die tatkräftige Hilfe in Zeiten, in denen ich wegen vieler Krankenhaus-Besuche nur begrenzte Zeit im Büro verbrachte.

Ich danke Herrn Dr. Hoffbauer für die angenehme Zusammenarbeit und seine stete Hilfsbereitschaft.

Dr. Robert Grabinski danke ich für seine Hilfe bei der Implementierung der Berechnung der Beugungsdaten in mein RMC-Programm. Großen Dank außerdem für die Überlassung seines Programms CLUSCAT 2000, das zum Testen meines Programms von großem Wert war.

Den Mitarbeitern des Arbeitskreises Theoretische Chemie der Universität Düsseldorf möchte ich für die angenehme und nicht von Konkurrenz-Denken geprägte Arbeitsatmosphäre danken.

Ich widme diese Arbeit meinen Eltern, und ganz besonders meiner Mutter, die immer hinter mir stand, und deren selbst in schwierigen Situationen stets freundliche Gelassenheit sehr hilfreich war.





# 1 Einleitung

Viele technisch hochinteressante Materialien, wie die in dieser Arbeit schwerpunktmäßig untersuchten Nitrid-Keramiken, sind amorphe Festkörper. Schlüssel zum Verständnis der besonderen Eigenschaften dieser Materialien, und damit zur Optimierung dieser Eigenschaften, ist die Kenntnis der mikroskopischen Struktur. Die Aufklärung der Struktur amorpher Festkörper ist jedoch auch heute noch eine Herausforderung und Gegenstand intensiver Forschung. Während sich die Struktur kristalliner Verbindungen aufgrund ihrer Translationssymmetrie experimentell sehr präzise mit Beugungsmethoden wie der Röntgenbeugung vermessen lässt, erhält man über die Struktur amorpher Verbindungen experimentell nur weitaus weniger detaillierte Informationen. Die üblicherweise zur Strukturaufklärung amorpher Festkörper eingesetzten experimentellen Methoden, Beugungs- und NMR-Experimente, liefern aufgrund der fehlenden Translationssymmetrie und der Überlagerung von Signalen verschiedener Atom-Umgebungen nur gemittelte Informationen, die meist nicht über die erste Koordinationssphäre hinausgehen.

Aufgrund der experimentellen Schwierigkeiten bei der Strukturaufklärung kommt hier theoretischen Methoden eine besondere Bedeutung zu. Computer-basierte Ansätze können auf vielfältige Arten helfen, ein genaueres Bild der Struktur amorpher Festkörper zu erhalten. Sei es durch Simulation des Synthese-Prozesses mit atomarer Auflösung, durch Ermittlung von Beziehungen zwischen Struktur und damit verknüpften experimentellen Eigenschaften, oder durch Kombination von Daten aus mehreren Experimenten zur Erstellung eines Struktur-Modells, das mit diesen Daten im Einklang steht. Die Untersuchung des Synthese-Prozesses kann statisch durch *ab-initio*-Untersuchungen der Energiedifferenzen und Reaktionsbarrieren der Initialreaktionen oder dynamisch durch MD-Simulationen (ggf. auf *ab-initio*-Potenzialflächen) erfolgen. Der Synthese-Prozess kann auch durch (ggf. Potenzial-gestützten) schrittweisen Aufbau kovalenter Netzwerke modelliert werden. Auf *ab-initio*-Rechnungen basierende Struktur-Eigenschafts-Beziehungen sind besonders für die Interpretation experimenteller NMR-Daten sehr wertvoll. Häufig ermöglichen sie überhaupt erst die Gewinnung von Strukturinformationen aus NMR-Daten. Die Kombination mehrerer Experimente zur Erstellung eines damit konsistenten Strukturmodells ist möglich mit der Reverse-Monte-Carlo-Methode, einem Optimierungsverfahren, das in einem iterativen Prozess die Abweichungen zwischen experimentellen und aus dem Strukturmodell berechneten Daten minimiert.

In dieser Arbeit wurden im Wesentlichen zwei Wege beschritten, um durch Rechnungen die Strukturaufklärung amorpher Festkörper zu unterstützen. Der eine Weg bestand in der Berechnung NMR-chemischer Verschiebungen in verschiedenen chemischen Umgebungen. Damit sollte untersucht werden, welche chemischen Verschiebungen mit bestimmten Struktur-Merkmalen verknüpft sind. Diese Struktur-Eigenschafts-Beziehungen allein können bereits zur Gewinnung von Strukturinforma-

tion aus experimentellen NMR-Daten herangezogen werden. Der zweite Weg bestand in der Entwicklung eines Reverse-Monte-Carlo-Programms, mit dem diese Struktur-Eigenschafts-Beziehungen benutzt werden konnten, um neben Beugungsdaten auch NMR-Daten in Form chemischer Verschiebungen in die Erzeugung von Strukturmodellen amorpher Festkörper einfließen zu lassen.

Das neu entwickelte Reverse-Monte-Carlo-Programm wurde genutzt, um Strukturmodelle für amorphes  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  zu erstellen.  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  ist der Prototyp einer relativ neuen Klasse von amorphen Hochleistungskeramiken, die im SFB 408 in Bonn synthetisiert worden waren. Diese Verbindungen werden im nächsten Abschnitt detaillierter beschrieben.

Neben den Arbeiten im Zusammenhang mit  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  wurde eine Reihe von Rechnungen durchgeführt, die zur Strukturaufklärung der amorphen Vorstufen von (kristallinem) Aluminiumnitrid beitragen sollten. Der Schwerpunkt dieser Arbeiten lag auf der Berechnung NMR-chemischer Verschiebungen in molekularen Verbindungen und Festkörper-Modellen, die helfen sollten, die NMR-Spektren der amorphen AlN-Vorstufen zu interpretieren. Das sollte dazu beitragen, den Syntheseprozess besser zu verstehen. Eine detailliertere Beschreibung dazu findet sich weiter unten.

Ein mit der Materie wenig vertrauter Leser mag sich wundern, warum zur Strukturaufklärung amorpher Verbindungen überhaupt ein so großer Aufwand betrieben wird, stellt man sich unter amorphen Materialien doch gerade völlig ungeordnete Festkörper vor. Die Abwesenheit von Translationssymmetrie bedeutet jedoch keineswegs das völlige Fehlen von Ordnung. Die hier untersuchten kovalenten amorphen Verbindungen weisen auf kurzreichweitiger Skala ein beträchtliches Maß an Ordnung auf, denn sie bestehen aus wohldefinierten Koordinationseinheiten, die miteinander nicht zufällig, sondern (darauf deuten Experimente und auch die Resultate der Modellierungen hin) nach bestimmten bevorzugten Schemata verknüpft sind. In der Ermittlung solcher größer-reichweitigen Ordnungsprinzipien liegt die Herausforderung bei der Aufklärung der Struktur dieser Materialien.

## 1.1 Siliziumbornitrid

Das in dieser Arbeit untersuchte amorphe Siliziumbornitrid gehört zur Klasse der Nichtoxidkeramiken. Bekannte Vertreter dieser Klasse sind die binären Keramiken Siliziumnitrid ( $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), Bornitrid (BN), Siliziumcarbid (SiC) und Borcarbid ( $\text{B}_4\text{C}$ ) oder Aluminiumnitrid (AlN). Neben diesen binären Verbindungen wurden in neuerer Zeit auch eine Reihe ternärer und quaternärer Verbindungen (Si/C/N, Si/B/N, Si/B/N/C) entwickelt [1][2][3]. Ternäre und quaternäre Verbindungen decken ein größeres Eigenschafts-Spektrum ab und lassen sich durch Variation der Zusammensetzung gezielter optimieren.

Die ternären und quaternären Verbindungen lassen sich nicht auf klassische Weise durch Zusammenschmelzen binärer Komponenten gewinnen, da die Diffusion von Bor und Silizium in ihren

Carbiden und Nitriden zu gering ist und die anwendbare Temperatur durch die Zersetzungstemperatur der Produkte begrenzt ist. Stattdessen werden die Verbindungen üblicherweise aus molekularen Vorläufern hergestellt. Diese Herstellungsmethode hat außerdem den Vorteil, dass sich eine sehr homogene Verteilung der Elemente im Produkt erreichen lässt. Homogene Element-Verteilungen sind erstrebenswert, um Phasenseparation und Auskristallisation binärer Komponenten wie SiC oder Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> aus der ternären Keramik zu verhindern.

Die in dieser Arbeit behandelte Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub>-Keramik wird nach der sogenannten Polymer-Route in zwei Schritten aus molekularen Vorläufern hergestellt. Dabei werden niedermolekulare Vorläufer-Verbindungen zunächst zu einem Polymer vernetzt. Dieses Polymer ist gut formbar und lässt sich beispielsweise zu Fasern spinnen. In einem zweiten Schritt, der Festkörper-Thermolyse, wird dieses Polymer dann durch starkes Erhitzen in die gewünschte Keramik umgewandelt [1]. Dieses Syntheseverfahren geht zurück auf Chantrell und Popper, die damit in den 60er Jahren des letzten Jahrhunderts Siliziumnitrid-Keramiken aus Polysilazanen herstellten [4]. Später entwickelten Winter *et al* diesen Prozess für die Produktion von Si/C/N-Fasern zur technischen Reife [5][6]. Yajima *et al* stellten mit dieser Methode SiC-Fasern her, die seit Mitte der 70er Jahre unter dem Namen Nicalon kommerziell erhältlich sind [7][8]. Seyfert *et al* benutzten die Polymer-Route, um Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Fasern herzustellen [9]. Die Polymer-Route bietet durch Variation der eingesetzten molekularen Vorläufer, Vernetzungsreagenzien und -Methoden eine Vielfalt von Möglichkeiten zur Optimierung des Endprodukts (für eine Übersicht siehe beispielsweise [1][2][3]).

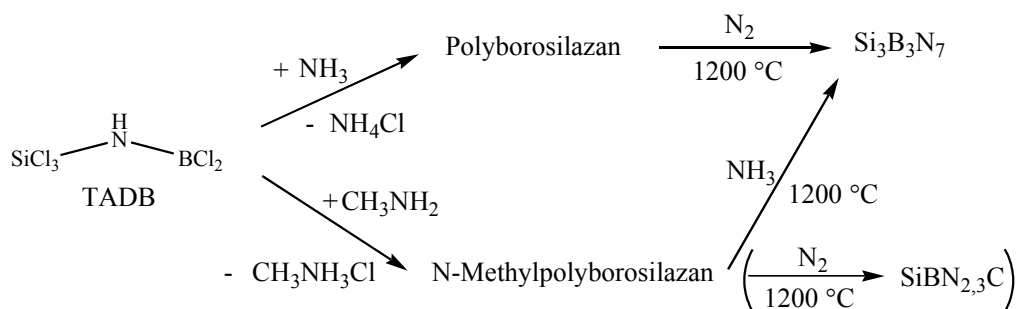
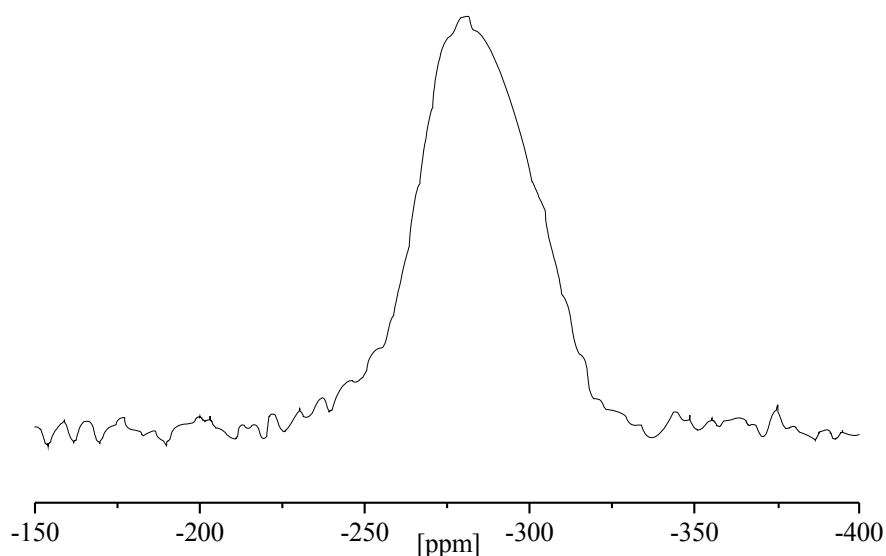


Abbildung 1.1.1: Synthese von Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> [10][11][12].

Synthesewege zur Herstellung von Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> sind in Abbildung 1.1.1 gezeigt. Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> kann entweder durch Ammonolyse von [(Trichlorsilyl)amino]dichloroboran (TADB) mit Ammoniak und Pyrolyse des gereinigten, festen Polymers unter Inertgas hergestellt werden oder durch Aminolyse des TADB mit Methylamin und Erhitzen des Polymers im Ammoniakstrom. Ersteres Herstellungsverfahren hat den Nachteil, dass sich die Keramik damit nur als Pulver darstellen lässt. Das zweite Verfahren liefert hingegen ein formbares Polymer, das sich beispielsweise zu Fasern spinnen lässt. Erhitzt man das nach dem zweiten Verfahren erhaltene Polymer nicht im Ammoniakstrom, sondern unter Inertgas,

wird der Kohlenstoff nicht vollständig ausgetrieben und man erhält ein Produkt der ungefähren Zusammensetzung  $\text{SiBN}_{2,3}\text{C}$ , das oft ungenau als  $\text{SiBN}_3\text{C}$  bezeichnet wird.

Über die Struktur von  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  ist aus NMR-Experimenten bekannt, dass das Material aus trigonalplanaren  $\text{BN}_3$ -Einheiten und verzerrt-tetraedrischen  $\text{SiN}_4$ -Einheiten aufgebaut ist [13][14]. Desweiteren wurde aus Doppelresonanz-NMR-Experimenten gefolgert, dass die  $\text{BN}_3$ - und  $\text{SiN}_4$ -Einheiten nicht statistisch verknüpft sind, sondern dass es bevorzugte Bindungsschemata gibt. Folge ist, dass Bor und Silizium auf einer sehr kurzreichweitigen Skala nicht völlig gleichmäßig verteilt sind [15]. Elektronenmikroskopische Untersuchungen der Elementverteilung in diesem Material zeigen, dass das Material homogen bis hinab zu einer Größenordnung von etwa  $10 \text{ \AA}$  ist [16], die Inhomogenitäten können also lediglich von einer noch kleineren Größenordnung sein. Außer durch NMR-Experimente wurde das Material auch gründlich in Röntgen-, Elektronen- und Neutronenbeugungsexperimenten untersucht [16][17].



**Abbildung 1.1.2:**  $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR von  $^{15}\text{N}$ -angereichertem  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ . Chemische Verschiebung relativ zu Nitromethan.

Über die Stickstoff-Koordinationsumgebungen konnte man bisher anhand von NMR-Experimenten keine Aussagen machen. Das  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum der Verbindung (Abbildung 1.1.2) zeigt eine breite Bande, die sich über einen Bereich von etwa 50 ppm erstreckt und aus der sich zunächst keine genaueren Struktur-Aussagen ableiten lassen. Durch Vergleich mit den N-NMR-Spektren von kristallinem Bornitrid und Siliziumnitrid konnte man lediglich schließen, dass die Bande mindestens durch Überlagerung der Signale von  $\text{NB}_3$ - und  $\text{NSi}_3$ -Umgebungen zustande kommt. Zu vermuten war, dass die Bande außerdem auch Signale von Stickstoff in gemischten Umgebungen  $\text{NB}_2\text{Si}$  und

$\text{NBSi}_2$  enthält. Da bisher keine kristallinen Verbindungen hergestellt wurden, die Stickstoff in solchen Koordinationsumgebungen enthalten, war eine genauere Interpretation des NMR-Signals nicht möglich. Deshalb entstand die Idee, die N-NMR-chemischen Verschiebungen in den in Frage kommenden Stickstoff-Umgebungen zu berechnen und daraus Struktur-Eigenschafts-Beziehungen abzuleiten, die eine genauere Interpretation des  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrums ermöglichen sollten. Darüber hinaus sollten diese Struktur-Eigenschafts-Beziehungen in einer Reverse-Monte-Carlo-Modellierung der Verbindung verwendet werden. Die Berechnung N-NMR-chemischer Verschiebungen in  $\text{NB}_3$ - und  $\text{NSi}_3$ -Umgebungen war in diesem Arbeitskreis bereits erfolgreich durchgeführt worden [18][19][20][21]. Ziel dieser Arbeit war deshalb die noch fehlende Untersuchung der N-NMR-chemischen Verschiebungen in gemischten Umgebungen  $\text{NB}_2\text{Si}$  und  $\text{NBSi}_2$ , sowie die Implementierung der Möglichkeit zur NMR-Berechnung in ein Reverse-Monte-Carlo-Programm.

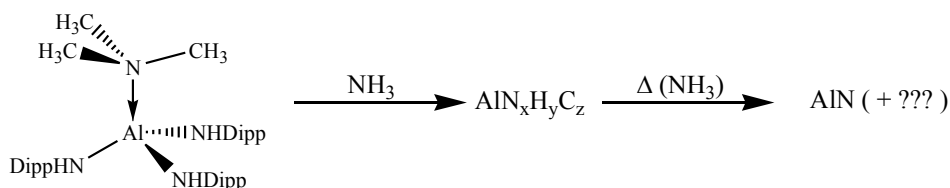
## 1.2 Aluminiumnitrid

Am SFB 408 an der Universität Bonn, an dem die oben beschriebenen Projekte begonnen wurden, entstand in einer Kooperation mit experimentellen Arbeitsgruppen die Idee zu einer Reihe weiterer Untersuchungen, die das Ziel hatten, den Syntheseprozess von Aluminiumnitrid ( $\text{AlN}$ ) aus molekularen Vorläufer-Verbindungen besser zu verstehen.  $\text{AlN}$  ist eine kristalline Verbindung, die bei der Synthese anfallenden Zwischenstufen sind jedoch amorph, die Struktur-Aufklärung ist also schwierig. Aluminiumnitrid hat technische Bedeutung aufgrund einer Reihe interessanter Eigenschaften wie sehr hoher thermische Leitfähigkeit, verbunden mit geringer elektrischer Leitfähigkeit und einem thermischen Ausdehnungskoeffizienten ähnlich dem von Silizium. Es eignet sich deshalb gut zur Wärme-abführenden Beschichtung elektronischer Bauteile.

Aluminiumnitrid lässt sich technisch bei hoher Temperatur aus elementarem Aluminium oder Aluminiumoxid und Kohlenstoff und Ammoniak oder Stickstoff herstellen. Diese Herstellungsverfahren erfordern jedoch recht drastische Reaktionsbedingungen. In letzter Zeit fanden verstärkt Reaktionen Interesse, die die Synthese von  $\text{AlN}$  in CVD<sup>1</sup>-Prozessen in Form dünner Schichten ermöglichen [22]. Im Arbeitskreis von Prof. Schulz im SFB 408 wurden koordinativ stabilisierte Aminoalane mit sperrigen Liganden auf ihre Eignung als molekulare Vorläufersubstanzen untersucht [23]. Nach der Ammonolyse dieser Verbindungen wurde zunächst ein Polymer unbekannter Zusammensetzung erhalten, das anschließend bei hoher Temperatur zu Aluminiumnitrid pyrolysiert wurde (Abbildung 1.2.1).

---

1 CVD: chemical vapor deposition



**Abbildung 1.2.1:** Synthese von AlN durch Ammonolyse und anschließende Thermolyse molekularer Vorläufer-Verbindungen.

Um Hinweise auf den Reaktionsverlauf der Ammonolyse- und Thermolyse-Prozesse zu erhalten, und damit Hinweise auf Verbesserungsmöglichkeiten der Vorläufer-Verbindungen, wurden NMR-Spektren der Zwischenprodukte aufgenommen. Aus den Signalen dieser Experimente waren jedoch zunächst kaum Aussagen über die verursachenden Struktur-Elemente ableitbar, da die beobachteten Banden einen ähnlich unkonturierten Verlauf wie das in Abbildung 1.1.2 gezeigte N-NMR-Spektrum von Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> aufwiesen. Um Hilfestellung bei der Analyse der Spektren zu geben, wurden die N-NMR-chemischen Verschiebungen in verschiedenen Koordinationsumgebungen sowohl in Molekülen als auch in Festkörper-Modellen berechnet. Ergänzend zu den Berechnungen der NMR-chemischen Verschiebungen wurden auch Berechnungen zur Stärke der koordinativen Al-N-Bindung durchgeführt. Diese sollten dazu dienen, die geeignetste Base zur koordinativen Stabilisierung der Vorläufer-Moleküle zu finden.

## 1.3 Gliederung der Arbeit

In einem theoretischen Teil (Kapitel 2) werden zunächst einige Grundlagen und Methoden vorgestellt, die für die vorliegende Arbeit eine Rolle spielen. Zuerst wird ein Überblick über die experimentellen Methoden gegeben, die zur Strukturuntersuchung amorpher Festkörper zur Verfügung stehen (Kapitel 2.1). Ausführlich werden zunächst die Zusammenhänge beschrieben, die zwischen Struktur und Beugungsdaten amorpher Festkörper bestehen (Kapitel 2.1.1), gefolgt von einem Kapitel zur NMR-Spektroskopie mit dem Schwerpunkt auf der Festkörper-NMR-Spektroskopie (Kapitel 2.1.2). Kapitel 2.2 behandelt theoretische Methoden zur Modellierung amorpher Festkörper. Hier wird zunächst das Reverse-Monte-Carlo-Verfahren vorgestellt. Anschließend werden einige Methoden zur Charakterisierung der Struktur der erhaltenen Modelle vorgestellt, die in dieser Arbeit zur Anwendung kamen, einschließlich einer kurzer Beschreibung der dazu angewandten Algorithmen. Im letzten Abschnitt des theoretischen Teils (Kapitel 2.3) werden die benutzten quantenchemischen Methoden erläutert. An den theoretischen Teil schließt sich eine ausführliche Beschreibung des entwickelten Reverse-Monte-Carlo-Programms an (Kapitel 3). Hier werden Details zur Implementierung beschrieben, sowie der Einfluss verschiedener Programm-Parameter auf die Ergebnisse. Im folgenden Kapitel (Kapitel 4) werden die Ergebnisse erläutert, die in den Modellierungen von Siliziumbornitrid mit diesem Programm erhalten wurden. Außerdem finden sich hier auch die Ergebnisse der Berechnung NMR-

chemischer Verschiebungen in gemischten  $\text{NB}_2\text{Si}$ - und  $\text{NBSi}_2$ -Umgebungen. Kapitel 5 ist den Resultaten im Zusammenhang mit der AlN-Synthese gewidmet.





## 2 Theoretische Grundlagen und Methoden

In diesem Kapitel werden theoretische Grundlagen und Methoden beschrieben, die für den Themenkomplex dieser Arbeit relevant sind. Die Beschreibung gliedert sich in drei Teile. Zuerst werden experimentelle Methoden zur Strukturaufklärung amorpher Festkörper erläutert. Wichtig sind hier Beugungsexperimente und *NMR*-Experimente. Im Rahmen der experimentellen Methoden werden auch die Zusammenhänge zwischen Struktur und Beugungsdaten erklärt. Diese Zusammenhänge sind nicht nur wichtig für die Interpretation experimenteller Beugungsdaten, sondern auch für die Strukturmodellierung, die im zweiten Abschnitt behandelt wird. Dort werden neben einer Erläuterung des *Reverse-Monte-Carlo*-Verfahrens auch Methoden zur Struktur-Charakterisierung einschließlich einiger Details der dazu verwendeten Algorithmen beschrieben. Im dritten Abschnitt schließlich werden die quantenchemischen Methoden beschrieben, die zur Anwendung kamen.

### 2.1 Experimentelle Methoden zur Charakterisierung amorpher Festkörper

Amorphe Festkörper stellen aufgrund ihrer fehlenden Translationssymmetrie eine Herausforderung für die experimentelle Strukturaufklärung dar. Da die Struktur nicht einfach durch Beugungsexperimente Atom-genau bestimmt werden kann, kommt eine Vielzahl experimenteller Methoden zum Einsatz, die unterschiedliche, sich teilweise ergänzende, teilweise überlappende Informationen liefern. Die damit gewinnbaren Strukturinformationen sind jedoch von weitaus geringerer »Feinkörnigkeit« als sie Beugungsexperimente kristalliner Substanzen liefern. Aufgrund dieser Mängel kommt bei amorphen Festkörpern zusätzlich zur experimentellen Strukturaufklärung auch der rechnerischen Modellierung eine sehr wichtige Rolle zu. Das im Rahmen dieser Arbeit angewandte *Reverse-Monte-Carlo*-Verfahren ist ein Beispiel für eine solche Modellierungsmethode. Sie wird in Kapitel 2.2 beschrieben werden.

Die am häufigsten zur Strukturaufklärung amorpher Festkörper angewandten experimentellen Methoden basieren auf der Streuung von Röntgenstrahlung, Elektronen oder Neutronen<sup>1</sup>. Neben diesen Methoden erweisen sich in den letzten Jahren *NMR*-Experimente als mächtige Werkzeuge zur Strukturuntersuchung amorpher Substanzen. Da beide experimentelle Methoden im Rahmen dieser Arbeit wichtige Rollen spielen, werden sie in den folgenden Kapiteln detaillierter vorgestellt werden.

Außer den gerade genannten gibt es noch einige weitere experimentelle Methoden, mit denen sich Informationen über die Struktur gewinnen lassen. Falls die Substanz funktionelle Gruppen enthält, deren Schwingungen sich unabhängig von der Umgebung anregen lassen, kann die *IR*-Spektroskopie

---

<sup>1</sup> Aufgrund der schwierigeren Erzeugung von Neutronenstrahlung kommt die Neutronenbeugung seltener zur Anwendung.

eingesetzt werden, um diese Gruppen zu identifizieren. Beispielsweise lässt sich damit eine Probe auf Wasserstoff-Gehalt untersuchen. Eine weitere experimentelle Sonde, die besonders für die Untersuchung der näheren Umgebung (beschränkt auf die ersten ein bis zwei Koordinations-Sphären) eines Atoms einer bestimmten Sorte geeignet ist, ist die *EXAFS*-Spektroskopie. Liegen die Röntgenabsorptionskanten der verschiedenen Elemente einer Probe weit genug auseinander, erlaubt die *EXAFS*-Spektroskopie Element-spezifische Aussagen über die Umgebungen der Atome. Da beide genannten Verfahren im Rahmen dieser Arbeit keine Rolle spielen, sei hier nicht näher darauf eingegangen und stattdessen auf das Lehrbuch von Elliot [24] verwiesen.

### 2.1.1 Zusammenhang zwischen Struktur und Beugungsdaten amorpher Festkörper

Beugungsexperimente gehören zu den wichtigsten und am häufigsten eingesetzten Methoden zur Strukturaufklärung amorpher Festkörper. In den folgenden Abschnitten werden die Zusammenhänge zwischen Struktur und damit verknüpften Beugungsdaten amorpher Festkörper erläutert. Diese Zusammenhänge eröffnen nicht nur die Möglichkeit, aus den experimentell erhaltenen Beugungsintensitäten Strukturinformationen zu gewinnen, sondern auch umgekehrt aus einer gegebenen Struktur die daraus resultierende Beugungsintensität zu berechnen. Letzteres ist für die Modellierung der Struktur bedeutsam.

Die Relationen zwischen der Struktur und den daraus resultierenden Beugungsdaten amorpher Systeme sind in einer Vielzahl einführender Lehrbücher in die Theorie amorpher Materialien, sowie in die Theorie der Röntgen-, Elektronen- und Neutronenbeugung beschrieben. Gut verständliche Einführungen finden sich in den Lehrbüchern von Elliot [24] und Waseda [25]. Die darin angegebene weiterführende Literatur ermöglicht einen tieferen Einstieg in die Thematik. Die Ausführungen in den folgenden Kapiteln stützen sich im Wesentlichen auf das Lehrbuch von Elliot.

Grundlage für die Anwendung von Beugungsmethoden zur Strukturaufklärung sind zwei Eigenschaften der eingesetzten Strahlung:

- die Wellenlänge  $\lambda$  der Strahlung ist von der Größenordnung der interatomaren Abstände.
- Die Streuung ist kohärent, d. h. es existiert eine feste Phasenbeziehung zwischen einfallender und gestreuter Strahlung.

Diese Bedingungen lassen sich für Röntgen-, Elektronen- und Neutronenstrahlung erfüllen. Streuexperimente mit diesen drei Strahlungsarten lassen sich deshalb mit einem fast identischen Formalismus deuten. Im Folgenden wird der Formalismus am Beispiel der Röntgenstreuung ausführlich erläutert. Auf Unterschiede zur Neutronen- und Elektronenbeugung wird anschließend eingegangen.

---

2 EXAFS: extended X-ray absorption fine structure

### 2.1.1.1 Beugung am Atom

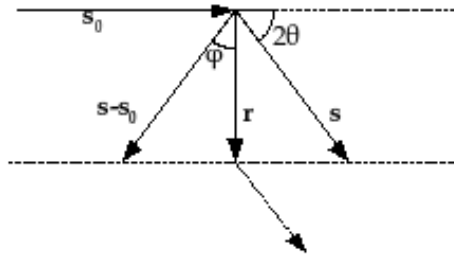


Abbildung 2.1.1: Beziehungen zwischen den Streuvektoren.

Röntgenstrahlung der Intensität  $I_0$ , die an einem punktförmigen Elektron am Ort  $O$  um den Winkel  $2\theta$  gestreut wird, hat in einer Entfernung  $R$  die Intensität

$$I = \frac{I_0}{R^2} \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 m c^2} \right) \frac{1 + \cos^2(\theta)}{2} \quad (2.1.1)$$

Es ist üblich, die Intensität der gebeugten Strahlung in Vielfachen der von einem Elektron gestreuten Intensität  $I_e$  (Symbol *e.u.*<sup>3</sup>) anzugeben. Ist die Ladung nicht an einem Punkt konzentriert, sondern räumlich verteilt mit der Ladung  $\rho dV$  im infinitesimalen Volumen  $dV$ , ist die Streuung das  $\rho dV$ -fache der Streuung eines punktförmigen Elektrons. Unter Berücksichtigung der Weg-Differenzen der an verschiedenen Orten im Raum gestreuten Strahlen und des Ortes  $r$  des Volumenelements erhält man

$$I_{eu} = f_e f_e^* \quad (2.1.2)$$

wobei der *Streufaktor*<sup>4</sup>  $f_e$  gegeben ist durch<sup>5</sup>

$$f_e = \int \exp\left(\frac{2\pi i}{\lambda} (\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{r}\right) \rho(\vec{r}) dV \quad (2.1.3)$$

Man kann zeigen, dass folgende Beziehung gilt:  $(\vec{s} - \vec{s}_0) \cdot \vec{r} = 2r \sin \theta \cos \phi$ . Damit erhält man für den *atomaren Streufaktor* unter Annahme sphärischer Symmetrie der atomaren Ladungsverteilung und nach Integration über  $\phi$ :

$$f_e = \int_{r=0}^{\infty} 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad (2.1.4)$$

mit

$$Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad (2.1.5)$$

3 electron units

4 anstelle der wörtlichen Übersetzung des englischen *scattering factor* wird im Deutschen auch die Bezeichnung *Streumplitude* verwendet.

5 Die Beziehungen zwischen den Streuvektoren sind in Abbildung 2.1.1 erläutert.

$Q^6$  wird in der Literatur als *Streuvektorlänge* oder kurz als *Streuvektor*<sup>7</sup> bezeichnet. Für ein Atom mit mehreren Elektronen ergibt sich der *atomare Streufaktor* als Summe der *Streufaktoren* der einzelnen Elektronen:

$$f_{\text{Atom}} = \sum_n^{N_{\text{Elektr.}}} f_{e,n} = \sum_n^{N_{\text{Elektr.}}} \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho_n(r) \frac{\sin Qr}{Qr} dr \quad (2.1.6)$$

Die Winkelabhängigkeit von  $f$  variiert mit der Elektronendichte-Verteilung, daher werden die *Streufaktoren* auch als *Atomformfaktoren* oder kurz als *Formfaktoren* bezeichnet. Wenn die Elektronendichteverteilung bekannt ist, lassen sich die *atomaren Streufaktoren* berechnen. Üblicherweise benutzt man die Elektronendichteverteilung freier Atome. Die Werte der *Formfaktoren* sind für fast alle Atome und Ionen in parametrisierter Form tabelliert. Die in dieser Arbeit verwendete Parametrisierung der Röntgen-*Atomformfaktoren* stammt von Waasmeier und Kirfel [26].

Die bisherige Behandlung setzte voraus, dass die Strahlung bei der Wechselwirkung mit einem Atom weder ihre Wellenlänge noch ihre Phase ändert. Das gilt nicht mehr streng, wenn die Energie der Röntgenstrahlung in der Nähe der Anregungsenergie eines der in der Probe vorhandenen Atome liegt. Durch die verstärkte Wechselwirkung ändern sich Amplitude und Phase der gestreuten Röntgenstrahlung. Diesen Vorgang bezeichnet man als *anomale Dispersion*. Dadurch erfährt der *Formfaktor* eine Korrektur im Realteil, und wegen der Phasenänderung auch im Imaginärteil:

$$f = f_0 + \Delta f' + i \Delta f'' \quad (2.1.7)$$

Die Werte von  $\Delta f'$  und  $\Delta f''$  sind ebenso wie die *Formfaktoren* für die meisten Elemente als Funktion der Energie tabelliert. Eine Anwendung der *anomalen Dispersion* ist die Variation der *Formfaktoren* einzelner Elemente durch Variation der Wellenlänge der Röntgenstrahlung, wodurch sich die Anteile einzelner Elemente an den Beugungsdaten ermitteln lassen. Darauf wird weiter unten noch eingegangen werden.

## 2.1.1.2 Beugung an Atomanordnungen ohne Translations-Symmetrie

Für eine beliebige Anordnung von Atomen ist die gestreute Intensität  $I(Q)$  die Summe der gestreuten Intensitäten aller Atome, multipliziert mit der komplex konjugierten Summe der Streuintensitäten:

6 Anstelle von  $Q$  wird in [24] die Bezeichnung  $k$  für Röntgenbeugung verwendet, während  $Q$  für Neutronenbeugung vorgesehen ist. Hier wird jedoch durchgehend das Symbol  $Q$  verwendet.

7 Die Bezeichnung ist nicht ganz eindeutig. Oft wird auch  $s = \sin\theta/\lambda$  als Streuvektor bezeichnet.

$$\begin{aligned}
 I_{eu} &= \sum_m^{N_{\text{Atome}}} f_m \exp\left(\frac{2\pi i}{\lambda}(\vec{s}-\vec{s}_0)\cdot\vec{r}_m\right) \cdot \sum_n^{N_{\text{Atome}}} f_n \exp\left(-\frac{2\pi i}{\lambda}(\vec{s}-\vec{s}_0)\cdot\vec{r}_n\right) \\
 &= \sum_m^{N_{\text{Atome}}} \sum_n^{N_{\text{Atome}}} f_m f_n \exp\left(\frac{2\pi i}{\lambda}(\vec{s}-\vec{s}_0)\cdot\vec{r}_{mn}\right)
 \end{aligned} \tag{2.1.8}$$

Gleichung 2.1.8 ist gültig für alle Materialien, kristalline wie amorphe. Im Fall von Kristallen sind die Ortsvektoren  $\vec{r}_i$  der Atome durch Gittervektoren verbunden, so dass sich die Summen in Gleichung 2.1.8 in eine geometrische Reihe entwickeln lassen. Für Systeme ohne Translationssymmetrie existiert eine solche Vereinfachung nicht. Dennoch lässt sich Gleichung 2.1.8 vereinfachen, wenn man annimmt, dass das Material isotrop ist, so dass der Vektor  $\vec{r}_{mn}$  alle Orientierungen im Raum mit gleicher Wahrscheinlichkeit annimmt. Diese Annahme ist für amorphe Materialien sicher gut erfüllt. Für kristalline Materialien ist die Annahme erfüllt für ein Pulver aus vielen zufällig im Raum orientierten Kristall-Körnchen<sup>8</sup>. In diesem Fall erhält man für den Mittelwert des Exponential-Terms in Gleichung 2.1.8:

$$\left\langle \exp\left(\frac{2\pi i}{\lambda}(\vec{s}-\vec{s}_0)\cdot\vec{r}_{mn}\right) \right\rangle = \frac{1}{4\pi r_{mn}^2} \int_{\phi=0}^{\pi} \exp(iQr_{mn} \cos \phi) 2\pi r_{mn}^2 \sin \phi d\phi = \frac{\sin(Qr_{mn})}{Qr_{mn}} \tag{2.1.9}$$

Setzt man dieses Resultat in Gleichung 2.1.8 ein, so erhält man die bekannte *Debye-Formel* für die Streuintensität  $I(Q)$ :

$$I_{eu} = \sum_m^{N_{\text{Atome}}} \sum_n^{N_{\text{Atome}}} f_m f_n \frac{\sin(Qr_{mn})}{Qr_{mn}} \tag{2.1.10}$$

Es ist zweckmäßig, die Doppelsumme der *Debye-Formel* aufzuspalten, so dass man einen separaten Term erhält für den Fall, dass  $m$  und  $n$  das selbe Atom bezeichnen. In diesem Fall ist  $r_{mn}=0$  und der Bruch geht gegen 1.

$$I_{eu} = \sum_m^{N_{\text{Atome}}} f_m^2 + \sum_m^{N_{\text{Atome}}} \sum_{n \neq m}^{N_{\text{Atome}}} f_m f_n \frac{\sin(Qr_{mn})}{Qr_{mn}} \tag{2.1.11}$$

Der erste Term in Gleichung 2.1.11 wird oft als *self part* bezeichnet. Er ist unabhängig von den Positionen der Atome und nur abhängig von deren Art und Anzahl.

Eine wichtige Größe für die Beschreibung der Struktur amorpher Festkörper ist die *radiale Dichte*  $\rho(r)$ .  $\rho(r)dV$  ist die mittlere<sup>9</sup> Zahl Teilchen im Volumenelement  $dV$  im Abstand  $r$  von einem Atom. Die *De-*

<sup>8</sup> Der hier beschriebene Formalismus ist also gleichermaßen anwendbar auf Diffraktogramme amorpher Substanzen wie auf Pulverdiffraktogramme kristalliner Substanzen.

<sup>9</sup> gemittelt bedeutet hier: gemittelt über alle Winkel und gemittelt über alle Zentralatome. Falls letztere Mittelung nicht ent-

bye-Formel lässt sich auch mit Hilfe der *radialen Dichten* formulieren. Die Herleitung dieser Gleichungen vereinfacht sich deutlich, wenn man voraussetzt, dass es nur eine Atomsorte in der Probe gibt. Alle weiteren hier beschriebenen Gleichungen gelten deshalb nur für den Spezialfall eines Materials, das nur aus einer Atomsorte besteht.

Ersetzt man in Gleichung 2.1.11 im zweiten Term die zweite Summe durch ein Integral über die *radiale Dichte*, so erhält man

$$I_{eu} = \sum_m^{N_{\text{Atome}}} f_m^2 + \sum_m^{N_{\text{Atome}}} f_m^2 \int_{r=0}^{\infty} 4\pi r^2 \rho_m(r) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad (2.1.12)$$

$4\pi r^2 \rho_m(r) dr$  ist die Anzahl Atome im Abstand zwischen  $r$  und  $r+dr$  von Atom  $m$ . Durch Addition und Subtraktion der mittleren Dichte  $\rho_0$  der Probe lässt sich der zweite Term in Gleichung 2.1.12 weiter aufspalten:

$$I_{eu} = \sum_m^{N_{\text{Atome}}} f_m^2 + \sum_m^{N_{\text{Atome}}} f_m^2 \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [\rho_m(r) - \rho_0] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr + \sum_m^{N_{\text{Atome}}} f_m^2 \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho_0 \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad (2.1.13)$$

$\rho_m(r) - \rho_0$  beschreibt die Abweichung der Dichte im Abstand  $r$  vom der mittleren Dichte der Probe. In nicht kristallinen Substanzen geht diese Abweichung bereits für Entfernungen von einigen Å gegen 0, dieser Teil der Beugungsintensität wird also hauptsächlich durch nah benachbarte Atome bestimmt. Der dritte Term in Gleichung 2.1.13 beinhaltet hingegen Einflüsse zwischen weit entfernten Teilen der Probe. Man kann zeigen, dass dieser Term Kleinwinkelstreuung, bedingt durch die endliche Korngröße, repräsentiert. Kleinwinkelstreuung ist im allgemeinen begrenzt auf einen Bereich  $Q \leq 2\pi/\text{Probengröße}$ . In normalen Experimenten sind die Proben so groß, dass die Kleinwinkelstreuung in einem Bereich liegt, der vom Primärstrahl überdeckt wird. Bei Vernachlässigung der Kleinwinkelstreuung bleiben von Gleichung 2.1.13 nur die ersten beiden Terme, die sich einfacher in folgender Form schreiben lassen:

$$I_{eu} = N f^2 + N f^2 \int_0^{\infty} 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0(r)] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \quad (2.1.14)$$

Die Gleichungen 2.1.12 bis 2.1.14, die die Beugungsintensität mit der *radialen Dichte* verknüpfen, gelten nur für den Spezialfall, dass es nur eine Sorte Atome in der Probe gibt. Die Herleitung von Gleichungen für den allgemeinen Fall von  $n$  Atomsorten erfolgt analog und wird hier nicht be-

halten ist, wird das durch einen kleinen Index angedeutet:  $\rho_m$  bedeutet: mittlere Dichte im Abstand  $r$  von Atom  $m$ .

schrieben. Letztlich erhält man für Systeme mit  $n$  verschiedenen Atom-Typen anstelle von Gleichung 2.1.14:

$$\begin{aligned}
 I_{eu} = & N \sum_{i=1}^n x_i f_i^2 + \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^n x_i f_i f_j \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho_{ij}(r) \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr \\
 & - \left[ \sum_{i=1}^n x_i f_i \right]^2 \int_0^{\infty} 4\pi r^2 \rho_0 \frac{\sin(Qr)}{Qr} dr
 \end{aligned} \tag{2.1.15}$$

Hier ist  $n$  die Anzahl der Atomtypen (die Summationen erfolgen über die verschiedenen Atomtypen, nicht über die Atome),  $x_i$  der Anteil von Atomen des Typs  $i$  (also  $N_i/N_{\text{Atome}}$ ) und  $\rho_{ij}(r)$  die mittlere Anzahl Atome des Typs  $j$  im Einheits-Volumenelement in der Entfernung  $r$  von einem Atom vom Typ  $i$ . Beachte, dass in den Gleichungen 2.1.14 und 2.1.15 Beiträge zur Kleinwinkelstreuung vernachlässigt wurden.

### 2.1.1.3 Funktionen zur Strukturbeschreibung

Die im vorangegangenen Kapitel vorgestellten Gleichungen deuteten bereits einige Zusammenhänge zwischen der Struktur eines Systems und der daraus resultierenden Beugungsintensität an. Neben der Beugungsintensität gibt es noch eine Reihe weitere im Realraum oder im reziproken Raum definierte Funktionen, die einerseits aus den experimentellen Daten gewonnen und andererseits aus einem Strukturmodell berechnet werden können. Die gebräuchlichsten werden im Folgenden vorgestellt.

#### Reduzierte Interferenzfunktion $i(Q)$

Die *reduzierte Interferenzfunktion*  $i(Q)$  ist definiert als

$$i(Q) = \frac{\frac{I_{eu}}{N} - \sum_i \frac{N_i}{N} f_i^2}{\left( \sum_i \frac{N_i}{N} f_i \right)^2} \tag{2.1.16}$$

$N$  ist die Gesamtzahl der Atome,  $n$  ist die Zahl der Atomtypen,  $N_i$  ist die Zahl von Atomen des Typs  $i$ . Die *reduzierte Interferenzfunktion* enthält nur die interatomaren Korrelationen. Die *reduzierte Interferenzfunktion* ist mit der *reduzierten radialen Verteilungsfunktion*  $G(r)$  verknüpft:

$$\int_0^{\infty} \underbrace{4\pi r[\rho(r) - \rho_0]}_{G(r)} \sin(Qr) dr = Q \cdot i(Q) \quad (2.1.17)$$

Den rechten Teil von Gleichung 2.1.17 bezeichnet man auch als *reduzierte Streuintensität*. Im Gegensatz zu  $I(Q)$  geht die *reduzierte Streuintensität* infolge der Multiplikation mit  $Q$  mit wachsendem  $Q$  nicht gegen 0.

## Strukturfaktor nach Faber und Zimann $S(Q)$

Eine häufig verwendete Alternative zur *reduzierten Interferenzfunktion*  $i(Q)$  ist der *Strukturfaktor* nach Faber und Zimann. Er ist wie folgt definiert:

$$S(Q) = \frac{\frac{I_{eu}(Q)}{N} - \left[ \sum_{i=1}^n \frac{N_i}{N} f_i(Q)^2 - \left( \sum_{i=1}^n \frac{N_i}{N} f_i(Q) \right)^2 \right]}{\left( \sum_{i=1}^n \frac{N_i}{N} f_i(Q) \right)^2} \quad (2.1.18)$$

Man beachte, dass sowohl die *reduzierte Interferenzfunktion*  $i(Q)$  als auch der *Strukturfaktor*  $S(Q)$  aufgrund der Normierung auf das mittlere Streuvermögen unabhängig von der verwendeten Strahlung sind [24].

## Reduzierte radiale Verteilungsfunktion $G(r)$

In Gleichung 2.1.17 war bereits zu erkennen, dass die *reduzierte Interferenzfunktion* mit der *reduzierten radialen Verteilungsfunktion* verknüpft ist. Letztere lässt sich durch Rücktransformation aus der *reduzierten Streuintensität* erhalten:

$$G(r) = 4\pi r(\rho(r) - \rho_0) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q \cdot i(Q) \cdot \sin(Qr) dQ \quad (2.1.19)$$

Diese Gleichung gilt in dieser Form allerdings nur, wenn die Streuintensität keine Kleinwinkelstreuung enthält. Wurde die Kleinwinkelstreuung nicht eliminiert, erhält man aus der Integration über die *reduzierte Interferenzfunktion* (hier mit  $i'(Q)$  bezeichnet, um anzudeuten, dass Kleinwinkelstreuung enthalten ist) nicht  $G(r)$  sondern die *radiale Korrelationsfunktion*  $T(r)$ :

$$T(r) = 4\pi r \rho(r) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} Q \cdot i'(Q) \sin(Qr) dQ \quad (2.1.20)$$



Dieser Fall tritt besonders bei mit kleinen Strukturmodellen berechneten Beugungsintensitäten auf, da sich hier die Kleinwinkelstreuung über einen relativ großen Bereich erstreckt. Man kann durch entsprechende Wahl der unteren Integrationsgrenze aber auch in diesem Fall  $G(r)$  erhalten. Dies ist detailliert in Kapitel 3.4.3 auf Seite 108 beschrieben.

Ein anderer Punkt betrifft die obere Integrationsgrenze. Das Integral in Gleichung 2.1.19 läuft bis  $Q_{max} = \infty$ . Praktisch ist jedoch nur ein endliches  $Q_{max}$  möglich. Maximale Werte von  $Q_{max}$ , die sich experimentell erreichen lassen, liegen bei etwa  $25 \text{ \AA}^{-1}$ . Der Abbruch der Integration bei einem endlichen  $Q_{max}$  entspricht einer Multiplikation von  $Q \cdot i(Q)$  mit einer Rechteckfunktion  $M(Q)$  ( $M(Q)=1$  für  $Q \leq Q_{max}$ ;  $M(Q)=0$  für  $Q > Q_{max}$ ). Diese Multiplikation ist äquivalent mit einer Faltung von  $G(r)$  mit der Fourier-Transformierten von  $M(Q)$ . Die Folge ist, dass in  $G(r)$  neben jedem Peak zusätzliche Satelliten-Peaks ( $\gg$ termination ripples $\ll$ ) erscheinen. Eine Möglichkeit zur Unterdrückung dieser Peaks ist die Verwendung einer Dämpfungsfunktion. Dies wird weiter unten beschrieben. Eine weitere Folge der endlichen Integrationsgrenzen ist, dass die Auflösung im Realraum auf  $\Delta r = \pi/Q_{max}$  begrenzt ist (eine Erläuterung dieses Zusammenhangs findet sich in Kapitel 2.1.1.5 auf Seite 31).

Einige Bemerkungen noch zum Realraum-Teil der Gleichungen 2.1.19 und 2.1.20. Bei Systemen mit mehr als einem Atom ist zu beachten, dass für die Dichten  $\rho$  und  $\rho_0$  das gewichtete Mittel aus den partiellen Dichten  $\rho_{ij}$  anzusetzen ist:

$$\rho(r) = \frac{\sum_i^n \sum_j^n \frac{N_i}{N} f_i f_j \rho_{ij}(r)}{\left( \sum_i^n \frac{N_i}{N} f_i \right)^2} \quad (2.1.21)$$

Hier ist  $n$  die Anzahl der Atomtypen im Modell,  $N_i$  die Zahl Atome vom Typ  $i$ ,  $N$  die Gesamtzahl der Atome,  $\rho_{ij}(r)$  die mittlere Teilchendichte von Atomen des Typs  $j$  um Atome des Typs  $i$  und  $f_i$  und  $f_j$  sind die *Streuamplituden* von Atomen vom Typ  $i$  und  $j$ . Wenn die *Streuamplituden*  $f_i$  winkelabhängig sind (das ist für Röntgen- und Elektronen-*Streuamplituden* der Fall), ist der Mittelwert über die auch in die experimentellen Daten eingehenden Winkel zu bilden. Man beachte, dass die partiellen *radialen Dichten* nicht nur mit den Anteilen der Atomtypen, sondern auch mit den Streulängen der Atomtypen gewichtet werden. Das erklärt, warum die Gestalt der *radialen Verteilungsfunktion* von der Strahlungsart des Beugungsexperiments abhängt.

Die *radialen Verteilungsfunktionen*  $G(r)$  und  $T(r)$  enthalten eine Überlagerung aller partiellen *radialen Dichten*  $\rho_{ij}$  der Struktur. Es ist deshalb meistens nicht möglich, aus der *radialen Verteilungsfunktion* Informationen darüber zu entnehmen, wie viele Atome eines Elements sich im Mittel in einer gewissen Entfer-

nung von den Atomen eines anderen Elements befinden<sup>10</sup>. Dazu ist die Berechnung der partiellen *radialen Dichten*, bzw. der partiellen *radialen Verteilungsfunktionen* nötig. Die Berechnung dieser Funktionen kann durch Kombination der Daten verschiedener Beugungsexperimente geschehen. Für binäre Verbindungen sind dazu drei verschiedene Beugungsexperimente nötig, für ternäre Verbindungen bereits sechs. Natürlich ist es nicht möglich, Beugungsexperimente mit sechs verschiedenen Strahlungsarten durchzuführen. Im Prinzip ist es jedoch möglich, die benötigte Zahl verschiedener *Radialverteilungsfunktionen* durch Experimente mit unterschiedlichen atomaren *Streuamplituden* zu erhalten. Die Variation der *Streuamplituden* kann bei Neutronenbeugungsexperimenten durch Einsatz verschiedener Isotope eines Elements geschehen, bei Röntgenbeugungsexperimenten durch Ausnutzung der *anomalen Dispersion*, wie dies in Kapitel 2.1.1.4 angedeutet wird.

Die *radialen Verteilungsfunktionen* enthalten das Maximum an räumlichen Informationen, das man durch Beugungsexperimente von amorphen Substanzen gewinnen kann. In günstigen Fällen lassen sich daraus mittlere Koordinationszahlen von Atomen und mittlere Abstände der ersten Nachbarn ablesen. Informationen über zweitnächste Nachbarn lassen sich wegen zunehmender Überlagerung der Peaks verschiedener partieller *Radialverteilungsfunktionen* bereits weitaus schwerer ablesen. Der Informationsgehalt der *radialen Verteilungsfunktionen* wird also mit zunehmender Entfernung immer diffuser. Dieser Mangel an durch Beugungsexperimente gewinnbarer Information macht es nötig, weitere experimentelle Informationen hinzuzuziehen.

## Paarverteilungsfunktion $g(r)$

Eine weitere häufig verwendete Funktion ist die *Paarverteilungsfunktion*  $g(r)$ . Sie gibt das Verhältnis der *radialen Dichte*  $\rho(r)$  zur mittleren Dichte  $\rho_0$  an und lässt sich aus  $S(Q)$  berechnen:

$$g(r) = \frac{\rho(r)}{\rho_0} = 1 + \frac{1}{4\pi\rho_0} \int_0^\infty Q^2 [S(Q) - 1] \frac{\sin(Qr)}{Qr} dQ \quad (2.1.22)$$

Man beachte, dass die Berechnung von  $g(r)$  die Kenntnis der Dichte des Materials voraussetzt.  $g(r)$  geht bei größeren Abständen gegen eins. Wegen des fehlenden Faktors  $r$  treten hier Schwankungen der *radialen Dichte* bei größeren Abständen weitaus schwächer hervor als in  $G(r)$ .

## Dämpfungsfunktionen

Es ist möglich, die oben beschriebenen Satelliten-Peaks, die durch die endlichen Integrationsgrenzen bei der *Fourier-Transformation* der Beugungsintensität hervorgerufen werden, zu unterdrücken. Dazu verwendet man eine Modifikationsfunktion, die am Übergang bei  $Q_{max}$  weniger abrupt verläuft als die

<sup>10</sup> Das ist nur möglich, wenn sich ein Peak ausschließlich den Abständen zwischen zwei Elementen zuordnen lässt, wie das beispielsweise bei den Erstenachbarpeaks von amorphem  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ , der Fall ist, die SiN- bzw. BN-Abstände beschreiben.

Rechteckfunktion. Zwei Modifikationsfunktionen werden gemeinhin verwendet; der künstliche Temperaturfaktor nach Bragg und West [27]

$$M(Q) = \exp\left(-\frac{\ln(10)Q^2}{Q_{max}^2}\right) \quad (2.1.23)$$

sowie die auf Lorch [28] zurückgehende Funktion, die die Satelliten-Peaks effektiver unterdrückt:

$$M(Q) = \frac{\sin\left(\frac{\pi Q}{Q_{max}}\right)}{\frac{\pi Q}{Q_{max}}} \quad (2.1.24)$$

Die Auswirkungen der Lorch-Funktion auf die *radiale Verteilungsfunktion* werden in Kapitel 3.4.3 auf Seite 108 geschildert werden.

## 2.1.1.4 Unterschiede zwischen Röntgen-, Neutronen- und Elektronenstreuung

Die gerade hergeleiteten Beziehungen zwischen der Struktur und der Streuintensität sind gültig für Röntgen-, Neutronen- und Elektronenstreuung. Da der Streumechanismus der grundsätzliche Unterschied ist, muss nur  $f$  in den oben beschriebenen Gleichungen durch die Neutronen-*Streuamplitude*  $b$  oder den *Formfaktor* für Elektronenstreuung  $f$  ersetzt werden.

### Röntgenstreuung

Röntgenstrahlung wird an den Elektronen der Atome gestreut. Da der Bereich, in dem sich die Elektronen um ein Atom herum verteilen, etwa in der Größenordnung der Wellenlänge der Röntgenstrahlung liegt, nimmt die atomare *Streuamplitude* mit zunehmendem Winkel stark ab. Das Signal-Rauschverhältnis der Signale wird daher mit zunehmendem Winkel immer ungünstiger. Wegen der Abhängigkeit der *Streuamplitude* von der Elektronendichte lassen sich schwere Elemente mit Röntgenstrahlen besser detektieren als leichte Elemente. Positionen von Wasserstoffatomen lassen sich durch Röntgendiffraktometrie beispielsweise praktisch gar nicht bestimmen. Eine Besonderheit der Röntgenbeugung ist die *anomale Dispersion*. Liegt die Wellenlänge der Röntgenstrahlung in der Nähe einer Absorptionwellenlänge des Atoms, wird die *Streuamplitude* abhängig von der Wellenlänge. Hierdurch wird es möglich, die Streuintensität eines Elements durch Variation der Wellenlänge der Röntgenstrahlung gezielt zu modifizieren, was dazu verwendet werden kann, den Anteil eines einzelnen Elements an den Beugungsdaten zu ermitteln.

## Neutronenstreuung

Anders als Röntgenstrahlen werden Neutronen nicht von den »Elektronen-Wolken« der Atome, sondern von den viel kleineren Atomkernen gestreut. Neben den Wechselwirkungen der Neutronen und Atomkerne spielen auch die Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Momenten der Neutronen und der Atomkerne eine Rolle. Die für Streuexperimente verwendeten thermischen (d. h. aus einem Moderator mit Raumtemperatur kommenden) Neutronen haben Energien von etwa 8 bis 80 meV, entsprechend Wellenlängen von etwa 0,1 bis 1 Å. Der Wechselwirkungsbereich zwischen Neutronen und Kernen ist hingegen in der Größenordnung von  $10^{-12}$  m, also etwa in der Größenordnung des Kernradius. Das hat zur Folge, dass die *Streuamplitude*, anders als bei der Röntgen- und Elektronenstreuung nicht vom Winkel abhängt.

Im Gegensatz zu Röntgen- und Elektronenstreuung variiert die *Streuamplitude* für Neutronen auch nicht systematisch mit der Ordnungszahl und ist oft stark unterschiedlich für verschiedene Isotope eines Elements. Das bietet die interessante Möglichkeit, bestimmte Atome durch Isotopsubstitution »anzufärben«. Außerdem können mit Neutronenstrahlen auch leichtere Elemente wie Wasserstoff lokalisiert oder Elemente mit ähnlicher Elektronenzahl unterschieden werden.

Neutronen wechselwirken sehr schwach mit Materie und dringen deshalb tief in Proben ein. Auch Behälter, in denen sich die Proben bei der Messung befinden werden problemlos durchdrungen. Nachteilig ist, dass die schwache Wechselwirkung und die geringe Intensität der verfügbaren Neutronenstrahlen größere Probenvolumina als bei der Röntgenbeugung erfordern.

## Elektronenstreuung

Elektronen werden sowohl am Atomkern als auch an der Elektronenhülle gebeugt. Typische Energien von Elektronen in einem Elektronenbeugungsexperiment liegen bei 50-100 keV, entsprechend Wellenlängen in der Größenordnung von 0,05 Å. Der *Atomformfaktor* für Elektronenstreuung zeigt eine stärkere Winkelabhängigkeit als der *Formfaktor* für Röntgenstreuung. Infolge der Coulomb-Wechselwirkung ist die Streuung viel stärker als mit Röntgenstrahlen. Ein signifikanter Anteil von Mehrfachstreuung tritt deshalb bereits bei einem Probendurchmesser von mehr als einigen hundert Å auf.

Ein weiteres typisches Problem in Elektronenbeugungsexperimenten ist inelastische Streuung. Die Elektronen verlieren dabei Energie und ihre Wellenlänge ändert sich. Dem Problem inelastischer Streuung lässt sich durch Energie-Filterung der gestreuten Elektronen begegnen. Registriert werden dann nur die elastisch gestreuten Elektronen.

Eine für die Datenanalyse wichtige Folge von Mehrfachstreuung und inelastischer Streuung ist, dass die aus den Beugungsdaten berechneten *Radialverteilungsfunktionen* nicht richtig normiert sind. Eine quantitative Analyse mit Aussagen über Koordinationszahlen ist dann nicht möglich.

### 2.1.1.5 Fast Fourier Transformation

Die Integrale, die bei der Umwandlung der Streuintensität in Realraum-Daten und umgekehrt zu berechnen sind, haben die Form von *Fourier-Transformationen*. Die effizienteste Methode zur numerischen Durchführung einer *Fourier-Transformation* ist die sogenannte *schnelle Fourier-Transformation*. Die *schnelle Fourier-Transformation*, für die auch im Deutschen meist die englische Bezeichnung *Fast Fourier Transformation (FFT)* verwendet wird, ist heute das übliche Verfahren Durchführung von *Fourier-Transformationen*. Das Verfahren wird in einer Vielzahl von Lehrbüchern beschrieben. Die folgende Erläuterung orientiert sich an [29].

Eine *Fourier-Transformation* transformiert eine Funktion  $h(t)$  von der Zeitdomäne in die Frequenzdomäne:

$$H(f) = \int_{-\infty}^{\infty} h(t) \exp(2\pi i f t) dt = \int_{-\infty}^{\infty} h(t) \cos(2\pi f t) dt + i \int_{-\infty}^{\infty} h(t) \sin(2\pi f t) dt \quad (2.1.25)$$

Entsprechend gilt für die Rück-Transformation

$$h(t) = \int_{-\infty}^{\infty} H(f) \exp(-2\pi i f t) df \quad (2.1.26)$$

(Man beachte, dass hier die Frequenz  $f = 1/t$  verwendet wird, nicht die Kreisfrequenz  $\omega = 2\pi f$ ).

Hat man es mit diskreten Daten<sup>11</sup> zu tun, kommen einige Einschränkungen ins Spiel. Da das Abtasten der zu transformierenden Funktion in der Zeit-Domäne nur mit einer endlichen Auflösung  $\Delta t$  erfolgt, ist die maximale Frequenz in der Frequenzdomäne auf

$$f_{max} = \frac{1}{2 \Delta t} \quad (2.1.27)$$

beschränkt. Diese Beschränkung folgt aus dem *Nyquist-Theorem*. Anschaulich steckt dahinter, dass man eine Schwingung zur ausreichenden Beschreibung an mindestens zwei Stellen pro Periode abtasten muss. Eine weitere Einschränkung resultiert aus der endlichen Zahl der Datenpunkte. Wird eine Funktion durch  $N$  Datenpunkte in der Zeitdomäne beschrieben, dann folgt für die Frequenzen, die eine *Fourier-Transformation* liefern kann (unter Berücksichtigung der maximal möglichen Frequenz):

$$f_n = \frac{n}{N \Delta t}; \quad n = -\frac{N}{2}, \dots, 0, \dots, \frac{N}{2} \quad (2.1.28)$$

Da  $f(-N/2) = f(N/2)$ , erhält man aus  $N$  Punkten in der Zeitdomäne  $N$  Punkte in der Frequenzdomäne. Auflösung und Maximalwerte in den Zeit- und Frequenzdomänen sind also nicht unabhängig, son-

<sup>11</sup> Die folgenden Ausführungen setzen voraus, dass die Daten nicht nur diskret, sondern die Datenpunkte auch äquidistant sind.

den miteinander verknüpft. Die Auflösung in der Zeit-Domäne ist mit den Maximalwerten in der Frequenzdomäne verknüpft (Gleichung 2.1.27), und der Maximalwert der Zeitdomäne ( $N\Delta t$ ) ist mit der Auflösung in der Frequenzdomäne verknüpft (Gleichung 2.1.28).

Man ist bei der Wahl der Werte von  $n$  nicht auf den Bereich von  $n=-N/2$  bis  $n=N/2$  festgelegt. Da  $H$  periodisch in  $n$  mit der Periode  $N$  ist, lässt man  $n$  in der Regel von 0 bis  $N-1$  laufen. Die Frequenz 0 findet man dann bei  $n=0$ . Positive Frequenzen findet man bei  $0 < n < (N/2)-1$ , negative Frequenzen bei  $N/2 < n \leq (N/2)-1$ .

Nähert man das Integral in Gleichung 2.1.25 als diskrete Summe, erhält man:

$$H(f_n) = \int_{-\infty}^{\infty} h(t) \exp(2\pi i f_n t) dt \approx \Delta t \sum_{k=0}^{N-1} h_k \exp\left(\frac{2\pi i k n}{N}\right) \quad (2.1.29)$$

Die letzte Summe in Gleichung 2.1.29 bezeichnet man als *diskrete Fourier-Transformation*.

Der rechnerische Aufwand für diese Transformation wächst quadratisch mit der Zahl der Datenpunkte ( $N^2$ -Skalierung). Es gibt jedoch auch eine Möglichkeit, diese Transformation so zu berechnen, dass der rechnerische Aufwand nicht mehr proportional zu  $N^2$ , sondern nur noch zu  $N \log_2 N$  ist. Diesen Algorithmus bezeichnet man als *schnelle Fourier Transformation (Fast Fourier Transformation)*.

Grundlage der *Fast Fourier Transformation* ist, dass sich eine *diskrete Fourier-Transformation* der Länge  $N$  in zwei *Fourier-Transformationen* der Länge  $N/2$  aufspalten lässt. Eine dieser Transformationen wird gebildet aus den geradzahigen Punkten der ursprünglichen Transformation, die andere aus den ungeradzahigen Punkten:

$$\begin{aligned} H_n &= \sum_{k=0}^{N-1} e^{\frac{2\pi i k n}{N}} h_k = \sum_{k=0}^{\frac{N}{2}-1} e^{\frac{2\pi i n(2k)}{N}} h_{2k} + \sum_{k=0}^{\frac{N}{2}-1} e^{\frac{2\pi i n(2k+1)}{N}} h_{2k+1} \\ H_n &= \sum_{k=0}^{\frac{N}{2}-1} e^{\frac{2\pi i n k}{N/2}} h_{2k} + e^{\frac{2\pi i n}{N/2}} \sum_{k=0}^{\frac{N}{2}-1} e^{\frac{2\pi i n k}{N/2}} h_{2k+1} \\ H_n &= H_n^g + e^{\frac{2\pi i n}{N}} H_n^u \end{aligned} \quad (2.1.30)$$

Interessant wird diese Aufspaltung durch wiederholte Anwendung:

$$H_n^g \rightarrow H_n^{gg} + e^{\frac{2\pi i n}{N}} H_n^{gu}, \quad H_n^u \rightarrow H_n^{ug} + e^{\frac{2\pi i n}{N}} H_n^{uu} \quad (2.1.31)$$

Ist die Zahl der Datenpunkte eine Potenz von 2, kann man die Aufspaltung so oft wiederholen, bis man eindimensionale Transformationen erhält:

$$H_n^{g\dots u\dots u\dots g\dots} = h_x \quad (2.1.32)$$

(Da der Index  $n$  hier nur noch den Wert 0 annimmt, verschwinden alle Exponentialterme). Nun ist noch offen, welcher Index  $x$  in Gleichung 2.1.32 einer bestimmten Folge  $g..u..u..g...$  entspricht. Dies lässt sich herausfinden, indem man die Indices  $g..u...$  als Folge von Bits schreibt. Für die Folge  $g u u g u$  erhält man dann beispielsweise (wenn  $0=g$  und  $1=u$  ist)  $01101$ . Schreibt man diese Bitfolge in umgekehrter Reihenfolge (also bit-revers), erhält man den Wert von  $x$ :  $01101 \rightarrow 10110 \rightarrow x=24$ . Dieses Verfahren funktioniert, weil die wiederholte Unterteilung der Daten in gerade und ungerade Indices jeweils das niedrigste Bit von  $x$  überprüft.

Damit nimmt der Algorithmus der *Fast Fourier Transformation* folgende Form an: Zuerst werden die Datenpunkte nach ihren bit-reversen Indices sortiert. Der Rechenaufwand für die Sortierung wächst mit nicht mehr als  $N \log_2 N$ . Die Datenpunkte sind die eindimensionalen Transformationen. Da die eindimensionalen Transformationen in sortierter Form vorliegen, sind jeweils zwei benachbarte Werte zu kombinieren, um die zweidimensionalen Transformationen zu erhalten. Als nächstes kombiniert man jeweils zwei benachbarte zweidimensionale Transformationen und erhält die vierdimensionalen Transformationen, u.s.w. bis man schließlich die  $N$ -dimensionale Transformation erhält. Der Rechenaufwand des gesamten Prozesses skaliert ebenfalls mit  $N \log_2 N$ . Besonders bei einer hohen Anzahl von Datenpunkten ist der Geschwindigkeitsgewinn der *Fast Fourier Transformation* gegenüber einer normalen *Fourier-Transformation* also enorm. Ein kleiner Nachteil der *schnellen Fourier-Transformation* ist, dass die Zahl der Datenpunkte eine Potenz von zwei sein muss. Dies lässt sich jedoch auch bei einer ungeraden Anzahl von Datenpunkten durch Auffüllen (*padding*) mit Nullen bis zur nächsten Potenz von zwei leicht erreichen.

### 2.1.1.6 Berechnung von Beugungsdaten im Realraum

Die Berechnung der im realen Raum definierten Funktionen  $G(r)$  und  $g(r)$  für ein Strukturmodell ist sehr aufwändig, wenn man zunächst die Streuintensität berechnet und diese dann in den realen Raum zurück transformiert. Da  $G(r)$  und  $g(r)$  direkt mit der Struktur verknüpft sind, lassen sich diese Funktionen auch ohne Umweg über die Beugungsintensität aus der *radialen Dichte*  $\rho(r)$  berechnen (Gleichungen 2.1.19 bis 2.1.22).

Die partiellen *radialen Dichten*  $\rho_{ij}(r)$  werden berechnet, indem man für alle Atome vom Typ  $i$  die Nachbaratome vom Typ  $j$  in verschiedenen Abständen zwischen  $r$  und  $r+\Delta r$  zählt. Nach Division durch das Kugelschalenvolumen  $4\pi r^2 \Delta r$  erhält man daraus die *radialen Dichten*.

Die Berechnung der *radialen Verteilungsfunktionen* im realen Raum ist weitaus schneller als die Berechnung mit Umweg über die Beugungsintensitäten (zum Vergleich der Geschwindigkeiten siehe Kapitel 3.3, Seite 97), jedoch nicht völlig unproblematisch, was die Qualität der so erzeugten Daten angeht<sup>12</sup>.

---

<sup>12</sup> Die direkte Berechnung der radialen Verteilungsfunktionen bringt einige Probleme mit sich, wenn man mit expe-

## 2.1.2 NMR

Festkörper-*NMR*-Experimente sind heutzutage neben Beugungsexperimenten die wohl wichtigsten Werkzeuge zur Strukturuntersuchung amorpher Festkörper. Sie werden zur Untersuchung von Katalysatoren, Gläsern, Polymeren und Proteinen eingesetzt. Der große Reiz dieser experimentellen Methode liegt nicht zuletzt in einer Vielzahl von Messmöglichkeiten, die eine Fülle unterschiedlicher Strukturinformationen liefern. Hier sollen nach einer kurzen Einführung in die Grundlagen der *NMR*-Spektroskopie einige Besonderheiten der Festkörper-*NMR*-Spektroskopie im Vergleich zur *NMR*-Spektroskopie in Lösung beschrieben werden. Außerdem wird kurz auf einige Messtechniken eingegangen werden, die es erlauben, unterschiedliche Informationen über die untersuchte Struktur zu gewinnen. Die Diskussion wird auf Techniken fokussiert bleiben, die im Rahmen dieser Arbeit eine Rolle spielen.

### 2.1.2.1 Grundlagen der *NMR*-Spektroskopie

Ein sehr gut lesbarer Übersichts-Artikel zur Festkörper-*NMR*-Spektroskopie stammt von Laws *et al* [30] (an dieser Veröffentlichung orientieren sich die folgenden Ausführungen). Ebenfalls empfehlenswert, mit dem Fokus auf Kernen mit Quadrupol-Moment, ist eine Veröffentlichung von Freude [31]. Außerdem sei hier noch auf die bereits etwas älteren Übersichts-Artikel von Nakata *et al* [32] und von Eckert [33] hingewiesen. Für eine Einführung in die Theorie der *NMR*-Spektroskopie empfiehlt sich außerdem das Standardwerk von Berger *et al* [34].

Die wohl bekannteste und häufigste Messgröße, die man aus *NMR*-Experimenten gewinnt, ist die chemische Verschiebung  $\delta$ . Dabei dient der untersuchte Kern als Sonde des lokalen Magnetfelds am Ort des Kerns. Das Magnetfeld  $\mathbf{B}'$  am Kernort unterscheidet sich vom äußeren Magnetfeld  $\mathbf{B}$  aufgrund von Einflüssen der elektronischen Umgebung des Kerns. Die Beziehung zwischen den Feldern  $\mathbf{B}'$  und  $\mathbf{B}$ , die nicht notwendigerweise parallel sind, wird durch den *Abschirmungstensor*  $\sigma$  ausgedrückt:

$$\mathbf{B}' = (1 - \sigma)\mathbf{B} \quad (2.1.33)$$

Die Komponenten des *Abschirmungstensors* sind prinzipiell experimentell zugänglich, in der Regel erhält man aus dem Experiment jedoch nur die Spur des *Abschirmungstensors*, die *isotrope Abschirmung*:

$$\sigma_{iso} = \frac{1}{3}(\sigma_{11} + \sigma_{22} + \sigma_{33}) \quad (2.1.34)$$

Die eigentliche Messgröße im *NMR*-Experiment ist die Resonanzfrequenz  $\nu$ , die mit der Aufspaltung der Energie-Niveaus eines Kerns mit Kernspin (mit dem ein magnetisches Moment verbunden ist) im lokalen Magnetfeld am Kernort verbunden ist:

---

rimentellen radialen Verteilungsfunktionen vergleicht, da experimentelle radiale Verteilungsfunktionen Artefakte enthalten (siehe hierzu beispielsweise Kapitel 3.4.3, Seite 108). Ein weiteres Problem ist, dass radiale Verteilungsfunktionen, die direkt aus dem Modell berechnet werden, nicht die Verbreiterungen enthalten, die durch die endlichen Grenzen der Fourier-Transformationen entstehen.



$$\Delta E = h\nu = \gamma \hbar B_z' \quad (2.1.35)$$

$\gamma$  ist die *gyromagnetische Konstante* des Kerns (sie ist spezifisch für einen Kern). Sie setzt das magnetische Moment  $\mu$  des Kerns mit dem Spin  $S$  des Kerns in Beziehung:  $\mu = \gamma S$ .  $B_z'$  ist die Komponente des lokalen Magnetfelds  $B'$  in Richtung des äußerlich angelegten Magnetfelds (das man üblicherweise als in z-Richtung angelegt annimmt).

Da man die Größe von  $B$  am Ort der Probe nicht kennt (sie hängt von Details des Messaufbaus ab), bezieht man die gemessene Frequenz  $\nu$  auf die Frequenz einer Referenzverbindung. Bei der Messfrequenz  $\nu$  ergibt sich für die Differenz der Resonanzfrequenzen eines Kerns der Probe mit dem gewählten Kern der Referenzverbindung:

$$\Delta \nu = \nu(X) - \nu(Ref) = B(X) - B(Ref) = \frac{\gamma}{2\pi} B [\sigma(Ref) - \sigma(X)] \quad (2.1.36)$$

$B$  ist hier die Stärke des angelegten Magnetfelds,  $X$  bezeichnet die untersuchte Substanz und  $Ref$  ist die Referenz-Verbindung.

Zur Eliminierung der Abhängigkeit von der Magnetfeldstärke normiert man  $\Delta \nu$  auf die Stärke des Magnetfelds, oder, was äquivalent ist, auf die Messfrequenz  $\nu$  und erhält so die chemische Verschiebung  $\delta$ :

$$\delta(X) = \frac{\nu(X) - \nu(Ref)}{\nu} \quad (2.1.37)$$

Da  $\Delta \nu$  viel kleiner als die Messfrequenz  $\nu$  ist, gibt man  $\delta$  in Einheiten von *parts per million* (ppm) an.

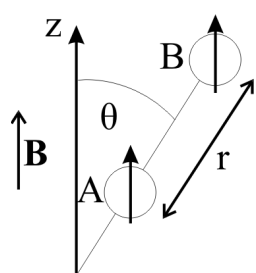
## 2.1.2.2 Festkörper-NMR-Spektroskopie

### Grundlagen und Unterschiede zur NMR-Spektroskopie in Lösung

Die Messung chemischer Verschiebungen von Verbindungen in Lösung ist heute Routine in der Chemie und bereits jedem Studenten der Chemie vertraut. *NMR*-Messungen an Festkörpern werden hingegen wesentlich seltener praktiziert und erfordern einige Techniken, die bei Messungen in Lösung nicht notwendig sind. Im Folgenden werden die Grundlagen einiger dieser Techniken näher beschrieben.

Messungen der chemischen Verschiebung an ruhenden pulverförmigen Festkörper-Proben liefern ohne weitere Maßnahmen nur breite, konturlose Banden, die kaum verwertbare Strukturinformationen liefern. Die Breite der Banden wird vor allem durch zwei Faktoren verursacht: die Anisotropie der chemischen Verschiebung (eine Folge der Anisotropie des *Abschirmungstensors*) und hetero- und homonukleare *dipolare Kopplungen* zwischen den Kernen. Die *dipolare Kopplung* ist eine durch den Raum er-

folgende Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten zweier Kerne und ist nicht zu verwechseln mit der sowohl im Festkörper als auch in Lösung auftretenden *J-Kopplung*, die über chemische Bindungen zwischen den Kernen erfolgt. *J-Kopplungen* treten prinzipiell auch in Festkörpern auf und werden durch die unten beschriebenen Techniken auch nicht herausgemittelt. Die Banden eines Festkörper-NMR-Spektrums sind jedoch in der Regel zu breit, um Informationen über *J-Kopplungen* zu liefern. Die Effekte der *dipolaren Kopplungen* und der Anisotropie der chemischen Verschiebungen sind nur in Festkörper-NMR-Spektren beobachtbar, da sie in Lösung wegen der schnellen Bewegung der Teilchen heraus gemittelt werden.



Die *dipolare Kopplung* zwischen zwei Kernen A und B (hier beschrieben durch den Hamiltonoperator  $\hat{H}_{AB}$ ) hängt ab vom Abstand  $r_{AB}$  und vom Winkel der Kernverbindungsline zum äußeren Magnetfeld:

$$\hat{H}_{AB} = \text{const.} \frac{\gamma_A \gamma_B}{r_{AB}^3} (3 \cos^2 \theta - 1) S_z^A S_z^B \quad (2.1.38)$$

**Abbildung 2.1.2:** Dipolare Kopplung zwischen zwei Kernen.

$\gamma_{A,B}$  sind die *gyromagnetischen Konstanten* der Kerne,  $S_z^{A,B}$  sind die z-Komponenten der Kernspins.

Wegen der Abhängigkeit von der dritten Potenz des Abstands ist die *dipolare Kopplung* vor allem für räumlich nahe Kerne wichtig. Man erkennt außerdem, dass die *dipolare Kopplung* bei Kernen mit kleineren *gyromagnetischen Konstanten* eine geringere Rolle spielt. Besonders interessant ist jedoch der Term in den Klammern in Gleichung 2.1.38: Bei einem bestimmten Winkel, dem »magischen Winkel« von  $54,74^\circ$ , ist die *dipolare Kopplung* gleich 0. Auch für die Anisotropie der chemischen Verschiebungen, dem anderen Linien-verbreiternden Faktor, lassen sich Beziehungen mit einer  $(3 \cos^2 \theta - 1)$ -Abhängigkeit aufstellen. Durch Rotation der Probe um den »magischen Winkel« von  $54,74^\circ$  zum äußeren Magnetfeld lässt sich deshalb sowohl die *dipolare Kopplung* als auch die chemische Verschiebungs-Anisotropie heraus mitteln. Man bezeichnet diese Technik als *magic angle spinning (MAS)* [35][36]. Erst durch Anwendung dieser Technik wird es möglich, aus Festkörper-NMR-Spektren Informationen über die chemischen Verschiebungen der Kerne der Probe zu gewinnen. Die nötigen Rotationsgeschwindigkeiten beim *magic angle spinning* liegen in der Größenordnung der *dipolaren Kopplungen*, üblicherweise bei einigen kHz. Mit geringer werdender Rotationsgeschwindigkeit treten im Spektrum Seitenbanden auf, deren Abstand vom Hauptpeak ganzzahlige Vielfache der Rotationsgeschwindigkeit beträgt.

Chemische Verschiebungen liefern Informationen über die lokalen Umgebungen der Kerne, also primär über die ersten Koordinationssphären. Um die chemischen Verschiebungen einer Verbindung mit unbekannter Struktur bestimmten Koordinationsumgebungen zuzuordnen zieht man experimentelle Daten von Vergleichsverbindungen mit bekannten chemischen Umgebungen heran. Für die Interpretation von Festkörper-NMR-Daten sind das in der Regel kristalline Verbindungen (siehe

beispielsweise [14]). Oft werden aber auch molekulare Verbindungen zum Vergleich herangezogen (Beispiel: [37]). Ein Mangel an experimentellen Daten von Vergleichsverbindungen kann auch durch Heranziehen berechneter chemischer Verschiebungen ausgeglichen werden (Beispiel: [38]). Quantitative Aussagen über die Häufigkeit der verschiedenen chemischen Umgebungen in der Probe lassen sich durch Simulation des experimentellen Spektrums als Überlagerung von Gauß-Peaks gewinnen.

Da sich *NMR*-spektroskopisch die Koordinationsumgebungen einzelner Elemente separat untersuchen lassen und da verschiedene Koordinationsumgebungen eines Elements häufig im Spektrum separiert sind, erlaubt die *NMR*-Spektroskopie häufig genauere Aussagen über die Erstenachbar-Umgebungen einer amorphen Probe als Beugungsexperimente, die nur gemittelte Informationen über die Koordinationsumgebungen liefern.

Abschließend sei an dieser Stelle noch auf Komplikationen eingegangen, die sich ergeben, wenn der untersuchte Kern ein Quadrupolmoment hat, wie beispielsweise  $^{14}\text{N}$  und  $^{27}\text{Al}$ . Quadrupolmomente treten bei allen Kernen mit einem Kernspin  $> \frac{1}{2}$  auf. Das Kernquadrupolmoment tritt in Wechselwirkung mit dem elektrischen Feldgradienten am Ort des Kerns, wodurch die beobachteten *NMR*-Spektren stark beeinflusst werden. Abhängig von der Größe des Kernquadrupolmoments spielen Quadrupoleffekte erster und zweiter Ordnung eine Rolle. Quadrupoleffekte erster Ordnung haben die gleiche Winkelabhängigkeit wie die *dipolare Kopplung* und lassen sich deshalb in einem Festkörper-*MAS-NMR*-Experiment im Prinzip unterdrücken bzw. auf eine Serie von Rotations-Seitenbanden reduzieren. Quadrupol-Effekte zweiter Ordnung, wie sie beim  $^{14}\text{N}$ - und  $^{27}\text{Al}$ -Kern eine Rolle spielen, lassen sich hingegen nicht durch *MAS* ausschalten. Sie führen ohne weitere Maßnahmen zu einer zusätzlichen, asymmetrischen Verbreiterung der Linien. Es gibt heute jedoch experimentelle Methoden wie das *MQMAS*<sup>13</sup>-Verfahren [39][40], mit dem sich auch die Auswirkungen dieser Wechselwirkungen bei Festkörper-Messungen abschwächen lassen, so dass auch von Kernen mit Quadrupolmoment brauchbar aufgelöste Signale erhalten werden können.

### Strukturinformationen jenseits der ersten Koordinationssphäre

Die Analyse der chemischen Verschiebungen liefert Informationen über die lokalen Umgebungen, also über die ersten Koordinationssphären von Atomen der untersuchten Probe. Die *MAS-NMR*-Spektroskopie kann jedoch darüber hinaus auch Informationen über die Umgebung jenseits der ersten Koordinationssphäre liefern. Grundlage dafür ist die in Gleichung 2.1.38 gezeigte Abstands-Abhängigkeit der *dipolaren Kopplung*. Wie oben erwähnt, werden *dipolare Kopplungen* durch *magic angle spinning* unterdrückt. Um *dipolare Kopplungen* zu messen, müssen diese Wechselwirkungen gezielt wiederhergestellt werden. Dies ist möglich durch die Anwendung geeigneter Pulsfolgen. Bekannte Verfahren zur Wiederherstellung und Messung von dipolaren Wechselwirkungen zwischen unterschiedlichen Ker-

---

<sup>13</sup> MQMAS: multiple quantum magic angle spinning

nen sind das *REDOR*<sup>14</sup>- und das *REAPDOR*<sup>15</sup>-Verfahren [41][42]. Solche Verfahren erlauben (im Rahmen gewisser Annahmen und Näherungen) Aussagen über Zahl und Entfernung nahe liegender Kerne. In [15] wurden diese Verfahren beispielsweise eingesetzt, um die Zahlen zweiter *B*-Nachbarn von *Si* und zweiter *Si*-Nachbarn von *B* in amorphem  $Si_3B_3N_7$  zu bestimmen. Aussagen über die Abstandsverteilungen einer Kernsorte von Kernen der gleichen Sorte lassen sich aus der Analyse der zweiten Momente der Verteilung *homonuklearer Kopplungen* gewinnen [43][44]. Auch diese Methode wurde zur Analyse zweiter Nachbarn in  $Si_3B_3N_7$  genutzt [15].

Es gibt noch eine Fülle anderer *NMR*-Methoden, die weitergehende Strukturinformationen liefern. Hier soll die Diskussion jedoch auf Methoden beschränkt bleiben, die im Rahmen dieser Arbeit eine Rolle spielten. Für weitergehende Informationen sei deshalb auf die eingangs erwähnten Übersichtsartikel verwiesen.

## Besonderheiten bei der Stickstoff- und Aluminium-NMR-Spektroskopie

Im Rahmen dieser Arbeit spielen <sup>14,15</sup>N- und in geringerem Maße auch <sup>27</sup>Al-NMR-Messungen (hauptsächlich im Festkörper, teilweise auch in Lösung) eine Rolle. Deswegen sei hier kurz auf einige Besonderheiten eingegangen, die bei *NMR*-Messungen an diesen Kernen eine Rolle spielen. Eine fundierte Einführung in die Stickstoff-NMR-Spektroskopie (wenn auch mit dem Schwerpunkt auf Messungen in Lösung) ist das Standardwerk von Berger *et al* [45]. Eine Einführung in die <sup>27</sup>Al-NMR-Spektroskopie findet sich in [46].

Von Aluminium existiert nur ein stabiles Isotop, <sup>27</sup>Al mit einem Kernspin von  $5/2$  und einem Kernquadrupolmoment von  $14,9 \cdot 10^{-30} \text{ m}^2$  [46]. Dieser Kern zeichnet sich durch eine hohe Empfindlichkeit und einen breiten Bereich der auftretenden chemischen Verschiebungen aus. Schwierigkeiten, die mit diesem Kern auftreten, sind Linienverbreiterungen aufgrund des Kernquadrupolmoments, auf die oben bereits eingegangen wurde.

Natürlich vorkommender Stickstoff enthält zwei Isotope, die für *NMR*-Messungen in Frage kommen: <sup>14</sup>N und <sup>15</sup>N. Beide Isotope haben Vor- und Nachteile hinsichtlich ihrer Eignung als *NMR*-Messkerne. <sup>14</sup>N hat den Vorteil der viel größeren natürlichen Häufigkeit, sowie der bei gleicher Zahl von Kernen größeren Empfindlichkeit<sup>16</sup>. Ein großer Nachteil dieses Kerns ist jedoch sein Quadrupolmoment von  $1,7 \cdot 10^{-30} \text{ m}^2$ , das zu starken Signalverbreiterungen führt. Deshalb werden *N-NMR*-Messungen heute größtenteils am <sup>15</sup>N-Kern durchgeführt, einem Spin- $1/2$ -Kern ohne Quadrupolmoment. Das Problem der geringeren Empfindlichkeit dieses Kerns lässt sich auf zwei Arten abschwächen: entweder durch <sup>15</sup>N-Anreicherung der Probe oder einfacher, bei Wasserstoff-haltigen Proben, durch Kreuzpolarisa-

14 REDOR: rotational echo double resonance

15 REAPDOR: rotational echo adiabatic passage double resonance

16 Empfindlichkeit relativ zu <sup>13</sup>C: 5,7 (<sup>14</sup>N); 0,022 (<sup>15</sup>N)

tionstechniken (*cross polarization CP* [47]). Dabei werden räumlich nahe liegende Kerne (in der Regel  $^1\text{H}$ -Kerne) zur Signalverstärkung durch Polarisationsübertragung genutzt.

## 2.2 Modellierung amorpher Festkörper

Die Strukturinformation, die sich experimentell über amorphe Festkörper gewinnen lässt, ist vergleichsweise grobkörnig. Rechnergestützten Modellierungsverfahren kommt deshalb hier eine besondere Bedeutung zu, denn sie ermöglichen die Erzeugung von Modellen mit sehr feinkörnig (Atomgenau) bekannter Struktur. Das Modellierungsverfahren, das im Rahmen dieser Arbeit eine besondere Rolle spielt ist das *Reverse-Monte-Carlo*-Verfahren. Es wird im folgenden Kapitel ausführlich vorgestellt.

Daneben versucht man noch mit einer Reihe weiterer Methoden, ein besseres Verständnis amorpher Systeme zu gewinnen. Dazu gehören

- Die Untersuchung des Syntheseprozesses mit *ab-initio*-Methoden, einschließlich der *Car-Parinello-Moleküldynamik*
- Simulation des amorphen Festkörpers mit *Moleküldynamik*- und *Monte-Carlo*-Rechnungen

Da diese Methoden im Rahmen dieser Arbeit keine Rolle spielen, sei darauf hier nicht näher eingegangen und stattdessen auf die Fachliteratur verwiesen.

Aufgrund der Amorphizität und Größe<sup>17</sup> der Strukturmodelle lassen sich strukturelle Eigenschaften nicht ohne weiteres erkennen. Der nächste Schritt nach der Erzeugung des Modells ist deshalb die Analyse der Struktur. Die dafür gebräuchlichen Methoden werden ebenfalls in den folgenden Abschnitten beschrieben.

### 2.2.1 Das Reverse-Monte-Carlo-Verfahren

#### 2.2.1.1 Globale Optimierung durch Simulated Annealing

Da das *Reverse-Monte-Carlo*-Verfahren von Konzepten Gebrauch macht, die thematisch eng mit dem *simulated-annealing*-Algorithmus verknüpft sind, ist es sinnvoll, diesen Algorithmus zuerst zu besprechen. Der *simulated-annealing*-Algorithmus ist ein sehr allgemein anwendbares Verfahren zur globalen Optimierung. Globale Optimierungen sind ein Problem, das in vielen Bereichen auftaucht. Beispiele sind das bekannte *travelling-salesman*-Problem (Auffinden des kürzesten Reiseweges zwischen einer Reihe von Wegpunkten), die möglichst optimale Anordnung von elektronischen Bauteilen auf einer Platine, die Entwicklung von Schnittmustern, die den Stoff möglichst effizient ausnutzen, aber auch die globale Energie-Minimierung von Molekülen. All diese Probleme lassen sich als Minimierung einer Bewertungsfunktion  $CF(x)$  beschreiben (der Vektor  $x$  beschreibt die Konfiguration des Systems).

---

<sup>17</sup> typischerweise einige tausend Atome

Im Fall des *travelling-salesman*-Problems enthält  $x$  den Reiseweg zwischen den Wegpunkten, bei Optimierungen von molekularen Strukturen entspricht  $x$  den Koordinaten der Atome. Die Funktion  $CF(x)$  hat in der Regel eine Vielzahl lokaler Minima, so dass lokale Optimierungsverfahren nicht zum Ziel führen. Aufgrund der Größe des Konfigurationsraums ist auch eine systematische Suche in den meisten Fällen unmöglich. Die üblichen Verfahren zur globalen Optimierung bauen deshalb auf stochastischen Prozessen auf. Die wohl bekanntesten Verfahren sind *simulated annealing*, genetische Algorithmen und *tabu search* (ein neuerer Review, in dem diese drei Verfahren beschrieben, werden stammt von Fouskakis und Draper [49]). Hier soll nur das erste Verfahren eingehender beschrieben werden<sup>18</sup>.

Der *simulated-annealing*-Algorithmus zur globalen Optimierung wurde 1983 von Kirkpatrick *et al* vorgeschlagen [50]. Kern der Methode ist eine Analogie mit der Natur, speziell mit der Art, wie Schmelzen kristallisieren. Der extrem geordnete kristalline Zustand ist der Zustand minimaler Energie<sup>19</sup>. Daneben gibt es aber noch eine Vielzahl weniger geordneter (gleichwohl fester) Zustände mit höherer Energie, die lokale energetische Minima sind. In einer Flüssigkeit ist die Energie der Teilchen so groß, dass sie sich weitgehend ungehindert bewegen können. Mit abnehmender Temperatur nimmt die kinetische Energie und damit die Beweglichkeit der Teilchen immer mehr ab, bis schließlich der feste Zustand erreicht ist. Kühlt man eine Flüssigkeit hinreichend langsam ab, gelingt es, das globale energetische Minimum (den kristallinen Zustand) zu erreichen. Kühlt man zu schnell ab, gelangt man nur bis zu einem lokalen Minimum (das beispielsweise ein Kristall mit Defekten oder ein amorpher Feststoff sein kann). Auf ähnliche Weise lassen sich Kristall-Defekte in Materialien durch Tempern (die deutsche Übersetzung des Worts »annealing«), also Erwärmen über einen längeren Zeitraum, ausheilen.

Der Minimierungs-Algorithmus der Natur beruht auf der Boltzmann-Verteilung der Energien:

$$P(E) \propto \exp\left(-\frac{E}{kT}\right) \quad (2.2.1)$$

Auch bei kleiner Temperatur besteht aufgrund der Bewegungsenergie der Teilchen eine (wenn auch geringe) Wahrscheinlichkeit, dass das System genug Energie hat, um aus einem lokalen Minimum zu entkommen. Anders als in lokalen Optimierungen, die nur Schritte hin zu kleineren Energien ermöglichen, sind hier also (mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit) auch Schritte zu höheren Energien erlaubt. Die Wahrscheinlichkeit eines Schrittes »bergauf« ist umso größer, je geringer die Zunahme der Energie und je höher die Temperatur ist.

1953 verwendeten Metropolis *et al* diese Prinzipien erstmals in numerischen Simulationen [51]. Der Phasenraum eines Systems wird in ihrem Verfahren durch eine Folge von zufälligen Modifikationen

<sup>18</sup> Eine gut zu lesende Beschreibung des Algorithmus findet sich in [48]. Daran orientieren sich auch die folgenden Ausführungen.

<sup>19</sup> Dies ist genau genommen nur eine unbewiesene Hypothese, deren Richtigkeit jedoch allgemein angenommen wird.

der Konfiguration abgetastet. Eine Modifikation wird mit einer Wahrscheinlichkeit akzeptiert, die von der Energiedifferenz abhängt, die mit dieser Modifikation verbunden ist:

$$P_{acc} \propto \exp\left(-\frac{E_{nachher} - E_{vorher}}{kT}\right) \quad (2.2.2)$$

Ist die Energie-Differenz in Gleichung 2.2.2 negativ, der Exponentialausdruck also  $> 1$ , wird die Wahrscheinlichkeit gleich eins gesetzt. Modifikationen, die zu einer Verringerung der Energie führen, werden also immer akzeptiert. Das *Monte-Carlo*-Verfahren, mit dem sich ähnlich wie mit einer *Moleküldynamik*-Simulation thermodynamische Eigenschaften eines Systems berechnen lassen, basiert auf genau diesem Abtasten des Konfigurationsraums. Anders als im *simulated-annealing*-Verfahren hält man hier jedoch die Temperatur konstant.

Setzt man anstelle der Energie die Bewertungsfunktion  $CF(x)$ , ist dieser Algorithmus auf beliebige Optimierungsprobleme anwendbar. Eine Modifikation der Struktur wird dann akzeptiert, wenn gilt:

$$\exp\left(-\frac{CF(x_{neu}) - CF(x_{alt})}{T}\right) \geq RND[0...1] \quad (2.2.3)$$

Gleichung 2.2.3 ist eine verallgemeinerte Form von Gleichung 2.2.2. An die Stelle des Ausdrucks  $kT$  ist hier der Kontrollparameter  $T$  (oft auch als effektive Temperatur bezeichnet) getreten.  $RND[0...1]$  ist eine Zufallszahl zwischen null und eins. Man kann sich leicht klarmachen, dass damit gerade die in Gleichung 2.2.2 geforderte Akzeptanzwahrscheinlichkeit erhalten wird: je kleiner  $\Delta CF$  und je größer  $T$ , desto größer ist der Bereich von Zufallszahlen, der zu einer Akzeptanz einer Modifikation führt, desto wahrscheinlicher ist also die Akzeptanz.

Der allgemeine *simulated-annealing*-Algorithmus enthält eine Reihe von »Stellschrauben«, mit denen sich seine Leistungsfähigkeit für das jeweilige Problem verbessern lässt:

1. Wahl der *move class* (die Art, wie  $x$  in einem Schritt modifiziert wird)

Besonders bei hochdimensionalen Konfigurationsräumen ist es wichtig, diese Räume möglichst effizient zu durchlaufen. Eine geeignete Wahl der *move class* kann dabei helfen. Geht es beispielsweise um eine globale Struktur-Optimierung eines Moleküls mit vielen Torsions-Freiheitsgraden, ist es geschickter, in einem Zug vorrangig Torsionswinkel zu verändern und nicht die kartesischen Koordinaten eines Atoms.

2. Schrittweite

Auch die (maximale) Schrittweite einer Modifikation hat Einfluss darauf, wie effizient der Konfigurationsraum durchlaufen wird. Die maximale Schrittweite sollte einerseits so groß gewählt werden, dass der Konfigurationsraum mit möglichst wenigen Schritten großräumig abgetastet wird, andererseits aber auch nicht zu groß, da dann die Akzeptanzraten zu gering

werden können. Manche Implementierungen passen die Schrittweite auch dynamisch während der Optimierung an.

### 3. Kühlprogramm

Großen Einfluss auf die Ergebnisse und die benötigte Rechenzeit hat die Wahl des Kühlprogramms. Hierzu gehören die Wahl der Start-Temperatur und die Häufigkeit und Art, wie die Temperatur abgesenkt wird. Wichtiger als die Wahl des Kühlprogramms ist dabei die Abkühlrate [49]. Die Abkühlrate sollte zum Erreichen eines möglichst tiefen Minimums möglichst langsam sein, die minimal mögliche Abkühlrate wird jedoch durch die verfügbare Rechenzeit begrenzt.

Weitere »Stellschrauben« kommen hinzu, wenn mehrere Funktionen zu minimieren sind (diese Problematik wird im nächsten Kapitel beschrieben). Wie man sieht, bietet der konzeptionell sehr simple *simulated-annealing*-Algorithmus also eine Vielzahl von Möglichkeiten, die Leistungsfähigkeit eines im Prinzip schlichten »trial and error«-Verfahrens zu verbessern, oder, anders ausgedrückt »Computerpower durch Brainpower zu ersetzen« [Marius Lewerenz in einem Vortrag der NIC-Winterschule »Quantum Simulations of Complex Many-Body Systems: From Theory to Algorithms«].

## 2.2.1.2 Reverse-Monte-Carlo

Das *Reverse-Monte-Carlo*-Verfahren (*RMC*) ist eine Methode zur Erzeugung von Struktur-Modellen, die mit einem Satz von experimentellen Daten im Einklang stehen. Vorgeschlagen wurde das Verfahren 1988 von McGreevy und Pusztai [52]. Ähnliche, jedoch weniger erfolgreiche Ansätze wurden bereits viele Jahre früher von Kaplow *et al* [53] und Renninger *et al* [54] verfolgt. Da eine gründliche Diskussion der Anwendungen der *Reverse-Monte-Carlo*-Methode hier nicht erfolgen kann, sei auf einige neuere Übersichts-Artikel zur Methode verwiesen: [55][56][57].

### Algorithmus

Das Grundprinzip des *Reverse-Monte-Carlo*-Verfahrens ist simpel: eine Anordnung von Atomen wird wiederholt modifiziert, bis die Abweichung zwischen experimentellen Daten und aus dem Modell berechneten Daten minimal ist. Die Abweichung zwischen berechneten und experimentellen Daten wird mit einer Bewertungsfunktion  $CF$  gemessen. Zur Minimierung dieser Funktion kommen prinzipiell alle im vorangegangenen Kapitel erwähnten Verfahren zur globalen Optimierung in Frage. In der *Reverse-Monte-Carlo*-Methode wird jedoch lediglich eine Variante<sup>20</sup> des bereits beschriebenen *simulated-annealing*-Algorithmus eingesetzt. Der Prozess hat große Ähnlichkeit mit herkömmlichen *Monte-Carlo*-Simulationen, wo an die Stelle der Kostenfunktion  $CF$  die potenzielle Energie tritt. *Monte-Carlo*-Simulationen werden (genau wie *Moleküldynamik*-Simulationen) schon seit langem dazu herangezogen, amorphe oder

---

<sup>20</sup> Die Original-Implementation des Verfahrens wendet genau genommen nicht den *simulated-annealing*-Algorithmus an, da die Temperatur konstant gehalten wird.



flüssige Strukturen zu verstehen. In diesen Simulationen geht man so vor, dass man mit Hilfe eines iteratomaren Wechselwirkungspotenzials Strukturen erstellt und daraus Eigenschaften ableitet, die mit dem Experiment verglichen werden können. Die *Reverse-Monte-Carlo*-Methode dreht diesen Prozess um, indem sie von experimentellen Daten ausgeht und daraus passende Strukturen erstellt<sup>21</sup>.

## Kostenfunktion

Für die Berechnung der Bewertungsfunktion (häufig auch als Kostenfunktion bezeichnet) finden sich in der Literatur mehrere Varianten (siehe beispielsweise [52][59][58]). Allen Varianten gemeinsam ist, dass in die Kostenfunktion die quadratische Abweichung zwischen den berechneten und den experimentellen Daten eingeht. Handelt es sich bei den Daten um die *radiale Verteilungsfunktion*  $g(r)$ , deren Werte man an verschiedenen Punkten  $i$  kennt, berechnet sich die Kostenfunktion wie folgt:

$$CF = \sum_i^{N_{\text{Datypunkte}}} \left[ g^{\text{calc}}(r_i) - g^{\text{exp}}(r_i) \right]^2 \quad (2.2.4)$$

Varianten der Kostenfunktion betreffen zum einen die Wahl von  $T$  in Gleichung 2.2.3, zum anderen die Art, wie mehrere Kostenfunktionen (für mehrere Experimente oder die potenzielle Energie als weiterer Teil der Kostenfunktion) berücksichtigt werden. In der Original-Implementierung des *RMC*-Verfahrens wird der Kontroll-Parameter  $T$  während der Optimierung konstant gehalten. Andere Implementierungen senken  $T$  während der Optimierung stufenweise ab, entsprechend einer *simulated-annealing*-Prozedur (siehe Kapitel 2.2.1.1). Dieser Ansatz wurde auch in allen Rechnungen dieser Arbeit gewählt. Ein weitaus wichtigerer Punkt als die Wahl von  $T$  ist die Art, wie mehrere Kostenfunktionen  $CF_i$  bei der Optimierung berücksichtigt werden (wenn man also an mehr als ein Beugungsexperiment anpasst oder zusätzlich zur Passung der Daten auch die Energie minimiert). Hier gibt es zwei mögliche Vorgehensweisen:

- a) Man bildet aus den Kostenfunktionen  $CF_i$  eine gewichtete Summe  $CF$  und wendet das Akzeptanz-Kriterium (Gleichung 2.2.3) auf diese gewichtete Summe an<sup>22</sup>:

$$CF = \sum_i a_i CF_i ;$$

$$\exp\left[-\frac{\Delta CF}{T}\right] \geq RND[0..1] \quad (2.2.5)$$

---

21 Die originale Reverse-Monte-Carlo-Methode kommt ohne Wechselwirkungspotenziale aus, was häufig als Vorteil der Methode hervorgehoben wird (höhere Geschwindigkeit). Das in dieser Arbeit verwendete Verfahren (mit Wechselwirkungspotenzialen) ist genau genommen kein reines Reverse-Monte-Carlo-Verfahren, sondern kann als Mischung zwischen Monte-Carlo- und Reverse-Monte-Carlo gesehen werden. Opletal et al verwenden hier die Bezeichnung »Hybrid-Reverse-Monte-Carlo« [58].

22 Die hier verwendete Formel mag etwas verwirren, denn in der Literatur findet man meistens die Variante, in der die Gewichtung über unterschiedliche Kontrollparameter  $T_i$  erfolgt. Dies ist jedoch lediglich eine andere Formulierung des hier verwendeten Ausdrucks.

b) Man wendet das Akzeptanz-Kriterium auf jede einzelne Kostenfunktion  $CF_i$  an (ggf. mit unterschiedlichen Kontrollparametern  $T_j$ ). Ob ein Zug akzeptiert wird, hängt dann davon ab, wie die Akzeptanz-Tests für die Teil-Kostenfunktionen  $CF_i$  ausfallen.

$$\exp\left[-\frac{\Delta CF_1}{T_1}\right], \exp\left[-\frac{\Delta CF_2}{T_2}\right], \dots \quad (2.2.6)$$

Im Laufe der Rechnungen zu dieser Dissertation kamen mehrere Varianten zur Berechnung der Kostenfunktion zur Anwendung. In den ersten Rechnungen wurde die Kostenfunktion nach Varianten von *Methode a* berechnet. Diese Methode wird auch in der Literatur durchgängig angewandt. In den späteren Rechnungen dieser Arbeit wurde dann zu *Variante b* übergegangen. Beschreibungen der jeweils angewandten Methoden zur Berechnung der Kostenfunktion finden sich im Ergebnis-Teil dieser Arbeit (Kapitel 4.1.1.3 auf S. 117, Kapitel 4.2.1.4 auf S. 128 und Kapitel 4.4.1.5 auf S. 190). Allen vorgestellten Methoden zur Berechnung der Kostenfunktion ist gemeinsam, dass sie Gewichtungs-Parameter enthalten, für die zu Beginn der Rechnung Werte eingesetzt werden müssen, die zu brauchbaren<sup>23</sup> Ergebnissen führen. Für eine brauchbare Wahl dieser Gewichtungs-Parameter lassen sich keine allgemein gültigen Regeln aufstellen. Letztlich lassen sich geeignete Parameter-Kombinationen nur durch Versuch und Irrtum mit einer Reihe von Testrechnungen finden.

## Experimentelle Daten

Die Anpassung der Struktur an die experimentellen Daten geschieht im *Reverse-Monte-Carlo*-Verfahren durch einen stochastischen Prozess. Das bringt mit sich, dass zum Auffinden einer gut optimierten Struktur eine sehr hohe Zahl von Optimierungsschritten nötig ist. Da in jedem Optimierungsschritt die Berechnung der verglichenen Daten aus dem Modell erfolgen muss, kommen nur Daten in Frage, die sich mit geringem Aufwand aus der Struktur berechnen lassen. Diese Bedingung wird von *radialen Verteilungsfunktionen* erfüllt, welche sich auf einfache Weise aus den Positionen der Atome des Modells und auf experimenteller Seite aus der Beugungsintensität berechnen lassen (vgl. Kapitel 2.1.1). Das rechnerisch effizienteste und wohl am häufigsten praktizierte Vorgehen ist deshalb die Anpassung des Modells an *radiale Verteilungsfunktionen* aus einem oder mehreren Beugungsexperimenten (Röntgen-, Elektronen- und Neutronenbeugung). Rechnerisch aufwändiger wegen der notwendigen *Fourier-Transformation* aber ebenfalls häufig praktiziert ist die Anpassung des Modells an experimentelle *Strukturfaktoren*, eine normierte Form der Beugungsintensität. Gelegentlich werden auch experimentelle *EXAFS*-Daten in den *Fitting*-Prozess einbezogen, die sich durch *Fourier-Transformation* aus den *radialen Verteilungsfunktionen* berechnen lassen.

<sup>23</sup> Brauchbar ist ein Ergebnis, wenn *alle* Kostenfunktionsteile möglichst *klein* sind. Gerade das Erreichen einer ausgewogenen Minimierung erwies sich teilweise als schwierig.

Alle gerade genannten Daten haben den Vorteil, dass sie sich effizient aus der Struktur des Modells berechnen lassen. Sie beinhalten jedoch nur begrenzte Informationen über die räumliche Struktur, da sie nur über alle Atome und alle Richtungen gemittelte, eindimensionale Informationen über die Umgebung der Atome enthalten. Oft nutzt man deshalb in den *Reverse-Monte-Carlo*-Optimierungen zusätzliche Informationen über die Struktur, die in Form von Koordinationszahl-Nebenbedingungen oder Bindungswinkel-Nebenbedingungen eingehen. Auch durch die Verwendung von Kraftfeldern (bisher erst selten praktiziert) kann man zusätzliche Informationen über das System in die Modellierung einfließen lassen.

Bedauerlicherweise lässt sich eine der mächtigsten experimentellen Sonden zur Strukturaufklärung amorpher Festkörper nur unzureichend oder mit großen Schwierigkeiten in *Reverse-Monte-Carlo*-Optimierungen einsetzen: die Kernresonanz-Spektroskopie. Lediglich Daten aus Spin-Spin-Kopplungsexperimenten, die Informationen über die Abständen bestimmter Kerne enthalten, lassen sich relativ leicht verwenden. Immerhin können so Abstands-Informationen zwischen definierten Elementen in die Modellierung eingehen, die sich in Systemen mit mehreren Elementen aus Beugungsdaten nur schwer gewinnen lassen. Eine Berücksichtigung der chemischen Verschiebung (die in vielen Fällen sehr empfindlich auf Änderungen der lokalen Umgebung eines Kerns reagiert), ist mit Schwierigkeiten verbunden (erste Versuche in diese Richtung werden in dieser Arbeit beschrieben), da der Zusammenhang zwischen Struktur und chemischer Verschiebung sehr komplex ist. Die üblicherweise für eine Berechnung der chemischen Verschiebungen eingesetzten quantenchemischen Methoden sind zu langsam, um in einer *RMC*-Rechnung eingesetzt zu werden. Die Berücksichtigung der chemischen Verschiebung in einer *Reverse-Monte-Carlo*-Optimierung ist nur möglich, wenn eine Parametrisierung existiert, die Struktur und chemische Verschiebung auf effizient berechenbare Weise verknüpft.

Angesichts des begrenzten Informationsgehalts der Daten, die in eine *Reverse-Monte-Carlo*-Modellierung eingehen (dies ist kein alleiniger Schwachpunkt der Methode sondern hat auch mit der generellen Schwierigkeit zu tun, Strukturinformationen über amorphe Systeme zu gewinnen) ist die Aussagekraft der Modelle ein viel diskutierter Punkt<sup>24</sup>. Die Erzeugung von Modellen mit detailliert bekannter Struktur verführt leicht zu einer Überinterpretation der Ergebnisse. Verliert man die prinzipiell mögliche Qualität der Modelle bei der Analyse nicht aus den Augen, bietet die *Reverse-Monte-Carlo*-Methode jedoch eine interessante (und zunehmend häufiger praktizierte) Möglichkeit, die Struktur-Aussagen vieler Experimente konsistent zu einem Strukturmodell zu vereinen.

---

<sup>24</sup> McGreevy selbst diskutiert diese Frage wiederholt in seinen oben zitierten Übersichts-Artikeln.

## 2.2.2 Strukturcharakterisierung amorpher Festkörper

Die Kenntnis der Struktur eines Materials ist Voraussetzung für ein tieferes Verständnis der physikalischen und chemischen Eigenschaften. Doch was ist in diesem Zusammenhang mit »Kenntnis der Struktur« gemeint? Die bloße Kenntnis aller Atompositionen ist für ein Verständnis von Eigenschaften des Materials in der Regel wenig hilfreich. Die Charakterisierung eines Materials erfolgt deshalb meist auf der Basis größerer Baueinheiten. Hier gibt es verschiedene Stufen der Grobkörnigkeit. Die nach dem Atom nächst größere Baueinheit ist ein Koordinationspolyeder (also ein Atom einschließlich seiner Nachbar-Atome). Koordinationspolyeder wiederum können auf vielfältige Weise zu noch größeren Baueinheiten wie Ketten oder Ringen verknüpft sein (das impliziert, dass sich Ketten oder Ringe auch als aufgebaut aus Atomen vorstellen lassen). Andere größere Struktureinheiten sind Schichten oder Kanäle, die ihrerseits wiederum aus Atomen oder Koordinationspolyedern zusammengesetzt sein können. All diese Methoden zur Aufteilung der Struktur in Baueinheiten dienen letztlich zunächst zur Komplexitätsreduktion. Anstatt sich um die Positionen vieler einzelner Atome zu kümmern, betrachtet eine geringere Zahl größerer Baueinheiten. Je nach Wahl der Charakterisierungsparameter lassen sich damit dann günstigenfalls makroskopische Eigenschaften verstehen<sup>25</sup>. Neben der Korrelation mit makroskopischen Eigenschaften erlaubt eine Charakterisierung von Strukturen auch das Erkennen von Gemeinsamkeiten und Unterschieden zwischen verschiedenen Strukturen. Das kann helfen, die Strukturparameter zu erkennen, die für bestimmte Eigenschaften verantwortlich sind.

Das Identifizieren und Quantifizieren aussagekräftiger Strukturcharakteristika ist jedoch besonders bei amorphen Substanzen nicht trivial. In Kristallen lassen sich Strukturmerkmale aufgrund des Aufbaus aus wiederholten, relativ kleinen Baueinheiten oft schon durch visuelle Inspektion erkennen. Die Strukturanalyse amorpher Substanzen auf atomarer Ebene erfordert jedoch aufgrund der fehlenden Periodizität die Analyse von prinzipiell unendlich großen Bereichen der Struktur. Auch wenn man nur endliche Ausschnitte aus der Struktur (unter der Annahme, dass diese »charakteristisch« für das Material sind) analysiert, ist die Zahl der darin enthaltenen Atome noch sehr groß und strukturelle Merkmale sind meist nicht ohne weiteres zu erkennen. In den folgenden Abschnitten werden einige Methoden beschrieben, die zur Charakterisierung der in dieser Arbeit untersuchten amorphen Strukturen angewandt wurden.

Ein weiterer wichtiger Unterschied zu kristallinen Substanzen betrifft das Strukturmodell, an dem die Analyse vorgenommen wird. Anders als bei Kristallen lässt sich dieses für amorphe Festkörper nicht auf eindeutige Weise aus den experimentellen Daten erzeugen (bei den bisherigen Ausführ-

---

<sup>25</sup> Bekannte Beispiele sind die Eignung von Graphit als Schmiermittel, die sich als Folge der Schichtstruktur verstehen lässt oder die Absorptionsfähigkeit von Zeolithen, die auf Kanälen in der Struktur beruht.

rungen wurde stillschweigend vorausgesetzt, dass ein Strukturmodell mit atomarer Auflösung vorliegt). Bestenfalls lassen sich Strukturvorschläge machen, die mit möglichst vielen experimentellen Beobachtungen in bestmöglichem Einklang stehen. Die genauere Analyse der Struktur muss dann notwendigerweise auf der Basis dieser (mehr oder weniger guten) Modelle geschehen. Dies sollte man bei der Beurteilung der Resultate der Strukturanalysen berücksichtigen.

### 2.2.2.1 Koordinationsumgebungen

Die nach dem Atom nächst größeren Struktur-Einheiten sind Koordinationsumgebungen, d. h. die Verbände aus einem Atom und seinen nächsten Nachbarn. Trotz des Fehlens langreichweitiger Ordnung findet sich in vielen amorphen Festkörpern auf dieser Größenskala eine bemerkenswerte Ordnung. Ein bekanntes Beispiel sind Silikatgläser, die man sich aufgebaut aus  $SiO_4$ -Tetraedern vorstellen kann. Generell findet man in Systemen, in denen kovalente Bindungen eine Rolle spielen, eine hohe lokale Ordnung. Koordinationsfiguren sind deshalb zur Charakterisierung der hier untersuchten amorphen Strukturen hervorragend geeignet. Außerdem sind Informationen über Koordinationsumgebungen in amorphen Systemen auch experimentell vergleichsweise gut zugänglich, sowohl aus NMR-Experimenten als auch (mit Einschränkungen) aus den Paarverteilungsfunktionen, die sich mit Beugungsexperimenten gewinnen lassen.

Die Bestimmung der in einem Strukturmodell vorliegenden Koordinationsumgebungen erfordert die Ermittlung der nächsten Nachbarn eines Atoms. Führt man das für alle Atome des Modells durch, erhält man den Bindungsgraph des Modells. Der Bindungsgraph enthält die Atome des Modells als Knoten und die Bindungen zwischen ihnen als Kanten. Die Kenntnis des Bindungsgraphen ermöglicht dann die Identifikation von noch größerskaligen Strukturmerkmalen wie Ketten und Ringen. Die Ermittlung der nächsten Nachbarn eines Atoms (oder, anders betrachtet, der Bindungen zwischen den Atomen) in amorphen Strukturen erscheint jedoch nur auf den ersten Blick trivial.

Der übliche Ansatz, Bindungen zwischen Atomen anhand von Abstandskriterien zu definieren (alle Atome, deren Abstand kleiner als die Summe ihrer Bindungsradien<sup>26</sup> ist, werden als gebunden angenommen) funktioniert bei energetisch relaxierten Strukturen in den meisten Fällen hervorragend, d. h. die so erzeugten Bindungen entsprechen der chemischen Intuition. Strukturen, wie sie eine *Reverse-Monte-Carlo*-Modellierung liefert, weisen jedoch ein hohes Maß an Unordnung auf und zeigen eine breite Verteilung von Atomabständen. Die zunächst durchgeführte Definition der Bindungen anhand von Abstandskriterien wie sie im Molekül-Darstellungsprogramm MOLEKEL<sup>27</sup> [60] verwendet werden, lieferte mit diesen Modellen einen hohen Anteil falsch (hauptsächlich unter-)koordinierter Atome. Die naheliegende Vergrößerung der Bindungsradien löste das Problem nicht, denn sie verringerte zwar

---

<sup>26</sup> Deren Werte sind selbstverständlich auch einer gewissen Willkür unterworfen und variieren deshalb etwas von Programm zu Programm.

<sup>27</sup> <http://www.cscs.ch/molekel/>

den Anteil unterkoordinierter Atome, erhöhte jedoch den Anteil überkoordinierter Atome. Nach einigen Überlegungen erschien die Anwendung starrer Bindungsradien unangemessen zur Beschreibung der hier untersuchten Strukturen. Problematisch erschien vor allem, dass in die Festlegung der Bindungen nicht die Valenz der beteiligten Atome eingeht. Nach chemischer Intuition<sup>28</sup> erwartet man, dass ein valenzmäßig ungesättigtes Atom eher eine Bindung zu einem etwas weiter entfernten Atom eingeht als ein valenzmäßig gesättigtes Atom. Umgekehrt erwartet man, dass ein valenzmäßig gesättigtes Atom keine Bindung zu einem Atom eingeht, das zwar noch innerhalb des Bindungsradius liegt, jedoch etwas weiter entfernt ist als die bereits gebundenen Liganden.

Basierend auf diesen Überlegungen wurde für die Bestimmung der Bindungsgraphen (und darauf basierend der Koordinationsfiguren und größerer Strukturelemente wie Ringen und Ketten) in den hier untersuchten Modellen folgender Algorithmus angewandt, der eine Korrektur falsch koordinierter Atome basierend auf der Valenz der Atome beinhaltet:

1. Bestimmung des Bindungsgraphen anhand starrer Abstandskriterien (hier verwendete Bindungsradien:  $B$ : 0,9 Å,  $N$ : 0,74 Å,  $Si$ : 1,17 Å).

2. Korrektur der Koordinationsumgebungen von unter- oder überkoordinierten Atomen:

- a) Ist ein Atom unterkoordiniert (angenommene Valenzen:  $Si$ : 4,  $B$ : 3,  $N$ : 3), wird innerhalb des 1,1-fachen des zuvor verwendeten starren Abstandskriteriums nach weiteren Bindungspartnern gesucht. Zum nächstgelegenen potenziellen Bindungspartner wird eine Bindung geknüpft, allerdings nur, wenn dieser ebenfalls noch valenzmäßig ungesättigt ist. Diese Prozedur wird so oft wiederholt, bis das Zentral-Atom gesättigt ist oder sich keine potenziellen Bindungspartner mehr finden.

- b) Ist ein Atom überkoordiniert (bezogen auf die oben erwähnten Valenzen), wird bis zum 0,9-fachen des zuvor verwendeten starren Abstandskriteriums nach Bindungspartnern gesucht, die ebenfalls überkoordiniert sind. Findet sich einer oder mehrere Liganden, die diese Bedingung erfüllen, wird die Bindung zum nächstgelegenen von ihnen gebrochen. Diese Prozedur wird wiederholt, bis das Zentralatom richtig koordiniert ist oder sich kein Bindungspartner mehr findet, zu dem die Bindung gelöst werden kann.

3. Knüpfen von Donor-Akzeptor-Bindungen:

Die bisherigen Korrekturen berücksichtigten nur kovalente Bindungen und keine Donor-Akzeptorbindungen wie sie zwischen  $B$  und  $N$  auftreten können. Diese werden im nun

---

<sup>28</sup> Ein grundlegendes Problem bei der Festlegung von Bindungen ist, dass es kein allgemein akzeptiertes objektives Kriterium gibt, wann zwei Atome in mehratomigen Systemen gebunden sind. Das natürlich erscheinende Kriterium, dass da eine Bindung besteht, wo Energie zur Trennung der Bindungspartner aufgewendet werden muss, versagt, wenn die Bindungspartner potenzielle Bindungen zu mehr als einem Nachbarn eingehen können. In diesen Fällen ist nämlich nicht auftrennbar, auf welche der potenziellen Bindungen eine auftretende Energie-Differenz bei Verrückung der Bindungspartner zurückzuführen ist.

folgenden Durchlauf behandelt. Hier werden nur Atome untersucht, die Komplexbindungen eingehen können. Findet man ein Atom, das 1. bisher noch weniger Komplexbindungen eingegangen ist als es darf ( $B$  und  $N$  dürfen je eine Komplexbindung eingehen) und 2. dessen Koordinationszahl noch kleiner ist als die erlaubte Summe aus kovalenten und Donor-Akzeptor-Bindungen, sucht man die Nachbarschaft (bis zum 1,1-fachen der oben genannten starren Bindungsentfernung) des Atoms nach potenziellen Komplexbindungs-Partnern ab. Man knüpft dann eine (hier als Donor-Akzeptor-Bindung definierte) Bindung zum nächstgelegenen Atom, das folgende Bedingungen erfüllt:

1. Es kann mit dem Zentralatom ein Elektronen-Donor-Akzeptor-Paar bilden
2. Es ist noch nicht an das Zentralatom gebunden (per Definition kann es also keine Mehrfachbindungen geben)
3. Es hat noch nicht seine maximale Zahl komplexer Bindungen erreicht.
4. Seine Gesamtkoordinationszahl ist ebenfalls noch kleiner als die Summe aus der Zahl der erlaubten kovalenten und Donor-Akzeptorbindungen.

Dadurch, dass der Algorithmus zuerst kovalente Bindungen untersucht und danach dative Bindungen, werden als kovalente Bindungen die Bindungen zu den am nächsten gelegenen Atomen definiert und als dative Bindungen die Bindungen zu etwas weiter entfernten Atomen, was der Intuition entspricht. Allen in dieser Arbeit präsentierten Daten, die auf Bindungsgraphen aufbauen, liegt die gerade beschriebene Methode zur Bestimmung interatomarer Bindungen zugrunde.

### 2.2.2.2 Ringe

Wie bereits erwähnt bieten sich zur Analyse kovalenter Netzwerke Methoden an, die auf dem Bindungsgraphen basieren. Die nach den Koordinationsumgebungen nächst größeren Struktureinheiten sind Ringe. Ringstatistiken sind eine heutzutage eine gängige Methode zur Strukturanalyse amorpher Systeme. Bevor auf Methoden zur Bestimmung der Ring-Statistik eingegangen wird, sei kurz die in diesem Zusammenhang gebräuchliche Terminologie vorgestellt (die folgenden Ausführungen orientieren sich eng an [61]):

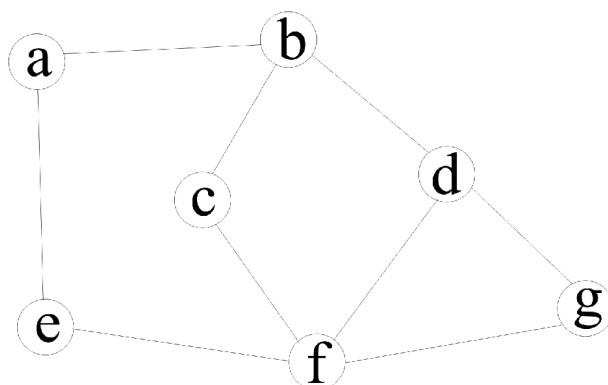
Ein ungerichteter *Graph*  $G(V,E)$  besteht aus einem Satz  $V$  von *Knoten*  $v_1, \dots, v_n$  und einem Satz  $E$  von *Kanten*  $e_1, \dots, e_n$ , die die *Knoten* verbinden. Jeder *Kante* sind zwei *Knoten*  $[v_x, v_y]$  zugeordnet. Ist  $[v_x, v_y]$  eine *Kante*, dann sind  $v_x$  und  $v_y$  benachbart und umgekehrt. Der *Pfad* zwischen zwei *Knoten*  $v_y$  und  $v_z$  mit der Länge  $k$  ist eine Kette von *Kanten*, die die *Knoten*  $v_y$  und  $v_z$  verbinden, wobei höchstens zwei *Kanten* einen *Knoten* teilen dürfen. Ein *Ring* der Länge  $k$  ist ein geschlossener *Pfad* mit der Länge  $k$ , der wieder in seinem Startpunkt endet. Höchstens eine *Kante* pro *Knoten* ist erlaubt, so dass der kleinstmögliche *Ring* ein dreigliedriger *Ring* ist, entsprechend dem allgemeinen Verständnis des Wortes »Ring«. Der Abstand

zwischen zwei *Knoten*  $v_y$  und  $v_z$  ist das kleinste  $k$ , mit dem ein *Pfad* der Länge  $k$  zwischen  $v_y$  und  $v_z$  möglich ist. Wendet man die Graph-Theorie auf ein atomares Netzwerk an, sind die Atome die *Knoten* und die *Bindungen* die *Kanten* zwischen ihnen.

Welche Ringe ein amorphes System enthält, hängt von der Definition eines *Rings* ab. Zählt man einfach alle möglichen *Ringe* (also alle geschlossenen Pfade des Bindungsgraphen) erhält man mit zunehmender Ringgröße immer mehr *Ringe*, da sich schneidende kleinere *Ringe* mehrere größere Ringe bilden. Zählt man hingegen nur die kleinsten *Ringe*, vernachlässigt man dabei viele größere *Ringe*, die man intuitiv als relevant ansehen würde. Eine heute häufig verwendete *Ring-Definition* benutzt das Kriterium des kürzesten Pfades, das von Franzblau [61] und Marians und Hobbs [62] vorgeschlagen wurde:

Ein *Ring*  $R(v_1, \dots, v_n)$  in einem *Graph*  $G$  ist ein *primitiver Ring* (erfüllt also das Kriterium des kürzesten Pfades), wenn  $R(v_1, \dots, v_n)$  für jedes beliebige Paar von *Knoten*  $[v_i \in R, v_j \in R]$  den kürzesten Pfad enthält.

Nach diesem Kriterium sind die *Ringe*  $abcfea$ ,  $abdfea$ ,  $bdgfb$  und  $dgfd$  in Abbildung 2.2.1 *primitive Ringe*. Die *Ringe*  $abdgfea$  und  $bdgfb$  hingegen nicht. Diese Ring-Definition liefert also die Ringe, die man auch intuitiv auswählen würde.

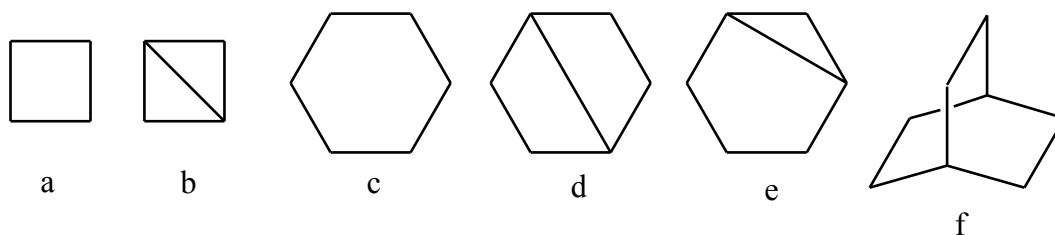


**Abbildung 2.2.1:** Graph mit sieben Kanten (aus [61]) zur Illustration des Konzeptes des kürzesten Pfades.

Ein monoatomiges System lässt sich also durch die Anzahlen von Ringen verschiedener Größe charakterisieren. In Systemen mit mehr als einem Atom kommt als weiteres Kriterium noch die Zusammensetzung hinzu, so dass man insgesamt eine Vielzahl verschieden großer und verschieden zusammengesetzter Ringe findet. Um die Komplexität der Ringanalyse zu verringern, wurde in dieser Arbeit ein etwas anderer Ansatz verfolgt, der eher Fragment-orientiert ist. Der dahinter stehende Gedanke war, auf diese Weise bestimmte Fragmente, die sich bereits in der Startstruktur (einem aufgeschmolzenen hypothetischen  $Si_3B_3N_7$ -Kristall) fanden, in den *RMC*-optimierten Strukturen wiederzufinden.



Die Ringanalyse wurde wie folgt durchgeführt: Für jedes Atom des Modells wurde durch systematisches Absuchen des Bindungsgraphen nach Pfaden mit einer bestimmten, vorher zu wählenden Ringlänge gesucht, die wieder bei diesem Atom enden. Ringe, die direkte Querverbindungen zwischen zwei Atomen enthielten, wurden verworfen. Dadurch wurden Ringe wie in Abbildung 2.2.2b nicht als Vierring sondern als zwei Dreiringe gewertet, und ebenso die Ringe d und e nicht als Sechsring sondern als zwei Vierringe bzw. ein Fünfring und ein Dreiring. Dies entspricht eher dem, wie man die Ringe intuitiv aufteilen würde. Die mit dieser Methode gefundenen Drei-, Vier- und Fünfringe sind auch primitive Ringe nach dem Kriterium des kürzesten Pfades. Für Sechsringe und größere Ringe gilt dies nicht mehr, da es in solchen Ringen »Abkürzungen« über mehr als eine Bindung (also über ein oder mehrere Brückenkopf-Atome) geben kann, die der Algorithmus nicht aufspürt. In den hier untersuchten Systemen erlaubt das bevorzugte Bindungsschema nur Ringe mit geradzahlgiger Zahl von Knoten. Die Überbrückung von Ringen mit mehr als einer Bindung wird deshalb erst bei Ringgrößen  $\geq 8$  relevant. Deshalb, und wegen des Skalierungsverhaltens des Ringsuch-Algorithmus von  $O\left(N^{\frac{\text{Ringlänge}}{\text{Atome}}}\right)$  wurden nur Ringe bis zur maximalen Größe von sechs untersucht.



**Abbildung 2.2.2:** Vier- und Sechsringe zur Illustration der Methode zur Ringanalyse. Ring a wird als Vierring gewertet, Ring b als zwei Dreiringe. Entsprechend wird auch nur Ring c als Sechsring gewertet. Ring f ist ein Beispiel für teilweise überlappende Ringe.

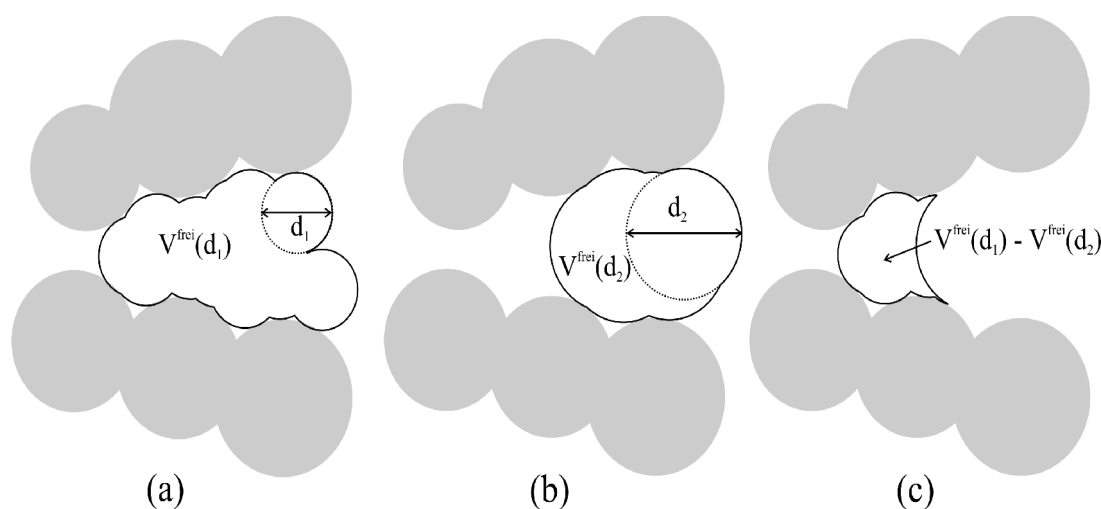
Um die Handhabung periodischer Randbedingungen zu vereinfachen, wurde in die Ringstatistik nicht die Zahl der Ringe aufgenommen, sondern der Anteil von Atomen, die in die Ringe eingebettet sind. Das bringt als weiteren Vorteil mit sich, dass Mehrdeutigkeiten beim Zählen teilweise überlappender Ringe wie in Abbildung 2.2.2c vermieden werden. Solche Ringe tauchen in der dann in der Zählstatistik nicht mit dem doppelten Gewicht eines einzelnen Sechsrings auf, sondern nur mit einem um  $\frac{1}{3}$  höheren Gewicht.

### 2.2.2.3 Freies Volumen und Porengrößenverteilung

Eine Methode zur Strukturcharakterisierung, die sich stark von den bisher beschriebenen Methoden unterscheidet, ist die Untersuchung des freien Volumens. Die Anwendung dieser Methode auf die  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Modelle wurde angeregt durch Publikationen von Gelb und Gubbins [63]. Angesichts der bereits mit bloßem Auge in den Strukturen zu erkennenden Hohlräume war zu erwarten, hier weitere charakteristische Struktureigenschaften zu erkennen.

Zunächst ist zu klären, was man unter dem freien Volumen versteht. Die simpelste denkbare Definition des freien Volumens versteht darunter einfach den Teil des Modell-Volumens, der nicht von Atomen besetzt ist. Das von Atomen besetzte Volumen ergibt sich, indem man die Atome als (überlappende) Kugeln mit einem bestimmten Radius ansetzt. Für den Radius der Atome setzt man sinnvollerweise deren van-der-Waals-Radius ein<sup>29</sup>.

Mehr Informationen über die Struktur erhält man, indem man das freie Volumen als das Volumen definiert, das Test-Kugeln verschiedenen Durchmessers zugänglich ist. Dazu sind die Bereiche der Struktur zu ermitteln, in die eine Testkugel mit Durchmesser  $d$  ohne Überlappung mit den Atom-Sphären hineinpasst. Das freie Volumen ist dann eine monoton fallende Funktion  $V^{\text{frei}}(d)$ . Die Definition des freien Volumens ist in Abbildung 2.2.3 illustriert. Man beachte, dass zum freien Volumen auch das Volumen der Testkugel gehört, nicht nur der Raumbereich, der vom Mittelpunkt der Testkugel überstrichen wird.



**Abbildung 2.2.3:** Zweidimensionale Illustrationen zur Definition des freien Volumens. a) freies Volumen, das einer Testkugel mit dem Durchmesser  $d_1$  zugänglich ist b) freies Volumen, das einer Testkugel mit dem Durchmesser  $d_2$  zugänglich ist. c) Subtraktion der freien Volumina ermöglicht Aussagen über Porengrößen in der Struktur.

Gelb und Gubbins bestimmten das freie Volumen durch eine Monte-Carlo-Integration. Dazu wurden die Testkugeln an vielen zufällig gewählten Punkten in die Struktur eingesetzt. Das freie Volumen wurde dann als Verhältnis von erfolgreichen (keine Überlappung der Testkugel mit der Struktur) zu erfolglosen (hier überlappte die Testkugel mit der Struktur) Insertionen angesetzt. Dieser Ansatz erschien jedoch nicht befriedigend. Hier wurde das freie Volumen deshalb mit einem Gitter-basierten Ansatz berechnet:

Die Struktur wurde dazu in viele kleine Volumenelemente unterteilt. In die Mitte eines Volumenelements wurde jeweils eine Testkugel platziert. Wenn die Testkugel nicht mit den in der Nähe

<sup>29</sup> In dieser Arbeit wurden folgende van-der-Waals-Radien verwendet: B: 1,7 Å N: 1,55 Å Si: 2,1 Å

liegenden Atomen überlappte (wenn also der Abstand zu allen Atomen  $\geq (r_{\text{Testkugel}} + r_{\text{van-der-Waals}})$  war) wurden alle Volumenelemente, die zur Testkugel gehörten (d. h. deren Mittelpunkte maximal  $r_{\text{Testkugel}}$  vom Mittelpunkt der Testkugel entfernt waren), als frei markiert und gespeichert. Diese Prozedur wurde für jedes der Volumenelemente wiederholt. Am Ende wurden die freien Volumenelemente gezählt und ins Verhältnis zum Modellvolumen gesetzt. Zur Ermittlung geeigneter Abmessungen der Volumenelemente wurden einige Testrechnungen durchgeführt. Da das freie Volumen auch das von den Testkugeln besetzte Volumen enthält, ist es nötig, die besetzten und unbesetzten Volumenelemente im Speicher zu halten. Die minimal möglichen Abmessungen der Volumenelemente werden deshalb sowohl von der benötigten Rechenzeit als auch vom verfügbaren Arbeitsspeicher bestimmt.

	Auflösung des Integrationsgitters [Å]				
	0,2	0,1	0,05	0,025	0,01
Rechenzeit [s]	2	13	98	780	12150
Speicherbedarf [MB]	0,116	0,912	7,291	58,330	912,790
$V^{\text{frei}}(d=1,1 \text{ Å})$ [%]	11,43462	11,44058	11,44249	11,44180	11,44184

**Tabelle 2.2.1:** Benötigte Rechenzeit, Speicherbedarf und Ergebnisse einer Serie von Rechnungen zur Bestimmung des freien Volumens an einem  $19,7 \times 19,7 \times 19,7 \text{ Å}^3$  großen Strukturmodell mit verschiedenen Auflösungen des Integrationsgitters.

Die Rechnungen wurden letztlich mit einer Gitter-Auflösung von  $0,05 \text{ Å}$  durchgeführt. Dieser Wert gewährleistete eine vollkommen ausreichende Genauigkeit bei gleichzeitig noch vertretbaren Rechenzeiten von einigen Tagen für eine Serie von Volumenbestimmungen mit verschiedenen großen Testkugeln.

Eng mit dem freien Volumen verknüpft und deshalb hier noch der Vollständigkeit halber<sup>30</sup> erwähnt ist die Porengrößenverteilung [64]. Sie ist die negative Ableitung des freien Volumens  $V^{\text{frei}}(d)$  nach dem Testkugel-Durchmesser  $d$ .  $dV^{\text{frei}}(d)/dd$  ist der Teil des freien Volumens, der nur Testkugeln mit dem Durchmesser  $d$  und nicht Testkugeln mit dem Durchmesser  $d+dd$  zur Verfügung steht. Dies ist in Abbildung 2.2.3c für endliche Differenzen  $\Delta V$  und  $\Delta d$  skizziert.

Die experimentelle Bestimmung kleiner Hohlräume in Materialien ist schwierig. Häufig kann man durch Messung der Absorption von Gasen Rückschlüsse auf die Verteilung von Porengrößen ziehen. Das setzt jedoch voraus, dass die Hohlräume in Verbindung mit der Materialoberfläche stehen. Eine relativ neue Methode, die diese Beschränkung nicht hat, ist die *Positronen-Annihilations-Lebensdauer-Spektroskopie (PALS)*. Ein Vergleich der beiden Methoden am Beispiel zweier Zeolithe findet sich in Ref. [65].

<sup>30</sup> Da die Auswertungen der Porengrößenverteilungen keine Ergebnisse von Wert brachten, wird in dieser Arbeit darauf nicht eingegangen.

## 2.3 Quantenchemischer Teil

Hier werden die theoretischen Grundlagen der im Rahmen dieser Arbeit angewandten quantenchemischen Methoden beschrieben. Dazu gehören Methoden zur Optimierung der Strukturen, zur Berechnung der Energien der optimierten Strukturen, sowie zur Berechnung *NMR*-chemischer Verschiebungen. Die Optimierung der Strukturen erfolgte mit *Dichtefunktional*-Methoden, zur Berechnung von Bindungsenergien kam darüber hinaus das störungstheoretische *MP2*-Verfahren zur Anwendung. *NMR*-chemische Verschiebungen wurden über einen *CPHF*-Ansatz als Ableitung der *Hartree-Fock*-Energie nach dem Kern- und einem äußeren Magnetfeld berechnet.

### 2.3.1 Grundlagen

#### 2.3.1.1 Die Schrödinger-Gleichung

Eines der grundlegenden Postulate der Quantenmechanik besagt, dass man alle messbaren Eigenschaften eines Systems berechnen kann, wenn seine Zustandsfunktion (häufig auch als Wellenfunktion bezeichnet)  $\Psi$  kennt. Eine messbare Eigenschaft (Observable)  $O$  des Systems lässt sich bei Kenntnis der Zustandsfunktion als Erwartungswert des zu der Observablen  $O$  gehörenden Operators  $\hat{O}$  berechnen:

$$O = \langle \Psi | \hat{O} | \Psi \rangle \quad (2.3.1)$$

Gleichung 2.3.1 gilt immer, unabhängig davon, ob  $\Psi$  eine Eigenfunktion von  $\hat{O}$  ist. Ist  $\Psi$  eine Eigenfunktion von  $\hat{O}$  (man sagt dann, das System befindet sich in einem *Eigenzustand* von  $\hat{O}$ ), liefert jede Messung von  $O$  den gleichen Wert. Ist  $\Psi$  hingegen keine Eigenfunktion von  $\hat{O}$ , ergibt jede Messung einen anderen Wert für  $O$  und Gleichung 2.3.1 liefert den Mittelwert der Messungen.

Ein System (im Folgenden sei darunter ein Molekül, also eine Ansammlung von Atomkernen und Elektronen, verstanden), das keinen zeitlich veränderlichen Einflüssen ausgesetzt ist, befindet sich in einem Eigenzustand des Hamilton-Operators  $\hat{H}$ , des Operators der Energie. Die Zustandsfunktion  $\Psi$  des Systems lässt sich dann durch Lösen der zeitunabhängigen Schrödinger-Gleichung [66] bestimmen<sup>31</sup>:

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_K) = E\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_K) \quad (2.3.2)$$

$\mathbf{r}_i$  bezeichnet hier die räumlichen Koordinaten des Elektrons  $i$ ,  $\mathbf{R}_i$  die räumlichen Koordinaten des Kerns  $i$ . Das Molekül besteht aus  $N$  Elektronen und  $K$  Kernen.  $E$  ist die Energie des Moleküls. Der Hamilton-Operator hat die Form

<sup>31</sup> Diese Gleichung ist anwendbar, so lange keine relativistischen Effekte eine Rolle spielen. Dies ist für die hier untersuchten Moleküle mit relativ leichten Kernen in sehr guter Näherung erfüllt.

$$\begin{aligned}
 \hat{H} = & \underbrace{-\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^N \frac{1}{m_e} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right)}_{T^{\text{Elektronen}}} - \underbrace{\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^K \frac{1}{M_i} \left( \frac{\partial^2}{\partial X_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial Y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial Z_i^2} \right)}_{T^{\text{Kerne}}} \\
 & - \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^K \sum_j^N \frac{Z_i e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{R}_i|}}_{V^{\text{Elektronen-Kerne}}} + \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{e^2}{|\mathbf{r}_j - \mathbf{r}_i|}}_{V^{\text{Elektronen-Elektronen}}} + \underbrace{\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^K \sum_{j>i}^K \frac{Z_i Z_j e^2}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_i|}}_{V^{\text{Kerne-Kerne}}}
 \end{aligned} \tag{2.3.3}$$

Große Variablen kennzeichnen hier Massen und Koordinaten der Kerne, kleine Variablen die Massen und Koordinaten der Elektronen.  $Z$  sind die Ordnungszahlen der Kerne,  $e$  ist die Elementarladung.

Das Gleichung 2.3.3 zugrunde liegende Einheiten-System ist das *SI-System*. In der Quantenchemie üblich ist jedoch das atomare Einheiten-System, das auf dem *cgs-Einheitensystem* aufbaut. Im atomaren Einheitensystem entfallen die  $1/4\pi\epsilon_0$ -Faktoren und  $\hbar$ ,  $m_e$  und  $e$  werden gleich eins gesetzt, wodurch sich die Form der Gleichungen vereinfacht. Von hier an wird in allen Gleichungen das atomare Einheitensystem benutzt.

Gleichung 2.3.3 beschreibt sowohl die Elektronen als auch die Kerne. Eine erste Vereinfachung dieser Gleichung besteht darin, die Beschreibung der Elektronen und der Kerne zu separieren. Dieser Ansatz (der anders als beispielsweise die Separation von Kern- und Elektronenbewegung im Wasserstoff-Atom nur eine Näherung ist) geht auf Born und Oppenheimer [67] zurück. Er setzt voraus, dass sich die Kerne langsamer bewegen als die Elektronen und die Bewegung der Elektronen nicht an die Kerne gekoppelt ist<sup>32</sup>. Mit  $\Psi(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N, \mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_K) \approx \Psi_E(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \cdot \Psi_K(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_K)$  gelangt erhält man die elektronische Schrödinger-Gleichung:

$$\hat{H}_E \Psi_E = E_E \Psi_E \tag{2.3.4}$$

mit dem elektronischen Hamilton-Operator

$$\hat{H}_E = \sum_i^N \underbrace{\left( -\frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2}{\partial x_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_i^2} \right) - \sum_j^K \frac{Z_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_j|} \right)}_{\hat{h}_i} + \underbrace{\sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|}}_{\hat{V}^{ee}} \tag{2.3.5}$$

<sup>32</sup> oder, weniger abstrakt ausgedrückt, dass die elektronische Wellenfunktion nur langsam mit den Kernkoordinaten variiert.

Die elektronische Schrödinger-Gleichung beschreibt die Energie der Elektronen des Moleküls im Feld ruhender Kerne<sup>33</sup>. Um die Gesamt-Energie des Moleküls bei ruhenden Kernen zu erhalten muss ergänzend zu den Gleichungen 2.3.4 und 2.3.5 noch die Kern-Kern-Abstoßung berücksichtigt werden:

$$V^{Kern, Kern} = \sum_i^K \sum_{j>i}^K \frac{Z_i Z_j}{|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_j|} \quad (2.3.6)$$

Aufgrund des Zweielektronenteils  $\hat{V}^{ee}$  im Hamilton-Operator 2.3.5 ist Gleichung 2.3.4 nicht weiter separierbar. Eine exakte analytische Lösung ist deshalb nicht möglich. Das Ziel aller quantenchemischen Methoden ist, möglichst gute Näherungslösungen für Gleichung 2.3.4 zu finden.

### 2.3.1.2 Bornsche Interpretation und Einteilchendichte

An dieser Stelle einige Anmerkungen zur Bedeutung der Wellenfunktion  $\Psi$ . Nach Max Born kann das Betragsquadrat von  $\Psi$  als Wahrscheinlichkeitsdichte  $P$  aufgefasst werden. Im Falle einer Ein-elektronen-Wellenfunktion  $\psi$  ist die Wahrscheinlichkeit, das Elektron im infinitesimalen Volumenelement  $d\mathbf{r}$  am Ort  $x, y, z$  zu finden

$$P(\mathbf{r})d\mathbf{r} = |\psi(x, y, z)|^2 d\mathbf{r} \quad (2.3.7)$$

Mit einer Vielelektronen-Wellenfunktion  $\Psi$  liefert das Betragsquadrat von  $\Psi$  entsprechend die Wahrscheinlichkeitsdichte, Elektron 1 im Volumenelement  $d\mathbf{r}_1$  am Ort  $\mathbf{r}_1$ , Elektron 2 im Volumenelement  $d\mathbf{r}_2$  am Ort  $\mathbf{r}_2$ , u.s.w. zu finden:

$$P(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots) = |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots)|^2 \quad (2.3.8)$$

Häufig interessiert man sich jedoch nur für die Wahrscheinlichkeit, *irgendein* Elektron an einem bestimmten Ort zu finden, unabhängig von den Positionen der anderen Elektronen. Die zugehörige Wahrscheinlichkeitsdichte ist die Elektronen-Dichte  $\rho(\mathbf{r})$ , eine Einteilchen-Dichte, die auch eine wichtige Rolle für die später noch zu besprechende *Dichtefunktionaltheorie* spielt. Man erhält sie durch Integration über die Koordinaten aller Elektronen außer einem und Multiplikation mit der Zahl der Elektronen <sup>34</sup>:

$$P(\mathbf{r}) \equiv \rho(\mathbf{r}) = N \int \dots \int |\Psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)|^2 d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.3.9)$$

<sup>33</sup> Die elektronische Wellenfunktion ist also nicht unabhängig von den Koordinaten der Kerne wie der hier verwendete Produkt-Ansatz suggeriert, sondern hängt parametrisch von den Kern-Koordinaten ab. In einigen Lehrbüchern wird das häufig durch folgende Schreibweise kenntlich gemacht:  $\Psi_E = \Psi_E(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N; \mathbf{R})$ .

<sup>34</sup> Wegen der Ununterscheidbarkeit der Elektronen ist die Wahrscheinlichkeitsdichte von Elektron 2 die gleiche wie von Elektron 1, u.s.w..

Außer der Dichte in Gleichung 2.3.9 gibt es noch einige weitere Dichtefunktionen. Eine Dichtefunktion, auf die man im Zusammenhang mit der *Dichtefunktionaltheorie* häufig stößt ist die reduzierte Einelektronen-Dichtematrix:

$$\rho(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \int \dots \int \Psi^*(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N) \Psi(\mathbf{r}'_1, \mathbf{r}'_2, \dots, \mathbf{r}'_N) d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N \quad (2.3.10)$$

## 2.3.2 Verfahren zur Lösung der Schrödinger-Gleichung

Es gibt eine Fülle unterschiedlicher Verfahren zur (näherungsweise) Lösung der Schrödinger-Gleichung. Eine Besprechung all dieser Verfahren ist hier nicht möglich, die Diskussion wird deshalb auf die Verfahren beschränkt bleiben, die im Rahmen dieser Arbeit eine Rolle spielen. Dabei wird es zunächst nur um die Berechnung der Wellenfunktion bzw. Energie gehen. Die Berechnung von Eigenschaften (dazu gehört die Berechnung der *NMR*-chemischen Verschiebungen) wird in Kapitel 2.3.7 abgehandelt werden.

Eines der wichtigsten und ältesten Verfahren zur näherungsweise Lösung der Schrödinger-Gleichung ist das *Hartree-Fock*-Verfahren. Die Qualität der damit erhaltenen Lösungen ist wegen der nur gemittelt berücksichtigten interelektronischen Wechselwirkungen für einige Zwecke ausreichend, in vielen anderen Fällen sind jedoch Verbesserungen nötig. Die Lösungen des *Hartree-Fock*-Verfahrens lassen sich durch eine Vielzahl von rechnerisch aufwändigeren Verfahren systematisch verbessern. Als Stichwort seien hier Konfigurationswechselwirkungsverfahren (*configuration interaction*, *CI*), *coupled cluster* (*CC*) oder störungstheoretische Ansätze wie *MP2* genannt. Letzterer Ansatz wurde auch im Rahmen dieser Arbeit angewandt und wird daher noch näher besprochen werden. Allen genannten Verfahren ist gemeinsam, dass die Wellenfunktions-basiert sind, d. h. man versucht Lösungen für die Vielteilchenwellenfunktion  $\Psi$  zu finden.

Ein anderer Ansatz wird in der *Dichtefunktionaltheorie* verfolgt. Hier versucht man nicht, Lösungen für die Vielteilchenwellenfunktion  $\Psi(\mathbf{r}_1 \dots \mathbf{r}_N)$  zu finden, sondern nur für die Einteilchendichte  $\rho(\mathbf{r})$ . Es zeigte sich, dass sich die interelektronischen Wechselwirkungen mit den Methoden der *Dichtefunktionaltheorie* effizienter beschreiben lassen als im Rahmen des *Hartree-Fock*-Ansatzes (bei vergleichbarem Rechenaufwand). *Dichtefunktionalmethoden* sind deshalb heute Standard in der Computer-Chemie und spielen auch in dieser Arbeit eine große Rolle.

Im Folgenden wird zunächst das *Hartree-Fock*-Verfahren beschrieben werden. Anschließend das darauf aufbauende *MP2*-Verfahren und abschließend die Methoden der *Dichtefunktionaltheorie*, die trotz des anderen Ansatzes letztlich mit Gleichungen arbeiten, die große Ähnlichkeit mit der *Hartree-Fock*-Gleichung haben.

### 2.3.2.1 Die Hartree-Fock-Methode

Die *Hartree-Fock*-Methode basiert auf Arbeiten von Hartree, Fock, Slater, Roothaan und Hall [68][69][70][71][72]. Wie bereits erwähnt ist das *Hartree-Fock*-Verfahren ein Variationsverfahren, bei dem man versucht, eine Wellenfunktion zu finden, die eine möglichst gute Näherungslösung der elektronischen Schrödinger-Gleichung (Gl. 2.3.4) ist. Für diese (Vielelektronen-)Wellenfunktion setzt man ein antisymmetrisiertes<sup>35</sup> Produkt aus orthonormalen Einteilchen-Funktionen, den Spin-Orbitalen  $\chi_i(\mathbf{r}, \omega) \equiv \chi_i(\mathbf{x})$ <sup>36</sup> an. Das antisymmetrisierte Produkt kann in Form einer *Slater-Determinante* geschrieben werden:

$$\Psi^{HF} = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{r}_1, \omega_1) & \chi_2(\mathbf{r}_1, \omega_1) & \dots & \chi_N(\mathbf{r}_1, \omega_N) \\ \chi_1(\mathbf{r}_2, \omega_2) & \chi_2(\mathbf{r}_2, \omega_2) & \dots & \chi_N(\mathbf{r}_2, \omega_N) \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ \chi_1(\mathbf{r}_N, \omega_N) & \chi_2(\mathbf{r}_N, \omega_N) & \dots & \chi_N(\mathbf{r}_N, \omega_N) \end{vmatrix} \quad (2.3.11)$$

Dieser Ansatz impliziert eine Aufteilung des  $N$ -Teilchen-Problems in  $N$  Einteilchen-Probleme. Die optimale Funktion  $\Psi^{HF}$  findet man durch Minimierung des Erwartungswerts  $E[\Psi^{HF}]$  des (elektronischen) Hamilton-Operators mit  $\Psi^{HF}$ :

$$E[\Psi^{HF}] = \frac{\langle \Psi^{HF} | \hat{H}_E | \Psi^{HF} \rangle}{\langle \Psi^{HF} | \Psi^{HF} \rangle} \quad (2.3.12)$$

Die Minimierung von  $E[\Psi^{HF}]$  erfolgt durch Variation der *Spin-Orbitale*  $\chi_i$  unter der Nebenbedingung des Erhalts der Orthonormalität der Spin-Orbitale. Diese Nebenbedingung wird durch Lagrange-Multiplikatoren  $\epsilon_{ij}$  berücksichtigt:

$$L = \frac{\langle \Psi^{HF} | \hat{H}_E | \Psi^{HF} \rangle}{\langle \Psi^{HF} | \Psi^{HF} \rangle} - \sum_i \sum_j \epsilon_{ij} (\langle \chi_i | \chi_j \rangle - \delta_{ij}) \quad (2.3.13)$$

Nach Durchführung der Minimierung und Diagonalisierung der Matrix der Lagrangeschen Multiplikatoren erhält man die kanonische *Hartree-Fock*-Gleichung, mit der sich die Spin-Orbitale  $\chi_i$  bestimmen lassen:

$$\hat{F}(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_1) = \epsilon_i \chi_i(\mathbf{x}_1) \quad (2.3.14)$$

Das ist eine Eigenwert-Gleichung, deren Eigenwerte die Energien der Spin-Orbitale sind. Der Fock-Operator  $\hat{F}$  hat folgende Form:

35 Ein einfacher Produkt-Ansatz würde das Pauli-Prinzip nicht erfüllen, welches besagt, dass die Wellenfunktion bei Vertauschung zweier Elektronen ihr Vorzeichen ändern muss.

36 Spin-Orbitale sind Eielektronen-Wellenfunktionen, die neben den Raumkoordinaten  $\mathbf{r}$  auch die Spin-Koordinate  $\omega$  des Elektrons enthalten.



$$\hat{F}(\mathbf{x}_1) = \hat{h}(\mathbf{x}_1) + \hat{v}^{HF}(\mathbf{x}_1) \quad (2.3.15)$$

Der Einelektronen-Teil  $\hat{h}$  des Fock-Operators beschreibt die kinetische Energie des Elektrons im Spin-Orbital  $\chi_i$ , sowie dessen Anziehung an die Atom-Kerne:

$$\hat{h}(\mathbf{x}_1) = -\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_j^k \frac{Z_j}{|\mathbf{R}_j - \mathbf{r}_1|} \quad (2.3.16)$$

Der Zweielektronen-Teil  $\hat{v}^{HF}$  enthält die gemittelten Wechselwirkungen mit den durch die übrigen Orbitale beschriebenen Elektronen:

$$\hat{v}^{HF}(\mathbf{x}_1) = \sum_j^N (\hat{J}_j(\mathbf{x}_1) - \hat{K}_j(\mathbf{x}_1)) \quad (2.3.17)$$

Der Coulomb-Operator  $\hat{J}_j$  und der Austausch-Operator  $\hat{K}_j$  in Gleichung 2.3.17 sind wie folgt definiert:

$$\hat{J}_j(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1) = \int \chi_j^*(\mathbf{x}_2)\chi_j(\mathbf{x}_2)\frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|}d\mathbf{x}_2 \chi_i(\mathbf{x}_1) \quad (2.3.18)$$

$$\hat{K}_j(\mathbf{x}_1)\chi_i(\mathbf{x}_1) = \int \chi_j^*(\mathbf{x}_2)\chi_i(\mathbf{x}_2)\frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|}d\mathbf{x}_2 \chi_j(\mathbf{x}_1) \quad (2.3.19)$$

Der Coulomb-Operator beschreibt die (gemittelte) Coulomb-Wechselwirkungen mit dem Elektron in Orbital  $j$ . Der Austausch-Operator hat keine klassische Entsprechung und tritt als Folge der Antisymmetrie der *Slater-Determinante* auf. Man beachte, dass das Integral in Gleichung 2.3.19 nur dann ungleich null ist, wenn die Elektronen in  $\chi_i$  und  $\chi_j$  den gleichen Spin haben, die Austausch-Wechselwirkung tritt also nur zwischen Elektronen mit gleichem Spin auf.

Da der Fock-Operator alle Spin-Orbitale enthält, also von seinen eigenen Eigenfunktionen abhängt, kann die Lösung der *Hartree-Fock-Gleichung* nur iterativ erfolgen. Dazu beginnt man mit einem Satz von Start-Orbitalen  $\chi_i^{(1)}$  und berechnet mit diesen den Fock-Operator. Man löst die *Hartree-Fock-Gleichung* und erhält einen neuen Satz von Orbitalen  $\chi_i^{(2)}$ , mit denen man erneut den Fock-Operator berechnet, u.s.w.. Diese Prozedur wiederholt man bis zur Konvergenz. Für das *Hartree-Fock-Verfahren* ist auch die Bezeichnung *SCF-Verfahren*<sup>37</sup> gebräuchlich.

Die bisherige Herleitung der *Hartree-Fock-Gleichungen* erfolgte für Spin-Orbitale. Zur praktischen Berechnung setzt man die *Spin-Orbitale*  $\chi_i$  als Produkte einer Raumfunktion  $\phi_i$  und einer Spinfunktion  $s_i$  an und integriert den Spinanteil heraus. Setzt man gleiche Raumfunktionen  $\phi_i$  für Elektronen mit  $\alpha$ -

---

37 SCF: self consistent field

und  $\beta$ -Spin an und ist die Zahl der Elektronen mit  $\alpha$ -Spin gleich der Zahl der Elektronen mit  $\beta$ -Spin, so gelangt man zur *closed-shell-Hartree-Fock-Gleichung*<sup>38</sup>:

$$\hat{F}(\mathbf{r}_1)\phi_i(\mathbf{r}_1) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}_1) \quad (2.3.20)$$

mit dem Fock-Operator

$$\hat{F}(\mathbf{r}_1) = \hat{h}(\mathbf{r}_1) + \underbrace{\sum_j^{N/2} (2\hat{J}_j(\mathbf{r}_1) - \hat{K}_j(\mathbf{r}_1))}_{v^{\text{HF}}(\mathbf{r}_1)} \quad (2.3.21)$$

Die Operatoren  $\hat{h}$ ,  $\hat{J}$  und  $\hat{K}$  sind definiert wie in den Gleichungen 2.3.16, 2.3.18 und 2.3.19, es treten lediglich die räumlichen Orbitale  $\phi_i$  an Stelle der Spin-Orbitale  $\chi_i$  und die räumlichen Koordinaten  $\mathbf{r}$  an Stelle der kombinierten Koordinaten  $\mathbf{x}$ .

Die numerische Lösung der *Hartree-Fock-Gleichung* ist für Moleküle praktisch nicht mehr durchführbar. Roothaan und Hall schlugen deshalb eine Methode vor, die die Lösung der *Hartree-Fock-Gleichung* durch Lösen eines Systems linearer Gleichungen ermöglicht. Dazu setzt man die Funktionen  $\phi_i$  als Linearkombinationen von Basisfunktionen  $u_s$  an:

$$\phi_i(\mathbf{r}) = \sum_s^B c_{si} u_s(\mathbf{r}) \quad (2.3.22)$$

Nach Einsetzen dieses Ansatzes in Gleichung 2.3.20, Multiplikation mit  $u_r^*(\mathbf{r})$  und Integration über  $\mathbf{r}_1$  gelangt man zu einem System linearer Gleichungen, das sich am übersichtlichsten in Matrix-Schreibweise darstellen lässt:

$$FC = SCE \quad (2.3.23)$$

$E$  ist eine Matrix mit den Orbitalenergien,  $C$  enthält die Orbital-Koeffizienten  $c_{si}$  und  $S$  ist die Überlappungsmatrix der Basisfunktionen:  $S_{rs} = \langle u_r | u_s \rangle$ . Die Elemente der Fock-Matrix  $F$  sind wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} F_{rs} &= \langle u_r(\mathbf{r}_1) | \hat{F}(\mathbf{r}_1) | u_s(\mathbf{r}_1) \rangle \\ &= \langle u_r(\mathbf{r}_1) | \hat{h}(\mathbf{r}_1) | u_s(\mathbf{r}_1) \rangle \\ &\quad + \sum_{\lambda}^B \sum_{\sigma}^B P_{\lambda\sigma} \left[ \left\langle u_r(\mathbf{r}_1) u_{\sigma}(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \right| u_s(\mathbf{r}_1) u_{\lambda}(\mathbf{r}_2) \right\rangle - \frac{1}{2} \left\langle u_r(\mathbf{r}_1) u_{\sigma}(\mathbf{r}_2) \left| \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} \right| u_{\lambda}(\mathbf{r}_1) u_s(\mathbf{r}_2) \right\rangle \right] \end{aligned} \quad (2.3.24)$$

Die Orbital-Koeffizienten gehen in Gleichung 2.3.24 durch die Dichtematrix  $P$  ein:

<sup>38</sup> Auf die anderen Fälle, open-shell und restricted-open-shell, wird hier nicht eingegangen werden.

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i^{N/2} c_{\lambda i}^* c_{\sigma i} \quad (2.3.25)$$

Die Bezeichnung Dichte-Matrix kommt daher, dass man mit dieser Matrix die Ladungsdichte aus den Basisfunktionen berechnen kann:

$$\rho(\mathbf{r}) = 2 \sum_i^{N/2} |\phi_i(\mathbf{r})|^2 = \sum_{\lambda}^B \sum_{\sigma}^B P_{\lambda\sigma} u_{\lambda}^*(\mathbf{r}) u_{\sigma}(\mathbf{r}) \quad (2.3.26)$$

Da  $F$  von den Orbital-Koeffizienten  $C$  abhängt, ist auch Gleichung 2.3.23 iterativ zu lösen. Die Lösungsprozedur sei hier kurz skizziert:

1. Vorgabe der Kernkoordinaten, der Ordnungszahlen und des Basissatzes.
2. Berechnung aller Integrale  $h_{rs}$ ,  $S_{rs}$  und  $\langle u_r u_{\sigma} | 1/r_{12} | u_s u_{\lambda} \rangle$ ,  $\langle u_r u_{\sigma} | 1/r_{12} | u_{\lambda} u_s \rangle$ .
3. Orthogonalisierung des Basissatzes (Diagonalisierung von  $S$ ), Berechnung der Koeffizientenmatrix  $C'$  der orthogonalisierten Basisfunktionen.
4. Vorgabe von Startwerten für die Dichtematrix (*initial guess*).
5. Berechnung der Fock-Matrix aus der Dichtematrix und den oben genannten Integralen.
6. Lösung des Eigenproblems Gleichung 2.3.23.
7. Berechnung der Koeffizientenmatrix  $C$  aus  $C'$ .
8. Überprüfung, ob Energie und Dichtematrix konvergiert sind. Falls nicht, weiter bei 5 mit der neuen Dichtematrix.

Für die Wahl der Startwerte der Dichtematrix gibt es mehrere Möglichkeiten. Die einfachste Wahl ist die völlige Vernachlässigung der Zweielektronen-Wechselwirkungen, was dem Ansatz von  $P$  als Nullmatrix entspricht. Dieser Ansatz hat den Nachteil, dass die *SCF*-Rechnung mit diesen Startwerten häufig schlecht konvergiert. Andere Varianten beinhalten die Berechnung der Start-Dichtematrix durch eine *extended-Hückel*-Rechnung (*TURBOMOLE*, *GAUSSIAN*) oder, falls die im Molekül enthaltenen Elemente das zulassen, durch eine *CNDO*- oder *INDO*-Rechnung (*GAUSSIAN*).

Der Haupt-Mangel des *Hartree-Fock*-Verfahrens ist die nur gemittelt erfolgende Berücksichtigung der interelektronischen Abstoßung. Könnte diese Wechselwirkung exakt berücksichtigt werden, wäre die Bewegung der Elektronen also korreliert, würde die elektronische Energie des Moleküls niedriger liegen. Die Energie-Differenz zwischen der elektronischen Energie des *Hartree-Fock*-Verfahrens und der Energie des Systems mit exakt miteinander wechselwirkenden Elektronen bezeichnet man als Korrelationsenergie. Obwohl die Korrelationsenergie nur einen sehr kleinen Anteil der elektronischen Gesamtenergie ausmacht, wirkt sich der Fehler bei Berechnung von Energiedifferenzen (also beispielsweise bei der Untersuchung von Bindungsstärken) stark aus. Das liegt daran, dass die elektronische

Energie eines Moleküls um mehrere Größenordnungen höher liegt als die untersuchten Energie-Differenzen. Es gibt deshalb eine Reihe von Verfahren, die ausgehend von den Lösungen des *Hartree-Fock*-Verfahrens eine bessere Erfassung der Korrelationsenergie ermöglichen. Ein weit verbreitetes Verfahren ist das *MP2*-Verfahren, das im nächsten Abschnitt beschrieben wird.

## 2.3.3 Störungstheorie und MP2

Von den Verfahren, die ausgehend von den Lösungen des *Hartree-Fock*-Verfahrens eine bessere Behandlung der Korrelationsenergie ermöglichen, ist das *MP2*-Verfahren das rechnerisch »preisgünstigste«. Die Abkürzung *MP2* steht für *Møller-Plesset-Störungstheorie* zweiter Ordnung. Das Verfahren wurde bereits 1934 von Møller und Plesset vorgeschlagen [73] und berücksichtigt die Elektronen-Korrelation durch einen störungstheoretischen Ansatz nach Rayleigh und Schrödinger [74]. Im Folgenden soll deshalb zunächst die *Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie* in ihren Grundzügen vorgestellt werden. Anschließend wird das *MP2*-Verfahren erläutert.

### 2.3.3.1 Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie

Grundgedanke der Störungstheorie ist, ein nicht lösbares quantenmechanisches Problem in einen Teil aufzuteilen, der lösbar ist und einen nicht lösbaren Teil, den man als Störung des lösbaren Systems behandelt. Wie das Wort »Störung« nahe legt, muss die Störung  $\hat{V}$  klein gegenüber dem ungestörten Problem  $\hat{H}_0$  sein, damit dieser Ansatz funktioniert. Man setzt also für das Gesamt-Problem an:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{V} \quad (2.3.27)$$

Die Lösungen  $\Psi^{(0)}$  für das ungestörte System seien bekannt:

$$\hat{H}_0 |\Psi_i^{(0)}\rangle = E_i^{(0)} |\Psi_i^{(0)}\rangle \quad (2.3.28)$$

Gesucht sind die Lösungen  $\Phi_i$  des gestörten Systems:

$$\hat{H} |\Phi_i\rangle = E_i |\Phi_i\rangle \quad (2.3.29)$$

Um die Eigenwerte und Eigenfunktionen von  $\hat{H}$  systematisch immer weiter an die gesuchten Lösungen annähern zu können, ist es sinnvoll, die Störung »gesteuert« durch einen Ordnungsparameter  $\lambda$  einwirken zu lassen:

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (2.3.30)$$

Zur Beschreibung der Reaktion des Systems auf die Störung entwickelt man die Eigenfunktionen und Eigenwerte des ungestörten Systems in eine Potenzreihe um  $\lambda$ :

$$E_i = E_i^{(0)} + \lambda E_i^{(1)} + \lambda^2 E_i^{(2)} + \dots \quad (2.3.31)$$

$$|\Phi_i\rangle = |\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda|\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2|\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots \quad (2.3.32)$$

Die hochgestellten Indices in Klammern zeigen die Ordnung der Korrekturen an. Für die weitere Herleitung sei vorausgesetzt, dass die ungestörten Wellenfunktionen normiert sind, dass also gilt

$$\langle\Psi_i^{(0)}|\Psi_i^{(0)}\rangle = 1 \quad (2.3.33)$$

und dass die gestörten Wellenfunktionen folgende Bedingung erfüllen (Zwischen-Normalisierung, *intermediate normalization*):

$$\langle\Psi_i^{(0)}|\Phi_i\rangle = 1 \quad (2.3.34)$$

Nach Multiplikation von Gleichung 2.3.32 mit  $\langle\Psi_i^{(0)}|$  und Verwendung von 2.3.34 erhält man

$$\langle\Psi_i^{(0)}|\Phi_i\rangle = \langle\Psi_i^{(0)}|\Psi_i^{(0)}\rangle + \lambda\langle\Psi_i^{(0)}|\Psi_i^{(1)}\rangle + \lambda^2\langle\Psi_i^{(0)}|\Psi_i^{(2)}\rangle + \dots = 1 \quad (2.3.35)$$

und nach Koeffizientenvergleich folgt, dass alle Korrektur-Wellenfunktionen  $\Psi^{(n>0)}$  orthogonal zur ungestörten Wellenfunktion sind:

$$\langle\Psi_i^{(0)}|\Psi_i^{(n)}\rangle = 0 \quad ; \quad n = 1,2,3,\dots \quad (2.3.36)$$

Von dieser Eigenschaft wird später noch Gebrauch gemacht werden.

Einsetzen von 2.3.31 und 2.3.32 in 2.3.29 und Gleichsetzen gleicher Koeffizienten von  $\lambda^n$  ergibt

$$\begin{aligned} n=0: \quad \hat{H}_0|\Psi_i^{(0)}\rangle &= E_i^{(0)}|\Psi_i^{(0)}\rangle \\ n=1: \quad \hat{H}_0|\Psi_i^{(1)}\rangle + \hat{V}|\Psi_i^{(0)}\rangle &= E_i^{(0)}|\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(1)}|\Psi_i^{(0)}\rangle \\ n=2: \quad \hat{H}_0|\Psi_i^{(2)}\rangle + \hat{V}|\Psi_i^{(1)}\rangle &= E_i^{(0)}|\Psi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(1)}|\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(2)}|\Psi_i^{(0)}\rangle \\ n=3: \quad \hat{H}_0|\Psi_i^{(3)}\rangle + \hat{V}|\Psi_i^{(2)}\rangle &= E_i^{(0)}|\Psi_i^{(3)}\rangle + E_i^{(1)}|\Psi_i^{(2)}\rangle + E_i^{(2)}|\Psi_i^{(1)}\rangle + E_i^{(3)}|\Psi_i^{(0)}\rangle \\ &\dots \end{aligned} \quad (2.3.37)$$

Durch »Multiplikation« der Gleichungen 2.3.37 mit  $\langle\Psi_i^{(0)}|$  und Verwendung von 2.3.36 erhält man Ausdrücke für die Energie-Korrekturen  $n$ -ter Ordnung:

$$\begin{aligned} n=0: \quad E_i^{(0)} &= \langle\Psi_i^{(0)}|\hat{H}_0|\Psi_i^{(0)}\rangle \\ n=1: \quad E_i^{(1)} &= \langle\Psi_i^{(0)}|\hat{V}|\Psi_i^{(0)}\rangle \\ n=2: \quad E_i^{(2)} &= \langle\Psi_i^{(0)}|\hat{V}|\Psi_i^{(1)}\rangle \\ n=3: \quad E_i^{(3)} &= \langle\Psi_i^{(0)}|\hat{V}|\Psi_i^{(2)}\rangle \\ &\dots \end{aligned} \quad (2.3.38)$$

Wie man sieht, ist es zur Berechnung der Störung erster Ordnung nicht nötig, die Korrektur-Wellenfunktionen  $\Psi_i^{(n\geq 1)}$  zu kennen. Erst für Energien höherer Ordnungen ist auch die Kenntnis der Korrektur-Wellenfunktionen nötig. Da im *MP2*-Verfahren die Energie-Korrektur zweiter Ordnung benötigt wird, sei hier das Verfahren zur Berechnung der Korrektur-Wellenfunktionen beschrieben. Die Berechnung der Korrektur-Wellenfunktionen aus den Gleichungen 2.3.37 erfordert das Lösen von inho-

mogenen Integro-Differenzialgleichungen. Zur Lösung werden die Korrektur-Wellenfunktionen in die Basis der ungestörten Wellenfunktionen entwickelt:

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_n c_n^{(1)} |\Psi_n^{(0)}\rangle \quad (2.3.39)$$

Die Entwicklungskoeffizienten  $c_n^{(1)}$  ergeben sich daraus als Projektionen von  $|\Psi_i^{(1)}\rangle$  auf  $|\Psi_n^{(0)}\rangle$ , wie sich durch »Multiplikation« von Gleichung 2.3.39 mit  $\langle \Psi_n^{(0)} |$  und Ausnutzung der Orthonormalität der Funktionen  $\Psi_n^{(0)}$  zeigen lässt:

$$c_n^{(1)} = \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle \quad (2.3.40)$$

Für  $n=i$  ist  $c_n^{(1)}=0$  (eine Folge der Zwischen-Normalisierung Gl. 2.3.34), die Summation in Gleichung 2.3.39 kann also beschränkt werden:

$$|\Psi_i^{(1)}\rangle = \sum_{n \neq i} |\Psi_n^{(0)}\rangle \langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle \quad (2.3.41)$$

Einsetzen dieses Ansatzes in die zweite Gleichung von 2.3.37, »Multiplikation« mit  $\langle \Psi_n^{(0)} |$  und Ausnutzung der Orthogonalität der ungestörten Wellenfunktionen führt zu

$$\langle \Psi_n^{(0)} | \Psi_i^{(1)} \rangle = \frac{\langle \Psi_n^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (2.3.42)$$

Mit den Gleichungen 2.3.41 und 2.3.42 lassen sich die Korrektur-Wellenfunktionen erster Ordnung berechnen. Mit den Korrektur-Wellenfunktionen erster Ordnung wiederum kann man mit der dritten Gleichung aus 2.3.38 die Energien-Korrekturen zweiter Ordnung berechnen. Einsetzen des Ausdrucks für die Korrektur-Wellenfunktion erster Ordnung in 2.3.38 liefert:

$$E_i^{(2)} = \sum_{n \neq i} \frac{\langle \Psi_i^{(0)} | \hat{V} | \Psi_n^{(0)} \rangle \langle \Psi_n^{(0)} | \hat{V} | \Psi_i^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_n^{(0)}} \quad (2.3.43)$$

Dieser Ausdruck wird auch als *sum-over-states*-Ausdruck bezeichnet. Ausdrücke für Energie-Korrekturen höherer Ordnung lassen sich analog herleiten (siehe beispielsweise [74]). Man beachte, dass zur Berechnung der Energie-Korrektur zweiter Ordnung letztlich nur die Kenntnis der ungestörten Wellenfunktionen nötig ist. Man kann allgemein zeigen, dass man zur Berechnung der Energie-Korrektur  $(2k+1)$ -ter Ordnung lediglich die Korrektur-Wellenfunktion  $k$ -ter Ordnung benötigt.

Die bisher behandelten Ausdrücke gelten für Störungen beliebiger Art. Sie lassen sich beispielsweise benutzen, um das Dipolmoment und die Polarisierbarkeit eines Systems zu berechnen (die Störung ist dann ein elektrisches Feld). Auch die *NMR*-chemische Verschiebung eines Kerns in einem Molekül

lässt sich mit solchen Ausdrücken berechnen (die Störung besteht aus dem Kernmagnetfeld und einem äußerlich angelegten Magnetfeld).

### 2.3.3.2 Møller-Plesset-Störungstheorie zweiter Ordnung (MP2)

Grundgedanke der *Møller-Plesset-Störungstheorie* ist, die Elektronen-Korrelation als Störung zu einem nur gemittelt wechselwirkenden elektronischen System zu behandeln. Als ungestörten Operator setzt man dazu den *Hartree-Fock*-Hamilton-Operator an, der die Summe der Eielektronen-Fockoperatoren (Gleichung 2.3.21) ist:

$$\hat{H}_0 = \sum_i^N \hat{F}(r_i) = \sum_i^N (\hat{h}(r_i) + \hat{v}^{HF}(r_i)) \quad (2.3.44)$$

Die *Hartree-Fock*-Wellenfunktion  $\Psi^{HF}$  ist eine Eigenfunktion von  $\hat{H}_0$ , und zwar die mit der niedrigsten Energie:

$$\hat{H}_0 |\Psi^{HF}\rangle = \hat{H}_0 |\Psi_0^{(0)}\rangle = E_0^{(0)} |\Psi_0^{(0)}\rangle = \left( \sum_a^{\text{bes. Orb. d. GZ}} \epsilon_a \right) |\Psi_0^{(0)}\rangle \quad (2.3.45)$$

Die Eigenwerte von  $\hat{H}_0$  sind die Summen der Orbitalenergien der besetzten Orbitale. Dies ist in Gleichung 2.3.45 für die Orbitale von  $\Psi_0^{(0)}$  gezeigt, also den Grundzustand. Es gilt jedoch auch für die Fälle, in denen in  $\Psi^{HF}$  energetisch höher gelegene Orbitale besetzt sind. Dazu gleich mehr. Man beachte, dass die Summe der Orbitalenergien nicht gleich der elektronischen Gesamtenergie (der *Hartree-Fock*-Energie) ist, da bei der Summation der Orbitalenergien die interelektronischen Wechselwirkungen doppelt gezählt werden.  $\Psi^{HF}$  ist zwar eine Eigenfunktion von  $\hat{H}_0$ , die *Hartree-Fock*-Energie ist jedoch

$$E^{HF} = \langle \Psi^{HF} | \hat{H} | \Psi^{HF} \rangle \neq \langle \Psi^{HF} | \hat{H}_0 | \Psi^{HF} \rangle \quad (2.3.46)$$

Der interelektronische Wechselwirkung wird im *Hartree-Fock*-Verfahren gemittelt durch den Operator  $\hat{v}^{HF}$  berücksichtigt, die exakten Wechselwirkungsoperatoren haben jedoch die Form  $r_{12}^{-1}$ . Um zu einer störungstheoretischen Verbesserung der Beschreibung der interelektronischen Wechselwirkung zu gelangen, setzt man für den Störoperator  $\hat{V}$  die Differenz zwischen exaktem und gemitteltem Wechselwirkungsoperator an:

$$\hat{V} = \left( \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{12}} \right) - \sum_i^N \hat{v}^{HF}(\mathbf{r}_i) \quad (2.3.47)$$

Setzt man diesen Ansatz in die oben allgemein hergeleiteten Gleichungen der *Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie* ein, so erhält man für die Energie-Korrektur erster Ordnung:

$$\begin{aligned} E_0^{(1)} &= \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{V} | \Psi_0^{(0)} \rangle = \left\langle \Psi^{HF} \left| \sum_i^N \sum_{j>i}^N r_{ij}^{-1} \right| \Psi^{HF} \right\rangle - \left\langle \Psi^{HF} \left| \sum_i^N \hat{v}^{HF}(\mathbf{r}_i) \right| \Psi^{HF} \right\rangle \\ &= \frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \left( \langle ab | r_{12}^{-1} | ab \rangle - \langle ab | r_{12}^{-1} | ba \rangle \right) - \sum_a^N \langle a | \hat{v}^{HF} | a \rangle \\ &= -\frac{1}{2} \sum_a^N \sum_b^N \left( \langle ab | r_{12}^{-1} | ab \rangle - \langle ab | r_{12}^{-1} | ba \rangle \right) \end{aligned} \quad (2.3.48)$$

Die Energie-Korrektur erster Ordnung beseitigt die Doppelzählung der interelektronischen Wechselwirkungen, die in der Summe der Orbitalenergien enthalten ist. Es ist also

$$E^{HF} = E_0^{(0)} + E_0^{(1)} \quad (2.3.49)$$

Um zu einer Beschreibung des Systems zu gelangen, die besser als der *Hartree-Fock*-Ansatz ist, muss man höhere Korrekturen der Energie berücksichtigen. Für die Berechnung der Grundzustands-Energiekorrektur zweiter Ordnung benötigt man jedoch noch weitere Eigenfunktionen von  $\hat{H}_0$  außer  $\Psi_0^{(0)}$ . Diese Eigenfunktionen sind *Hartree-Fock*-Wellenfunktionen in denen Elektronen aus im Grundzustand besetzten Orbitalen (hier mit a,b bezeichnet) in höher gelegene (virtuelle) Orbitale (her mit r,s bezeichnet) angeregt wurden. Man kann zeigen, dass nur Doppelanregungen in die Energiekorrektur zweiter Ordnung eingehen. Einfach-Anregungen fallen als Folge des *Brillouin-Theorems* heraus, Dreifach- und höhere Anregungen tragen wegen des Zweikörper-Charakters der Störung nicht bei. Letztlich gelangt man zu folgendem Ausdruck für die Energie-Korrektur zweiter Ordnung zur Grundzustands-Energie:

$$E_0^{(2)} = \sum_{a<b}^{occ} \sum_{r<s}^{virt} \frac{\left| \left\langle \Psi_0 \left| \sum_i^N \sum_{j>i}^N r_{ij}^{-1} \right| \Psi_{ab}^{rs} \right\rangle \right|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} = \sum_{a<b}^{occ} \sum_{r<s}^{virt} \frac{\left| \langle ab | r_{12}^{-1} | rs \rangle - \langle ab | r_{12}^{-1} | sr \rangle \right|^2}{\epsilon_a + \epsilon_b - \epsilon_r - \epsilon_s} \quad (2.3.50)$$

Auf ähnliche Weise lassen sich auch Energie-Korrekturen dritter und höherer Ordnung herleiten, die man dann als *MP3*, *MP4*, etc. bezeichnet. Es ist jedoch nicht gewährleistet, dass sich die Qualität der Resultate bei Übergang zu einer höheren Ordnung verbessert. Besonders bei niedrigen Ordnungen können Oszillationen der Energie auftreten [75]. Da *MP2* eine störungstheoretische Methode ist, liegen die erhaltenen Energien auch nicht zwangsläufig höher als die exakte Energie wie das für Variationsansätze gegeben ist.



Bei *MP2*-Rechnungen an großen Systemen wird die hohe Zahl der Vierzentren-Integrale zum Problem. Diese können entweder gespeichert werden oder jeweils bei Bedarf berechnet werden. Letzteres wird in den so genannten *direkten* Methoden praktiziert. Es ist jedoch generell erstrebenswert, die Zahl der Vierzentren-Integrale zu verringern. Dies gelingt durch die weiter unten beschriebene *RI*-Näherung.

## 2.3.4 Dichtefunktional-Theorie

### 2.3.4.1 Grundlagen

Die theoretischen Grundlagen der *Dichtefunktionaltheorie* gehen zurück auf die Arbeiten von Hohenberg und Kohn [76]. Sie konnten 1964 zeigen, dass die elektronische Gesamtenergie und alle anderen Grundzustands-Eigenschaften eines Moleküls vollständig durch die Ladungsdichte  $\rho(\mathbf{r})$  (Definition siehe Gleichung 2.3.9 auf Seite 56) bestimmt sind (erstes Hohenberg-Kohn-Theorem). Die Energie ist also ein Funktional der Ladungsdichte:

$$E = E[\rho] \tag{2.3.51}$$

Die Bedeutung dieser Erkenntnis wird klar, wenn man den *Dichtefunktional*-Ansatz mit dem wellenmechanischen Ansatz vergleicht. Während die Wellenfunktion eines Systems aus  $N$  Teilchen von  $3N$  räumlichen Koordinaten abhängt und deshalb mit zunehmender Größe des Systems immer komplexer wird, hängt die Ladungsdichte nur von drei Koordinaten ab, unabhängig von der Größe des Systems.

Das zweite von Hohenberg und Kohn bewiesene Theorem besagt, dass auch das Variationsprinzip für die *Dichtefunktionaltheorie* gültig ist. Damit verfügt man (zumindest im Prinzip) über eine Methode zur Berechnung der Ladungsdichte.

Obwohl die *Dichtefunktionaltheorie* also einen sehr effizienten Weg zur Berechnung molekularer Eigenschaften aufzuzeigen scheint, ist es erst seit etwa gut zehn Jahren möglich, Berechnungen mit chemisch brauchbarer Genauigkeit durchzuführen. Das liegt daran, dass Hohenberg und Kohn lediglich beweisen konnten, dass es eine 1:1-Beziehung zwischen Energie und Elektronendichte gibt, die Form des Funktionals aber unbekannt ist. Alle Anwendungen der *Dichtefunktionaltheorie* sind deshalb auf genäherte Funktionale angewiesen. Frühe Versuche, ein Energie-Funktional zu finden, gingen vom nicht wechselwirkenden homogenen Elektronengas aus, für das sich solche Funktionale herleiten lassen. Für ein molekulares System ist das Modell eines homogenen Elektronengases jedoch nur eine schlechte Näherung.

Die Grundlage für Anwendungen von *DFT*-Methoden in quantenchemischen Berechnungen legten Kohn und Sham 1965 [77]. Ein grundsätzliches Problem früherer Modelle des Elektronengases war die

schlechte Repräsentation der kinetischen Energie. Grundidee des Ansatzes von Kohn und Sham ist, die kinetische Energie unter Annahme nicht wechselwirkender Elektronen zu berechnen und die Abweichungen durch einen zusätzlichen Term im Energie-Funktional zu berücksichtigen, den man geeignet wählt. Es sei daran erinnert, dass für nicht wechselwirkende Elektronen die exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung eine *Slater-Determinante* aus (Molekül-)Orbitalen ist. Die Ladungsdichte  $\rho$  eines N-Elektronen-Systems lässt sich aus diesen Orbitalen  $\phi_i$  folgendermaßen berechnen:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (2.3.52)$$

Die Gesamt-Dichte ist also die Summe aus Einteilchen-Dichten, so wie man das für Teilchen erwartet, die sich unabhängig voneinander bewegen. Für die kinetische Energie gilt:

$$T[\rho] = \sum_i^N \left\langle \phi_i(\mathbf{r}) \left| -\frac{1}{2} \nabla^2 \right| \phi_i(\mathbf{r}) \right\rangle \quad (2.3.53)$$

Für die Gesamtenergie müssen außerdem noch die Coulomb-Abstoßung  $E_{ee}$  zwischen den Elektronen, sowie die Anziehung der Elektronen an die Kerne  $E_{ne}$  berücksichtigt werden. Diese lassen sich folgendermaßen berechnen:

$$E_{ne}[\rho] = \sum_k^K \int -\frac{Z_k \rho(\mathbf{r})}{|\mathbf{R}_k - \mathbf{r}|} d\mathbf{r} \quad (2.3.54)$$

$$E_{ee}[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (2.3.55)$$

Das Funktional der Gesamtenergie ist die Summe dieser drei Terme:

$$E^0[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] \quad (2.3.56)$$

Diese Gleichung gilt exakt für ein ein System von nicht wechselwirkenden Elektronen. Der Trick des hier beschriebenen Ansatzes besteht nun darin, diese Gleichungen auch auf Systeme wechselwirkender Elektronen anzuwenden, indem man Gleichung 2.3.56 um einen zusätzlichen Term erweitert, der den Abweichungen zwischen dem System mit und ohne Wechselwirkungen Rechnungen trägt:

$$E[\rho] = T[\rho] + E_{ne}[\rho] + E_{ee}[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (2.3.57)$$

Der Zusatzterm  $E_{xc}$ , die Austausch-Korrelationsenergie (xc steht für *exchange* und *correlation*) trägt den Korrekturen Rechnung, die als Folge des Pauli-Prinzips (Austausch-Energie) und der Korrelation der Elektronenbewegung aufgrund der elektrostatischen Abstoßung (Korrelations-Energie) nötig sind. Für den Korrekturterm  $E_{xc}$  geeignete Ausdrücke zu finden ist Gegenstand aktueller Forschung.

Als nächstes ist noch zu klären, wie die *Kohn-Sham*-Orbitale  $\phi_i$  erhalten werden. Dazu geht man genau wie im *Hartree-Fock*-Verfahren vor: Man setzt eine *Slater-Determinante* aus den orthogonalen *Kohn-Sham*-Orbitalen an und variiert die Orbitale unter Erhalt der Orthogonalität so, dass die Energie minimal wird. Genau wie im *Hartree-Fock*-Ansatz gelangt man so zu einer Eielektronen-Gleichung zur Bestimmung der Orbitale, der *Kohn-Sham*-Gleichung:

$$\left[ -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_k^K \frac{Z_k}{|\mathbf{r}-\mathbf{R}_k|} + \int \rho(\mathbf{r}_2) \frac{1}{|\mathbf{r}_2-\mathbf{r}_1|} d\mathbf{r}_2 + \frac{\delta E_{xc}}{\delta \rho} \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i^{KS} \phi_i(\mathbf{r}) \quad (2.3.58)$$

Gleichung 2.3.58 hat große Ähnlichkeit mit der *Hartree-Fock*-Gleichung. Der Unterschied besteht darin, dass hier anstelle des Austausch-Operators das Austausch-Korrelations-Potenzial

$$\frac{\delta E_{xc}}{\rho} \equiv V_{xc} \quad (2.3.59)$$

steht, in dem nicht nur die Austausch- sondern auch die Korrelationsenergie und Korrekturen zur kinetischen Energie enthalten sind. Bei guter Wahl von  $V_{xc}$  bietet die *Dichtefunktionaltheorie* also im Prinzip die Möglichkeit, mit einem Aufwand ähnlich dem einer einfachen *Hartree-Fock*-Rechnung (auf praktische Aspekte der Lösungen wird weiter unten noch detaillierter eingegangen werden) Ergebnisse zu erzielen, deren Qualität mit der von weit aufwändigeren Methoden zur Behandlung der Elektronen-Korrelation vergleichbar ist. Da ein exakter Ausdruck für  $V_{xc}$  aber unbekannt ist, liegt das Problem im Auffinden einer möglichst guten Rechenvorschrift für dieses Funktional.

### 2.3.4.2 Dichtefunktionale

Im Laufe der Zeit wurde eine ganze Reihe von Austausch-Korrelations-Potenzialen vorgeschlagen. Diese Funktionale lassen sich in drei Gruppen aufteilen: sogenannte lokale Dichtefunktionale, gradientenkorigierte Funktionale und Hybrid-Funktionale. In ersteren Funktionalen taucht lediglich die Elektronendichte auf. Gradienten-korigierte Funktional berücksichtigen auch Ableitungen der Elektronendichte. Hybrid-Funktionale schließlich berechnen die Austausch-Energie nicht nur mit einem entsprechenden Funktional, sondern teilweise (daher die Bezeichnung Hybrid) wie im *Hartree-Fock*-Ansatz. In dieser Arbeit wurden lokale Funktionale und Gradienten-korigierte Funktionale verwendet. Die folgende Diskussion wird auf die in dieser Arbeit verwendeten Funktionale fokussiert bleiben: das *S-VWN*- (ein lokales Funktional) und das *B-P86*-Funktional (ein Gradienten-korigiertes Funktional).

## Lokale Dichtefunktionale

Grundlage der lokalen Dichtenäherung (*local density approximation, LDA*) ist die Annahme, dass sich die Elektronendichte nur langsam räumlich ändert und deshalb als homogenes Elektronengas behandelt werden kann. Für ein homogenes Elektronengas lassen sich Funktionale für die Austausch- und Korrelationsenergie<sup>39</sup> angeben. Für die Austausch-Energie eines homogenen Elektronengases wurde von Slater [78], aufbauend auf Arbeiten von Dirac [79] folgendes Funktional vorgeschlagen:

$$E_x[\rho] \propto \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (2.3.60)$$

Die Korrelationsenergie eines homogenen Elektronengases wurde von Ceperly und Alder mit *Monte-Carlo*-Methoden für verschiedene Elektronendichten bestimmt [80]. Um die Werte in *Dichtefunktional*-Rechnungen verwenden zu können, entwickelten Vosko, Wilk und Nusair eine analytische Interpolationsformel [81], die aufgrund ihrer Komplexität hier nicht zitiert wird. Die Kombination aus dem von Slater entwickelten Funktional für die Austausch-Energie und dem von Vosko, Wilk und Nusair entwickelten Funktional für die Korrelationsenergie kürzt man üblicherweise mit *S-VWN* ab. Angesichts der Tatsache, dass dieses Funktional auf der Analyse eines homogenen Elektronengases beruht, liefert es oft überraschend gute Resultate, die etwa vergleichbar mit denen von *Hartree-Fock*-Rechnungen sind [82].

## Gradienten-korrigierte Funktionale

Verbesserungen des *LDA*-Ansatzes müssen die Inhomogenität der Elektronendichte berücksichtigen. Dies geschieht, indem man die Austausch- und Korrelationsfunktionale nicht nur von der Elektronendichte, sondern auch von deren Gradient abhängig macht. Für diese Methoden hat sich die Bezeichnung *generalized gradient approximation (GGA)* eingebürgert.

Eine häufig verwendete Korrektur zur *LDA*-Austausch-Energie stammt von Becke und wurde 1988 entwickelt [83]. Dieses Funktional weist, anders als die *LDA*-Ansätze, das korrekte asymptotische Verhalten der Austauschenergiedichte auf. Es ist ein semiempirisches Funktional, da es einen Parameter enthält, der durch Anpassung an die Daten von sechs Edelgas-Atomen (aus *Hartree-Fock*-Rechnungen) bestimmt wurde. Eine Korrektur der *LDA*-Korrelationsenergie wurde 1986 von Perdew vorgeschlagen [84][85]. Auch dieses Funktional enthält einen Parameter, der an atomare Daten (des Neon-Atoms) angepasst wurde. Die Kombination der beiden beschriebenen Funktionale, abgekürzt *B-P86* oder *BP86*, ist heute eines der Standard-Funktionale der *Dichtefunktionaltheorie*.

<sup>39</sup> Es ist üblich, das Austausch-Korrelations-Funktional in zwei Teile aufzuspalten: einen Austausch-Teil und einen Korrelations-Teil.

## Hybrid-Funktionale

Da Hybrid-Funktionale in dieser Arbeit nicht verwendet wurden, sei hier nur der Vollständigkeit halber kurz darauf eingegangen. Hybrid-Methoden berechnen die Austausch-Energie nur teilweise mit Dichtefunktionalen. Der andere Teil wird wie im *Hartree-Fock*-Ansatz berechnet. Eine direkte Kombination der *Hartree-Fock*-Austausch-Energie mit der *DFT*-Korrelationsenergie führt jedoch nicht zu brauchbaren Ergebnissen, was an der unterschiedlichen Definition der Korrelationsenergie in beiden Verfahren liegt. Den verschiedenen Hybrid-Funktionalen ist gemeinsam, dass sie die Austausch-Korrelationsenergie als Kombination aus einem *LDA*-Term, einem *Hartree-Fock*-Austausch-Term und einem Gradienten-korrigierten Term berechnen. Hybrid-Funktionale enthalten mehrere Parameter, die durch Anpassung an experimentelle Daten bestimmt werden. Genau wie die oben beschriebenen Gradienten-korrigierten Funktionale sind Hybrid-Funktionale also semiempirisch. Ein Nachteil der Hybrid-Funktionale ist, dass sie die Berechnung der *Hartree-Fock*-Austausch-Energie erfordern. Das schließt die Anwendung von beschleunigenden Verfahren wie der *RI*-Näherung (s. u.) aus.

## Praktische Aspekte

Die *Kohn-Sham*-Gleichung wird in der Praxis genau wie die *Hartree-Fock*-Gleichung durch eine Basis-satz-Entwicklung der *Kohn-Sham*-Orbitale gelöst. Der Einelektronen- und Coulomb-Teil der dabei auftretenden Matrixelemente ist identisch mit dem der *Hartree-Fock*-Gleichung. Die Matrix-Elemente des Austausch-Korrelationspotenzials enthalten jedoch nicht einfach die Ladungsdichte, sondern ungeradzahlig Potenzen und ggf. auch Gradienten derselben. Deshalb müssen diese Integrale numerisch gelöst werden. Dafür existieren heutzutage jedoch sehr effiziente numerische Methoden (siehe beispielsweise [86]), so dass dies keinen Nachteil darstellt.

Wegen der in *DFT*-Rechnungen genau wie in *Hartree-Fock*-Rechnungen auftretenden Vierzentren-Integrale wächst der Rechenaufwand in *DFT*-Rechnungen theoretisch mit der vierten Potenz der Zahl der Basisfunktionen. Dies lässt sich jedoch in der Praxis deutlich reduzieren durch Anwendung von Näherungen wie der unten beschriebenen *RI*-Näherung. Solange keine Hybrid-Funktionale verwendet werden (für die hier zu berechnenden Austausch-Integrale bringt die *RI*-Näherung keinen Effizienz-Gewinn, von Rechnungen mit extrem großen Basissätzen abgesehen) sind *DFT*-Rechnungen deshalb mit deutlich geringerem Rechenaufwand verbunden als *Hartree-Fock*-Rechnungen, bei in der Regel besseren Ergebnissen.

### 2.3.5 Die *RI*-Näherung

Die Berechnung und Verarbeitung der Vierzentren-Zweielektronenintegrale zwischen Basisfunktionen ist ein Flaschenhals in *ab-initio*-Rechnungen. Es wurden deshalb in der Vergangenheit eine Vielzahl von Verfahren vorgeschlagen, die diese Integrale durch Dreizentren-Integrale annähern.

Letztlich laufen diese Verfahren auf die Annäherung eines Produkts von Basisfunktionen durch eine Hilfsbasis hinaus:

$$\chi_p(\mathbf{r})\chi_q(\mathbf{r}) \equiv |pq\rangle \approx \sum_u C_u^{pq} \alpha_u(\mathbf{r}) \equiv \theta_{pq}(\mathbf{r}) \quad (2.3.61)$$

Zur Bestimmung der Koeffizienten definiert man eine Residuumsfunktion  $R_{pq}(\mathbf{r})$ , die die Differenz zwischen dem exakten Produkt und dem genäherten Produkt enthält:

$$R_{pq}(\mathbf{r}) = \chi_p(\mathbf{r})\chi_q(\mathbf{r}) - \theta_{pq}(\mathbf{r}) \quad (2.3.62)$$

Vahtras, Almlöf und Feyereisen [87] konnten zeigen, dass das geeignetste Kriterium für die Bestimmung der Expansionskoeffizienten die Minimierung der Selbstrepulsion der Residuumsfunktion ist:

$$\int \int R_{pq}(\mathbf{r}_1) \frac{1}{|\mathbf{r}_2 - \mathbf{r}_1|} R_{pq}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \rightarrow \min. \quad (2.3.63)$$

Das führt nach einigen Umformungen zu folgenden Bestimmungsgleichungen für die Koeffizienten

$C_u^{pq}$ :

$$\begin{aligned} C_u^{pq} &= \sum_t \left( \int \chi_p(\mathbf{r}_1)\chi_q(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \alpha_t(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \left( \int \alpha_t(\mathbf{r}_1) \frac{1}{r_{12}} \alpha_u(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \right)^{-1} \right) \\ &\equiv \sum_t (pq|t) V_{tu}^{-1} \end{aligned} \quad (2.3.64)$$

Nach einigen weiteren Umformungen gelangt man schließlich zu folgendem Ausdruck für ein Vierzentren-Integral:

$$(pq|rs) \approx \sum_t \sum_u (pq|t) V_{tu}^{-1} (rs|u) \quad (2.3.65)$$

Die rechte Seite von Gleichung 2.3.65 enthält anstelle der Vierzentren-Integrale des Originalausdrucks nur Dreizentren-Ausdrücke. Die Bezeichnung *RI* (*resolution of the identity*) entstand dadurch, dass die rechte Seite von Gleichung 2.3.65 formale Ähnlichkeit mit einem Ausdruck hat, der durch Einsetzen der Identität  $1 = \sum_t |t\rangle\langle t|$  zustande kommt. Der Speicherbedarf der *RI*-Methode skaliert durch die Zerlegung in Dreizentren-Ausdrücke proportional zu  $N^2 m$  ( $N$  ist die Zahl der Basisfunktionen und  $m$  die Zahl der Funktionen der Hilfsbasis). Ohne die *RI*-Näherung würde der Speicherbedarf proportional zu  $N^4$  skalieren. Die *RI*-Methode bringt also Vorteile, so lange die Zahl der Hilfsbasis-Funktionen  $m$  kleiner als  $N^2$  ist. Besonders vorteilhaft ist die *RI*-Näherung, wenn nur Coulomb-Integrale, also Integrale der Form  $\int \rho(\mathbf{r}_1) r_{12}^{-1} \rho(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$ , zu berechnen sind. Dies kann man sich leicht klar machen durch einen Vergleich der *RI*-Näherung mit dem in *DFT*-Programmen üblichen *density-fitting*<sup>40</sup> [87]:

<sup>40</sup> Hier wird die Elektronendichte durch eine Linearkombination von Basisfunktionen angenähert.

$$\rho(r) = \sum_p \sum_q D_{pq} |pq\rangle \approx \sum_u \sum_p \sum_q D_{pq} C_u^{pq} |u\rangle = \sum_u d_u |u\rangle \quad (2.3.66)$$

Zur Näherung der Dichte genügt es hier, Koeffizienten  $C_u^{pq}$  zu bestimmen, die zu Dichtematrixelementen  $D_{pq}$  mit signifikanter Größe gehören. Dies ist viel einfacher und benötigt weniger Basisfunktionen  $u$  als die Entwicklung aller Produkte  $pq$  in die Basis der Funktionen  $u$ . Die *RI*-Näherung bringt deshalb große Vorteile in *DFT*-Rechnungen, wenn keine Funktionale mit *Hartree-Fock*-Austauschwechselwirkung verwendet werden. Bei Hybrid-Funktionalen wie dem populären *B3LYP*-Funktional bringt die *RI*-Näherung keine Vorteile (von Fällen mit extrem großen Basissätzen abgesehen).

In *MP2*-Rechnungen liegt der Vorteil der *RI*-Näherung darin, dass sich die Integraltransformationen von der *AO*- in die *MO*-Basis vereinfachen. Während der Rechenaufwand für diese Transformationen ohne *RI*-Näherung mit  $nN^4$  ( $n$ : Zahl der aktiven Orbitale,  $N$ : Zahl der Basisfunktionen) und der Speicherbedarf mit  $nN^3$  skaliert, reduziert sich der Aufwand im *RI-MP2*-Verfahren auf einen Rechenaufwand, der mit  $nN^2m$ , bzw.  $nNm^2$  ( $m$ : Zahl der Hilfsbasis-Funktionen) skaliert und einen Speicherbedarf proportional zu etwa  $N^2$  [88]. Nur dank der *RI*-Näherung waren viele der in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen überhaupt in brauchbarer Zeit durchführbar.

## 2.3.6 Struktur-Optimierung

Die bisherigen Betrachtungen behandelten Methoden zur Berechnung der elektronischen Energie eines Moleküls bei gegebenen Kernkoordinaten. Über die Wahl der Koordinaten wurde noch nichts gesagt. In der Regel interessieren Kernanordnungen, die Minima der potenziellen Energie des Moleküls entsprechen<sup>41</sup>. Das Auffinden der Minimums-Strukturen kann ganz allgemein als Optimierungsproblem gesehen werden, wobei die zu optimierende Funktion die potenzielle Energie ist. Auf Methoden zur Optimierung im Allgemeinen, und besonders auf Methoden zum Auffinden des *globalen* Minimums von Funktionen wird in dieser Arbeit an anderer Stelle (Kapitel 2.2.1.1 auf Seite 39) eingegangen. Hier soll es lediglich um Methoden zum Auffinden *lokaler* Minima gehen. Lokale Optimierungen sind, verglichen mit globalen Optimierungen, das weitaus einfachere Problem, aber angesichts der in der Regel hohen Dimensionalität des Konfigurationsraums und des hohen notwendigen Aufwands zur Berechnung der potenziellen Energie (letzteres macht möglichst effiziente Verfahren notwendig) dennoch keineswegs trivial. Deshalb wurde bis heute viel Aufwand in die Entwicklung effizienter Methoden zur lokalen Optimierung gesteckt. Als neuerer Übersichtsartikel zu dieser Thematik sei der Artikel von Schlegel [89] empfohlen. Für einen tiefer gehenden Einblick in Optimierungsmethoden ist auch das Buch von Fletcher [90] sehr empfehlenswert. Im Folgenden sollen die heutzutage üblichen Methoden zur Struktur-Optimierung beschrieben werden.

<sup>41</sup> Für die Untersuchung chemischer Reaktionen sind darüber hinaus auch Sattelpunkt-Strukturen interessant, im Rahmen dieser Arbeit spielen Sattelpunkt-Strukturen jedoch keine Rolle.

## 2.3.6.1 Grundlagen

Der Verlauf der potenziellen Energie in Abhängigkeit von den Kernkoordinaten (man spricht hier von der Energie-Hyperfläche, Energiefläche oder Potenzialfläche, englisch *potential energy surface PES*) kann durch den Gradienten und die zweiten Ableitungen der Energie nach den Kernkoordinaten charakterisiert werden. Im Folgenden werden die Kernkoordinaten eines Moleküls mit  $K$  Kernen als  $3K$ -dimensionaler Vektor  $\mathbf{x}$  bezeichnet, dessen Komponenten die kartesischen Koordinaten der Kerne sind:

$$\begin{pmatrix} x_{K_1} \\ y_{K_1} \\ \dots \\ z_{K_k} \end{pmatrix} \equiv \mathbf{x} = \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \\ \dots \\ x_{3K} \end{pmatrix} \quad (2.3.67)$$

Der Gradient  $\mathbf{g}$  ist ein Vektor mit den Ableitungen der potenziellen Energie  $E$  nach den Kernkoordinaten:

$$\mathbf{g} = \nabla \mathbf{x} = \begin{pmatrix} \frac{\partial E}{\partial x_1} \\ \frac{\partial E}{\partial x_2} \\ \dots \\ \frac{\partial E}{\partial x_{3K}} \end{pmatrix} \quad (2.3.68)$$

Der Gradient ist die negative Kraft, die auf ein Teilchen wirkt, oder anders ausgedrückt: Stellt man sich die Potenzialfläche als eine Hügellandschaft vor, würde eine losgelassene Kugel in Richtung des negativen Gradienten losrollen. Minima, Maxima und Sattelpunkte der Potenzialfläche sind dadurch charakterisiert, dass der Gradient dort gleich Null ist. Solche Punkte bezeichnet man auch als stationäre Punkte. Anhand des Gradienten allein lässt sich nicht erkennen, ob es sich bei einem stationären Punkt um ein Minimum, einen Sattelpunkt oder ein Maximum handelt.

Eine wichtige Funktion, die erstens in Algorithmen zur Strukturoptimierung eine Rolle spielt, und die es zweitens möglich macht, Minima von Sattelpunkten oder Maxima zu unterscheiden ist die Hesse-Matrix (englisch *Hessian*). Diese Matrix ist eine  $3K \times 3K$ -dimensionale Matrix mit den zweiten Ableitungen der potenziellen Energie nach den Kernkoordinaten:



$$\mathbf{H} = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_1} & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_2} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_1 \partial x_{3K}} \\ \frac{\partial^2 E}{\partial x_2 \partial x_1} & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ \cdots & \cdots & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial x_{3K} \partial x_{3K}} \end{pmatrix} \quad (2.3.69)$$

Die Hesse-Matrix ermöglicht die Charakterisierung eines stationären Punkts als Minimum, Maximum oder Sattelpunkt. Dazu ist es nötig, die Krümmung der Potenzialfläche an dieser Stelle zu bestimmen. Dies geschieht durch Bestimmung der Eigenwerte der Hesse-Matrix. Ein Minimum zeichnet sich dadurch aus, dass dort alle Eigenwerte der Hesse-Matrix positiv sind. Sattelpunkte weisen einen oder mehrere negative Eigenwerte auf, die anderen Eigenwerte sind positiv. Der Extremfall ausschließlich negativer Eigenwerte der Hesse-Matrix weist auf ein Maximum hin.

Außer zur Charakterisierung stationärer Punkte spielt die Hesse-Matrix auch eine Rolle bei der Suche nach Minima. Problem bei der Minimums-Suche ist, dass man nicht die analytische Form der Potenzialfläche kennt, sondern nur über lokale Informationen verfügt. Auch anhand lokaler Informationen lassen sich jedoch Aussagen über den Verlauf einer Funktion machen, indem man Ableitungen der Funktion heranzieht. Allen Algorithmen zur Minimums-Suche ist gemein, dass sie Minima durch schrittweise Bewegung auf der Potenzialfläche finden. An jedem Punkt wird je nach Verfahren mehr oder weniger lokale Information herangezogen, um zu entscheiden, wohin der nächste Schritt erfolgt. Mathematische Grundlage dieses Vorgehens ist eine Taylor-Reihenentwicklung der potenziellen Energie um die aktuelle Position  $x_i$  auf der Potenzialfläche, die nach dem zweiten Glied abgebrochen wird:

$$E(x_i + \Delta x) = E(x_i) + \Delta x^t g_{x=x_i} + \frac{1}{2} \Delta x^t H_{x=x_i} \Delta x \quad (2.3.70)$$

(Der Index  $t$  bedeutet, dass der Vektor zu transponieren ist.)

Auch den Gradienten  $g$  kann man als Reihe um den Punkt  $x_i$  entwickeln:

$$g_{x=x_i+\Delta x} = g_{x=x_i} + H_{x=x_i} \Delta x \quad (2.3.71)$$

Falls die Potenzialfläche so verläuft, dass Gleichung 2.3.70 exakt gilt, lässt sich mit Gleichung 2.3.71 der Schrittvektor  $\Delta x$  bestimmen, mit dem man in nur einem Schritt von Punkt  $x_i$  zum Minimum (genauer: zu einem stationären Punkt) gelangt. Da der Gradient an einem stationären Punkt gleich Null ist, lässt sich Gleichung 2.3.71 nämlich umformen zu

$$\Delta x = -H_{x=x_i}^{-1} g_{x=x_i} \quad (2.3.72)$$

Gleichung 2.3.72 ist die Grundlage der sogenannten *Newton-Raphson* und *Quasi-Newton-Raphson*-Verfahren (letztere nutzen eine genäherte Hesse-Matrix) zur Strukturoptimierung. Selbstverständlich ist es nur bei quadratischer Abhängigkeit der Energie von den Kernkoordinaten möglich, mit Gleichung 2.3.72 das Minimum in einem Schritt zu erreichen. Diese quadratische Abhängigkeit ist in der Regel lediglich in unmittelbarer Nähe des Minimums gut erfüllt. In der Praxis startet man jedoch an einem weiter vom Minimum entfernte Punkt, deshalb ist eine iterative Anwendung von Gleichung 2.3.72 nötig.

Die Berechnung der exakten Hesse-Matrix in jedem Optimierungsschritt ist sehr aufwändig. Deshalb wendet man meist *Quasi-Newton-Raphson*-Verfahren an, die die Hesse-Matrix näherungsweise aus den bei der Optimierung gesammelten Informationen berechnen. Diese Verfahren sind nur wenig ineffizienter als das *Newton-Raphson-Verfahren*, bei deutlich geringerem Rechenaufwand. Noch einfachere Optimierungsverfahren kommen ganz ohne Hesse-Matrix aus und greifen nur auf Gradienten zurück. Die Gradienten-Berechnung ist häufig nur mit unwesentlich mehr Aufwand als die Berechnung der Energie verbunden. Ist auch die Berechnung des Gradienten zu aufwändig, kann man auf Optimierungsverfahren zurückgreifen, die lediglich die potenzielle Energie an jedem Punkt benötigen (sogenannte *function-only*-Verfahren).

Die in dieser Arbeit in den quantenchemischen Rechnungen angewandten Optimierungsverfahren sind Varianten des *Quasi-Newton-Raphson*-Verfahrens. Deswegen sei dieses Verfahren im Folgenden detaillierter vorgestellt.

## 2.3.6.2 Quasi-Newton-Raphson-Verfahren

Der generelle Vorteil von *Newton-Raphson*-Verfahren gegenüber lediglich Gradienten-basierten Verfahren ist, dass das Minimum schneller, d. h. mit weitaus weniger Schritten, gefunden wird. Andererseits ist die exakte Berechnung der zweiten Ableitungen mit quantenchemischen Methoden mit sehr hohem Aufwand verbunden, selbst wenn analytische zweite Ableitungen zur Verfügung stehen. In vielen Fällen können zweite Ableitungen sogar nur numerisch berechnet werden, was mit nochmals höherem Aufwand verbunden ist.

Es zeigte sich, dass man einen Kompromiss finden kann, der die Schritt-Effizienz des *Newton-Raphson*-Verfahrens mit der Rechengeschwindigkeit der Gradienten-basierten Verfahren verbindet. Dieser Kompromiss besteht darin, die Hesse-Matrix  $H$  nicht in jedem Schritt exakt zu berechnen, sondern eine genäherte Hesse-Matrix  $H'$  zu verwenden.  $H'$  wird in jedem Optimierungsschritt  $k$  durch Aktualisierung der genäherten Hesse-Matrix des vorangegangenen Schritts berechnet:

$$H'_k \rightarrow H'_{k+1} \quad (2.3.73)$$

Für die Aktualisierung von  $\mathbf{H}'$  wurden verschiedene Verfahren vorgeschlagen. Eine bekannte Aktualisierungsmethode stammt von Davidon und wurde später von Fletcher und Powell weiterentwickelt [91]. Es ist bekannt unter der Abkürzung *DFP*. Hier wird  $\mathbf{H}'$  nach folgender Gleichung aktualisiert:

$$\mathbf{H}'_{k+1} = \mathbf{H}_k + \frac{(\mathbf{x}_{k+1} - \mathbf{x}_k)(\mathbf{x}_{k+1} - \mathbf{x}_k)^t}{(\mathbf{x}_{k+1} - \mathbf{x}_k)^t (\mathbf{g}_{k+1} - \mathbf{g}_k)} - \frac{\mathbf{H}_k (\mathbf{g}_{k+1} - \mathbf{g}_k)(\mathbf{g}_{k+1} - \mathbf{g}_k)^t \mathbf{H}_k}{(\mathbf{g}_{k+1} - \mathbf{g}_k)^t \mathbf{H} (\mathbf{g}_{k+1} - \mathbf{g}_k)} \quad (2.3.74)$$

Für die Aktualisierung von  $\mathbf{H}'$  werden also nur die Gradienten  $\mathbf{g}$  und Kernkoordinaten  $\mathbf{x}$  des aktuellen und des vorangegangenen Schritts benötigt.

Noch bessere Resultate als mit der *DFP*-Formel erhält man in der Regel mit einem Aktualisierungsfomalismus, der von Broyden, Fletcher, Goldfarb und Shanno vorgeschlagen wurde [92][93][94][95]. Hierfür hat sich die Kurzbezeichnung *BFGS* eingebürgert. Die Aktualisierung der Hesse-Matrix erfolgt hier nach folgender Gleichung:

$$\mathbf{H}'_{k+1} = \mathbf{H}_k + \left( 1 + \frac{(\mathbf{g}_{k+1} - \mathbf{g}_k)^t \mathbf{H} (\mathbf{g}_{k+1} - \mathbf{g}_k)}{(\mathbf{x}_{k+1} - \mathbf{x}_k)^t (\mathbf{g}_{k+1} - \mathbf{g}_k)} \right) \frac{(\mathbf{x}_{k+1} - \mathbf{x}_k)(\mathbf{x}_{k+1} - \mathbf{x}_k)^t}{(\mathbf{x}_{k+1} - \mathbf{x}_k)^t (\mathbf{g}_{k+1} - \mathbf{g}_k)} - \left( \frac{(\mathbf{x}_{k+1} - \mathbf{x}_k)(\mathbf{g}_{k+1} - \mathbf{g}_k)^t \mathbf{H} + \mathbf{H} (\mathbf{g}_{k+1} - \mathbf{g}_k)(\mathbf{x}_{k+1} - \mathbf{x}_k)^t}{(\mathbf{x}_{k+1} - \mathbf{x}_k)^t (\mathbf{g}_{k+1} - \mathbf{g}_k)} \right) \quad (2.3.75)$$

Die beiden genannten Verfahren sind auch in *TURBOMOLE* implementiert. Die Standard-Optimierungsprozedur (die in allen Rechnungen dieser Arbeit angewandt wurde) besteht aus einer Kombination der *BFGS*-Methode (in der Nähe des Minimums) mit einer Aktualisierung der Diagonalelemente der Hesse-Matrix<sup>42</sup>. Die Koordinaten werden dabei in der Nähe des Minimums nach Gleichung 2.3.72 aktualisiert, sonst nach dem *DIIS*-Verfahren [96]. Diese Methode (die Abkürzung steht für *direct inversion in the iterative subspace*) beschleunigt die Konvergenz der Optimierungen. Dabei wird der Schrittvektor des aktuellen Schritts durch eine (nach bestimmten Kriterien gewählte) Linearkombination der Schrittvektoren der vorangegangenen Schritte gebildet.

Abschließend sei noch einmal darauf hingewiesen, dass die gerade beschriebenen Verfahren nicht sicherstellen, dass es sich bei dem gefundenen stationären Punkt um ein Minimum und nicht um einen Sattelpunkt auf der Potenzialfläche handelt. Um das sicherzustellen ist eine Berechnung der Hesse-Matrix der optimierten Struktur nötig. Dies wurde, wo immer es die rechnerischen Anforderungen erlaubten, für die hier behandelten Strukturen durchgeführt.

<sup>42</sup> Für eine Beschreibung dieser Methode sei auf die *Turbomole*-Anleitung verwiesen, die erhältlich ist unter <http://www.cosmologic.de/data/DOK.pdf>

## 2.3.7 Berechnung molekularer Eigenschaften - NMR-chemische Verschiebungen

Die bisherigen Abhandlungen über quantenchemische Methoden beschrieben die Berechnung molekularer Energien und energetisch günstiger Kernanordnungen. Damit lassen sich bevorzugte Strukturen ermitteln und chemische Reaktionen untersuchen. Die ganze Nützlichkeit quantenchemischer Verfahren erschließt sich jedoch erst bei der Berechnung molekularer Eigenschaften. Viele dieser Eigenschaften lassen sich beschreiben als »Antwort« der molekularen Wellenfunktion und Energie auf eine äußere Störung. Diese Störung ist typischerweise ein elektrisches (zugehörige Eigenschaften sind dann beispielsweise das Dipolmoment oder die Polarisierbarkeit) oder ein magnetisches Feld (damit berechenbare Eigenschaften sind beispielsweise das magnetische Moment oder die chemische Verschiebung), oder auch eine Veränderung der Kernkoordinaten (in diesem Fall kann der Formalismus zur Berechnung der Gradienten oder der Hesse-Matrix genutzt werden). Die Diskussion wird sich hier auf die Berechnung der *NMR*-chemischen Verschiebung beschränken, es sei aber darauf hingewiesen, dass sich mit ähnlichen Formalismen durch Verwendung anderer Störoperatoren auch eine Vielzahl anderer Eigenschaften berechnen lassen.

Quantenchemische Methoden zur Berechnung chemischer Verschiebungen sind in diversen Büchern beschrieben. Eine relativ grobe Einführung, die die Berechnung von *NMR*-chemischen Verschiebungen im Kontext der allgemeinen Berechnung molekularer Eigenschaften behandelt, findet man im Lehrbuch von Jensen [82]. Einen tiefer gehenden Einstieg in die Theorie der Berechnung chemischer Verschiebungen ermöglichen die Kapitel von Kutzelnigg [97] und van Wüllen [98] in [99]. Die folgenden Ausführungen orientieren sich an [82].

Die *Abschirmung*  $\sigma$  (ein 3x3-Tensor) ist die »Antwort« eines Moleküls auf eine Störung durch ein äußeres Magnetfeld  $\mathbf{B}$  und durch das magnetische Moment  $\mu$  eines Kerns:

$$\sigma_{ij} = \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial B_i \partial \mu_j} \right]_{B_i = \mu_j = 0} \quad (2.3.76)$$

Die Berechnung der Ableitung in Gleichung 2.3.76 kann entweder durch einen *Rayleigh-Schrödinger*-störungstheoretischen Ansatz erfolgen oder durch Methoden, für die der Name *response theory* gebräuchlich ist<sup>43</sup>. Beide Ansätze werden im Folgenden beschrieben, zunächst ist jedoch zu klären, wie der Hamilton-Operator in Gegenwart eines Magnetfelds aussieht.

<sup>43</sup> Jensen [82] benutzt hier die Bezeichnung »derivative techniques«

### 2.3.7.1 Der Hamilton-Operator in Gegenwart eines Magnetfelds

Aus den Maxwell-Gleichungen folgt, dass ein Magnetfeld  $\mathbf{B}$  beschrieben werden kann als der Rotor eines Vektor-Feldes  $\mathbf{A}$ , das als *Vektor-Potenzial* bezeichnet wird:

$$\mathbf{B} = \text{rot } \mathbf{A} \quad (2.3.77)$$

Das *Vektor-Potenzial*  $\mathbf{A}$  ist jedoch nicht eindeutig bestimmt. Man kann zu  $\mathbf{A}$  den Gradienten einer beliebigen skalaren Funktion  $\lambda$  (häufig als *Eich-Funktion* oder *gauge function* bezeichnet) addieren, ohne den Wert von  $\mathbf{B}$  zu verändern:

$$\text{rot}(\mathbf{A} + \text{grad } \lambda) = \text{rot } \mathbf{A} + \text{rot}(\text{grad } \lambda) = \text{rot } \mathbf{A} \quad (2.3.78)$$

Eine gebräuchliche Wahl der Eich-Funktion setzt

$$\text{grad } \mathbf{A} = 0 \quad (2.3.79)$$

Diese Bedingung wird von folgendem *Vektor-Potenzial* erfüllt:

$$\mathbf{A} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_G) \quad (2.3.80)$$

$\mathbf{R}_G$  ist hier der (nicht festgelegte) Eich-Ursprung. Die Beliebigkeit des Eichursprungs führt zu einer Reihe von Problemen bei der Berechnung NMR-chemischer Verschiebungen mit genäherten Wellenfunktionen. Darauf wird später noch näher eingegangen werden.

Man kann zeigen (für die etwas längere Herleitung sei auf [97] verwiesen), dass in Gegenwart eines Magnetfelds der Impuls-Teil des Magnetfeld-freien Hamilton-Operators folgende Modifikation erfährt:

$$\mathbf{p} \rightarrow \boldsymbol{\pi} = \mathbf{p} - q\mathbf{A} \quad (2.3.81)$$

$\boldsymbol{\pi}$  nennt man den verallgemeinerten (oder kanonischen) Impuls,  $q$  ist die Ladung des Teilchens. Gleichung 2.3.81 spiegelt wider, dass das Magnetfeld nicht mit der Ladung des Teilchens wechselwirkt, sondern mit dem Magnetfeld, das durch die *Bewegung* des Teilchens erzeugt wird.

Gleichung 2.3.80 ist relevant zur Beschreibung des Einflusses des äußeren Magnetfelds in einem Kernresonanz-Experiment. Für die Beschreibung des Einflusses des Kernmagnetfeldes, die ebenfalls benötigt wird, eignet sich Gleichung 2.3.80 nicht, da dieses Magnetfeld nicht als homogen angenommen werden kann. Hier ist stattdessen ein Formalismus für die Behandlung magnetischer Punkt-Dipolmomente  $\boldsymbol{\mu}$  nötig. Das *Vektor-Potenzial*  $\mathbf{A}_k$  eines solchen magnetischen Kern-Punkt-Dipols  $\boldsymbol{\mu}_k$  ist:

$$\mathbf{A}_k = \frac{\boldsymbol{\mu}_k \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_k)}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|^3} \quad (2.3.82)$$

Hier ist  $\mathbf{R}_k$  der Ort des Kerns, als natürlicher Eich-Ursprung an die Stelle des Eichursprungs  $\mathbf{R}_G$  getreten. Einsetzen von Gleichung 2.3.80 und 2.3.82 in Gleichung 2.3.81 und Quadrieren des verallgemeinerten Impulses  $\boldsymbol{\pi}$  ergibt:

$$(\mathbf{p} + \mathbf{A} + \mathbf{A}_k)^2 = \underbrace{\mathbf{p}^2}_{(1)} + \underbrace{\mathbf{A}^2}_{(2)} + \underbrace{\mathbf{A}_k^2}_{(3)} + \underbrace{2\mathbf{A} \cdot \mathbf{p}}_{(4)} + \underbrace{2\mathbf{A}_k \cdot \mathbf{p}}_{(5)} + \underbrace{2\mathbf{A} \cdot \mathbf{A}_k}_{(6)} \quad (2.3.83)$$

Ausrechnen der verschiedenen Terme in Gleichung 2.3.83 liefert folgende Operatoren für die Wechselwirkungen des äußeren Magnetfelds und des magnetischen Moments eines Kerns mit den Elektronen des Moleküls:

$$(1) \quad \mathbf{p}^2 = \frac{1}{2} \nabla^2 \quad (2.3.84)$$

$$(2) \quad \mathbf{A}^2 = \frac{1}{4c^2} (\mathbf{B} \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_G)) \cdot (\mathbf{B} \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_G)) = \frac{1}{4} (\mathbf{B}^2 (\mathbf{r} - \mathbf{R}_G)^2 - (\mathbf{B} \cdot (\mathbf{r} - \mathbf{R}_G))^2) \quad (2.3.85)$$

$$(3) \quad \mathbf{A}_k^2 = -\frac{1}{2c^4} \frac{(\boldsymbol{\mu}_{k1} \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_{k1})) \cdot (\boldsymbol{\mu}_{k2} \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_{k2}))}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_{k1}|^3 |\mathbf{r} - \mathbf{R}_{k2}|^3} = \boldsymbol{\mu}_{k1} \hat{P}_2^{DSO} \boldsymbol{\mu}_{k2} \quad (2.3.86)$$

$$(4) \quad \mathbf{A} \cdot \mathbf{p} = \left( \frac{1}{2} \mathbf{B} \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_G) \right) \cdot \mathbf{p} = \frac{1}{2} \mathbf{B} \cdot \hat{\mathbf{l}} \quad (2.3.87)$$

$$(5) \quad \mathbf{A}_k \cdot \mathbf{p} = \frac{1}{c^2} \frac{\boldsymbol{\mu}_{k1} \cdot ((\mathbf{r} - \mathbf{R}_k) \times \mathbf{p})}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|^3} = \boldsymbol{\mu}_k \cdot \hat{P}_1^{PSO} \quad (2.3.88)$$

$$(6) \quad \mathbf{A} \cdot \mathbf{A}_k = \frac{1}{2c^2} \frac{(\mathbf{B} \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_G)) \cdot (\boldsymbol{\mu}_k \times (\mathbf{r} - \mathbf{R}_k))}{|\mathbf{r} - \mathbf{R}_k|^3} = \mathbf{B} \cdot \hat{P}_2^\sigma \boldsymbol{\mu}_k \quad (2.3.89)$$

In diesen Gleichungen ist  $\mathbf{B}$  das äußere Magnetfeld,  $\boldsymbol{\mu}_k$  ist das magnetische Moment des Kerns  $k$ ,  $\mathbf{r}$  ist die Position des Elektrons,  $\mathbf{R}_G$  ist der oben beschriebene Eich-Ursprung und  $\mathbf{R}_k$  ist die Position des Kerns  $k$ .

Term 2 (Gleichung 2.3.85) beschreibt die Magnetisierbarkeit des Moleküls. Dieser Term lässt sich noch weiter aufspalten in einen diamagnetischen und einen paramagnetischen Teil. Das soll jedoch hier nicht weiter vertieft werden, da der Term für die weiteren Ausführungen irrelevant ist.  $\hat{P}_2^{DSO}$  in Term 3 (Gleichung 2.3.86) wird als diamagnetischer Spin-Bahn-Operator bezeichnet. Dieser Term ist ebenfalls für die weiteren Ausführungen nicht relevant.

Wichtig für die Berechnung der chemischen Verschiebung sind die Terme 4, 5 und 6 (Gleichung 2.3.87 bis 2.3.89). Aus diesen Termen lassen sich die Ableitungen des Hamilton-Operators nach dem magnetischen Moment eines Kerns, sowie nach einem äußeren Magnetfelds ableiten. Diese Ableitungen des Hamilton-Operators bzw. die Störoperatoren können entweder für Berechnungen der

chemischen Verschiebung nach der *Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie* oder mit Ableitungs-Methoden genutzt werden. Die beiden Verfahren werden im Folgenden beschrieben.

### 2.3.7.2 Berechnung NMR-chemischer Verschiebungen durch einen störungstheoretischen Ansatz

Zur Berechnung der NMR-chemischen Verschiebung ist die Antwort eines Moleküls auf eine »Störung« durch ein äußeres magnetisches Feld und ein magnetisches Moment eines Atomkerns zu berechnen. Das klassische Verfahren dafür ist die *Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie*, die an anderer Stelle in dieser Arbeit (Kapitel 2.3.3.1 auf Seite 62) ausführlich vorgestellt wird. Besonderheit bei der Berechnung NMR-chemischer Verschiebungen ist, dass zwei Störungen vorliegen, so dass der Formalismus einige kleine Modifikationen erfährt. Man entwickelt hier den Hamilton-Operator, die Energie und die Wellenfunktion nach zwei Störparametern  $\lambda_1$  und  $\lambda_2$ :

$$\Psi = \Psi^{(0)} + \lambda_1 \Psi^{(1,0)} + \lambda_2 \Psi^{(0,1)} + \lambda_1^2 \Psi^{(2,0)} + \lambda_1 \lambda_2 \Psi^{(1,1)} + \lambda_2^2 \Psi^{(0,2)} + \dots \quad (2.3.90)$$

$$\hat{H} = \hat{H}^{(0)} + \lambda_1 \hat{H}^{(1,0)} + \lambda_2 \hat{H}^{(0,1)} + \lambda_1^2 \hat{H}^{(2,0)} + \lambda_1 \lambda_2 \hat{H}^{(1,1)} + \lambda_2^2 \hat{H}^{(0,2)} + \dots \quad (2.3.91)$$

$$E = E^{(0)} + \lambda_1 E^{(1,0)} + \lambda_2 E^{(0,1)} + \lambda_1^2 E^{(2,0)} + \lambda_1 \lambda_2 E^{(1,1)} + \lambda_2^2 E^{(0,2)} + \dots \quad (2.3.92)$$

Die hochgestellten Indices zeigen die Ordnung der Korrekturglieder bezüglich der beiden Störungen 1 (linker Index) und 2 (rechter Index) an. Es gilt also beispielsweise

$$E^{(1,1)} = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \lambda_1 \partial \lambda_2} \right)_{\lambda_1=0, \lambda_2=0}; \quad E^{(2,0)} = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \lambda_1^2} \right)_{\lambda_1=0, \lambda_2=0}; \quad E^{(0,2)} = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial \lambda_2^2} \right)_{\lambda_1=0, \lambda_2=0} \quad (2.3.93)$$

Entsprechende Formeln gelten für die Störoperatoren  $\hat{H}^{(x,y)}$  und Wellenfunktionen  $\Psi^{(x,y)}$ .

Identifiziert man  $\lambda_1$  mit einer Störung durch ein homogenes Magnetfeld  $\mathbf{B}$  und  $\lambda_2$  mit einer Störung durch das magnetische Moment eines Atomkerns  $\boldsymbol{\mu}_\nu$  erhält man mit dem ersten Term in Gleichung 2.3.93 gerade die Komponenten des gesuchten *Abschirmungstensors*  $\boldsymbol{\sigma}$ :

$$\sigma_{\alpha\beta} = E^{(1,1)} = \left( \frac{\partial^2 E}{\partial B_\alpha \partial \mu_\beta} \right)_{B_\alpha=0, \mu_\beta=0} \quad (2.3.94)$$

Für solche gemischten Eigenschaften zweiter Ordnung liefert die Doppelstörungstheorie:

$$\begin{aligned} E^{(1,1)} &= \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(1,1)} | \Psi^{(0)} \rangle + 2 \Re \langle \Psi^{(0)} | H^{(1,0)} | \Psi^{(0,1)} \rangle \\ &= \langle \Psi^{(0)} | \hat{H}^{(1,1)} | \Psi^{(0)} \rangle + 2 \Re \langle \Psi^{(0)} | H^{(0,1)} | \Psi^{(1,0)} \rangle \end{aligned} \quad (2.3.95)$$

Die Störung kann also entweder durch  $\Psi^{(0,1)}$  oder  $\Psi^{(1,0)}$  beschrieben werden. Der Störoperator  $\hat{H}^{(1,1)}$  entspricht  $\hat{P}_2^\sigma$  in Gleichung 2.3.89. Für  $\hat{H}^{(1,0)}$  ist der Drehimpuls-Operator  $\hat{l}$  aus Gleichung 2.3.87 und für  $\hat{H}^{(0,1)}$  der Operator  $\hat{P}_1^{PSO}$  aus Gleichung 2.3.88 einzusetzen. Nach Entwicklung der Korrektur-

Wellenfunktionen in die Basis der ungestörten Wellenfunktionen  $\Psi_i^{(0)}$  erhält man den bekannten *sum-over-states*-Ausdruck für die *Abschirmung*  $\sigma_k$  des Kerns  $k$ :

$$\sigma_k = \underbrace{\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{P}_2^\sigma | \Psi_0^{(0)} \rangle}_{\sigma_{dia}} - \underbrace{\sum_{i=1}^{\infty} \frac{\langle \Psi_0^{(0)} | \hat{P}_1^{PSO} | \Psi_i^{(0)} \rangle \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{l} | \Psi_0^{(0)} \rangle + \langle \Psi_0^{(0)} | \hat{l} | \Psi_i^{(0)} \rangle \langle \Psi_i^{(0)} | \hat{P}_1^{PSO} | \Psi_0^{(0)} \rangle}{E_i^{(0)} - E_0^{(0)}}}_{\sigma_{para}} \quad (2.3.96)$$

Die nach Gleichung 2.3.96 berechnete *Abschirmung* lässt sich in zwei Teile aufspalten: den diamagnetischen Teil  $\sigma_{dia}$  und den paramagnetischen Teil  $\sigma_{para}$ . Beide Teile haben entgegengesetzte Vorzeichen. Der diamagnetische Anteil hängt ausschließlich von der Wellenfunktion des Grundzustands ab. In den paramagnetischen Anteil der *Abschirmung* gehen Matrix-Elemente zwischen der Wellenfunktion des Grundzustands und angeregten Zuständen ein. Man beachte, dass die diamagnetische und paramagnetische Verschiebung vom Eich-Ursprung abhängen. Das hat zur Folge, dass auch die Werte der dia- und paramagnetischen Verschiebungen vom Eichursprung abhängen. Auf das Problem der Abhängigkeit vom Eich-Ursprung (*gauge dependence*) wird weiter unten noch ausführlicher eingegangen werden.

Der große Nachteil des gerade beschriebenen Ansatzes ist, dass die Berechnung der chemischen Verschiebung nicht nur die Kenntnis der Wellenfunktion des Grundzustandes sondern auch der Wellenfunktionen angeregter Zustände erfordert. Hinzu kommen Probleme durch langsame Konvergenz der Reihenentwicklung. Deshalb werden chemische Verschiebungen heute in der Regel mit anderen Methoden berechnet. Mehr dazu im nächsten Kapitel.

### 2.3.7.3 Berechnung NMR-chemischer Verschiebungen als analytische Ableitungen der Energie

Wegen der praktischen Schwierigkeiten, die mit der Berechnung der chemischen Verschiebung nach Gleichung 2.3.96 verbunden sind, werden chemische Verschiebungen heute in der Regel durch direkte Ableitung des Erwartungswertes der molekularen Energie berechnet. Der Formalismus dieses (sehr vielfältig anwendbaren) Ansatzes ist in [82] beschrieben, eine bessere und detailliertere Beschreibung findet sich in [100].

Ableitung des Erwartungswertes der Energie nach einer Störung  $\lambda_1$  ergibt ( $\hat{H}$  enthalte hier die Terme zur Beschreibung der Störung):

$$\frac{\partial E}{\partial \lambda_1} = \frac{\partial \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\partial \lambda_1} = \left\langle \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda_1} \middle| \hat{H} \middle| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \middle| \frac{\partial \hat{H}}{\partial \lambda_1} \middle| \Psi \right\rangle + \left\langle \Psi \middle| \hat{H} \middle| \frac{\partial \Psi}{\partial \lambda_1} \right\rangle \quad (2.3.97)$$

Die Wellenfunktion hängt von der Störung üblicherweise indirekt durch die Orbitalkoeffizienten  $C$  (und gegebenenfalls durch die Basisfunktionen  $\chi$ ) ab:



$$\frac{\partial \Psi}{\partial \lambda_1} = \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{C}} \frac{\partial \mathbf{C}}{\partial \lambda_1} + \frac{\partial \Psi}{\partial \mathbf{X}} \frac{\partial \mathbf{X}}{\partial \lambda_1} \quad (2.3.98)$$

Ist die Wellenfunktion variationell und sind die Basisfunktionen nicht abhängig von der Störung, enthalten die Produkte auf der rechten Seite von Gleichung 2.3.98 jeweils eine Ableitung, die gleich Null ist. Als Folge reduziert sich Gleichung 2.3.97 zu

$$\frac{\partial \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\partial \lambda_1} = \left\langle \Psi \left| \frac{\partial H}{\partial \lambda_1} \right| \Psi \right\rangle \quad (2.3.99)$$

und das Hellmann-Feynman-Theorem ist erfüllt. Man beachte, dass dieser Ausdruck identisch ist mit dem Ausdruck, den man in einem störungstheoretischen Ansatz für die Energie-Korrektur erster Ordnung erhält.

Zur Berechnung von Doppel- und höheren Ableitungen der Energie ist der Ausdruck 2.3.97 bzw. 2.3.99 erneut zu differenzieren:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial \lambda_1 \partial \lambda_2} = \frac{\partial}{\partial \lambda_2} \left( \frac{\partial \langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle}{\partial \lambda_1} \right) \quad (2.3.100)$$

Während es für die Berechnung der ersten Ableitung des Energie-Erwartungswertes nicht nötig war, die Antwort der Wellenfunktion auf die Störung zu berechnen, ist dies für die zweite und für höhere Ableitungen notwendig. Die explizite Form der zweiten Ableitung der *closed-shell-Hartree-Fock*-Energie (nur diese ist im Rahmen dieser Arbeit relevant) findet sich beispielsweise in [100]. Auf ein Zitat dieser recht komplexen Gleichung wird hier verzichtet. Die in zweiten und höheren Ableitungen der Energie auftretenden Ableitungen der MO-Koeffizienten nach der Störung erfordern die Lösung der so genannten *coupled-perturbed Hartree-Fock*-Gleichungen (CPHF) [100][101].

### 2.3.7.4 Abhängigkeit der Resultate vom Koordinaten-Ursprung

Ein Problem bei der Berechnung chemischer Verschiebungen mit genäherten Wellenfunktionen ist die Abhängigkeit der Resultate vom Ursprung des Koordinatensystems ( $\mathbf{R}_G$  in Gleichung 2.3.80 und folgenden). Diese Ursprungsabhängigkeit entsteht durch die Abhängigkeit des *Vektor-Potenzials*  $\mathbf{A}$  vom Eich-Ursprung. Während das Magnetfeld  $\mathbf{B}$  eindeutig durch das *Vektor-Potenzial*  $\mathbf{A}$  bestimmt ist, existiert keine eindeutige Festlegung von  $\mathbf{A}$  bei gegebenem Magnetfeld  $\mathbf{B}$ .

Selbstverständlich verlangen die physikalischen Gesetze, dass die Werte beobachtbarer Größen unabhängig sein müssen vom Koordinaten-Ursprung. Diese Forderung wird erfüllt für exakte Lösungen der Schrödinger-Gleichung. Sie wird jedoch nicht zwingend erfüllt, wenn man mit genäherten Wellenfunktionen rechnet. Tatsächlich liefert keine der üblichen angewandten quantenchemischen

Methoden Ursprungs-unabhängige Resultate für magnetische Eigenschaften [100]. Die Ursprungs-abhängigkeit der Resultate lässt sich zurückführen auf die Beschreibung der Wellenfunktion mit einem endlichen Basissatz. Problematisch an der Ursprungsabhängigkeit ist, dass berechnete magnetische Eigenschaften nicht eindeutig sind, sondern von einem Parameter abhängen, dem Koordinaten-Ursprung. Der nahe liegende Ansatz, den Koordinaten-Ursprung im Schwerpunkt des Moleküls zu platzieren, beseitigt zwar die Uneindeutigkeit, führt aber zu einer unausgewogenen Beschreibung verschiedener Atome des Moleküls, die um so schlechter ist, je weiter ein Atom vom Koordinaten-Ursprung entfernt ist [100]. Zur Verringerung dieser Unausgewogenheit sind extrem große Basissätze notwendig.

Heutige Ansätze verwenden deshalb mehr als einen Koordinatenursprung. Bekannte Ansätze sind *IGLO* (*IGLO* = *individual gauge for localised orbitals*) von Kutzelnigg und Schindler [102][103], *LORG* (*LORG* = *localised orbital/local origin*) von Bouman und Hansen [104], sowie der *GIAO*-Ansatz<sup>44</sup> [105][106][107][108][109]. Der *GIAO*- und der *LORG*-Ansatz verwenden individuelle Koordinaten-Ursprünge für Molekülorbitale. Da *Hartree-Fock*-Molekülorbitale normalerweise delokalisiert sind, ist dazu eine Lokalisation der Orbitale nötig. Deshalb erscheint es vernünftig, Atom-Orbitale anstelle von Molekül-Orbitalen für die Platzierung der Koordinaten-Ursprünge heranzuziehen. Dieser Ansatz wird im *GIAO*-Verfahren verfolgt, das auch in den Rechnungen dieser Arbeit angewandt wurde.

Im *GIAO*-Ansatz werden die Koordinaten-Ursprünge an den Zentren der Basisfunktionen lokalisiert, also in der Regel an den Atom-Kernen. Dazu werden die Basisfunktionen  $\chi_j$  mit einem Phasenfaktor versehen:

$$\chi_j(\mathbf{B}, \mathbf{r}) = \exp\left(-\frac{i}{2c}(\mathbf{B} \times (\mathbf{R}_j - \mathbf{R}_G)) \cdot \mathbf{r}\right) \chi_j(\mathbf{r}) \quad (2.3.101)$$

Hier ist  $\mathbf{R}_G$  der Koordinaten-Ursprung,  $\mathbf{R}_j$  ist der Ursprung der Basisfunktion.  $\chi_j(\mathbf{r})$  ist eine herkömmliche Basisfunktion. Man beachte, dass die Basisfunktionen nun störungsabhängig sind. Das führt zu zusätzlichen Termen in den Gleichungen zur Berechnung der chemischen Verschiebung.

Die Verwendung von *GIAOs* hat mehrere günstige Effekte: Erstens wird die Uneindeutigkeit der Resultate beseitigt, die auf der Abhängigkeit vom Koordinaten-Ursprung beruht. Zweitens wird die Basissatz-Konvergenz verbessert, da für jede Basisfunktion der optimale Koordinaten-Ursprung verwendet wird. Letzteres ist auch auf die Abhängigkeit der Basisfunktionen vom Magnetfeld zurückzuführen.

<sup>44</sup> Die ursprüngliche Bedeutung der Abkürzung ist »gauge independent atomic orbitals«. Da die Orbitale aber den Koordinaten-Ursprung enthalten, bevorzugen viele Autoren die Bezeichnung »gauge including atomic orbitals«.

# 3 Das Reverse-Monte-Carlo-Programm JARMP

Zentrales Thema dieser Arbeit war die *Reverse-Monte-Carlo*-Modellierung amorpher Festkörper. Ursprünglich war lediglich geplant, einen bestehenden *RMC*-Code um die Fähigkeit zur *NMR*-Berechnung zu erweitern. Nach der Implementierung der *NMR*-Erweiterung erschien es nach einigen ersten Testrechnungen sinnvoll, auch die Berechnung der Beugungsdaten flexibler zu gestalten (in Nachahmung des experimentellen Daten-Gewinnungsprozesses sollte die Berechnung der Beugungsdaten im reziproken Raum ermöglicht werden). Für so umfangreiche Änderungen war der ursprüngliche Programmcode zu unflexibel, so dass es einfacher erschien, das Programm von Grund auf neu zu schreiben. Der angenehme Nebeneffekt dabei war, dass die Bedienbarkeit des Programms verbessert werden konnte (bessere Kontrolle über Programm-Ablauf und ausgegebene Daten). Inspiriert vom lautmalerschen Namen des Programms *GULP* (*GENERAL UTILITY LATTICE PROGRAM*) wurde das neu geschriebene *Reverse-Monte-Carlo*-Programm *JARMP* (*JUST ANOTHER REVERSE MONTE CARLO PROGRAM*) genannt.

## 3.1 Programm-Features und Vergleich mit anderen Reverse-Monte-Carlo-Programmen

Mit dem bereits existierenden *Reverse-Monte-Carlo*-Code *RMC* [110] ließen sich Beugungsdaten für Röntgen- Neutronen- und Elektronenbeugungsexperimente berechnen. Diese experimentellen Daten mussten in Form der *reduzierten radialen Verteilungsfunktion*  $G(r)$  vorliegen. Diese Funktion wurde bei der Optimierung direkt aus der Modell-Struktur berechnet. Eine Berechnung im reziproken Raum (also mit dem Umweg über die Beugungsintensität) war nicht möglich. Die neu entwickelte Version des *Reverse-Monte-Carlo*-Programms, *JARMP* [111], erlaubt zusätzlich zur Berechnung von  $G(r)$  auch die Berechnung von  $g(r)$ . Die Berechnung beider Funktionen kann entweder direkt aus den Atompositionen oder mit dem Umweg über die Beugungsintensität erfolgen. Nimmt man die aufwändigere Berechnung der Beugungsdaten im reziproken Raum in Kauf, ist es auch möglich, das Modell an experimentelle Streuintensitäten  $I(Q)$  oder an den Struktur-Faktor nach Faber und Zimann  $S(Q)$  anzupassen.

Bereits mit *RMC* war es möglich, die potenzielle Energie (berechnet aus einem Zweikörper-Potenzial) zusätzlich zu den Beugungsdaten in der Kostenfunktion zu berücksichtigen. Diese Möglichkeit findet sich mit kleinen Modifikationen auch in *JARMP*. Die Berechnung von *NMR*-Daten war mit *RMC* nicht möglich. Die jetzige Implementierung der *NMR*-Berechnung in *JARMP* erlaubt die Berechnung der chemischen Verschiebung eines Atoms in Abhängigkeit von seiner Koordinationsumge-

bung<sup>1</sup> und den mittleren Abständen der ersten und optional auch der zweiten Nachbarn. Die Zuordnung von Nachbar-Atomen zur ersten und zweiten Koordinationssphäre erfolgt dabei anhand von für jedes Paar von Elementen zu wählenden Abstands-Grenzwerten. Diese Implementierung der *NMR*-Berechnung ist offenkundig sehr simpel, entspricht aber den zur Verfügung stehenden Parametrisierungen für die Berechnung der *N-NMR*-chemischen Verschiebungen in *Siliziumbornitrid*. Die Art der Berechnung der chemischen Verschiebungen kann als eine Art von verbesserter Koordinationszahl-Nebenbedingung gesehen werden, wobei die Verbesserung darin besteht, dass *a priori* keine Informationen über die im System zu findenden Koordinationsumgebungen benötigt werden. Hinzu kommt, dass bei der Berechnung der *NMR*-chemischen Verschiebungen auch interatomare Abstände einfließen können.

Weitere Modifikationen von JARMP gegenüber RMC betreffen die Abmessungen der Simulationszelle. Während RMC nur die Verwendung kubischer Simulationszellen erlaubte, sind in JARMP Zellen mit beliebigen Zell-Längen und Winkeln möglich. Diese Flexibilität der Simulationszelle ermöglicht die Verwendung kristalliner Startstrukturen mit nicht-kubischen Zellen (ein Beispiel ist die Struktur *hexagonaler Bornitrids*). Die Zell-Abmessungen können während der Simulation in kleinen, frei wählbaren Schritten verändert werden, wodurch der allmähliche Übergang zu anderen Zell-Abmessungen während der Simulation möglich ist. Außer der Verwendung von Simulationszellen mit periodischen Randbedingungen ist selbstverständlich auch in JARMP die Verwendung von *Cluster-Modellen* möglich.

Ein häufig verwendetes Programm zur *Reverse-Monte-Carlo*-Modellierung amorpher Festkörper (das frei erhältliche RMCA) stammt aus der Gruppe von McGreevy [112]. Das Programm erlaubt die Anpassung eines Strukturmodells an *radiale Verteilungsfunktionen* oder *Strukturfaktoren* aus Röntgen-, Neutronen- oder Elektronenbeugungsexperimenten. Die *radialen Verteilungsfunktionen* in RMCA werden direkt aus dem Modell berechnet, der *Strukturfaktor* wird durch *Fourier-Transformation* von  $g(r)$  erhalten, also ein etwas anderer Weg als in JARMP, der jedoch ebenfalls eine *Fourier-Transformation* beinhaltet. Die Berücksichtigung der potenziellen Energie bei der Optimierung ist mit RMCA nicht möglich, die Qualität der Modelle kann aber durch zusätzliche Nebenbedingungen wie atomare Mindestabstände und Koordinationszahlen verbessert werden. Zusätzlich zur Berechnung von Beugungsdaten ist die Berechnung von *EXAFS*-Daten möglich. Evrard und Pusztai berichteten neulich von einer Neu-Implementierung des *RMC*-Algorithmus in *C++* [113]. Ihr Programm RMC++ ist ebenfalls frei erhältlich (siehe Fußnote 3 in [113]) und laut ihrer Veröffentlichung wesentlich schneller als RMCA. Es existiert auch eine erweiterte Version von RMCA: IURMCA [114][115]. Dieses Programm erlaubt die Berücksichtigung von *NMR*-Daten in Form zweiter Momente  $M_2$  der Verteilung von *dipolaren Kopplungen* zwischen Kernen. Die zweiten Momente dieser Verteilung lassen sich aus der Paarverteilungsfunktion be-

---

<sup>1</sup> Mit Koordinationsumgebung ist die Art und Zahl der Erstenachbar-Atome gemeint.

rechnen. Die *NMR*-Daten gehen hier also letztlich in sehr ähnlicher Form wie die Beugungsdaten ein, ein anderer Ansatz als in JARMP.

Die Verwendung eines Kraftfeldes anstelle von atomaren Mindestabständen als Nebenbedingung erscheint als eleganterer Ansatz, setzt allerdings die Existenz eines passenden Kraftfeldes voraus. Steht dieses nicht zur Verfügung, lassen sich atomare Mindestabstände mit JARMP durch Verwendung geeigneter Kraftfeld-Parameter realisieren.

Neben den oben genannten frei zugänglichen Programmen existiert noch eine Vielzahl von nicht frei zugänglichen *RMC*-Codes. Opletal *et al* berichteten 2002 erstmals von der Berücksichtigung der potenziellen Energie in einer *Reverse-Monte-Carlo*-Modellierung [58]. Das dort verwendete Potenzial ist ein Dreikörper-Potenzial, so dass zusätzlich zu den auch in den Beugungsdaten erhaltenen Zweikörper-Korrelationen auch Dreikörper-Korrelationen in die Modellierung eingeführt werden. Die Autoren konnten zeigen, dass dieses Potenzial die Qualität der Modelle verbessert, was an der Verringerung der Zahl kleiner Ringe deutlich wird. Dreikörper-Korrelationen können auch durch die Einführung von Bindungswinkel-Nebenbedingungen eingeführt werden. Dieser Ansatz wurde von Pikunic *et al* verfolgt [116][59]. Die Berücksichtigung von ähnlichen Dreikörper-Korrelationen ist in JARMP noch nicht möglich<sup>2</sup>.

## 3.2 Details zur Implementierung

Da in einer stochastischen Optimierungsmethode wie dem *Reverse-Monte-Carlo*-Verfahren viele Optimierungsschritte nötig sind, ist eine der wichtigsten Forderungen an ein *Reverse-Monte-Carlo*-Programm eine möglichst hohe Rechengeschwindigkeit. In diesem Kapitel wird kurz beschrieben, mit welchen Mitteln versucht wurde, dieses Ziel zu erreichen. Außerdem werden Details zur Berechnung der chemischen Verschiebung und der potenziellen Energie beschrieben.

### 3.2.1 Berechnung der Beugungsdaten

Der zeitaufwändigste Schritt der Kostenfunktions-Berechnung ist die Berechnung der Beugungsdaten im reziproken Raum (Das gilt jedenfalls für die hier verwendeten Modellgrößen. Für extrem große Modelle ist der zeitaufwändigste Schritt die Berechnung der interatomaren Abstände [113]). Die größten Geschwindigkeitsgewinne wurden daher durch Optimierung der Beugungsdaten-Berechnung erzielt.

Erster Schritt der Berechnung der Beugungsdaten im reziproken Raum ist immer die Berechnung der Streuintensität mit der *Debye-Formel* (Gleichung 3.2.1, für eine detaillierte Beschreibung der hier verwendeten Symbole sei auf Kapitel 2.1.1 verwiesen). Für jeden Wert von  $Q$  im reziproken Raum ist

---

<sup>2</sup> Zu starke Annäherung zwischen zwei zum gleichen Zentrum benachbarten Liganden kann jedoch in gewissem Umfang durch Abstoßungsterme der Zweikörper-Potenziale verhindert werden.

hier eine Doppelschleife über alle Atome im Modell abzarbeiten. Geht man von einem Wertebereich von  $Q$  von  $0 \text{ \AA}^{-1}$  bis  $20 \text{ \AA}^{-1}$  und einer Auflösung von  $0,01 \text{ \AA}$  aus, sind also 2000 Doppel-Schleifen über alle Atome nötig (entsprechend 2.000.000.000 abzarbeitenden interatomaren Abständen bei einer Modellgröße von 1000 Atomen). Dieser Rechenaufwand ist für eine *Reverse-Monte-Carlo*-Optimierung, in der die Beugungsdaten extrem oft berechnet werden müssen, viel zu hoch.

$$I(Q) = \sum_m^{N_{\text{Atome}}} \sum_n^{N_{\text{Atome}}} f_m(Q) f_n(Q) \frac{\sin(Qr)}{Qr} \quad (3.2.1)$$

Ähnliches gilt für den zweiten Schritt, die Berechnung von Realraumdaten wie der *reduzierten radialen Verteilungsfunktion*  $G(r)$  aus der Streuintensität. Hier ist für jeden Abstand  $r$  eine Summation über alle Winkel  $Q$  durchzuführen (Gleichung 3.2.2). Auch dieser Rechenaufwand ist für eine *Reverse-Monte-Carlo*-Rechnung viel zu hoch.

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \sum_{Q_{\min}}^{Q_{\max}} Qi(Q) \sin(Qr) \Delta Q \quad (3.2.2)$$

Glücklicherweise lässt sich die Berechnung der Beugungsdaten beschleunigen, wie in den folgenden Abschnitten erläutert wird.

### 3.2.1.1 Diskretisierung der interatomaren Abstände

Ein erster Schritt zur effizienteren Berechnung der Beugungsdaten ist der Übergang zu diskreten interatomaren Abständen. Zählt man für alle Atompaare die Abstände zwischen  $r$  und  $r+\Delta r$  und speichert sie in einem *array*  $N_{uv}(r)$  mit  $N_r$  Elementen ( $u$  und  $v$  sind die Atomtypen der Atome  $m$  und  $n$ , in der Regel die chemischen Elemente), so erhält man aus Gleichung 3.2.1 Gleichung 3.2.3:

$$I(Q) = \sum_u^{N_{\text{Atomtypen}}} \sum_v^{N_{\text{Atomtypen}}} f_u(Q) f_v(Q) \sum_i^{N_r} N_{uv}(r_i) \frac{\sin(Qr)}{Qr} \quad (3.2.3)$$

Die Verwendung separater *arrays* für jede Kombination aus verschiedenen Atomtypen  $u,v$  ist nötig, weil die Beugungsfaktoren  $f$  für jeden Atomtyp unterschiedlich sind. Der Geschwindigkeitsgewinn durch Verwendung von Gleichung 3.2.3 beruht darauf, dass etliche Abstände mehrmals im Modell vorkommen. Kommt beispielsweise jeder Abstand im Modell zweimal vor, so reduziert sich der Rechenaufwand bei Verwendung von Gleichung 3.2.3 anstelle von Gleichung 3.2.1 auf die Hälfte. In der Praxis ist der Geschwindigkeitsgewinn meist noch höher, da bei üblicher Abstands-Auflösung viele Abstände mehr als einmal vorkommen. Ein weiterer Vorteil von Gleichung 3.2.3 ist, dass damit sehr einfach eine inkrementelle Berechnung der Beugungsdaten realisierbar ist. Bei der inkrementellen Berechnung macht man sich zunutze, dass sich bei der Bewegung eines Atoms nicht alle interatomaren

Abstände im Modell ändern, sondern nur die Abstände zwischen dem bewegten Atom und den anderen Atomen im Modell. Nachdem man zu Anfang der Rechnung alle interatomaren Abstände berechnet und in den *arrays*  $N_{uv}$  gespeichert hat, genügt es bei der Bewegung eines Atoms, die sich ändernden Elemente der *arrays*  $N_{uv}$  entsprechend zu inkrementieren oder dekrementieren. Dadurch ist statt der aufwändigen Doppelschleife über alle Atome bei jeder Verschiebung eines Atoms nur eine einfache Schleife über alle Atome notwendig.

Bei Berechnung der Beugungsintensität aus diskreten Abständen mit der *Debye-Formel* ist ein wenig Vorsicht geboten. Wählt man  $\Delta r$  zu groß, erhält man unbrauchbare Beugungsdaten. Bei hinreichend kleinem  $\Delta r$  sind die berechneten Beugungsdaten jedoch nicht von den ohne Diskretisierung der Abstände berechneten Daten zu unterscheiden. Mehr dazu findet sich in Kapitel 3.4.

### 3.2.1.2 Berechnung der Beugungsdaten durch schnelle Fourier-Transformation

Arbeitet man mit diskreten interatomaren Abständen, wird eine weitere Verbesserung des Algorithmus möglich: die Berechnung von  $I(Q)$  durch schnelle Fourier Transformation (*FFT: Fast Fourier Transformation*). Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Fälle  $r=0$  und/oder  $Q=0$  getrennt behandelt werden müssen (für  $r=0$  oder  $Q=0$  erhält man:  $\sin(0)/0 = 1$ ). Die *Debye-Formel* in Gleichung 3.2.3 lässt sich wie folgt umschreiben:

$$I(Q \neq 0) = \underbrace{\sum_u f_u^2(Q)}_A + \sum_u \sum_{v \neq u}^{N_{\text{Atomtypen}}} f_u(Q) f_v(Q) \underbrace{\frac{1}{Q} \sum_i^{N_r} \frac{N_{uv}(r_i)}{r} \sin(Qr)}_B \quad (3.2.4)$$

$$I(Q = 0) = \underbrace{\sum_u f_u^2(Q)}_A + \underbrace{\sum_u \sum_{v \neq u}^{N_{\text{Atomtypen}}} \sum_i^{N_r} N_{uv}(r_i) f_u(Q) f_v(Q)}_C \quad (3.2.5)$$

Term  $A$  in den Gleichungen 3.2.4 und 3.2.5 ist nicht Struktur-abhängig. Dieser Term kann zu Beginn der Rechnung für jeden Wert von  $Q$  berechnet und gespeichert werden. Term  $C$  ist in Rechnungen mit *Cluster-Modellen* ebenfalls nicht Struktur-abhängig (vorausgesetzt,  $N_{uv}$  ist länger als der größte Cluster-Durchmesser). Die Summe über  $N_{uv}$  ist dann schlicht die Zahl der Atome vom Typ  $v$  im Modell. Bei Modellen mit periodischen Randbedingungen sind die Zusammenhänge jedoch etwas komplizierter (siehe Seite 91). Deshalb wird dieser Term bei jeder Berechnung der Beugungsintensität explizit berechnet, ein rechnerisch wenig aufwändiger Schritt, der lediglich mit  $N_r$  skaliert.

Term  $B$  in Gleichung 3.2.5 kann durch *schnelle Fourier-Transformation* berechnet werden:

$$C = \mathfrak{F}_{FFT} \left( \frac{N_{uv}(r)}{r} \right) \quad (3.2.6)$$

Man beachte, dass die Zahl der Datenpunkte in  $I(Q)$  nur halb so groß ist wie die Zahl der Datenpunkte in  $N_{uv}(r)$ , da nur der Sinus-Teil der *Fourier-Transformation* benötigt wird. Die Berechnung von  $I(Q)$  aus  $N_{uv}(r)$  ist daher aufwändiger als die Berechnung von  $G(r)$  aus  $I(Q)$ .

Wie in Kapitel 2.1.1.5 auf Seite 31 beschrieben wird, sind die Auflösung und die Maximalwerte von  $I$  mit der Auflösung und dem Maximalwert von  $r$  in  $N_{uv}(r)$  verknüpft:

$$Q_{max} = \frac{\pi}{\Delta r}; \quad \Delta Q = \frac{2\pi}{r_{max}} \quad (3.2.7)$$

Auch die Berechnung *radialer Verteilungsfunktionen* aus  $I(Q)$  lässt sich durch schnelle Fourier-Transformation beschleunigen. Dies sei hier kurz anhand der Berechnung von  $G(r)$  aus  $I(Q)$  skizziert. In Kapitel 2.1.1 wurde bereits beschrieben, dass sich  $G(r)$  aus der *reduzierten Beugungsintensität*  $i(Q)$  (für Details hierzu sei auf Kapitel 2.1.1 verwiesen) berechnen lässt:

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \int_{Q_{min}}^{Q_{max}} Q i(Q) \sin(Qr) dQ \quad (3.2.8)$$

$G(r)$  ist also (zuzüglich eines Vorfaktors) der Imaginärteil der *Fourier-Transformation* von  $Q \cdot i(Q)$ :

$$G(r) = \frac{2}{\pi} \mathfrak{F}_{FFT}(Q i(Q)) \quad (3.2.9)$$

Auch in dieser Transformation sind die Auflösungen und die Maximalwerte im reziproken Raum und im Realraum miteinander verknüpft:

$$r_{max} = \frac{\pi}{\Delta Q}; \quad \Delta r = \frac{2\pi}{Q_{max}} \quad (3.2.10)$$

Gleichungen 3.2.7 und 3.2.10 haben einige Konsequenzen für die Wahl der Parameter  $\Delta r$  und  $r_{max}$  in  $N_{uv}$ . Will man beispielsweise  $G(r)$  mit einer Auflösung von  $0,3 \text{ \AA}$  und bis zu  $r_{max} = 15 \text{ \AA}$  berechnen, dann wäre dazu (ohne Berücksichtigung der Bedingung, dass die Zahl der Datenpunkte gleich  $2^x$  sein muss) eine Auflösung  $\Delta r$  in  $N_{uv}$  von etwa  $0,15 \text{ \AA}$  nötig und ein  $r_{max}$  von etwa  $30 \text{ \AA}$ .  $I(Q)$  hätte mit diesen Werten eine Auflösung von  $\Delta Q = 0,21 \text{ \AA}^{-1}$  und einen Wertebereich bis  $Q_{max} = 20 \text{ \AA}^{-1}$ . Die auf die nächste Potenz von zwei gebrachte Zahl der Datenpunkte in  $N_{uv}$  ist dann 256, ein sehr niedriger Wert. Es zeigte sich jedoch, dass man die Berechnung von  $I(Q)$  mit einer um etwa eine Größenordnung feineren Auflösung  $\Delta r$  durchführen muss, um brauchbare Beugungsintensitäten zu erhalten (siehe Kapitel 3.4). Entsprechendes gilt für die Auflösung von  $I(Q)$  bei der Berechnung von  $G(r)$  (dies wiederum erfordert

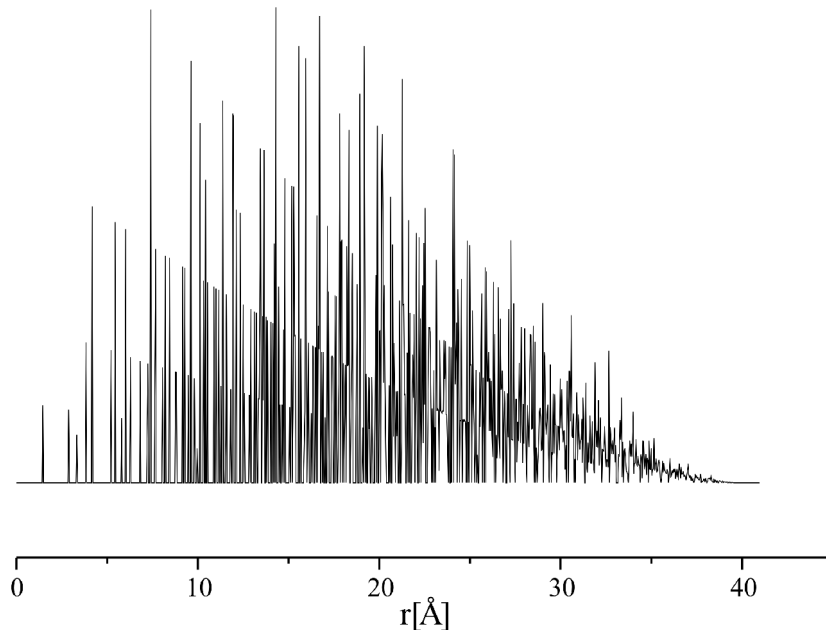


ein größeres  $r_{max}$  in  $N_{uv}$ ). Letztlich erhöht sich damit die Zahl der Datenpunkte der Fourier-Transformationen erheblich.

Bei der Implementierung der *schnellen Fourier-Transformation* wurden verschiedene Algorithmen und Programmbibliotheken getestet, unter anderem auch die speziell für Intel-Prozessoren optimierten MKL-Bibliotheken von Intel. Als am leistungsfähigsten (mit dem zusätzlichen Vorteil der leichten Portierbarkeit, da in *ANSI-C* geschrieben und als *Source-Code* verfügbar) erwies sich schließlich die frei erhältliche (*GPL-Lizenz*) FFTW-Bibliothek [117]. Wesentliches Merkmal dieser Bibliothek ist selbstoptimierender *Code*, der zur Laufzeit aus verschiedenen Algorithmus-Fragmenten einen für das System optimierten *Programmcode* zusammenstellt.

### 3.2.1.3 Berechnung der Beugungsintensität mit periodischen Randbedingungen

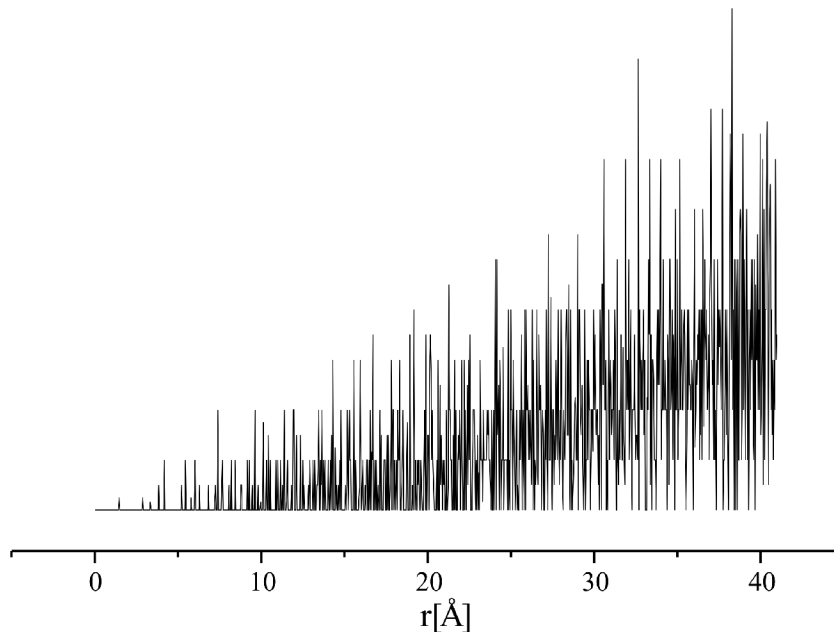
Die Berechnung der Beugungsintensität für Modelle mit periodischen Randbedingungen ist mit den oben beschriebenen Gleichungen nicht ohne einige Modifikationen möglich. Das Problem besteht in den unterschiedlichen Abstandsverteilungen in Clustern und Modellen mit periodischen Randbedingungen.



**Abbildung 3.2.1:** Häufigkeit  $N(r)$  der Abstände  $r_{BN}$  eines  $h$ -BN-Clusters mit dem ungefähren Durchmesser  $40 \text{ \AA}$ .

Die *Debye-Formel* gilt für Cluster mit endlicher Größe. In Clustern hat die Abstandsverteilung typischerweise den in Abbildung 3.2.1 gezeigten Verlauf. Es überlagern sich zwei Trends: zum einen wächst die Zahl der Nachbaratome quadratisch mit dem Abstand vom Zentralatom an. Andererseits begrenzt die endliche Clustergröße die Zahl der Nachbaratome. Die Zahl der Atome in einem be-

stimmten Abstand geht deshalb bei größeren Abständen gegen 0. Der höchste im Modell zu findende interatomare Abstand entspricht dem Cluster-Durchmesser. Anders sieht es in Modellen mit periodischen Randbedingungen aus. Abbildung 3.2.2 zeigt die Abstandsverteilung der gleichen Struktur (hexagonales BN), diesmal jedoch mit periodischen Randbedingungen berechnet. Man erkennt, wie die Häufigkeit der Abstände mit zunehmendem Abstand immer mehr anwächst. Würde man diese Abstandsverteilung in die *Debye-Formel* (siehe beispielsweise Gleichung 3.2.1 auf Seite 88) einsetzen, würden Sinus-Terme mit hoher Frequenz (= großem  $r$ ) überbetont, was in starken hochfrequenten Oszillationen und teilweise negativen Werten der Beugungsintensität resultieren würde. Es gilt also, einen Weg zu finden, die Überrepräsentation großer Abstände zu verhindern.



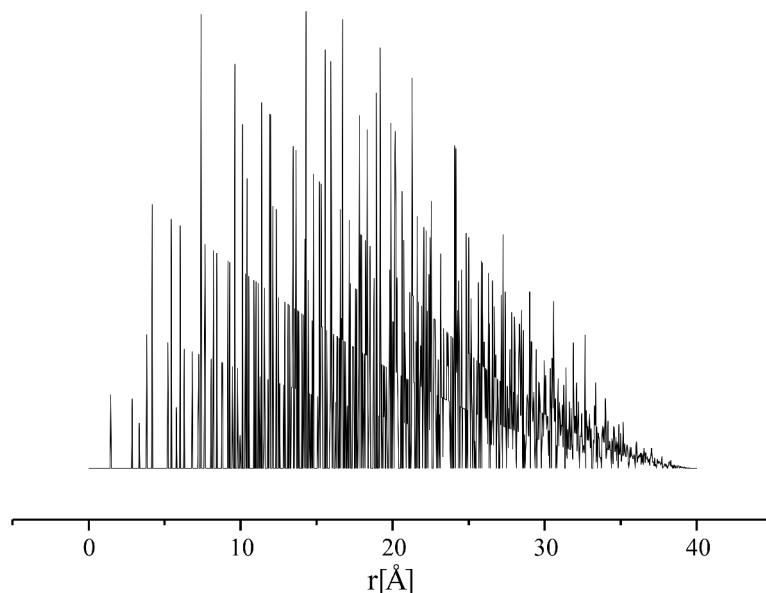
**Abbildung 3.2.2:** Häufigkeit  $N(r)$  der Abstände  $r_{BN}$  eines h-BN-Modells mit periodischen Randbedingungen.

Glücklicherweise wurde in der Literatur eine elegante Lösung des Problems gefunden [118]. Kerngedanke ist die Verwendung einer *Formverteilungsfunktion*. Die *Formverteilungsfunktion*  $FV(r)$  beschreibt für einen Körper, wie wahrscheinlich es ist, zwei Punkte im Abstand  $r$  in diesem Körper zu finden. Sie lässt sich im Prinzip für jeden beliebig geformten Körper bestimmen (üblicherweise mit *Monte-Carlo*-Methoden). Für kugelförmige Körper lässt sich jedoch eine analytische Form angeben. Für eine Kugel mit dem Durchmesser  $R$  erhält man:

$$\begin{aligned}
 FV(r, R) &= \frac{(R-r)^2 \cdot (2R+r)}{2R^3} ; 0 \leq r \leq R \\
 FV(r, R) &= 0 ; r > R
 \end{aligned} \tag{3.2.11}$$

Multiplikation der Abstandsverteilung  $N_{uv}(r)$  eines Modells mit periodischen Randbedingungen mit der *Formverteilungsfunktion*  $FV(r, R)$  aus Gleichung 3.2.11 liefert die Abstandsverteilung eines kugelförmigen Clusters mit dem Durchmesser  $R$  (Abbildung 3.2.3). Zur Berechnung der Beugungsintensität ist

in Gleichung 3.2.3 ist für Modelle mit periodischen Randbedingungen diese korrigierte Abstandsverteilung zu verwenden. Die Beugungsdaten eines Modells mit periodischen Randbedingungen werden also für einen »virtuellen Cluster« mit gleicher mittlerer Zusammensetzung wie das Modell berechnet.



**Abbildung 3.2.3:** Häufigkeit  $N(r)$  der Abstände  $r_{\text{BN}}$  in einem  $h$ -BN-Modell mit periodischen Randbedingungen nach Korrektur mit der Formverteilungsfunktion einer Kugel mit dem Durchmesser  $40 \text{ \AA}$ .

## 3.2.2 Berechnung der NMR-Daten

Wie in der Einleitung bereits erwähnt, ist mit JARMP auch die Berücksichtigung von *NMR*-Daten in der *RMC*-Optimierung möglich. Die Art der Implementierung der *NMR*-Berechnung sei im Folgenden kurz beschrieben.

In den *Reverse-Monte-Carlo*-Optimierungen wird in einer Strukturmodifikation immer nur ein Atom bewegt. Um die Rechnung zu beschleunigen werden die Daten nach der Bewegung eines Atoms nicht komplett neu berechnet, sondern inkrementell aktualisiert. Für die Beugungsdaten lässt sich dies wie oben beschrieben einfach durch *binning* der interatomaren Abstände realisieren. Etwas komplizierter ist die Situation für die Berechnung der *NMR*-Daten. Hier ändert sich bei einer Atombewegung die chemische Verschiebung des bewegten Atoms, sowie aller Atome in seiner Nähe. Zur Berechnung der chemischen Verschiebung dieser Atome benötigt man wiederum alle Atome, die diesen Nachbaratomen so nahe sind, dass sie für die Berechnung der chemischen Verschiebung berücksichtigt werden müssen.

Die bisherige (vermutlich noch verbesserbare) Implementierung der Berechnung der chemischen Verschiebung läuft deshalb so ab, dass in der Einfachschleife über alle Atome zunächst die Atome ermittelt werden, die innerhalb des zweifachen *NMR*-Wechselwirkungsradius des bewegten Atoms liegen. Anschließend werden in einer Doppelschleife die chemischen Verschiebungen aller Atome neu

berechnet, die innerhalb des einfachen *NMR*-Wechselwirkungsradius um das bewegte Atom liegen.

Besser verständlich wird das in folgendem Pseudocode<sup>3</sup>:

```

NMR_WECHSELWIRKUNGSRADIUS /* Abstand, bis zu dem ein Atom den Shift eines
Atoms beeinflussen kann */
bewege Atom i
loop j über alle Atome j!=i
  berechne Abstände rij /* auch zur Ber. der Beugungsdaten nötig */
  if r(i,j) <= 2 * NMR_WECHSELWIRKUNGSRADIUS
    speichere Atom j
    if r(i,j) <= NMR_WECHSELWIRKUNGSRADIUS
      setze flag, dass Shift von j sich ändert
end of loop j

loop i über alle gespeicherten Atome, deren Shift sich ändert
loop j über alle gespeicherten Atome
  sammle relevante Nachbaratome von Atom i
end of loop j
  berechne Shift von Atom i
end of loop i

```

Bisher kann die chemische Verschiebung eines Atoms nur aus den mittleren Abständen der ersten und zweiten Nachbarn berechnet werden. Aufgrund seiner Struktur ist der Algorithmus jedoch leicht erweiterbar, so dass auch kompliziertere Relationen zwischen chemischer Verschiebung und Positionen der Nachbaratome berücksichtigt werden können. Trotz der formal notwendigen Doppelschleife ist der Einfluss der *NMR*-Berechnung auf die Gesamtrechenzeit nur gering, da in der Doppelschleife nur ein Bruchteil aller Atome des Modells berücksichtigt werden muss.

### 3.2.3 Berechnung der potenziellen Energie

Bereits das Programm RMC von Holger Putz, der Vorläufer von JARMP, erlaubte die Einbeziehung der potenziellen Energie in den Optimierungsprozess. Dieser Teil von RMC wurde mit einigen kleineren Modifikationen in JARMP übernommen. Die Wechselwirkungsenergie zwischen zwei Teilchen kann aus einem oder mehreren der Zweikörper-Terme in Tabelle 3.2.1 berechnet werden.

Name des Potenzials	Analytische Form	Parameter
Buckingham	$V(r) = Ae^{-\frac{r}{\rho}} - \frac{C}{r^6}$	$A, \rho, C$
Lennard Jones A	$V(r) = \frac{A}{r^{12}} - \frac{B}{r^6}$	$A, B$
Lennard Jones B	$V(r) = \epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$	$\epsilon, \sigma$
Harmonisch	$V(r) = \frac{1}{2}k(r-r_0)^2$	$k, r_0$

<sup>3</sup> Dieser Pseudocode ist nur grob schematisch. Natürlich werden die Abstände des bewegten Atoms vor und nach der Berechnung der *NMR*-chemischen Verschiebung berücksichtigt und die berechneten *NMR*-Daten entsprechend inkrementell aktualisiert.

### 3.2 Details zur Implementierung

Name des Potentials	Analytische Form	Parameter
Morse	$V(r) = D \left[ \left( 1 - e^{-a(r-r_0)} \right)^2 - 1 \right]$	$D, a, r_0$
Generell	$V(r) = A \cdot e^{-\frac{r}{\rho}} \cdot \frac{1}{r^m} - \frac{C}{r^n}$	$A, \rho, m, C, n$
Dispersion	$V(r) = -\frac{C}{r^6}$	$C$
gedämpfte Dispersion	$V(r) = -\frac{C_6}{r^6} \cdot f_6(r) - \frac{C_8}{r^8} f_8(r)$ $f_{2n} = 1 - \left[ \sum_{k=0}^{2n} \frac{(br)^k}{k!} \right]$	$C_6, C_8, b$
Dämpfungs-Funktion	$P_5 = -6(x_o - x_i)^{-5} r^5$ $+ 15(x_o - x_i)^{-5} (x_i + x_o) r^4$ $- 10(x_o - x_i)^{-5} (x_i^2 + 4x_i x_o + x_o^2) r^3$ $+ 30(x_o - x_i)^{-5} (x_i^2 x_o + x_i x_o^2) r^2$ $- 30(x_o - x_i)^{-5} x_i^2 x_o^2 r$ $+ 10(x_o - x_i)^{-5} x_i^2 x_o^3$ $+ (x_o - x_i)^{-5} x_o^5$ $- 5(x_o - x_i)^{-5} x_i x_o^4$	$x_i, x_o$

**Tabelle 3.2.1:** In JARMP implementierte Potenzialfunktionen.

Um die wiederholte Berechnung der Kraftfeld-Terme während der Optimierung zu vermeiden, werden die interatomaren Wechselwirkungsenergien vor der Optimierung für alle in den Abstands-Histogrammen enthaltenen Abstände (und natürlich separat für jedes Paar von Atom-Typen) berechnet und gespeichert. Während der Optimierung wird dann auf diese gespeicherten Werte zurückgegriffen.

Wie in Tabelle 3.2.1 zu erkennen ist, besteht die Möglichkeit, das Potenzial bei großen interatomaren Abständen langsam gegen null laufen zu lassen. Dies wird durch Multiplikation des Potentials mit einer Dämpfungs-Funktion, einem Polynom fünften Grades, erreicht. Diese Funktion ist stetig ableitbar nach  $r$  und führt das Potenzial zwischen einem inneren und einem äußeren Radius langsam gegen 0.

## 3.2.4 Weitere Optimierungen des Programmcodes

Die größten Effizienz-Gewinne wurden durch die Optimierung der Beugungsdatenberechnung erzielt. Allerdings wirken sich diese Optimierungen nur aus, wenn die Beugungsdaten während der Optimierung im reziproken Raum berechnet werden. Deshalb wurde das *Reverse-Monte-Carlo*-Programm zusätzlich an einigen weiteren Stellen optimiert. Die meisten dieser Optimierungen sind trivial, aber für weniger Programmier-Erfahrene möglicherweise von Interesse und seien deshalb hier kurz geschildert.

### 3.2.4.1 Anordnung der Daten

Es kommt in einem *Reverse-Monte-Carlo*-Algorithmus sehr häufig vor, dass auf eine große Anzahl von Werten die gleichen, relativ einfachen mathematischen Operationen angewendet werden müssen. Beispielsweise sind in jedem Schritt die Abstände des bewegten Atoms zu allen anderen Atomen (einschließlich denen in den Nachbarzellen) zu bestimmen. Moderne Prozessoren können solche Operationen sehr effizient durchführen, indem sie jeweils mehrere Fließkomma-Werte in einem Schritt verarbeiten (der *SIMD*-Befehlssatz moderner *INTEL*-Prozessoren erlaubt beispielsweise die Verarbeitung von vier Fließkomma-Werten auf einmal). Damit diese Parallel-Verarbeitung (die man häufig auch als Vektorisierung bezeichnet) möglich ist, müssen die Daten jedoch entsprechend angeordnet sein. Dazu ein Beispiel: Für die Speicherung der Koordinaten aller Atome bieten sich in *C* zwei verschiedene Möglichkeiten an:

1. als *array* von Strukturen:

```
struct AtomStruktur{float x; float y; float z};  
struct AtomStruktur AtomKoordinaten[1000]
```

2. als Struktur aus *arrays*:

```
struct AtomStruktur{float x[1000]; float y[1000]; float z[1000]};  
struct AtomStruktur AtomKoordinaten
```

Nur in der (etwas gewöhnungsbedürftigen) zweiten Variante sind die Daten so angeordnet, dass eine Parallel-Verarbeitung möglich ist. Die Datenstrukturen in Geschwindigkeits-bestimmenden Bereichen des Programms wurden deswegen durchweg als Strukturen von *arrays* angeordnet. Außerdem wurden die Anweisungen möglichst so sortiert, dass Rechenoperationen an vektorisierbaren Datenstrukturen in separaten Schleifen stehen und alle auf einmal abgearbeitet werden können (also nicht die Form »Rechne einen Abstand aus; Tue etwas anderes; Rechne wieder einen Abstand aus ...« sondern »Rechne alle Abstände aus und speichere sie; Tue etwas anderes...«)

### 3.2.4.2 Beschränkung der numerischen Genauigkeit

Wie oben beschrieben ermöglichen die *SIMD*-Befehle moderner *INTEL*-Prozessoren die gleichzeitige Verarbeitung von vier Fließkomma-Werten. Dies ist jedoch nur mit Fließkomma-Werten einfacher Genauigkeit möglich. Daher werden in *JARMP* bis auf wenige Ausnahmen nur Fließkomma-Variablen einfacher Genauigkeit verwendet. Wie sich in Testrechnungen zeigte, sind die Unterschiede zwischen den Ergebnissen mit einfacher und von mit doppelter Fließkomma-Präzision durchgeführter Optimierungen äußerst gering. Hinzu kommt, dass der numerischen Genauigkeit in einer *Reverse-Mon-*

*te-Carlo*-Optimierung ohnehin weniger Bedeutung zukommt als beispielsweise in einer quantenchemischen Rechnung.

Die Steigerung der Rechengeschwindigkeit durch Beschränkung der numerischen Genauigkeit ist beachtlich. Rechnungen mit einfacher Fließkomma-Genauigkeit sind etwa 2,5 mal (bei Berechnung der Beugungsdaten im Realraum) bis 2,8 mal (bei Berechnung der Beugungsdaten im reziproken Raum) so schnell wie Rechnungen mit doppelter Fließkomma-Genauigkeit.

### 3.3 Performance

Angesichts des Methoden-bedingt wesentlich höheren Rechenaufwandes bei Berechnung der Beugungsdaten im reziproken Raum war die entscheidende Frage nach Fertigstellung des *Reverse-Monte-Carlo*-Programms, wie stark sich die Rechenzeiten durch Berechnung der Beugungsdaten im reziproken Raum verlängern. Daher seien hier die Ergebnisse einiger Testrechnungen vorgestellt.

Alle Testrechnungen wurden auf einem INTEL-XEON-Doppelprozessor-System durchgeführt. Die Berechnungen der Fourier-Transformationen erfolgten mit der *multithreading*-fähigen Version der FFTW-Programmbibliotheken mit jeweils zwei *threads* für die Berechnung der Beugungsintensität und einem *thread* für die Berechnung der *radialen Verteilungsfunktion* aus der Beugungsintensität (die Verteilung dieser Transformation auf zwei *threads* brachte keinen Geschwindigkeitsgewinn). Während der Testrechnungen liefen keine weiteren Programme außer den üblichen System-Prozessen. Geschwindigkeits-beeinflussende Optimierungs-Parameter wie die Auflösung  $\Delta r$  und der Maximalwert  $r_{max}$  der gespeicherten interatomaren Abstände wurden auf in der Praxis gebräuchliche Werte gesetzt. Für die Realraum-Rechnungen wurde  $\Delta r=0,03 \text{ \AA}$  und  $r_{max}=20 \text{ \AA}$  gewählt. Bei Berechnung der Beugungsdaten im reziproken Raum war  $\Delta r=0,038 \text{ \AA}$  (ein Wert von 0,03 war nicht möglich, da die Zahl der Datenpunkte für die *Fast-Fourier-Transformation*  $2^n$  sein muss) und  $r_{max}=628 \text{ \AA}$  (dieser absurd hoch erscheinende Wert ist nötig, um eine ausreichend hohe Auflösung der Beugungsintensität zu erhalten), resultierend in 16384 Datenpunkten für die *Fourier-Transformation* von  $N_{uv}(r)$  nach  $I(Q)$ .

In einer ersten Serie von Rechnungen wurden Beugungsdaten in Form der *reduzierten radialen Verteilungsfunktion*  $G(r)$  für bis zu drei verschiedene Beugungsexperimente berechnet (Röntgen-, Elektronen- und Neutronenstrahlung). Zum Vergleich wurden die Daten im Realraum und im reziproken Raum berechnet. Die Strukturmodelle waren die in Kapitel 4.2 auf Seite 123 beschriebenen Modelle für  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ : ein *Cluster* mit 979 Atomen und ein *MD-Modell* mit 5616 Atomen und periodischen Randbedingungen. Um die Rechenzeiten nicht durch möglicherweise unterschiedliche Akzeptanzraten zu beeinflussen, wurde der Temperaturfaktor auf einen extrem hohen Wert gesetzt, so dass alle Atombewegungen akzeptiert wurden.

### 3.3 Performance

	<b>G(r) Realraum</b>	<b>G(r) reziproker Raum</b>
<b>MD-Modell, 3 Experimente</b>	330	706
<b>Cluster, 3 Experimente</b>	33	416
<b>MD-Modell, 1 Experiment</b>	308	430
<b>Cluster, 1 Experiment</b>	20	143

**Tabelle 3.3.1:** Rechenzeit [s] für 20000 Schritte einer Reverse-Monte-Carlo-Optimierung bei Berechnung der Beugungsdaten im Realraum und im reziproken Raum. Das MD-Modell enthält 5616 Atome, der Cluster 979 Atome.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3.3.1 zusammengestellt. Mit dem (im Vergleich zu dem in den Rechnungen in Kapitel 4.4 verwendeten Modell sehr großen) *MD-Modell* ist der Mehraufwand bei Berechnung der Beugungsdaten im reziproken Raum vertretbar, die Rechenzeit verdoppelt sich hier etwa (im in der Praxis kaum relevanten Fall nur eines Beugungsexperiments steigt die Rechenzeit sogar nur um etwa 50 %). Anders liegt der Fall bei Rechnungen mit dem *Cluster-Modell*. Hier nimmt die Berechnung der interatomaren Abstände nur einen Bruchteil der Zeit in Anspruch, so dass die Transformationen der interatomaren Abstände in den reziproken Raum und zurück stark Geschwindigkeitsbestimmend werden. Die Rechenzeit verzehnfacht sich hier bei Berechnung der Beugungsdaten im reziproken Raum.

	<b>G(r) Realraum</b>	<b>G(r) reziproker Raum</b>	<b>S(Q)</b>
<b>MD-Modell, 3 Experimente</b>	330	706	510
<b>Cluster, 3 Experimente</b>	33	416	225

**Tabelle 3.3.2:** Rechenzeit [s] für 20000 Schritte einer RMC-Optimierung. Vergleich zwischen  $G(r)$  und  $S(Q)$ .

Berechnet man  $G(r)$  im reziproken Raum, sind dafür zwei *Fourier-Transformationen* nötig. Einfacher ist es, wenn man das Modell statt an  $G(r)$  an  $I(Q)$  oder (die üblichere Variante) an  $S(Q)$  anpasst. In diesem Fall ist nur die *Fourier-Transformation* der interatomaren Abstände in den reziproken Raum nötig. In Tabelle 3.3.2 erkennt man, dass sich der rechnerische Mehraufwand für die Berechnung der Beugungsdaten im reziproken Raum deutlich reduziert, wenn man statt an  $G(r)$  and  $S(Q)$  anpasst.

Anzumerken ist, dass  $S(Q)$  mit der gleichen  $Q$ -Auflösung ( $0,01 \text{ \AA}^{-1}$ ) berechnet wurde, wie sie in den Rechnungen verwendet wurde, in denen  $G(r)$  berechnet wurde. Gibt man sich mit einer geringeren  $Q$ -Auflösung zufrieden, kann man die Rechnung durch Verringerung der Zahl der Punkte der *Fourier-Transformation* weiter beschleunigen.

Die oben beschriebenen mit dem *MD-Modell* erhaltenen Resultate wurden mit einem sehr großem Modell erhalten. Große Modelle sind zwar in Modellierungen von Festkörpern zu bevorzugen, im Verlauf dieser Dissertation zeigte es sich jedoch, dass damit innerhalb vertretbarer Rechenzeiten keine



brauchbaren Resultate erhalten wurden. Daher wurden einige Rechnungen (Kapitel 4.4) mit einem kleineren *MD-Modell* mit nur 702 Atomen durchgeführt.

	<b>G(r) Realraum</b>	<b>G(r) reziproker Raum</b>	<b>S(Q)</b>
<b>MD-Modell, 702 Atome 3 Experimente</b>	142	538	367
<b>MD-Modell 5616 Atome 3 Experimente</b>	330	706	510

*Table 3.3.3: Rechenzeit [s] für 20000 Schritte einer RMC-Optimierung. Abhängigkeit von der Modellgröße.*

In den Rechnungen mit dem kleineren *MD-Modell* wirkt sich der Mehraufwand für die Berechnung der Beugungsdaten im reziproken Raum sehr viel drastischer aus (Tabelle 3.3.3). Bei Anpassung an  $G(r)$  steigt die Rechenzeit gegenüber der Berechnung im Realraum etwa um den Faktor vier. Beschränkt man sich auf die Anpassung an  $S(Q)$ , ist die Rechenzeit immer noch rund dreimal so lang<sup>4</sup>. Dies ist, bei Rechenzeiten von knapp einer Woche (Kapitel 4.4) für eine Optimierung mit Berechnung der Beugungsdaten im Realraum, ein hoher Preis.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die vorliegende Implementierung die Berechnung der Beugungsdaten im reziproken Raum in den Bereich des praktisch Möglichen rückt. Angesichts des Methoden-bedingt viel höheren Aufwands ist die letztlich erreichte Rechengeschwindigkeit überraschend hoch. Wie hoch, hängt von der Größe des Modells ab. Je kleiner das Modell ist, desto größer wird der Anteil der Berechnung der Beugungsdaten an der Gesamt-Rechenzeit und desto stärker fällt der Mehraufwand für die Berechnung der Beugungsdaten im reziproken Raum ins Gewicht. Die Berechnung von  $G(r)$  mit dem Umweg über die Beugungsintensitäten erscheint im Hinblick auf die geringen Auswirkungen auf die Struktur (Kapitel 4.2.2.2) verglichen mit einer Berechnung im Realraum zu aufwändig. Sinnvoller und aufgrund des geringeren Aufwandes praktisch durchführbar erscheint die Anpassung an  $S(Q)$  oder andere im reziproken Raum definierten Daten.

## 3.4 Berechnung der Beugungsdaten im reziproken Raum - Einfluss ausgewählter Parameter

Die Berechnung der Beugungsdaten im reziproken Raum erfordert die Einstellung einiger sowohl für die Rechenzeit als auch für die Qualität der berechneten Daten entscheidender Parameter. Der Einfluss der wichtigsten Parameter sei im Folgenden kurz beschrieben. Der Einfluss der Parameter wurde zunächst an einem kristallinen System untersucht (kristallines *h-BN*), und ergänzend an einem amorphen System. Mit einem kristallinen System zeigt sich der Einfluss der Parameter deutlicher als

<sup>4</sup> Dies kann jedoch etwas verringert werden, wenn man sich mit einer geringeren  $Q$ -Auflösung zufrieden gibt.

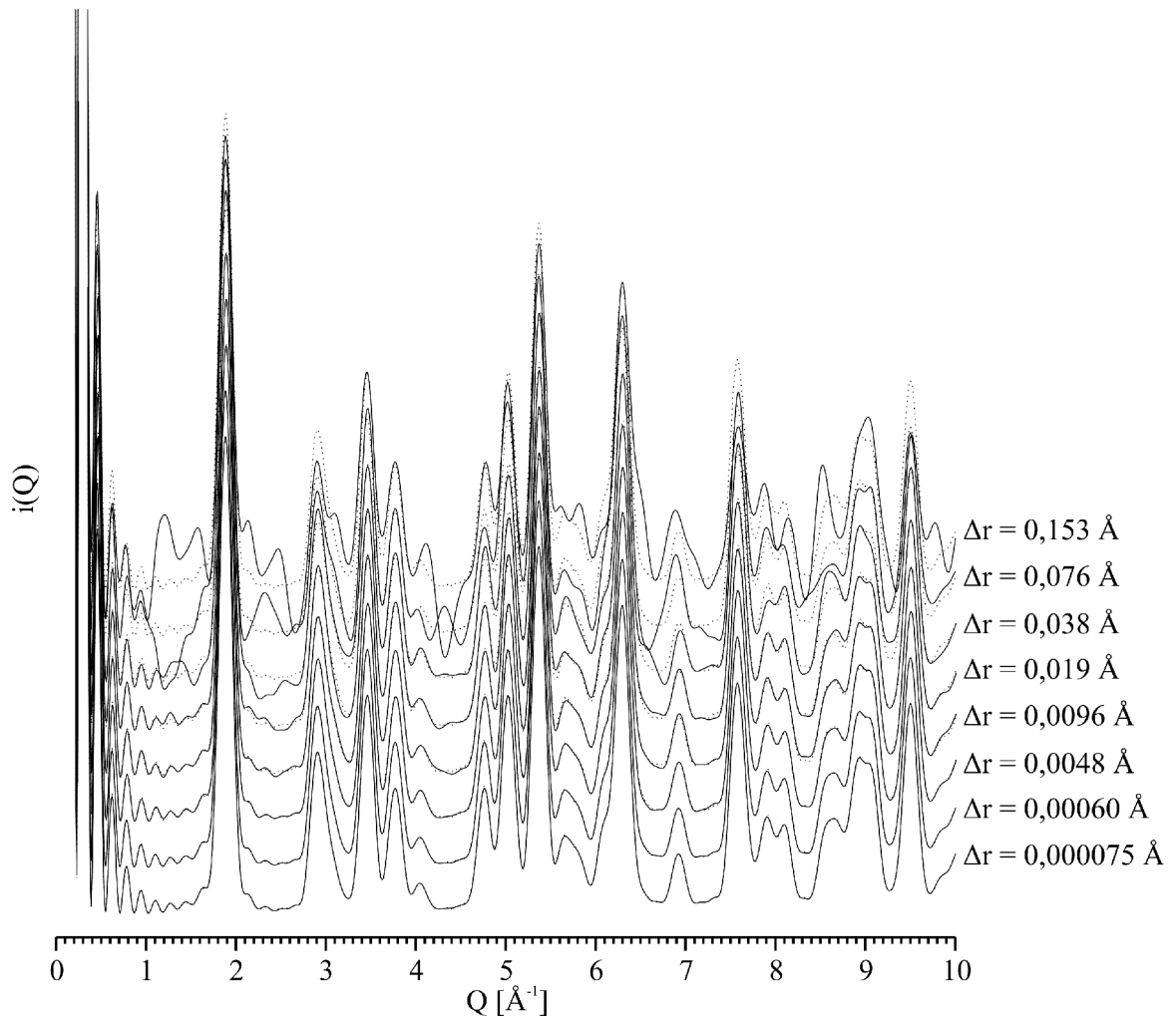
mit einem amorphen System. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Rechnungen ist jedoch das amorphe System relevant.

### 3.4.1 Einfluss von $\Delta r$

Der Einfluss der Abstandsauflösung  $\Delta r$  auf die berechnete Beugungsintensität zeigt sich am deutlichsten mit dem Modell einer kristallinen Substanz, da hier die Beugungsintensität schärfer ausgeprägte Peaks hat und empfindlicher Variationen der Berechnungsparameter reagiert. In Abbildung 3.4.1 erkennt man, dass die mit diskretisierten interatomaren Abständen berechnete Beugungsintensität<sup>5</sup> bis zu einer Auflösung  $\Delta r$  von etwa 0,01 Å nicht von der exakt (d. h. ohne Diskretisierung der interatomaren Abstände) berechneten Beugungsintensität unterscheidbar ist. Mit noch gröberen Abstandsaufösungen treten dann zunehmend Abweichungen auf, bis schließlich die Beugungsintensität bei einer Abstandsauflösung von etwa 0,08 Å teilweise negativ wird. Es sei darauf hingewiesen, dass sich die Zahl der Datenpunkte der *Fourier-Transformationen* zwischen den verschiedenen in Abbildung 3.4.1 dargestellten Beugungsintensitäten jeweils verdoppelt. Daher sollte man mit der größtmöglichen Abstandsauflösung rechnen, hier also etwa 0,01 Å.

---

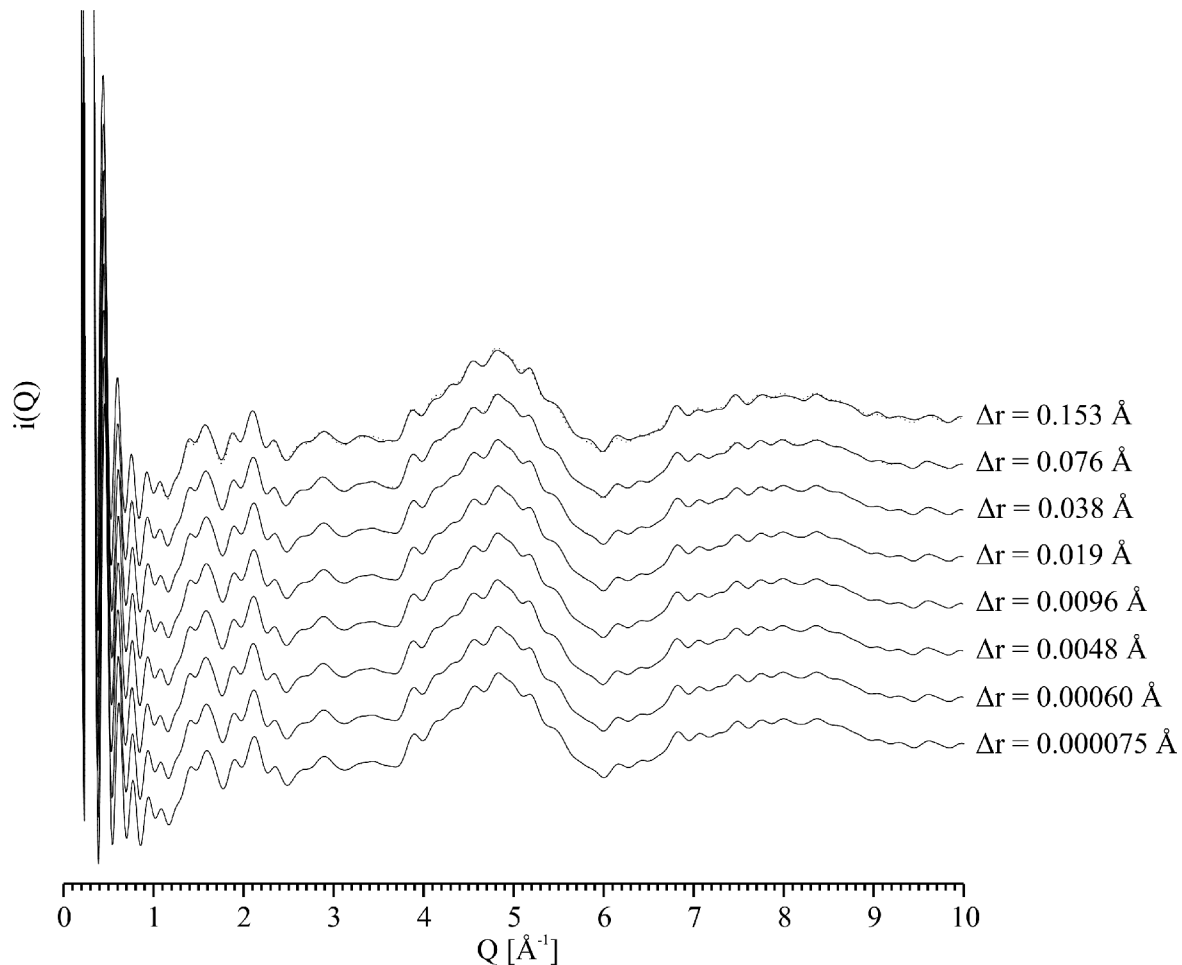
<sup>5</sup> Gezeigt ist hier die reduzierte Interferenzfunktion (zur Definition siehe Seite 25), deren Peak-Intensität mit steigendem Winkel weniger stark abfällt als die Peak-Intensität der Streu-Intensität.



**Abbildung 3.4.1:** Mit diskretisierten interatomaren Abständen und verschiedenen Auflösungen  $\Delta r$  berechnete reduzierte Interferenzfunktion  $i(Q)$  eines h-BN-Clusters mit einem Durchmesser von etwa 40 Å. Zum Vergleich jeweils die exakt (ohne Diskretisierung der interatomaren Abstände) berechnete Beugungsintensität. —: berechnet mit diskretisierten interatomaren Abständen ...: berechnet ohne Diskretisierung der Abstände.

Die Streuintensität amorpher Systeme hat einen weitaus schwächer strukturierten Verlauf als die Streuintensität eines Kristalls. Es zeigte sich (Abbildung 3.4.2), dass man hier noch mit relativ groben Abstandsaufösungen  $\Delta r$  von etwa 0,08 Å Beugungsintensitäten erhält, die sich von den exakt berechneten nicht unterscheiden. Die größtmögliche Abstandsauflösung  $\Delta r$  (und damit die minimal mögliche Zahl der Datenpunkte der *Fourier-Transformation*) hängt von der Amorphizität des Modells ab<sup>6</sup>. Für die in dieser Arbeit verwendeten amorphen Modelle erwies sich eine Auflösung  $\Delta r$  von etwa 0,04 Å als vollkommen ausreichend.

<sup>6</sup> Die Beugungsdaten in Abbildung 3.4.2 wurden an einem Reverse-Monte-Carlo-optimierten Modell berechnet. Zur Berechnung der Beugungsdaten der etwas geordneteren Startstruktur (hier nicht gezeigt) ist eine etwas kleinere minimale Abstandsauflösung erforderlich.

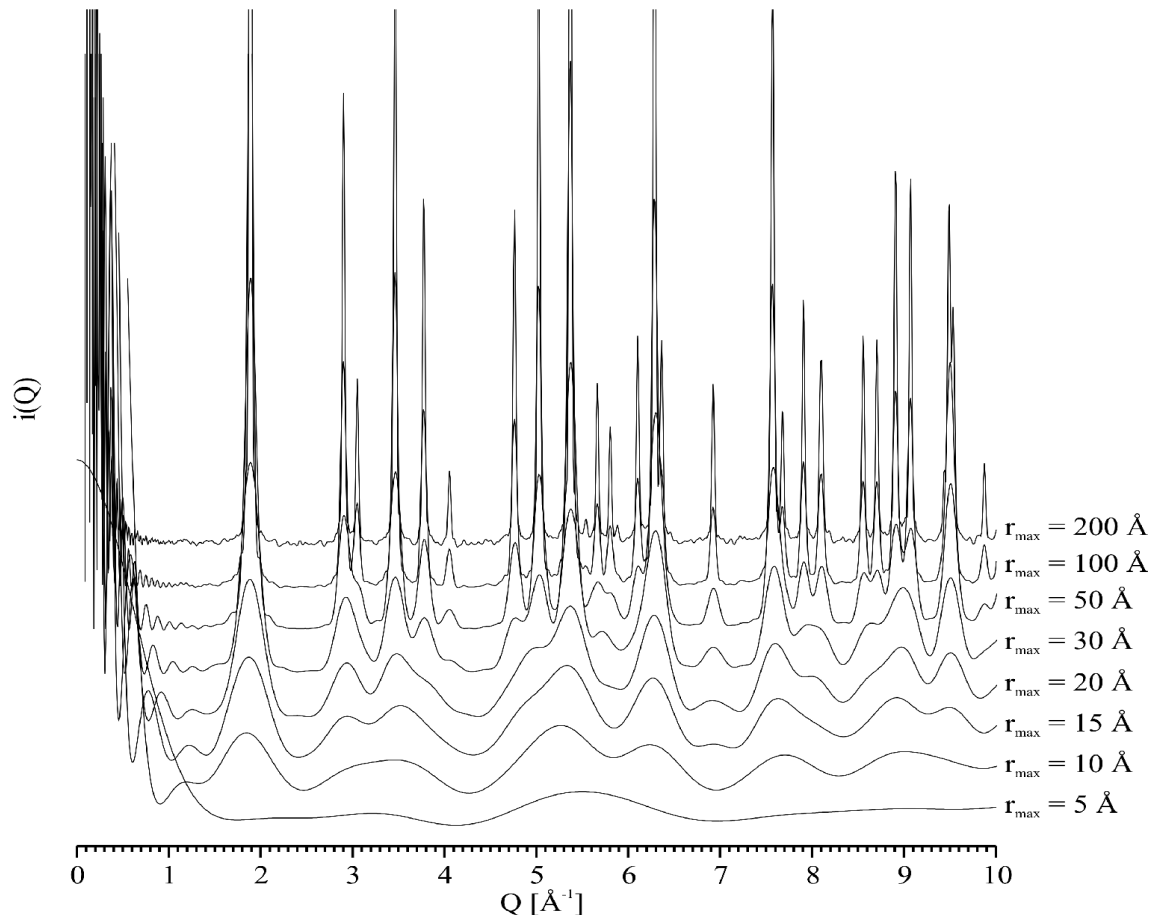


**Abbildung 3.4.2:** Mit diskretisierten interatomaren Abständen und verschiedenen Auflösungen  $\Delta r$  berechnete reduzierte Interferenzfunktion  $i(Q)$  eines Modells von amorphem  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ . Zum Vergleich jeweils die exakt (ohne Diskretisierung der interatomaren Abstände) berechnete Beugungsintensität. —: berechnet mit diskretisierten interatomaren Abständen ...: berechnet ohne Diskretisierung der Abstände.

## 3.4.2 Einfluss der Clustergröße

Die berechneten Streuintensitäten sind immer auch abhängig von der Größe und von der Form des Clusters. Während beide Parameter bei der Optimierung von *Cluster-Modellen* vorgegeben sind und nicht explizit gewählt werden müssen, stellt sich bei Rechnungen mit Modellen mit periodischen Randbedingungen die Frage nach dem geeigneten Durchmesser<sup>7</sup> des zur Berechnung der Beugungsintensität verwendeten virtuellen Clusters (zur Erläuterung des Begriffs »virtueller Cluster« sei auf Kapitel 3.2.1.3 verwiesen). Außerdem ist natürlich auch zu klären, wie realitätsnah Beugungsdaten sind, die mit zwangsläufig relativ kleinen Strukturmodellen berechnet werden.

<sup>7</sup> Prinzipiell wäre auch möglich, durch entsprechende Wahl der Formverteilungsfunktion (vgl. Kapitel 3.2.1.3) die Form des virtuellen Clusters zu variieren. Diese Möglichkeit ist jedoch nicht implementiert.



**Abbildung 3.4.3:** Berechnete reduzierte Interferenzfunktionen  $i(Q)$  eines Modells von kristallinem h-BN mit periodischen Randbedingungen. Die Berechnung erfolgte für verschiedene Durchmesser  $r_{\max}$  des virtuellen Clusters (zur Erläuterung s. Kapitel 3.2.1.3 auf Seite 91).

In Abbildung 3.4.3 ist die berechnete *reduzierte Interferenz-Funktion*  $i(Q)$  (eine skalierte Form der Beugungsintensität) eines Modells von kristallinem hexagonalem *Bornitrid* für verschiedene Durchmesser  $r_{\max}$  des virtuellen Clusters dargestellt. Für sehr kleine Cluster-Durchmesser hat die berechnete Beugungsintensität nicht die für Kristalle typischen scharfen Peaks, sondern breite, eher an amorphe Verbindungen erinnernde Banden. Mit zunehmender Cluster-Größe werden die Banden schärfer, bis man schließlich bei einem Cluster-Durchmesser von etwa 200  $\text{\AA}$  die für Kristalle typischen scharfen Peaks findet. Dies spiegelt die bekannte Tatsache wider, dass die kristallinen Bereiche in einer Substanz eine bestimmte Mindestgröße haben müssen, um in einem Diffraktogramm erkennbar zu sein. Auch »Röntgen-amorphe« Substanzen können auf sehr kleiner Längenskala kristallin sein. Die Daten in Abbildung 3.4.3 zeigen, dass man für kristalline Modelle sehr große Durchmesser des virtuellen Clusters ansetzen muss, um realistische Beugungsintensitäten zu erhalten.

Neben der Form der Peaks wird durch die Größe des Clusters die Kleinwinkelstreuung beeinflusst. Experimentell wird die Kleinwinkelstreuung meist nicht registriert, da die Messungen erst ab einer *Streuvektorlänge*  $Q_{\min}$  beginnen, bei der der Einfluss der Kleinwinkelstreuung vernachlässigbar ist. Man extrapoliert in diesen Fällen die Kleinwinkelstreuung meist linear nach  $I(0)=0$  [25]. Bei Rechnungen an

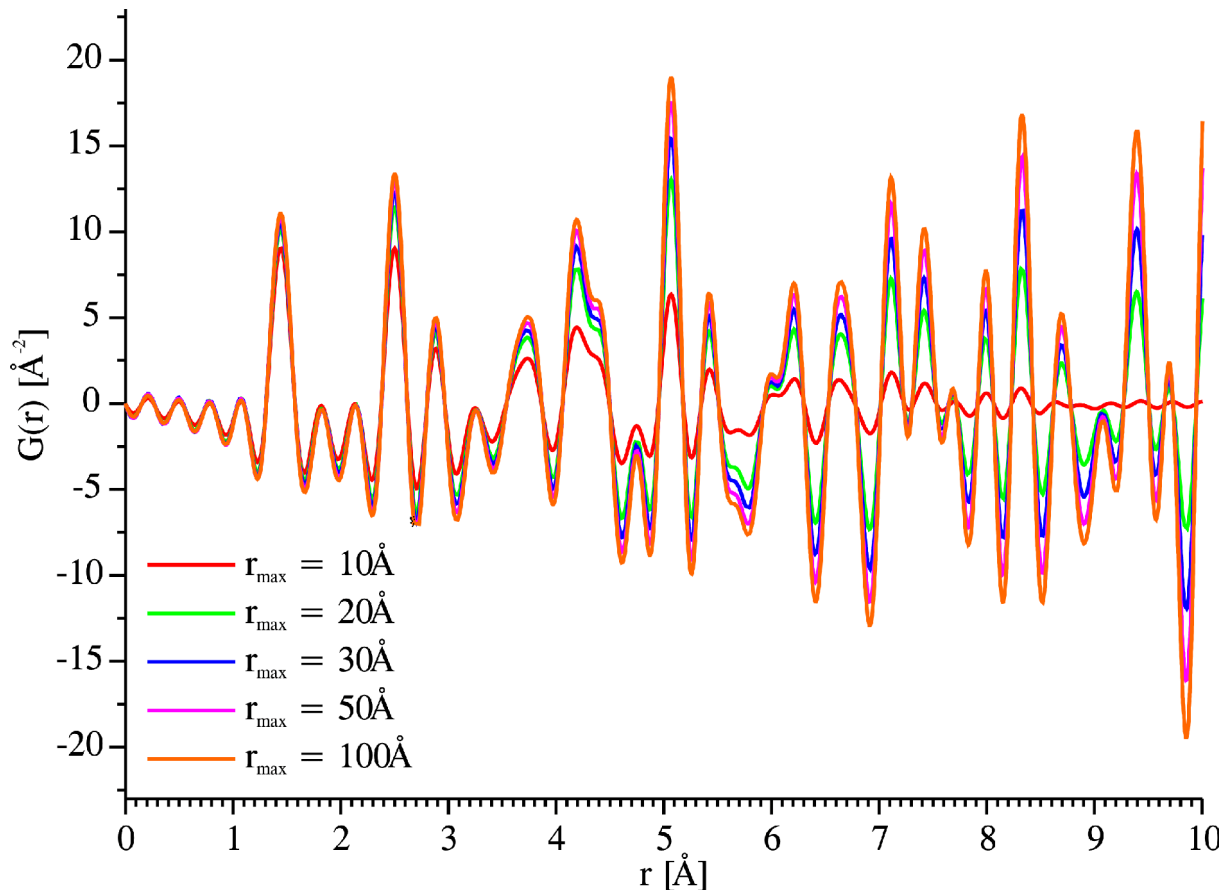
relativ kleinen Modellen tritt die Kleinwinkelstreuung jedoch immer als unvermeidbarer Nebeneffekt auf. Mit zunehmender Größe des Modells erstreckt sich die Kleinwinkelstreuung über einen immer kleineren Winkel-Bereich. Leider lässt sich der Effekt der Kleinwinkelstreuung nicht eliminieren, da sie nicht exakt berechnet werden kann.

Die Kleinwinkelstreuung ist vor allem dann von Bedeutung, wenn aus der berechneten Beugungsintensität die *reduzierte radiale Verteilungsfunktion*  $G(r)$  berechnet werden soll. Die untere Integrationsgrenze ist dann so zu wählen, dass sie jenseits des Bereichs der Kleinwinkelstreuung liegt. Würde man über den Bereich der Kleinwinkelstreuung mit integrieren, lieferte die Integration nicht die *reduzierte radiale Verteilungsfunktion*  $G(r)=4\pi r(\rho(r)-\rho_0(r))$ , sondern die *radiale Korrelationsfunktion*  $T(r)=4\pi r\rho(r)$  (vgl. S. 26). Abbildung 3.4.3 zeigt, dass man die untere Integrationsgrenze bei etwa  $Q_{min}=1,4 \text{ \AA}^{-1}$  ansetzen sollte. Der Einfluss der Integrationsgrenzen wird noch detaillierter in einem eigenen Kapitel abgehandelt (Kapitel 3.4.3 auf S. 108ff).

Angesichts der erst für extrem große kristalline Modelle realistischen Beugungsintensität erscheint es zunächst fraglich, wie sinnvoll es überhaupt ist, die Beugungsintensitäten für üblicherweise recht kleine Strukturmodelle im reziproken Raum zu berechnen. Hierzu ist zweierlei anzumerken: erstens sind die Effekte der Modell-Größe auf die Beugungsintensität nur bei kristallinen Strukturen derart ausgeprägt (s. u.), zweitens sind die Effekte der endlichen Modellgröße auf die aus der Beugungsintensität berechnete *reduzierte radiale Verteilungsfunktion*  $G(r)$  wesentlich geringer, wie Abbildung 3.4.4 zeigt. Die Peaks der *reduzierten radialen Verteilungsfunktion*  $G(r)$  werden mit zunehmender Modellgröße höher, die deutlichsten Unterschiede findet man bei großen Abständen (hier zeigen sich die Effekte der endlichen Modellgröße)<sup>8</sup>. Die Höhe der Peaks bei kleineren Abständen ändert sich mit variierender Modellgröße nur wenig. Auch die Form der Banden ändert sich kaum. Selbst mit dem größten Cluster erhält man noch breite Banden der *radialen Verteilungsfunktion* anstatt der für ein kristallines Modell zu erwartenden scharfen Peaks.

---

<sup>8</sup> Anders als die reduzierten radialen Verteilungsfunktionen amorpher Substanzen oszillieren die reduzierten radialen Verteilungsfunktionen eines Kristalls auch bei großen Abständen noch stark, so dass Effekte der endlichem Modellgröße hier deutlich in Erscheinung treten.



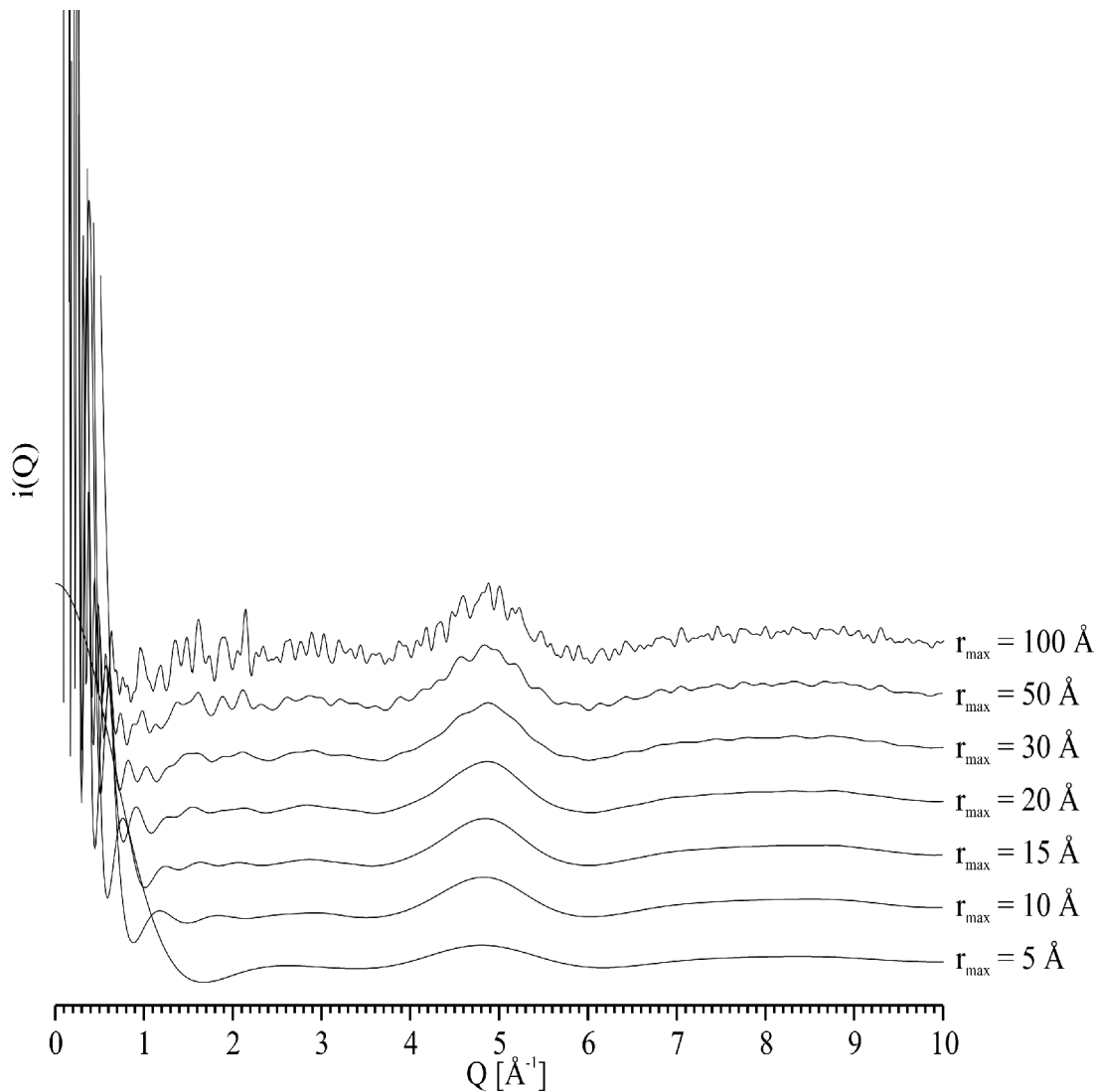
**Abbildung 3.4.4:** Aus den Beugungsintensitäten in Abbildung 3.4.3 berechnete reduzierte radiale Verteilungsfunktionen  $G(r)$ . Integriert wurde von  $1,4 \text{ \AA}^{-1}$  bis  $22 \text{ \AA}^{-1}$ . Alle dargestellten Funktionen haben den gleichen X- und Y-Maßstab.

Modelle kristalliner Substanzen sind als empfindliche Tests für die Qualität der berechneten Beugungsdaten interessant, für die in dieser Arbeit behandelten amorphen Modelle sind sie jedoch weniger relevant. Eine entscheidende Frage ist, ob es auch im Fall amorpher Modelle nötig ist, extrem große virtuelle Cluster zu verwenden, um realistische Beugungsdaten zu erhalten<sup>9</sup>.

Das Testen verschiedener Größen des virtuellen Clusters ist mit amorphen Modellen schwieriger als mit dem Modell des kristallinen *h*-BN. Das größte zur Verfügung stehende amorphe Modell (ein *Reverse-Monte-Carlo*-optimiertes Modell für amorphes  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ ) hat Zell-Längen von knapp  $40 \text{ \AA}$  (kubische Simulationszelle). Erhöht man  $r_{\text{max}}$  (den Durchmesser des zur Berechnung der Beugungsintensität mit periodischen Randbedingungen benutzten virtuellen Clusters) auf Werte, die größer sind als der halbe Zell-Durchmesser, so wird die in die Berechnung der Beugungsdaten eingehende Struktur zunehmend periodisch. Dies führt in den berechneten Beugungsintensitäten (Abbildung 3.4.5) zum Auftreten von Peaks (anstelle breiter, konturloser Banden), ein typisches Merkmal

<sup>9</sup> Prinzipiell ist es natürlich möglich, bei Modellen mit periodischen Randbedingungen durch entsprechende Wahl von  $r_{\text{max}}$  den virtuellen Cluster extrem groß zu wählen. Zwei Argumente sprechen jedoch dagegen: Erstens enthalten die berechneten Beugungsdaten bei Werten von  $r_{\text{max}} > \frac{1}{2} \cdot \text{Zelldurchmesser}$  künstliche Periodizitäten (siehe hierzu die weiteren Erläuterungen in diesem Kapitel). Zweitens erhöht sich mit zunehmendem  $r_{\text{max}}$  die Rechenzeit, da mehr interatomare Abstände zu berechnen sind (Erhöhung der Zahl der Nachbarzellen).

kristalliner Strukturen. Für Werte von  $r_{\max}$ , die kleiner sind als der halbe Modell-Durchmesser, zeigt die berechnete Beugungsintensität hingegen den für amorphe Substanzen typischen unstrukturierten Verlauf. Unterhalb des kritischen Wertes von  $r_{\max}$ , ab dem sich Periodizitäten zeigen, ändert sich die Gestalt der berechneten Beugungsintensitäten nur wenig, anders als bei den oben betrachteten kristallinen Modellen. Auch hier erkennt man, dass sich die Kleinwinkelstreuung besonders bei kleinen Modellen über einen sehr weiten Bereich erstreckt, im kleinsten Modell bis etwa  $1,5 \text{ \AA}^{-1}$ .

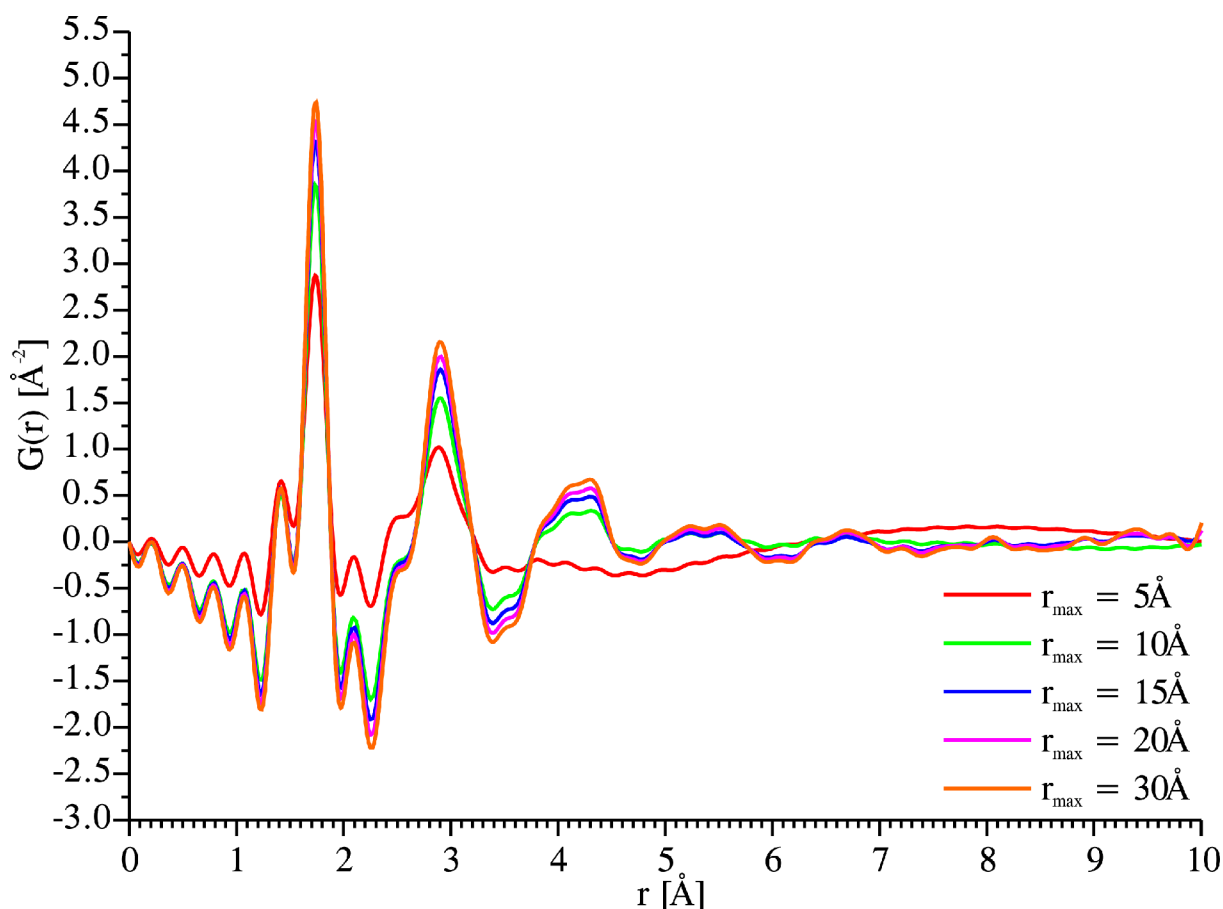


**Abbildung 3.4.5:** Mit der Debye-Formel berechnete reduzierte Interferenzfunktionen  $i(Q)$  eines Modells von amorphem  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ . Die Berechnung erfolgte für verschiedene Durchmesser  $r_{\max}$  des virtuellen Clusters (zur Erläuterung vgl. Kapitel 3.2.1.3). Die Simulationszelle des Modells ist kubisch mit Zell-Längen von  $39 \text{ \AA}$ .

Die aus den Beugungsintensitäten in Abbildung 3.4.5 berechneten reduzierten radialen Verteilungsfunktionen  $G(r)$  (Abbildung 3.4.6) zeigen den bereits in den kristallinen  $h$ -BN-Modellen beobachteten Trend. Mit zunehmender Größe des Modells nehmen die Amplituden von  $G(r)$  zu. Da  $G(r)$  als Folge der Amorphizität des Modells bereits ab relativ kleinen Abständen von etwa  $8 \text{ \AA}$  praktisch konstant



ist<sup>10</sup>, finden sich Unterschiede vor allem bei kleinen Abständen. Bei schrittweiser Vergrößerung von  $r_{max}$  findet man zunächst größere Unterschiede in den *reduzierten radialen Verteilungsfunktionen*. Ein Ausreißer ist die *reduzierte radiale Verteilungsfunktion* des kleinsten Modells (Durchmesser 5 Å). Hier wirkt sich problematisch aus, dass teilweise über den Bereich der Kleinwinkelstreuung mit integriert wurde. Ab einem Wert von  $r_{max} \approx 20$  Å sind die Unterschiede der berechneten Funktionen nur noch gering. Die Modellgröße reicht also aus, um brauchbare Beugungsdaten zu berechnen. Man muss sich aber bewusst sein, dass sich die Beugungsdaten auch bei weiterer Vergrößerung von  $r_{max}$  (wenn auch nur geringfügig) weiter verändern. Auch die im reziproken Raum berechneten Beugungsdaten ahmen also aufgrund der begrenzten Modellgröße die Realität nicht perfekt nach.



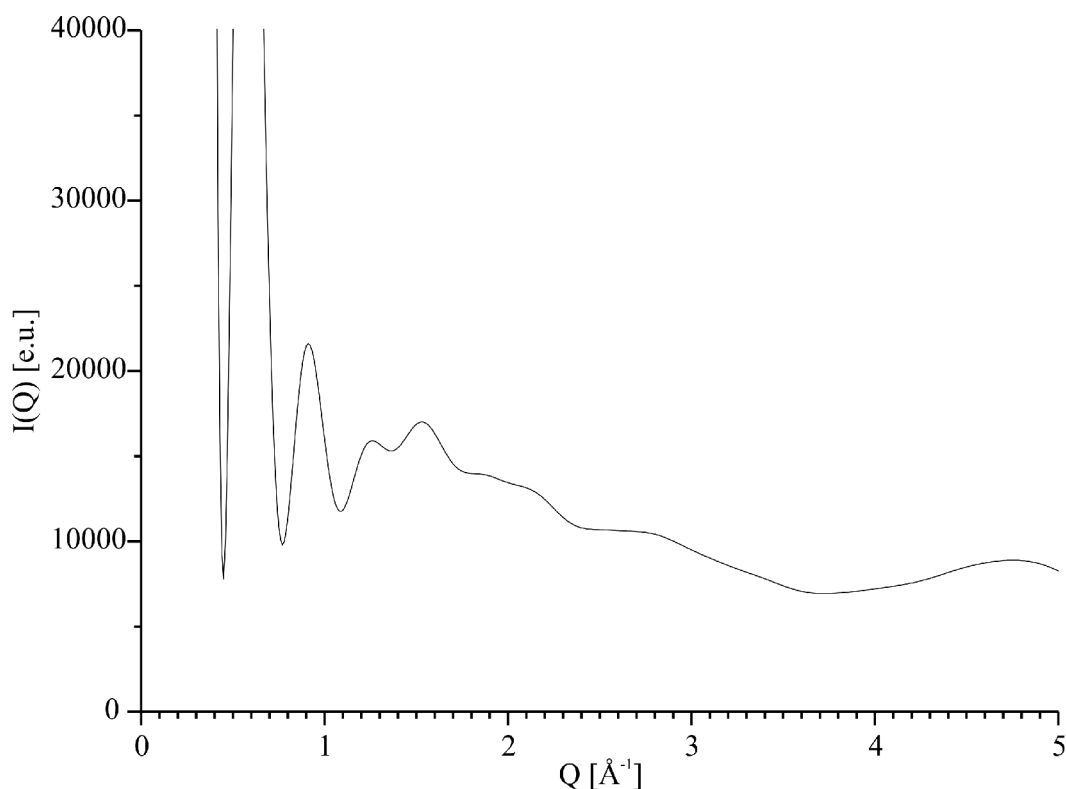
**Abbildung 3.4.6:** Reduzierte radiale Verteilungsfunktionen  $G(r)$ , berechnet aus den in Abbildung 3.4.5 gezeigten Beugungsintensitäten. Integrationsgrenzen:  $0,8 \text{ Å}^{-1}$  bis  $22 \text{ Å}^{-1}$ . Gezeigt sind nur die mit relativ kleinen Werten von  $r_{max}$  erhaltenen Daten, da bei größeren Werten Periodizitäten die Daten verfälschen.

<sup>10</sup> Diesem günstigen Umstand ist zu verdanken, dass auch die mit relativ kleinen Modellen berechneten radialen Verteilungsfunktionen für den Vergleich mit experimentellen Daten brauchbar sind, denn gerade in dem Bereich, in dem sich die endliche Modellgröße am stärksten auswirkt, geht  $G(r)$  gegen 0.

## 3.4.3 Einfluss der Integrationsgrenzen

### 3.4.3.1 Untere Integrationsgrenze

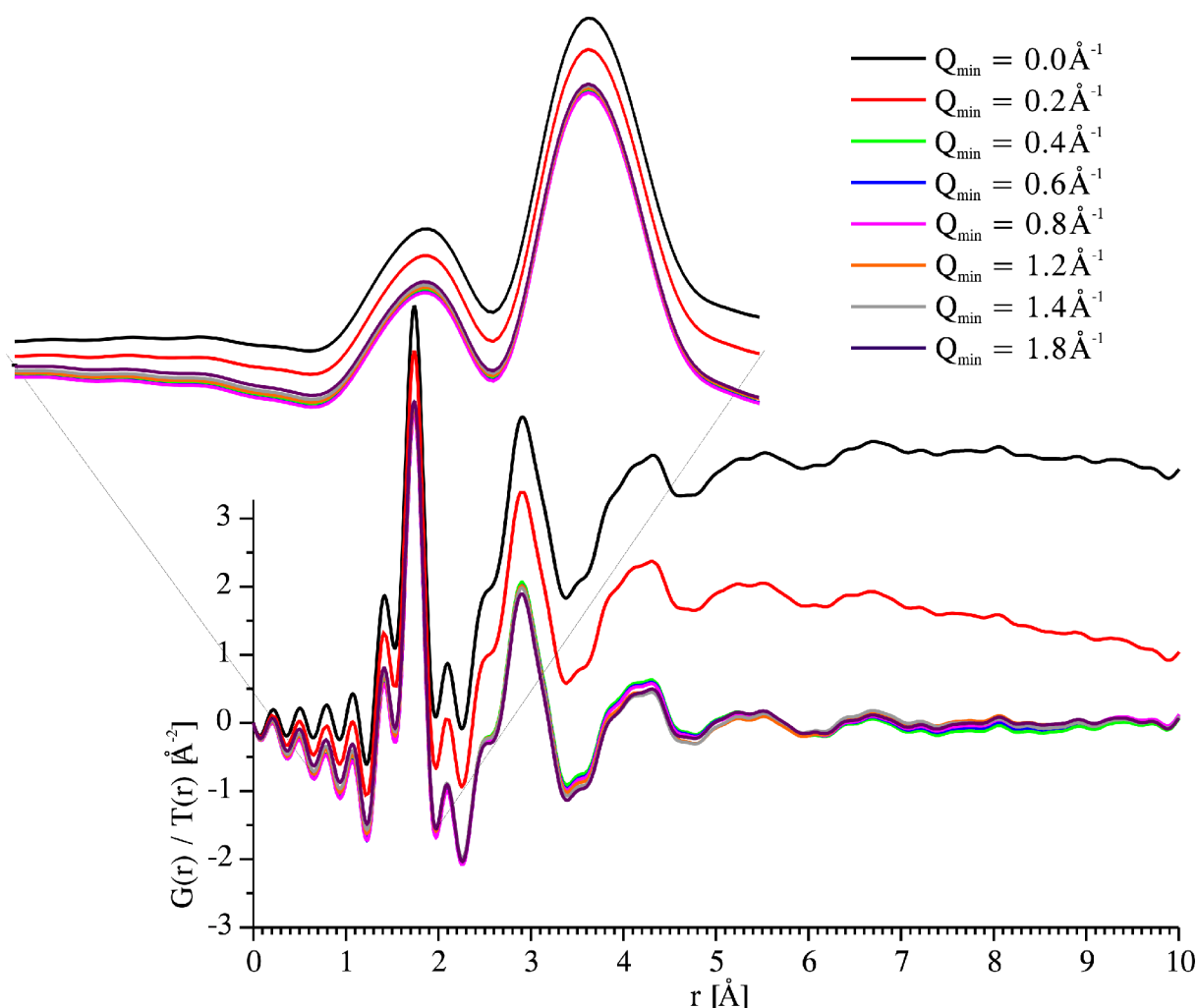
Im Gegensatz zur *Fourier-Transformation* experimenteller Beugungsintensitäten sind die Integrationsgrenzen bei der *Fourier-Transformation* berechneter Beugungsintensitäten frei wählbar. Während man für die obere Integrationsgrenze sinnvollerweise den gleichen Wert ansetzt, der auch bei der Transformation der experimentellen Streuintensität gewählt wurde, ist bei der Wahl der unteren Integrationsgrenze etwas anders vorzugehen. In Kapitel 3.4.2 wurde bereits erläutert, dass die berechneten Beugungsintensitäten auch Kleinwinkelstreuung enthalten. Um bei der Integration  $G(r)$  zu erhalten (und nicht  $T(r)$ ), muss man die untere Integrationsgrenze so wählen, dass sie in einem Bereich liegt, in dem die Kleinwinkelstreuung bereits vernachlässigbar klein ist. Anders als bei kristallinen Modellen ist bei berechneten Beugungsintensitäten amorpher Modelle jedoch der Bereich der Kleinwinkelstreuung oft nicht klar abgegrenzt (siehe beispielsweise Abbildung 3.4.7). Dies ist aber kein Problem, da die untere Integrationsgrenze auch nach dem ersten scharfen Beugungspeak ( $FSDP^{11}$ ) angesetzt werden kann. Laut [24] unterscheiden sich die Ergebnisse von *Fourier-Transformationen* die vor dem  $FSDP$  beginnen nicht von solchen, die nach dem  $FSDP$  beginnen.



**Abbildung 3.4.7:** Röntgenbeugungsintensität eines Modells für amorphes  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ . Die Beugungsintensität wurde berechnet mit einem Durchmesser  $r_{\text{max}}$  des virtuellen Clusters von  $20 \text{ \AA}$  (Simulationszelle des Modells: kubisch,  $39 \times 39 \times 39 \text{ \AA}^3$ ).

<sup>11</sup> first sharp diffraction peak

In Abbildung 3.4.8 ist zu erkennen, dass die untere Integrationsgrenze innerhalb weiter Bereiche variieren werden kann, ohne dass sich die berechneten *reduzierten radialen Verteilungsfunktionen* signifikant ändern. Beginnt die Integration bei 0, integriert man also über die gesamte Kleinwinkelstreuung, zeigt die erhaltene Funktion den typischen Verlauf von  $T(r)$ . Erhöht man die untere Integrationsgrenze, geht  $T(r)$  in  $G(r)$  über. Ab einer unteren Integrationsgrenze von  $0,4 \text{ \AA}^{-1}$  liefert die Integration  $G(r)$ . Man beachte, dass diese untere Integrationsgrenze noch vor dem *FSDP* liegt, der bei ungefähr  $1,3 \text{ \AA}^{-1}$  erscheint. Weitere Erhöhung der unteren Integrationsgrenze über den *FSDP* hinweg bis  $1,8 \text{ \AA}^{-1}$  hat nur noch marginale Änderungen von  $G(r)$  zur Folge. Die genaue Wahl des unteren Integrationslimits  $Q_{\min}$  ist also unkritisch für die erhaltenen Daten, solange  $Q_{\min}$  nicht zu klein gewählt wird.

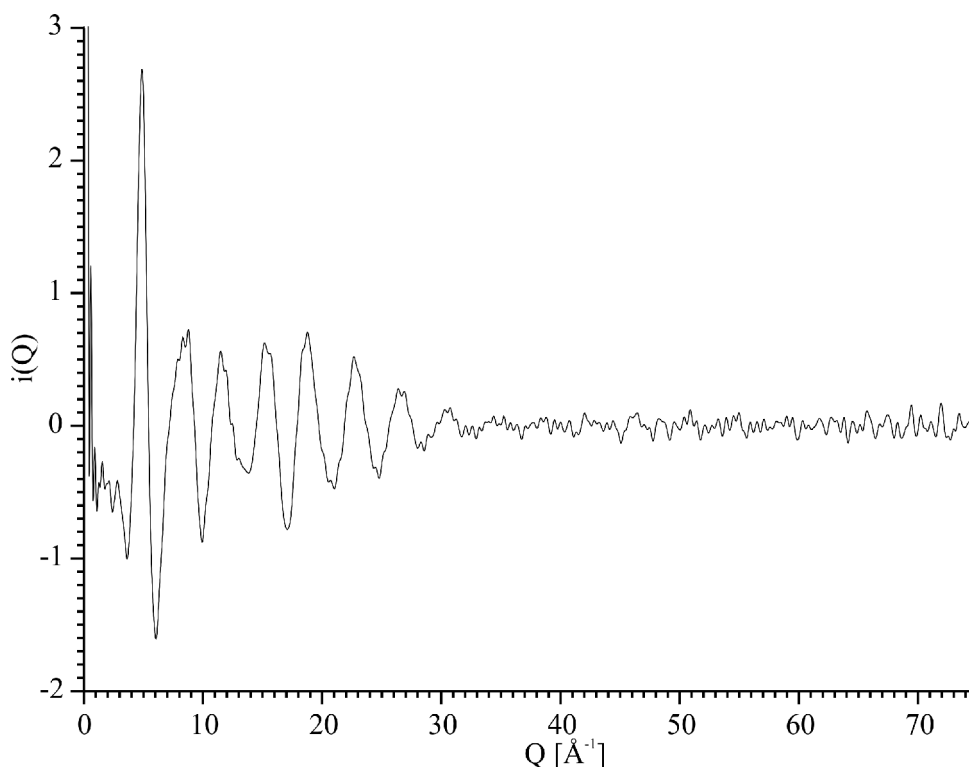


**Abbildung 3.4.8:** Mit verschiedenen unteren Integrationsgrenzen  $Q_{\min}$  berechnete reduzierte radiale Verteilungsfunktion  $G(r)$  bzw.  $T(r)$  eines Modells für amorphes  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ . Die zugrunde liegende Beugungsintensität ist in Abbildung 3.4.7 dargestellt. Die obere Integrationsgrenze ist jeweils  $22 \text{ \AA}^{-1}$ .

### 3.4.3.2 Obere Integrationsgrenze

Der Wert der oberen Integrationsgrenze richtet sich sinnvollerweise nach der im Experiment verwendeten Integrationsgrenze. Es mag aber für den mit der Materie wenig vertrauten Leser illustra-

tiv sein, welchen Effekt die endliche obere Integrationsgrenze auf die aus der Beugungsintensität berechneten Realraum-Daten hat. Die Funktion  $Q \cdot i(Q)$ , über die man zur Berechnung von  $G(r)$  integriert (vgl. Kapitel 2.1.1.3, Seite 26), ist in dem hier verwendeten Modell nur bis zu einem endlichen Wert von  $Q$  signifikant von null verschieden<sup>12</sup> (Abbildung 3.4.9), so dass sich Variationen der oberen Integrationsgrenze nur bis zu diesem Wert auf  $G(r)$  auswirken. Dieser Wert liegt für die in Abbildung 3.4.9 gezeigte *reduzierte Streuintensität* bei etwa  $35 \text{ \AA}^{-1}$ , also deutlich oberhalb des in Experimenten normalerweise zugänglichen Messbereichs.



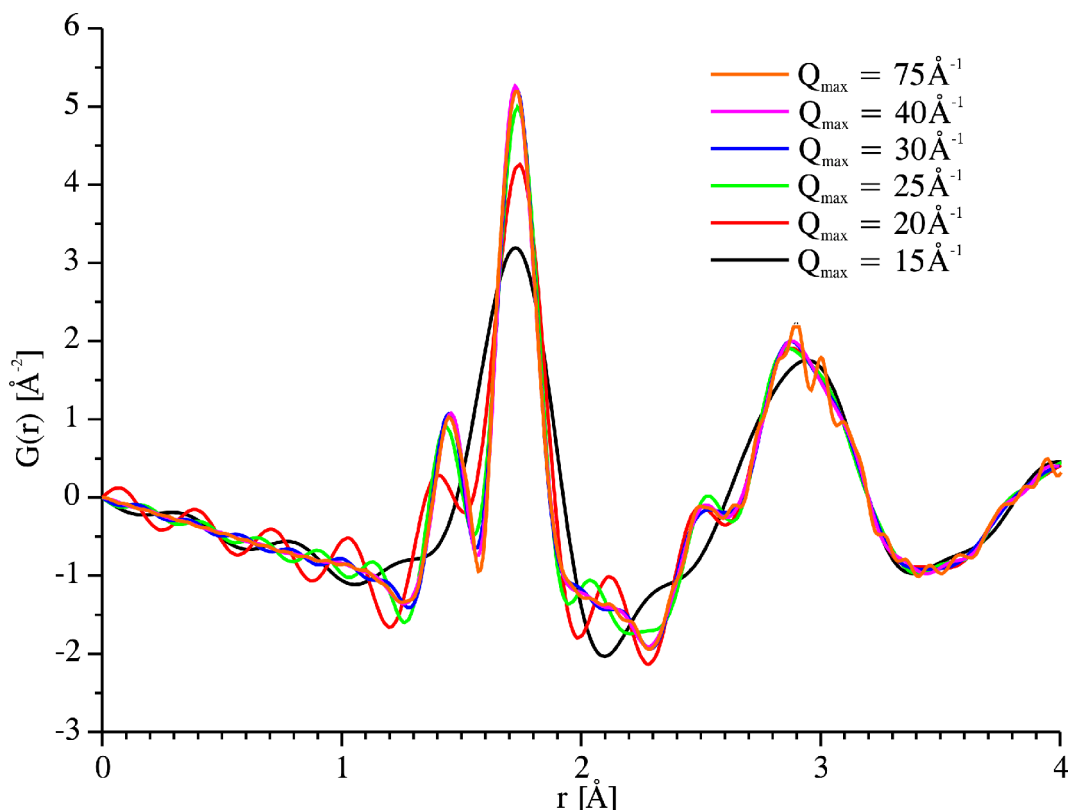
**Abbildung 3.4.9:** Reduzierte Streuintensität  $i(Q)$  (Röntgenstreuung) eines Strukturmodells für amorphes  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ . Durchmesser des bei der Berechnung verwendeten virtuellen Clusters:  $20 \text{ \AA}$ .

Wählt man die obere Integrationsgrenze kleiner als etwa  $35 \text{ \AA}^{-1}$ , verbreitern sich die Peaks von  $G(r)$  bei gleichzeitig kleiner werdender Amplitude (Abbildung 3.4.10). Das führt bei sehr kleiner oberer Integrationsgrenze von  $15 \text{ \AA}^{-1}$  schließlich dazu, dass die beiden Erstnachbar-Peaks in  $G(r)$  zwischen  $1$  und  $2 \text{ \AA}$  nicht mehr als Einzelpeaks aufgelöst werden. Noch stärkere Effekte der endlichen oberen Integrationsgrenze auf die Breite der Peaks von  $G(r)$  findet man bei kristallinen Modellen. Da diese jedoch für diese Arbeit nicht relevant sind, wurde hier auf eine Präsentation dieser Daten verzichtet.

Neben den Hauptpeaks treten bei zu kleiner oberer Integrationsgrenze kleinere »Ghost-Peaks« (*termination ripples*) auf. Besonders problematisch ist hier der Peak bei etwa  $2,1 \text{ \AA}$ , der auch ein strukturelles Merkmal sein könnte. Ab einer oberen Integrationsgrenze von  $30 \text{ \AA}^{-1}$  verschwinden die »Ghost-Peaks« und  $G(r)$  hat einen glatten Verlauf. Dies wird besonders deutlich bei Abständen un-

<sup>12</sup> Die entsprechende Funktion eines kristallinen Modells (hier nicht gezeigt), weist hingegen auch bei großem  $Q$  noch deutliche Peaks auf.

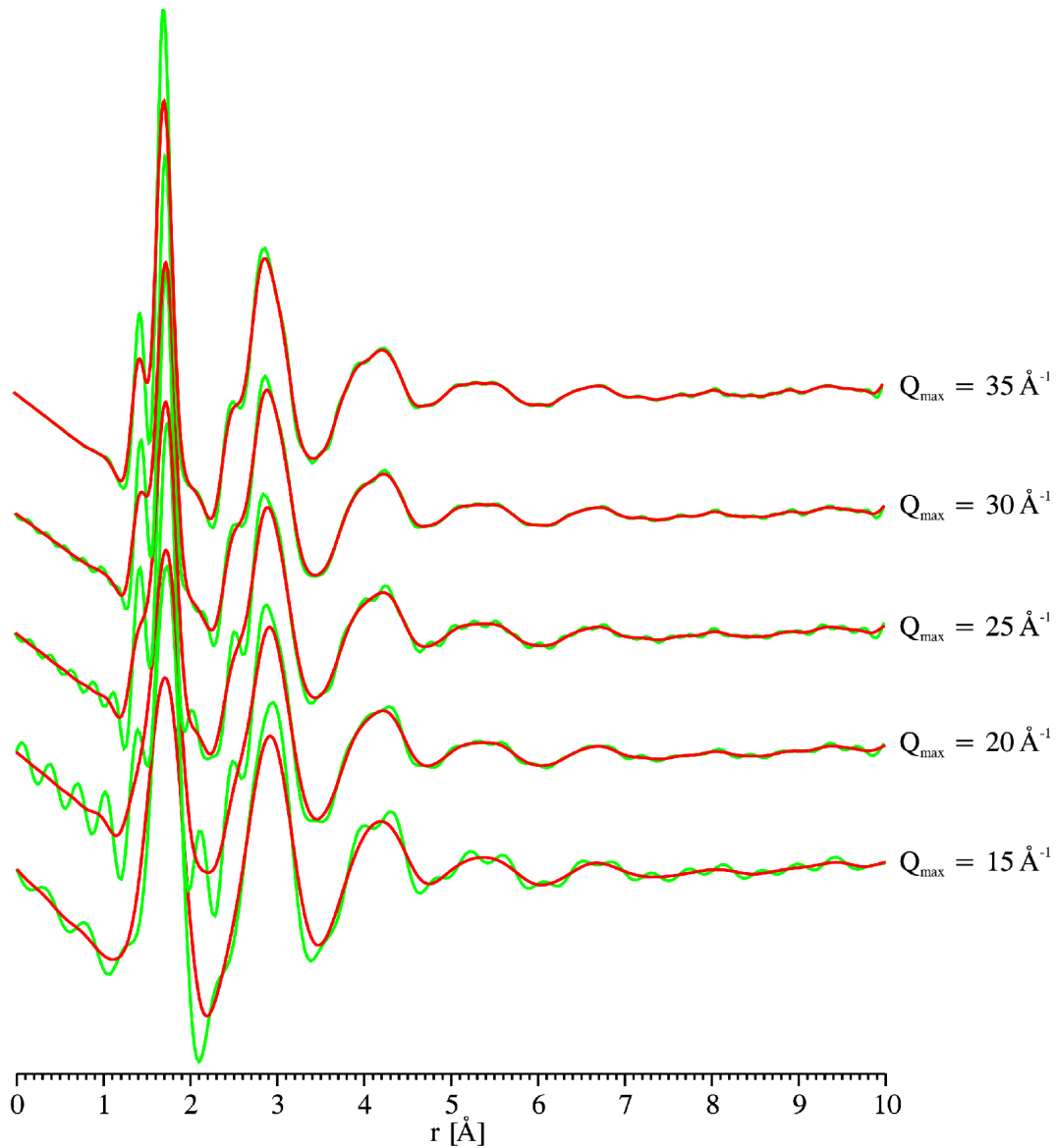
terhalb des Erstnachbar-Peaks. Hier sollte  $G(r)$  ohne Integrationsartefakte die Form einer Geraden mit der Steigung  $-4\pi\rho_0$  haben. Abschließend sei noch darauf hingewiesen, dass sich eine Variation der oberen Integrationsgrenze vor allem auf die Form der Erstnachbar-Peaks in  $G(r)$  auswirkt.



**Abbildung 3.4.10:** Mit verschiedenen oberen Integrationsgrenzen berechnete reduzierte radiale Verteilungsfunktion  $G(r)$  eines Modells von amorphem  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ . Als untere Integrationsgrenze wurde jeweils  $0,8 \text{ \AA}^{-1}$  gewählt. Die zugehörige reduzierte Streuintensität ist in Abbildung 3.4.9 gezeigt.

### 3.4.3.3 Dämpfungsfunktion

Bereits in Kapitel 2.1.1.3 wurde erwähnt, dass sich die durch zu kleine obere Integrationsgrenzen entstehenden »Ghost-Peaks« durch Verwendung einer Dämpfungsfunktion unterdrücken lassen. Wurde diese Funktion bei der Generation von  $G(r)$  aus den experimentellen Beugungsintensitäten angewandt, sollte sie auch bei der Berechnung von  $G(r)$  aus den berechneten Beugungsdaten eines Strukturmodells angewandt werden. Die in JAMP implementierte Dämpfungsfunktion ist die sogenannte Lorch-Funktion (siehe Kapitel 2.1.1.3 auf Seite 28). Abbildung 3.4.11 zeigt, welchen Einfluss die Verwendung der Dämpfungsfunktion auf die berechnete *reduzierte radiale Verteilungsfunktion*  $G(r)$  hat. Die »Ghost-Peaks« werden unabhängig von der oberen Integrationsgrenze wirksam unterdrückt. Die Unterdrückung der »Ghost-Peaks« geschieht jedoch auf Kosten einer Verbreiterung der Peaks der *radialen Verteilungsfunktion*.



**Abbildung 3.4.11:** Reduzierte radiale Verteilungsfunktion  $G(r)$  eines Modells von amorphem  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ . Die Berechnung erfolgte mit verschiedenen oberen Integrationsgrenzen (die untere Integrationsgrenze ist  $0,8 \text{ \AA}^{-1}$ ) und mit (●) und ohne (●) Verwendung einer Lorch-Dämpfungsfunktion.

## 4 Si/B/N-Verbindungen

Schwerpunkt der im Rahmen dieser Dissertation durchgeführten Arbeiten war die Strukturmodellierung amorpher *Siliziumbornitrids*  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ . Diese Keramik war während der ersten Förderperiode im SFB 408 in Bonn synthetisiert und mit verschiedenen experimentellen Methoden untersucht worden. Es stand deshalb eine Vielzahl von Daten zur Verfügung. Das Material war mit Röntgen-, Elektronen- und Neutronenbeugungsmethoden vermessen worden, teilweise an Isotopen-substituierten Proben (die Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten wurden veröffentlicht in [17], Elektronenbeugungsdaten finden sich in [16]). Um weitere Informationen über die kurz- und mittelreichweitige Ordnung zu erhalten war das Material außerdem  $^{29}\text{Si}$ -,  $^{11}\text{B}$ -, und  $^{15}\text{N}$ -NMR-spektroskopisch untersucht worden ([14], [15]).

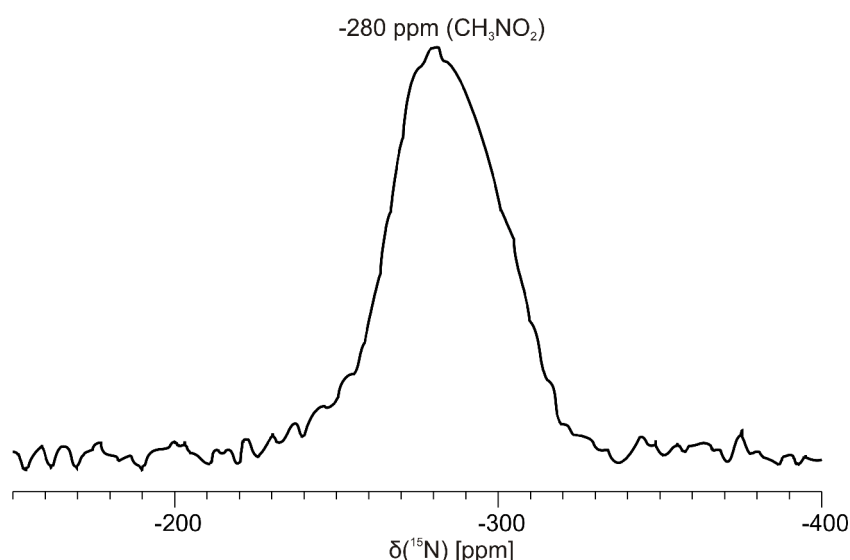


Abbildung 4.1:  $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Spektrum von  $^{15}\text{N}$ -angereichertem  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  [14].

Die  $^{29}\text{Si}$ - und  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektren ließen sich durch Vergleich mit NMR-Spektren kristalliner Substanzen gut interpretieren [14]. Die Interpretation des  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrums (Abbildung 4.1) war bisher jedoch nur unzureichend möglich. Die Bande in diesem Spektrum erstreckt sich über einen Bereich von etwa 100 ppm. Durch Vergleiche mit Spektren von hexagonalem *Bornitrid* und  $\alpha$ - und  $\beta$ -*Siliziumnitrid* ließ sich lediglich aussagen, dass die Stickstoffatome in diesen Proben trigonal planar von Silizium und Bor umgeben sind [14]. Eine Unterscheidung von  $\text{NSi}_3$ -,  $\text{NSi}_2\text{B}$ -,  $\text{NSiB}_2$ - und  $\text{NB}_3$ -Baueinheiten war nicht möglich, da die N-chemischen Verschiebungen in  $\text{NB}_2\text{Si}$ - und  $\text{NBSi}_2$ -Umgebungen nicht bekannt waren (bisher wurde keine kristalline Verbindung mit diesen Koordinationsumgebungen synthetisiert).

Daher war die Idee entstanden, zunächst durch quantenchemische Rechnungen Struktur-Eigenenschafts-Beziehungen der  $^{15}\text{N}$ -NMR-chemischen Verschiebung in den Umgebungen  $\text{NB}_3$ ,  $\text{NB}_2\text{Si}$ ,  $\text{NBSi}_2$

und  $NSi_3$  aufzustellen. Diese sollten dann in einer *Reverse-Monte-Carlo*-Modellierung eingesetzt werden, um zu einem Strukturmodell zu gelangen, das mit den experimentellen Daten konsistent ist. Die Erzeugung physikalisch unsinniger Strukturen in der *RMC*-Modellierung sollte vermieden werden, indem man die potenzielle Energie des Modells als weitere Randbedingung nutzt. Dazu war ein schnell berechenbares Zweikörperpotenzial entwickelt worden [119].

Für diese Dissertation ergaben sich damit drei Aufgabenstellungen:

1. Die Erweiterung eines im Rahmen des SFB 408 entwickelten *Reverse-Monte-Carlo*-Codes [110] um die Fähigkeit zur *NMR*-Berechnung. Wie sich später zeigte, führte dieses Projekt zu einer nahezu vollständigen Neuentwicklung des Programms.
2. Die Berechnung *NMR*-chemischer Verschiebungen in gemischten  $N(B,Si)$ -Umgebungen  $NB_2Si$  und  $NBSi_2$ . Dabei sollten möglichst quantitative Struktur-Eigenschafts-Beziehungen gefunden werden, die sich in einer *Reverse-Monte-Carlo*-Modellierung zur Berechnung der chemischen Verschiebungen verwenden lassen. Für  $NB_3$ - (und  $NB_4$ -)Umgebungen war dies zuvor bereits gelungen [20]. Auch zu den chemischen Verschiebungen in  $NSi_3$ -Umgebungen in kristallinem  $Si_3N_4$  waren bereits theoretische Untersuchungen durchgeführt worden [18].
3. Die *Reverse-Monte-Carlo*-Struktur-Modellierung von amorphem  $Si_3B_3N_7$  unter Berücksichtigung von *NMR*-Daten. Dieses Projekt sollte die Vielzahl theoretischer und experimenteller Vorarbeiten verknüpfen, um zu einem mikroskopischen Strukturmodell der  $Si_3B_3N_7$ -Keramik zu gelangen.

## 4.1 Reverse-Monte-Carlo-Modellierung mit *NMR*-Daten - Test am System *c*-BN/*h*-BN

Nach Erweiterung des *RMC*-Codes um die Möglichkeit zur *NMR*-Berechnung stellte sich die Frage, welche Auswirkungen die Verwendung von *NMR*-Daten auf die resultierende Struktur hat. Zur Klärung dieser Frage wurde kristallines *Bornitrid* als Testsystem gewählt. Von *Bornitrid* sind zwei kristalline Modifikationen bekannt (Abbildung 4.1.1): eine kubische Form (*c*-BN) und eine hexagonale Form (*h*-BN). Während in der kubischen Form Bor und Stickstoff ausschließlich vierfach koordiniert sind, liegen beide Elemente in der hexagonalen Form jeweils dreifach koordiniert vor.



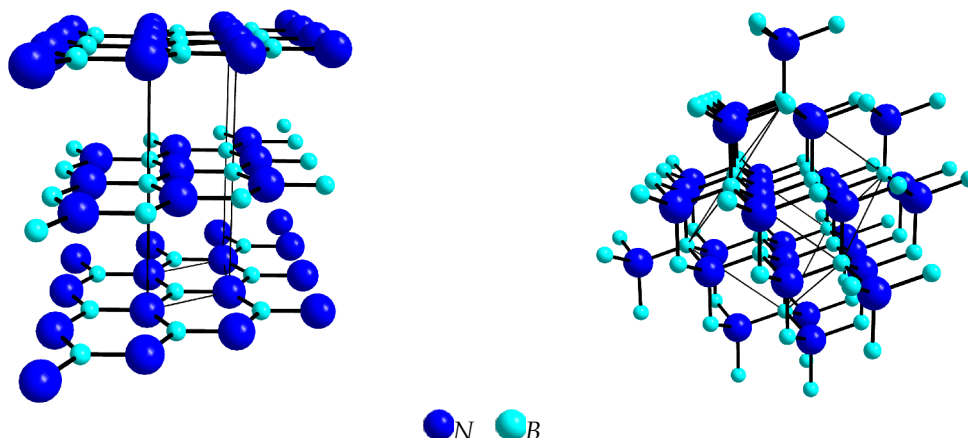


Abbildung 4.1.1: Kristallstrukturen von Bornitrid, hexagonale Form (links) und kubische Form (rechts).

Ziel der Simulation war es, ausgehend von kubischem *Bornitrid* (*c-BN*), durch *Reverse-Monte-Carlo*-Optimierung hexagonales *Bornitrid* (*h-BN*) zu erhalten. Es mag seltsam erscheinen, als Testsystem für eine Methode zur Strukturbestimmung amorpher Festkörper eine kristalline Substanz zu verwenden. Dieses Testsystem hat jedoch eine Reihe von Vorteilen:

1. Da die Zielstruktur exakt bekannt ist, ist ein detaillierter Vergleich mit der rechnerisch ermittelten Struktur möglich.
2. *Bornitrid* enthält nur  $NB_3$ - (*h-BN*) und  $NB_4$ -Einheiten (*c-BN*). Zum Zeitpunkt der Rechnungen waren nur für diese beiden Koordinationsumgebungen Parametrisierungen der *NMR*-chemischen Verschiebungen verfügbar.
3. Im SFB 408 war kurze Zeit vorher erstmalig ein  $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Spektrum von hexagonalem *Bornitrid* gemessen worden [120]. Es standen also experimentelle *NMR*-Daten im Original zur Verfügung.

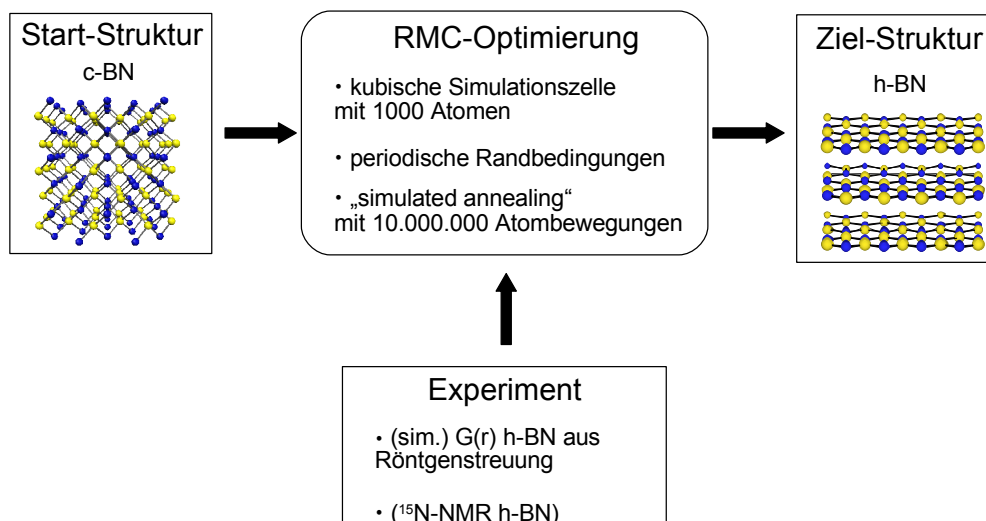
## 4.1.1 Ansatz

### 4.1.1.1 Optimierungsverfahren

Die Strukturen wurden durch eine *simulated-annealing*-Prozedur global optimiert (Abbildung 4.1.2). Die Temperatur<sup>1</sup> wurde dabei im Verlauf von neun Millionen Schritten<sup>2</sup> stufenweise abgesenkt, anschließend wurde die Struktur bei einer Temperatur von null eine Million Schritte lang relaxiert. Ein geeigneter Wert für die Starttemperatur war zuvor durch eine Reihe von Testrechnungen ermittelt worden. Details zur Berechnung der Kostenfunktion und zur Wahl der Gewichtungparameter finden sich weiter unten (Seite 117). Zum Vergleich wurden sowohl Rechnungen mit als auch Rechnungen ohne Berücksichtigung von *NMR*-Daten durchgeführt.

1 Ein etwas unpräziser Ausdruck. Gemeint ist hier und auch im Folgenden der Temperaturparameter im Nenner des Exponentialausdrucks des Akzeptanz-Kriteriums (siehe Gleichung 4.1.4 auf S. 117).

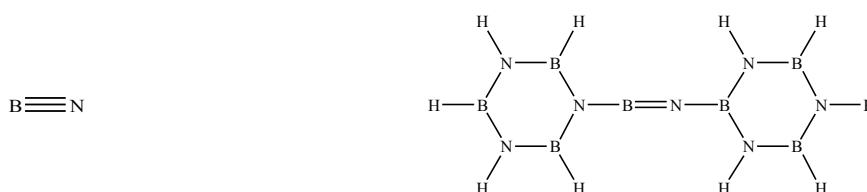
2 Ein Schritt besteht aus der zufälligen Verrückung eines zufällig ausgewählten Atoms.



**Abbildung 4.1.2:** Schematischer Überblick über das angewandte Optimierungsverfahren zur RMC-Optimierung von h-BN.

### 4.1.1.2 Verwendete Daten

Zur Berechnung der <sup>15</sup>N-chemischen Verschiebung wurde die in [121] beschriebene abstandsabhängige Parametrisierung für NB<sub>3</sub>- und NB<sub>4</sub>-Umgebungen verwendet. Um die Entstehung von energetisch ungünstigen NB- und NB<sub>2</sub>-Einheiten zusätzlich (diese Koordinationsfiguren werden auch durch den Energie-Term in der Kostenfunktion bestraft) zu erschweren, wurde für diese Koordinationsfiguren jeweils eine statische chemische Verschiebung von -218 ppm (NB) und -296 ppm (NB<sub>2</sub>) angesetzt<sup>3</sup>. Diese Werte basieren auf quantenchemischen Rechnungen an einfachen Molekülmodellen (Struktur-Optimierung mit RI-BP86/TZVP, Berechnung der NMR-chemischen Verschiebungen mit CPHF/6-311G\*):



Neben den NMR-Daten wurden auch Beugungsdaten in der RMC-Optimierung verwendet. Die Beugungsdaten mussten für die Rechnung in Form *radialer Verteilungsfunktionen* vorliegen. Da es sich bei Bor-nitrid um eine kristalline Substanz handelt, lagen keine experimentellen Daten in dieser Form vor. Die in der Simulation verwendeten Beugungsdaten wurden deshalb mit dem Programm CLUSCAT2000 [122] aus der experimentell ermittelten Struktur des hexagonalen Bor-nitrids generiert. Dieses Programm ahmt die experimentelle Gewinnung der *radialen Verteilungsfunktionen* rechnerisch nach. Dazu wird für ein Cluster-Modell zunächst mittels *Debye-Formel* die Streuintensität berechnet und daraus

<sup>3</sup> Zum Zeitpunkt, als diese Rechnungen durchgeführt wurden, gab es noch keine Erfahrung mit Reverse-Monte-Carlo-Rechnungen. Rückblickend erwartet man, dass man unterkoordinierte NB- und NB<sub>2</sub>-Einheiten vermutlich auch durch geeignetere Gewichtung der potenziellen Energie bei der Optimierung hätte unterdrücken können.

dann durch Rücktransformation in den Realraum die *radiale Verteilungsfunktion*. Da es hier nur um einen ersten Test der Methode ging, wurden Beugungsdaten lediglich für ein Röntgenbeugungs-Experiment erzeugt. Zur zuverlässigeren Strukturmodellierung sollte man mehr als ein Beugungsexperiment heranziehen. Während der *RMC*-Optimierung wurden die Beugungsdaten aus dem Strukturmodell im Realraum berechnet (die für die Rechnungen verwendete Version von JARMP gestattete noch nicht die Berechnung im reziproken Raum).

Um die Erzeugung physikalisch unsinniger Strukturen zu vermeiden, wurde an jedem Schritt der Optimierung die potenzielle Energie mit dem für *Bornitride*, *Siliziumnitride* und *Borosilazankeramiken* entwickelten Zweikörper-Potenzial aus [123] berechnet.

### 4.1.1.3 Berechnung der Kostenfunktion

Da die Form der Kostenfunktion sich im Lauf der Entwicklung von JARMP mehrfach verändert wurde, sei hier kurz die in diesen Rechnungen verwendete Form der Kostenfunktion beschrieben. Diese Kostenfunktion  $CF$  setzte sich zusammen aus einem Term  $E_{pot}$  für die potenzielle Energie, einem Term  $R^{diff}$  für die Beugungsexperimente, sowie einem oder mehreren Termen  $R^{NMR}$  für die *NMR*-Experimente.

$$CF = (1 - pdfact) E_{pot} + pdfact \left( c_1 \sum_i^{N_{exp}} R_i^{diff} + c_2 R_2^{NMR} + \dots \right) \quad (4.1.1)$$

$$R_i^{diff} = \frac{\sum_n^{N_{Datenpunkte}} (I_n^{calc} - I_n^{exp})^2}{\sum_n^{N_{Datenpunkte}} (I_n^{exp})^2} \quad (4.1.2)$$

$$R^{NMR} = \sum_n^{N_{Datenpunkte}} R_n$$

$$R_n = \begin{cases} I_{calc}^2 \cdot \left( 1 + \left( \frac{\delta_{calc} - \delta_{exp}}{\Delta \delta_{Spektrum}} \right)^2 \right); & \text{wenn } \delta_{calc} \notin \text{exp. peak} \\ (I_{calc} - I_{exp})^2; & \text{wenn } \delta_{calc} \in \text{exp. peak} \end{cases} \quad (4.1.3)$$

Die Gesamt-Kostenfunktion wurde als gewichtetes Mittel aus der potenziellen Energie und den Beugungs- und *NMR*-Kostenfunktionen berechnet (Gleichung 4.1.1). Ob eine Strukturänderung akzeptiert wurde, wurde anhand der Gesamt-Kostenfunktion entschieden:

$$\exp\left(-\frac{CF_{neu} - CF_{alt}}{T}\right) \geq RND[0;1] \rightarrow \text{Akzeptanz}$$

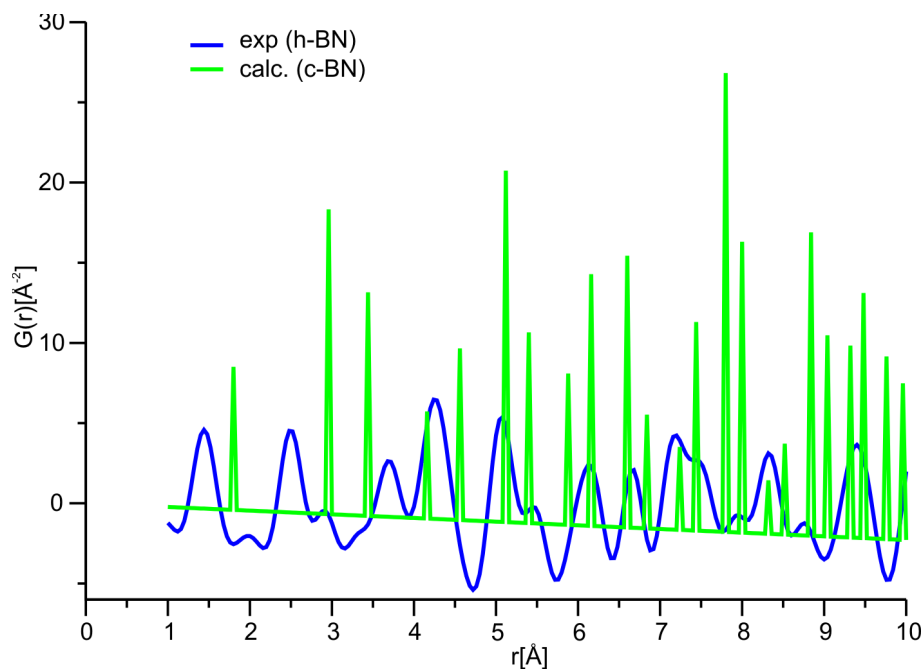
$$\exp\left(-\frac{CF_{neu} - CF_{alt}}{T}\right) < RND[0;1] \rightarrow \text{keine Akzeptanz} \quad (4.1.4)$$

Es sei darauf hingewiesen, dass in dieser Programmversion die Gewichtung zwischen verschiedenen Beugungsexperimenten allein durch die unterschiedlichen Summen der experimentellen Amplituden (genauer: Summe der Amplituden-Quadrate im Nenner von Gleichung 4.1.2) erfolgte.

Während in die Kostenfunktionen der Beugungsdaten die quadratische Differenz der Auslenkungen der berechneten und der experimentellen Daten einging (Gleichung 4.1.2), erfolgte die Berechnung des *NMR*-Teils der Kostenfunktion auf etwas andere Art (Gleichung 4.1.3). Hier ging zusätzlich zu den Intensitäts-Differenzen auch der Abstand der berechneten chemischen Verschiebung jedes Atoms zum experimentellen Peak ein. Diese Methode stößt natürlich an Grenzen, wenn das experimentelle Spektrum aus mehr als einem Peak besteht, da dann keine eindeutige Bestimmung des Abstands zum experimentellen Peak mehr möglich ist. Falls das experimentelle *NMR*-Spektrum wie hier nur einen Peak enthält, wird dadurch jedoch die Konvergenz der Rechnung beschleunigt. In allen Rechnungen wurde *pdfact* gleich 0,7 gesetzt, entsprechend einer Gewichtung der potenziellen Energie von 0,3. Beugungs- und *NMR*-Kostenfunktion wurden 1:1 gewichtet.

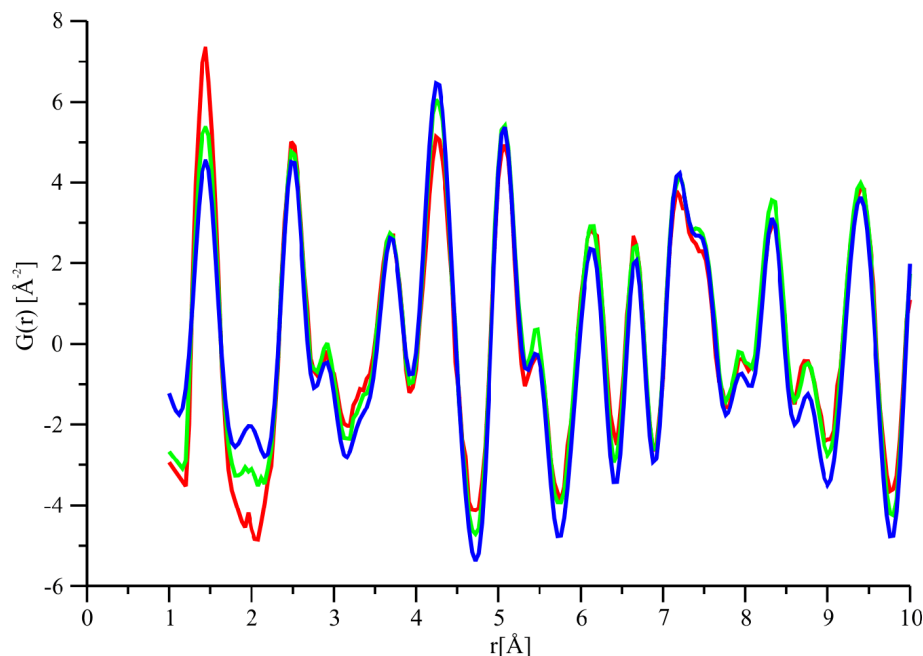
## 4.1.2 Ergebnisse

Bereits zu Beginn dieser Rechnungen wurde die Problematik deutlich, die die Berechnung der *radialen Verteilungsfunktion* im Realraum mit sich bringt. Während die *radiale Verteilungsfunktion* einer kristallinen Substanz im Prinzip aus scharfen, unendlich schmalen Peaks besteht, weist die experimentell ermittelte *radiale Verteilungsfunktion* einer kristallinen Substanz breite Banden auf (Abbildung 4.1.3). Diese breiten Banden sind jedoch kein Merkmal der Struktur, sondern ein Artefakt, das durch die *Fourier-Transformation* der Streuintensität mit endlichen Integrationsgrenzen entsteht. Eine Anpassung der Struktur an diese breiten Banden erzeugt also eine artifizielle Unordnung. Dies führte zu dem Gedanken, eine Berechnung der Beugungsdaten während der *RMC*-Optimierung im reziproken Raum zu ermöglichen. Ergebnisse, die mit dem so modifizierten *RMC*-Code erhalten wurden finden sich in Kapitel 4.2.



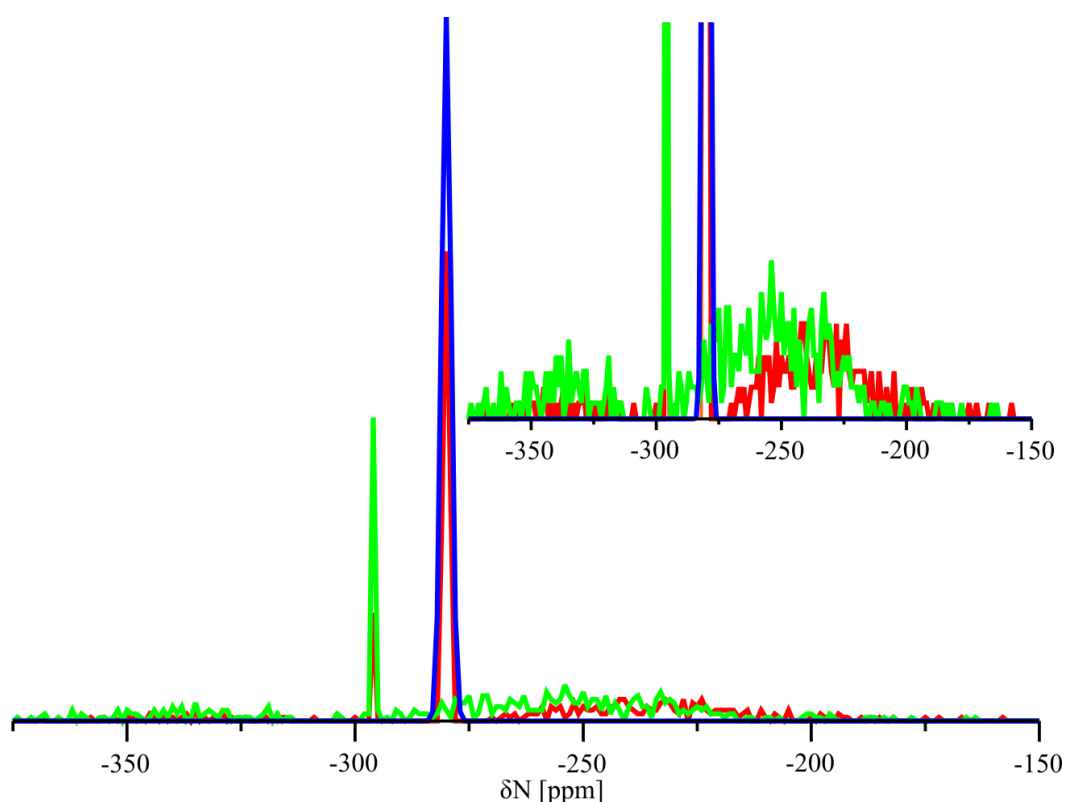
**Abbildung 4.1.3:** Radiale Verteilungsfunktion  $G(r)$  der Startstruktur (c-BN, berechnet im Realraum) und simulierte experimentelle radiale Verteilungsfunktion der Zielstruktur (h-BN). Die Dichte von c-BN wurde an die geringere Dichte des h-BN angepasst.

Nach der RMC-Optimierung sind die Banden der *radialen Verteilungsfunktion* wie erwartet stark verbreitert (Abbildung 4.1.4). Die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ist gut. In der Rechnung mit NMR-Daten als Teil der Kostenfunktion ist der erste Peak jedoch etwas zu hoch. Insgesamt lassen sich in  $G(r)$  keine signifikanten Unterschiede zwischen den optimierten Strukturen erkennen.



**Abbildung 4.1.4:** Reduzierte radiale Verteilungsfunktion nach RMC-Optimierung mit (●) und ohne NMR-Daten (●) als Teil der Kostenfunktion, sowie experimentelle radiale Verteilungsfunktion (●).

Deutliche Unterschiede findet man jedoch in den  $NMR$ -Spektren der optimierten Strukturen (Abbildung 4.1.5). Während durch die mit  $NMR$ -Daten optimierte Struktur gut der experimentelle Peak bei  $-278$  ppm reproduziert wird, zeigt die andere Struktur im Wesentlichen eine breite Streuung der chemischen Verschiebungen über einen Bereich von mehr als  $100$  ppm. Es gibt hier keinen Peak bei  $-278$  ppm. Die  $NMR$ -Spektren beider Strukturen haben jedoch einen scharfen Peak bei  $-296$  ppm, der sich  $NB_2$ -Einheiten zuordnen lässt (die Parametrisierung der chemischen Verschiebung in diesen Umgebungen ist nicht abstandsabhängig, daher der scharfe Peak). Die breite Bande bei etwa  $-350$  ppm wird durch  $NB_4$ -Einheiten mit breit streuenden mittleren Abständen verursacht, die Bande um  $-250$  ppm durch  $NB_3$ -Einheiten mit langem mittlerem Abstand. In der Vergrößerung des Spektrums wird deutlich, dass letztere Bande ausgeprägter ist, wenn ohne  $NMR$ -Daten optimiert wurde.



**Abbildung 4.1.5:**  $^{15}N$ - $NMR$ -Spektren der optimierten Strukturen. a) Optimierung mit  $NMR$ -Daten (●) b) Optimierung ohne  $NMR$ -Daten (●) c) experimentelles Spektrum (●). Chemische Verschiebungen sind relativ zu Nitromethan angegeben.

In dieser Serie von Rechnungen ging es darum, den Einfluss zu untersuchen, den die Verwendung von  $NMR$ -Daten in einer *Reverse-Monte-Carlo*-Optimierung auf die Struktur hat. Die zur Berechnung der  $NMR$ -Shifts verwendete Parametrisierung unterscheidet primär zwischen unterschiedlichen Koordinationsfiguren. Eine nahe liegende Größe zur Charakterisierung der Struktur ist also die Häufigkeit verschiedener Koordinationsumgebungen.

Koordinationsfigur	Startstruktur	optimierte Strukturen		
		angepasst an Röntgen + NMR	angepasst an Röntgen	Zielstruktur
NB <sub>1</sub>	0%	0%	0%	0%
NB <sub>2</sub>	0%	10%	20%	0%
NB <sub>3</sub>	0%	84%	66%	100%
NB <sub>4</sub>	100%	5%	13%	0%

**Tabelle 4.1.1:** Häufigkeit verschiedener Stickstoff-Koordinationsumgebungen.

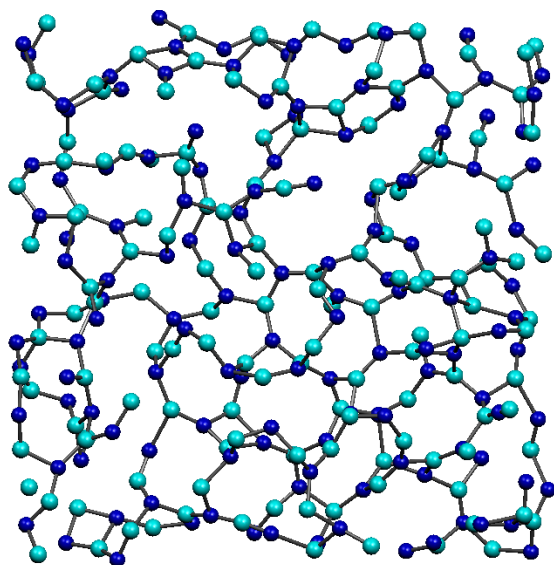
Werfen wir zunächst einen Blick auf die Stickstoff-Koordinationsumgebungen. Da nur Stickstoff-NMR-Daten in die Modellierung eingingen, erwartet man hier die deutlichsten Unterschiede. In Tabelle 4.1.1 ist zu erkennen, dass beide optimierten Strukturen überwiegend aus NB<sub>3</sub>-Einheiten aufgebaut sind. Die in der Startstruktur vorhandenen NB<sub>4</sub>-Einheiten findet man nur mit geringem Anteil. Neben NB<sub>3</sub>- und NB<sub>4</sub>-Einheiten findet man unterkoordinierten Stickstoff in Form von NB<sub>2</sub>-Einheiten. Die Entstehung unterkoordinierten Stickstoffs hätte sich möglicherweise durch eine höhere Gewichtung des Energie-Anteils in der Kostenfunktion sowie längere Simulationszeiten unterdrücken lassen. Hier ging es jedoch primär darum, zu untersuchen wie sich die Verwendung von NMR-Daten auf die resultierende Struktur auswirkt. Deshalb wurden keine weiteren Versuche zur Verbesserung der Struktur unternommen. Gemessen an der Koordinations-Statistik des Stickstoffs ist die mit NMR-Daten optimierte Struktur der Zielstruktur also viel ähnlicher. Der Anteil von NB<sub>3</sub>-Einheiten ist um etwa 1/3 höher und der Anteil falsch koordinierten Stickstoffs (NB<sub>2</sub>, NB<sub>4</sub>) ist deutlich reduziert. Die Struktur ist überwiegend aus NB<sub>3</sub>-Einheiten aufgebaut.

Koordinations- Umgebung	Startstruktur	optimierte Strukturen		
		exp. Daten: Röntgen + NMR	exp. Daten: Röntgen	Zielstruktur
BB <sub>1</sub> N <sub>2</sub>	0%	2%	1%	0%
BB <sub>1</sub> N <sub>3</sub>	0%	3%	1%	0%
BN <sub>2</sub>	0%	15%	19%	0%
BN <sub>3</sub>	0%	68%	66%	100%
BN <sub>4</sub>	100%	12%	12%	0%

**Tabelle 4.1.2:** Häufigkeit verschiedener Bor-Koordinationsumgebungen.

Anders sieht das Bild aus, wenn man die Koordinations-Statistik der Bor-Atome betrachtet (Tabelle 4.1.2). Hier finden sich kaum Unterschiede zwischen den Strukturen. Beide Strukturen bestehen zu etwas mehr als zur Hälfte aus BN<sub>3</sub>-Einheiten, daneben existieren noch diverse andere Koordinations-

Umgebungen, hauptsächlich  $BN_2$  und  $BN_4$ . Wie zu erwarten wird durch Verwendung von Stickstoff-*NMR*-Daten die Häufigkeit verschiedener Bor-Umgebungen nicht beeinflusst.



**Abbildung 4.1.6:** Scheibenförmiger Ausschnitt aus dem mit *NMR*-Daten optimierten Strukturmodell. ●B ●N

Bereits die Koordinations-Statistiken (hier besonders die Koordinations-Statistik der Bor-Atome) ließen erkennen, dass es größere Abweichungen zwischen der optimierten Struktur und der Zielstruktur geben muss. Dies bestätigt ein Blick auf das optimierte Strukturmodell (Abbildung 4.1.6). Auf den ersten Blick hat diese Struktur keinerlei Ähnlichkeit mit der wohlgeordneten Schichtstruktur des *hexagonalen Bornitrids*. Eine genauere Analyse zeigt jedoch, dass das Modell aus einem ungeordneten Netzwerk von  $NB_3$ -Einheiten besteht. Im Gegensatz zu kristallinem *Bornitrid* weisen diese Einheiten alle unterschiedliche räumliche Orientierungen auf und sind auch nicht alle durch  $BN_3$ -Einheiten verknüpft.

Diese Ergebnisse zeigen deutlich die Grenzen des *Reverse-Monte-Carlo*-Verfahrens. Die in die Modellierung eingehenden Beugungsdaten enthalten Struktur-Informationen lediglich in ein-dimensionaler Form. Informationen über die räumliche Anordnung der Atome gehen nur gemittelt ein. Die zusätzlich verwendeten *NMR*-Daten liefern nur Informationen über die lokalen Umgebungen der Atome. Informationen über die räumliche Anordnung fehlen auch hier (dies gilt jedenfalls, solange es nicht gelingt, bessere Parametrisierungen zu finden, die die chemische Verschiebung eines Atoms detaillierter mit dessen räumlicher Umgebung verknüpfen). Angesichts der limitierten Strukturinformationen, die in die *RMC*-Optimierung eingehen, konnte man also nicht erwarten, detailliert strukturelle Eigenschaften der realen Struktur zu reproduzieren. Diese Limitationen des Verfahrens sollte man bei der Interpretation der Ergebnisse einer *RMC*-Optimierung berücksichtigen.



Ein weiteres Problem des *Reverse-Monte-Carlo*-Verfahrens ist die Methode zur Anpassung des Strukturmodells an die experimentellen Daten. Man steht hier vor dem Problem, räumliche Positionen von 1000 und mehr Atomen zu finden, die die Kostenfunktion minimieren. Es handelt sich also um ein globales Optimierungsproblem mit mehreren tausend Dimensionen. Gelöst wird dieses Problem im *Reverse-Monte-Carlo*-Ansatz durch *simulated annealing*, ein weit verbreitetes Verfahren zur globalen Optimierung (vgl. Kapitel 2.2.1.1 auf S. 39). Prinzipiell erlaubt dieses Verfahren das zuverlässige Auffinden des globalen Minimums, allerdings nur bei unendlich langer Rechenzeit. Wie gut man in endlicher Rechenzeit das Minimum findet, hängt von einer Reihe von Faktoren wie der eingesetzten Startkonfiguration, dem Heiz- und Kühlschema sowie der Zahl der Schritte ab. Man kann nie sicher sein, die am besten zu den experimentellen Daten passende Struktur gefunden zu haben.

Angesichts all dieser Unzulänglichkeiten des Verfahrens sind die erhaltenen Ergebnisse ermutigend. Es gelingt, ein Strukturmodell zu finden, das wesentliche Struktur-Charakteristika des Zielmodells reproduziert. Durch die Verwendung von *NMR*-Daten verbessert sich die Qualität des Strukturmodells deutlich. Da die *NMR*-Daten hier primär Informationen über die Art und Anzahl nächster Nachbarn liefern, mag man sich zunächst fragen, warum man die *RMC*-Modellierung stattdessen nicht einfach mit der Nebenbedingung bestimmter Koordinationszahlverteilungen durchgeführt hat. Diese Methode scheint jedoch unterlegen. Erstens ist es nicht immer so einfach wie hier, experimentell detaillierte Informationen über Koordinationsumgebungen zu erhalten. Oft erhält man nur Informationen über mittlere Koordinationszahlen. Zweitens können über *NMR*-Daten in einer *Reverse-Monte-Carlo*-Rechnung bei geeigneter Parametrisierung der chemischen Verschiebung mehr Informationen einfließen als nur über die Art und Anzahl der nächsten Nachbarn.

## 4.2 Reverse-Monte-Carlo-Modellierung von Siliziumbornitrid - Teil 1: ohne NMR-Daten

Nachdem das *Reverse-Monte-Carlo*-Programm *JARMP* so erweitert worden war, dass die Berechnung der Beugungsdaten auch im reziproken Raum möglich war, stand in einer ersten Serie von Rechnungen zunächst die Frage im Vordergrund, wie sich die veränderte Berechnung der Beugungsdaten auf die resultierende Struktur auswirkt. Die bisherigen Tests hatten an kristallinem Material stattgefunden. Hier bewirkt die *Fourier-Transformation* der gemessenen Beugungsintensität eine Breite der Banden der *Radialverteilungsfunktionen*, die keiner strukturellen Eigenschaft des Modells entspricht. In amorphen Substanzen sind die Peaks der *Radialverteilungsfunktion* hingegen durch die Amorphizität der Struktur natürlicherweise verbreitert. Breite Banden der *Radialverteilungsfunktion* entsprechen hier also echten strukturellen Eigenschaften des Modells. Es war deshalb zu klären, ob die Berechnung der *radialen Verteilungsfunktionen* im reziproken Raum auch in Rechnungen an amorphen Modellen Vorteile bringt.

Eine weitere Frage, die in dieser Serie von Rechnungen geklärt werden sollte, war der Einfluss der Berücksichtigung der potenziellen Energie auf die Struktur des resultierenden Modells. Die Berücksichtigung der potenziellen Energie in *Reverse-Monte-Carlo*-Modellierungen war bereits in RMC, der Vorläuferversion von J<sub>ARMP</sub>, implementiert. Welche Auswirkungen die potenzielle Energie auf die resultierende Struktur hat, war aber nie systematisch getestet worden. Zum Zeitpunkt der Rechnungen existierte eine Publikation von Opletal *et al* [58], die zeigen konnten, dass die Einbeziehung der potenziellen Energie in *Reverse-Monte-Carlo*-Modellierungen amorphen Kohlenstoffs sich günstig auf die Ringstatistik auswirkt. Das in diesen Rechnungen verwendete Wechselwirkungspotenzial unterscheidet sich jedoch vom hier verwendeten Kraftfeld, unter anderem durch die Berücksichtigung von Dreikörper-Wechselwirkungen.

## 4.2.1 Ansatz

Da in einer *Reverse-Monte-Carlo*-Rechnung die Koordinaten von einigen tausend Atomen durch zufällige Modifikationen optimiert werden müssen, ist die Wahl der Startstruktur von großer Bedeutung. Ist die Startstruktur zu weit von der Zielstruktur entfernt, gelingt es innerhalb realisierbarer Rechenzeiten nicht, ein gut zu den experimentellen Daten passendes Strukturmodell zu erhalten. Glücklicherweise waren im SFB 408 bereits mit anderen Methoden Strukturmodelle für amorphes  $Si_3B_3N_7$  erzeugt worden, die als Ausgangspunkte für die *RMC*-Optimierungen dienten.

### 4.2.1.1 Cluster-Modell mit 979 Atomen

Dieses Modell (Abbildung 4.2.1) basiert auf einem 979-atomigen *Cluster*, der mit dem Programm *TUMBLEWEED* [124][125] von Stephan Wefing erzeugt wurde. Dabei wurden, ausgehend von einem Zentralatom, unter Beachtung geometrischer und topologischer Nebenbedingungen schrittweise weitere Atome hinzugefügt. Die Nebenbedingungen beinhalten Typ und Anzahl der atomaren Nachbarn, Intervalle für Bindungslängen und -winkel, sowie Minimalabstände für nicht gebundene Atome. Nach der Erzeugung wurde der *Cluster* in einer *Moleküldynamik*-Rechnung bei geringer Temperatur relaxiert [18].

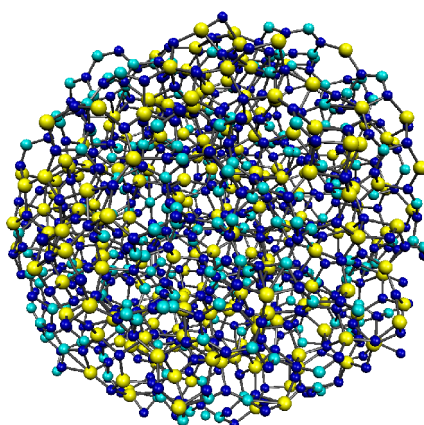


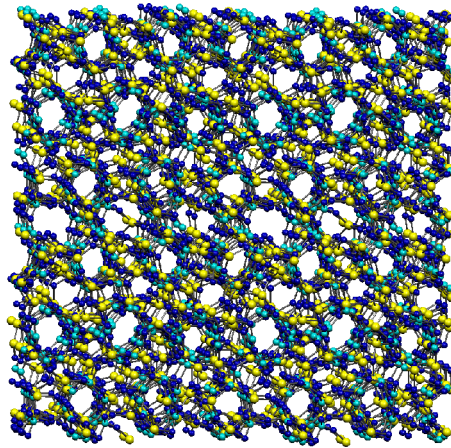
Abbildung 4.2.1: Cluster-Modell mit 979 Atomen. Zusammensetzung  $Si_{231}B_{237}N_{511}$ .

Man mag einwenden, dass ein *Cluster* aufgrund seiner geringen Größe und endlichen Ausdehnung nur ein schlechtes Modell für einen Festkörper ist. Selbstverständlich wird die Struktur eines *Clusters* besonders im äußeren Bereich durch Randeffekte beeinflusst. Mit zunehmender Entfernung vom Rand werden diese Effekte jedoch geringer. Berücksichtigt man das bei der Analyse und beschränkt sich auf den inneren Bereich des *Clusters*, sollten sich auch mit diesem Modell sinnvolle Aussagen über die Festkörperstruktur gewinnen lassen. Der Vorteil eines *Cluster-Modells* ist eine höhere strukturelle Flexibilität, da die Struktur nicht durch die Geometrie einer Simulationszelle beeinflusst wird<sup>4</sup>.

### 4.2.1.2 MD-Modell mit 5616 Atomen

Dieses Modell (Abbildung 4.2.2) wurde in einer *MD*-Simulation mit periodischen Randbedingungen [126] durch Aufschmelzen eines hypothetischen  $Si_3B_3N_7$ -Kristalls [127] generiert. Das ursprüngliche *MD-Modell* war relativ klein (kubische Simulationszelle mit Kantenlängen von 18 Å, 702 Atome). Zur Erhöhung der strukturellen Flexibilität wurde das Modell für die *RMC*-Optimierung durch periodische Erweiterung entlang der Zell-Achsen um den Faktor 8 (bezogen auf das Volumen) vergrößert. Dieses Modell enthielt 5616 Atome und hatte die Zusammensetzung  $Si_{1296}B_{1296}N_{3024}$ . Im Gegensatz zum *Cluster-Modell* erlaubt dieses Modell die Anwendung periodischer Randbedingungen während der *RMC*-Optimierung. Man erkennt in Abbildung 4.2.2, dass dieses Modell noch eine gewisse Ordnung aufweist, ein Relikt der zugrunde liegenden Kristallstruktur.

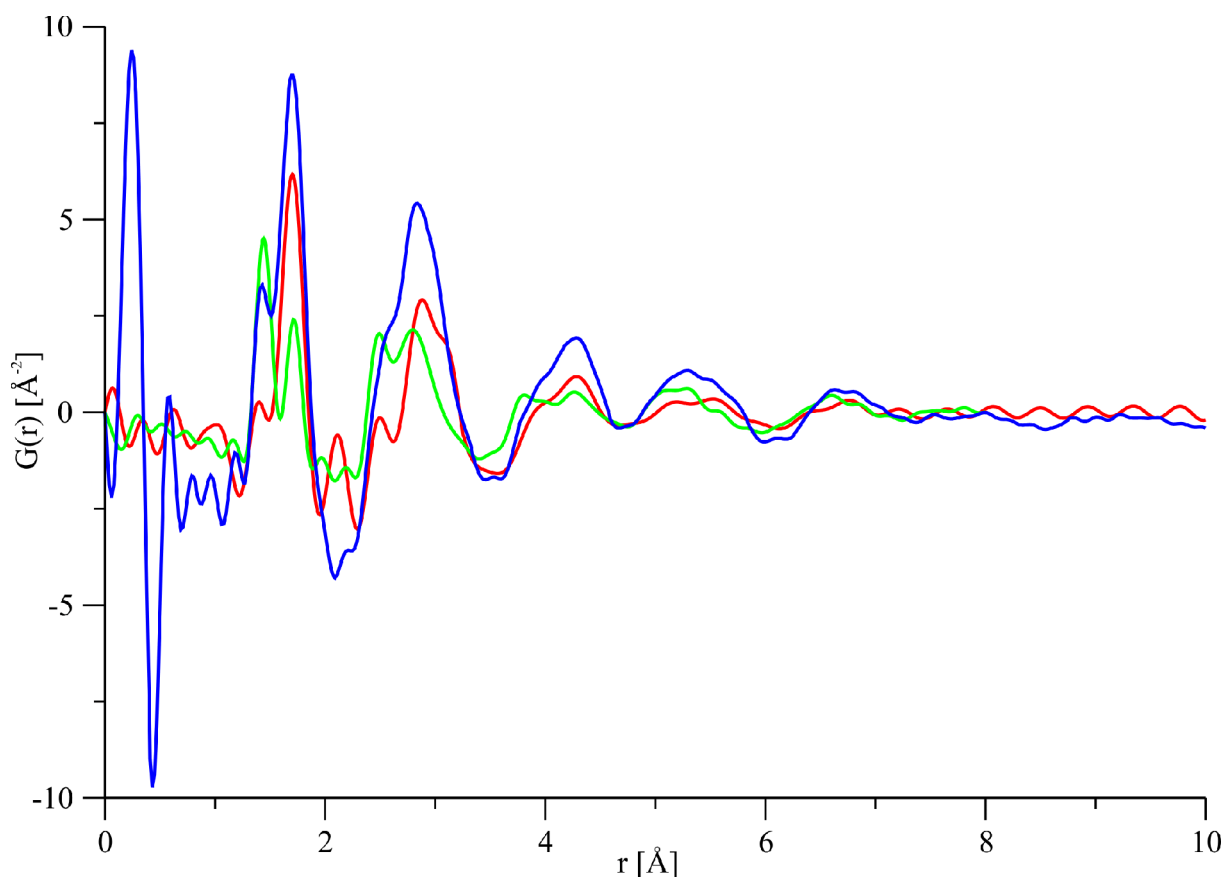
<sup>4</sup> Diese strukturelle Flexibilität kann allerdings auch problematisch sein, denn man muss bei der *RMC*-Optimierung durch geeignete Parameter-Wahl dafür Sorge tragen, dass der Cluster erhalten bleibt und nicht zerfällt.



*Abbildung 4.2.2: MD-Modell mit 5616 Atomen. Zusammensetzung  $\text{Si}_{1296}\text{B}_{1296}\text{N}_{3024}$ .*

### 4.2.1.3 Experimentelle Daten

Beide oben beschriebenen Modelle wurden an *reduzierte radiale Verteilungsfunktionen*  $G(r)$  aus Röntgen-, Elektronen- und Neutronenbeugungsexperimenten angepasst (Röntgen- und Neutronenbeugungsdaten wurden veröffentlicht in [17], Elektronenbeugungsdaten in [16]). Die Neutronenbeugungsdaten wurden an einer  $^{11}\text{B}$ -substituierten Probe gemessen ( $^{10}\text{B}$  ist als starker Neutronenfänger ungeeignet für Neutronenbeugungsexperimente), die anderen Proben enthielten die natürliche Isotopenzusammensetzung.



**Abbildung 4.2.3:** Reduzierte radiale Verteilungsfunktionen  $G(r)$  für  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  aus Röntgen- (●), Elektronen- (●) und Neutronenbeugungsexperimenten (●). Die Neutronenbeugungsdaten wurden an einer  $^{11}\text{B}$ -substituierten Probe gemessen.

In Abbildung 4.2.3 erkennt man, dass die Elektronenbeugungsdaten qualitativ und quantitativ von den übrigen Daten abweichen. Erstens findet man große Peaks bei sehr kleinen Abständen, zweitens sind die Amplituden auch im weiteren Verlauf der Funktion größer als in den anderen Beugungsexperimenten. Beide Phänomene werden durch Mehrfachstreuung hervorgerufen [16], ein für Elektronenbeugungsexperimente typisches Problem. Mehrfachstreueffekte beeinflussen die Hintergrundintensität und erzeugen deshalb besonders bei kleinen Abständen im Realraum Oszillationen. Außerdem wird durch Mehrfachstreueffekte eine richtige Normierung der *radialen Verteilungsfunktion* erschwert. Diesen Problemen wurde hier dadurch begegnet, dass die *radiale Verteilungsfunktion* des Elektronenbeugungsexperiments neu skaliert wurde. Dazu wurden zunächst *Reverse-Monte-Carlo*-Optimierungen durchgeführt, in denen das Modell an die unskalierten Beugungsdaten angepasst wurde. Die Elektronenbeugungsdaten wurden dann so skaliert, dass die Abweichung zwischen berechneten und experimentellen Elektronenbeugungsdaten minimal wurde. Diese skalierten Elektronenbeugungsdaten wurden dann in den eigentlichen *RMC*-Optimierungen eingesetzt.

Man erkennt in Abbildung 4.2.3 noch einen weiteren Punkt, der von Bedeutung ist: Der Verlauf von  $G(r)$  bei kleinen Abständen sollte idealerweise eine Gerade mit der Steigung  $-4\pi\rho_0$  sein (vgl. Kapitel 2.1.1.3 auf Seite 25). Bei idealem Verlauf von  $G(r)$  lässt sich aus diesem Bereich der Funktion also die

Dichte des Modells bestimmen. Aufgrund der in der Realität angewandten endlichen Integrationsgrenzen (und bei Elektronenbeugungsdaten zusätzlich durch Mehrfachstreuungseffekte) ist der Verlauf von  $G(r)$  jedoch von Oszillationen überlagert, so dass eine Ermittlung der Dichte aus der Steigung nicht möglich ist. Wegen des problematischen Verlaufs von  $G(r)$  bei kleinen Abständen wurden die Modelle in allen Optimierungen erst ab dem Bereich des Erstenachbar-Peaks an  $G(r)$  angepasst.

#### 4.2.1.4 Kostenfunktion

Die Kostenfunktion wurde in dieser Serie von Rechnungen ähnlich berechnet, wie bereits in Kapitel 4.1.1.3 auf Seite 117 beschrieben. Der Unterschied hier besteht darin, dass die Anteile verschiedener Beugungsexperimente an der Gesamtkostenfunktion nicht mehr nur von den Amplitudenquadraten der Daten abhängen, sondern sich explizit durch Gewichtungsfaktoren festlegen lassen. Das ermöglicht eine bessere Kontrolle des Einflusses der einzelnen Teile der Kostenfunktion, führt aber auch zusätzliche Parameter ein, deren Werte zu Beginn der Rechnung sinnvoll gewählt werden müssen. Die Gesamt-Kostenfunktion wurde als gewichtete Summe aus den Kostenfunktionen der einzelnen Experimente und der potenziellen Energie berechnet.

$$CF = (1 - pdfact) E_{pot} + pdfact \left( \sum_i^{N_{\text{Beug-Exp}}} c_i^{\text{diff}} R_i^{\text{diff}} + \sum_i^{N_{\text{NMR-Exp}}} c_i^{\text{NMR}} R_i^{\text{NMR}} \right) \quad (4.2.1)$$

Ob eine Atombewegung akzeptiert wurde, wurde nur anhand der Gesamtkostenfunktion entschieden.

$$\begin{aligned} \exp\left(-\frac{CF_{\text{neu}} - CF_{\text{alt}}}{T}\right) &\geq \text{RND}[0;1] \rightarrow \text{Akzeptanz} \\ \exp\left(-\frac{CF_{\text{neu}} - CF_{\text{alt}}}{T}\right) &< \text{RND}[0;1] \rightarrow \text{keine Akzeptanz} \end{aligned} \quad (4.2.2)$$

Eine Entscheidung, die zu Beginn einer jeden *Reverse-Monte-Carlo* Rechnung zu treffen ist, ist die Wahl der Gewichtungsfaktoren in Gleichung 4.2.1. Hier gilt es, die einzelnen Anteile der Kostenfunktion so auszubalancieren, dass sich die Passung an alle experimentellen Daten verbessert und gleichzeitig die Energie des Modells nicht zu stark ansteigt (die Folgen, die eine zu hohe potenzielle Energie für die Struktur hat, werden noch eingehender diskutiert werden). Um eine gewisse Systematik in die Wahl der Gewichtungsfaktoren zu bringen, wurden die Gewichtungsfaktoren hier anhand der Startwerte der einzelnen Kostenfunktionen gewählt, und zwar so, dass die gewichteten Werte der Beugungskostenfunktionen jeweils gleich groß waren. Für den Gewichtungsfaktor  $pdfact$  der Energie wurden verschiedene Werte verwendet, entsprechend einem Anteil der gewichteten Energie an der Gesamtkostenfunktion von 10 %, 20 %, etc. .

### 4.2.1.5 Optimierungsverfahren

Alle Modelle in dieser Serie von Rechnungen wurden nur lokal optimiert (Temperaturfaktor  $T=0$ ). Infolge der hier verwendeten Methode zur Berechnung der Kostenfunktion bedeutet das jedoch nicht, dass nur Strukturmodifikationen möglich waren, die zu Verbesserung aller Teile der Kostenfunktion führen. Verschlechterungen von Teilen der Kostenfunktion (zum Beispiel ein Anstieg der Energie) waren möglich, wenn sie durch Verbesserungen anderer Teile der Kostenfunktion (beispielsweise Verringerung einer Kostenfunktion der Beugungsdaten) kompensiert wurden, so dass die Gesamtkostenfunktion nicht zunahm. Dies erklärt die für eine lokale Optimierung erstaunlich gute Passung der Daten der optimierten Modelle.

Die Beugungsdaten wurden während der gesamten Optimierung entweder im Realraum berechnet (d. h.  $G(r)$  wurde direkt aus den interatomaren Abständen im Modell bestimmt) oder im reziproken Raum (hier wurde zunächst mittels *Debye-Formel* die Streu-Intensität berechnet, und aus dieser dann durch *Fourier-Transformation*  $G(r)$ ). Die auf erstere Weise erhaltenen Modelle werden im Folgenden *Realraum-Modelle* genannt, letztere *Reziprokraum-Modelle*.

## 4.2.2 Ergebnisse

### 4.2.2.1 Einfluss der potenziellen Energie auf die Struktur

Um zu klären, welchen Einfluss die Berücksichtigung der potenziellen Energie bei der Optimierung auf die resultierende Struktur hat, wurden Rechnungen mit verschiedenen Energie-Anteilen der Kostenfunktion durchgeführt. Das dabei verwendete Strukturmodell war das oben beschriebene MD-Modell. In einer Serie von Rechnungen wurden die Beugungsdaten im reziproken Raum berechnet, in einer zweiten Serie erfolgte die Berechnung der Beugungsdaten im Realraum. Die folgende Diskussion beschränkt sich auf Ergebnisse, die bei Berechnung der Beugungsdaten im reziproken Raum erhalten wurden, da die mit Berechnung der Beugungsdaten im Realraum erhaltenen Ergebnisse analoge Trends zeigen.

### Koordinationszahlen

Man erwartet, dass durch die Berücksichtigung der Energie die Entstehung energetisch ungünstiger Strukturen unterdrückt wird. Energetisch ungünstig sind Strukturen mit einem hohen Anteil unter- oder überkoordinierter Atome und Strukturen mit extremen Bindungslängen und -winkeln. Hier sei zunächst die Koordinationszahl-Statistik der Modelle betrachtet (Tabelle 4.2.1). Die Koordinationszahlstatistik wurde auf die in Kapitel 2.2.2.1 beschriebene Weise ermittelt. Dort sind auch die grundsätzlichen Probleme beschrieben, die mit der Bestimmung von Koordinationszahlen in amorphen Strukturen mit breiten interatomaren Abstandsverteilungen verbunden sind. Man sollte bei der Be-

## 4.2.2 Ergebnisse

trachtung der hier gezeigten Koordinationszahl-Statistiken im Kopf behalten, dass die absoluten Zahlen mit einer gewissen Willkür behaftet sind. Zum Auffinden von Trends beim Vergleich verschiedener Strukturen ist dies jedoch nicht von Bedeutung.

Start-Struktur	optimierte Strukturen:						
	Verhältnis aus gewichteter Energie und Kostenfunktion der Startstruktur						
	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,7	0,9
<i>Koordinationsumgebungen</i>							
BBN <sub>2</sub>	0	1	0	0	0	0	0
BBN <sub>3</sub>	0	1	0	0	0	0	0
BN <sub>2</sub>	2	19	16	15	14	13	7
BN <sub>2</sub> Si	0	2	2	2	1	1	0
BN <sub>3</sub>	98	68	76	80	83	86	92
BN <sub>3</sub> Si	0	8	6	3	2	1	0
BN <sub>4</sub>	0	1	0	0	0	0	0
NB	0	1	0	0	0	0	0
NBSi	4	13	11	11	10	11	9
NBSi <sub>2</sub>	35	28	29	29	30	29	30
NBSi <sub>3</sub>	1	1	1	1	1	1	1
NB <sub>2</sub>	4	5	6	5	6	6	5
NB <sub>2</sub> Si	36	29	31	31	31	32	33
NB <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	1	1	1	1	1	1	1
NB <sub>3</sub>	2	1	1	1	1	1	1
NB <sub>3</sub> Si	1	1	1	1	1	1	1
NSi <sub>2</sub>	2	6	6	5	5	5	4
NSi <sub>3</sub>	15	13	13	14	14	14	14
SiBN <sub>3</sub>	0	3	3	2	2	1	0
SiBN <sub>4</sub>	0	6	4	2	1	0	0
SiN <sub>2</sub>	0	2	2	2	1	1	1
SiN <sub>3</sub>	16	26	25	26	26	28	28
SiN <sub>3</sub> Si	0	1	2	1	2	1	1
SiN <sub>4</sub>	81	57	59	62	64	66	68
SiN <sub>4</sub> Si	2	3	4	4	4	3	1
<i>Unter-, Über- und korrekte Koordinationen</i>							
BL <sub>3</sub>	97	71	76	81	83	85	91
NL <sub>3</sub>	87	71	74	75	76	76	79
SiL <sub>4</sub>	81	62	64	66	67	68	69
BL <sub>3</sub> ←L	0	10	7	3	2	1	0
NL <sub>3</sub> →L	2	2	2	2	2	2	2
BL <sub>&lt;3</sub>	3	19	17	16	15	14	9
NL <sub>&lt;3</sub>	10	26	24	23	22	22	19
SiL <sub>&lt;4</sub>	16	28	27	28	28	29	29
BL <sub>&gt;(3,4)</sub>	0	0	0	0	0	0	0
NL <sub>&gt;(3,4)</sub>	0	0	0	0	0	0	0
SiL <sub>&gt;4</sub>	2	11	9	6	5	3	1

**Tabelle 4.2.1:** Anteile verschiedener Koordinationsumgebungen [%] in den mit verschiedenen Gewichtungen der potenziellen Energie optimierten Strukturen. Zusätzlich sind die Anteile unter-, über- und korrekt koordinierter Atome aufgelistet. Gezeigt sind nur die Daten der Reziprokraum-Modelle. Koordinationsumgebungen, die dem experimentell postulierten Bindungsschema entsprechen, sind hervorgehoben.



Start- Struktur	optimierte Strukturen:							
	Verhältnis aus gewichteter Energie und Kostenfunktion der Startstruktur							
	Kostenfunktionen							
$E_{\text{pot}}$	-5,5611	-4,9524	-5,1701	-5,2728	-5,3465	-5,3888	-5,4777	-5,5582
$R_{\text{Röntgen}}$	0,5762	0,1220	0,1262	0,1314	0,1355	0,1426	0,1595	0,2053
$R_{\text{Neutronen}}$	0,3125	0,0252	0,0279	0,0304	0,0320	0,0357	0,0439	0,0722
$R_{\text{Elektronen}}$	0,3024	0,0573	0,0583	0,0591	0,0598	0,0611	0,0640	0,0792

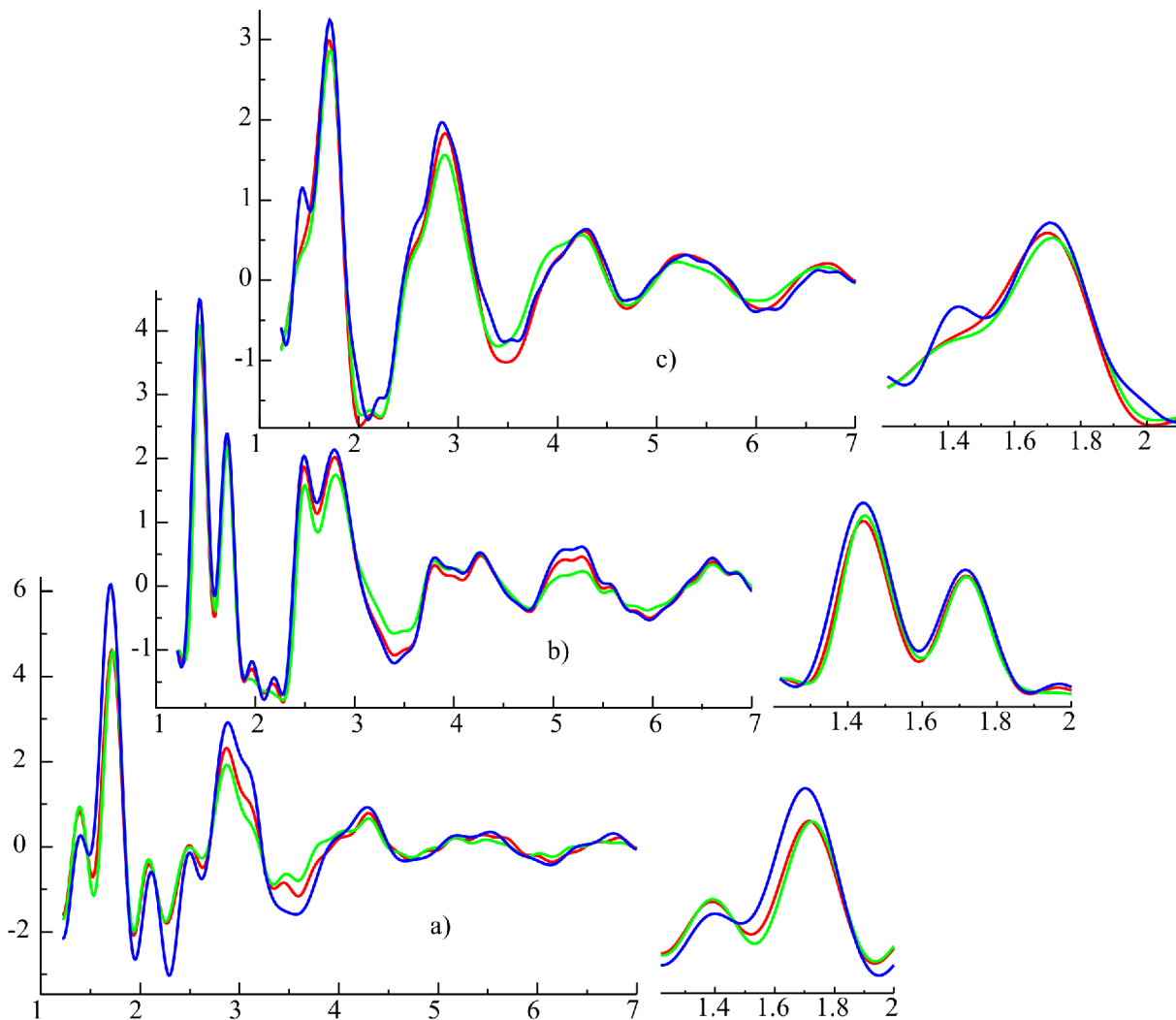
**Tabelle 4.2.2:** Kostenfunktionen und potenzielle Energie (in eV/Atom) der mit verschiedenen Gewichtungen der potenziellen Energie optimierten Strukturen.

Man erkennt in Tabelle 4.2.1, dass sich durch Erhöhung des Energieanteils der Kostenfunktion die Zahl falsch koordinierter Atome verringert. Dieser Befund deckt sich mit Resultaten von Opletal *et al* [128], die bei RMC-Modellierungen von amorphem Kohlenstoff unter Verwendung eines Dreikörper-Potenzials ebenfalls eine Verringerung falsch koordinierter Atome fanden. Die Zahl unterkoordinierter Bor- und Silizium-Atome verringert sich (überkoordinierte Bor- und Stickstoff-Zentren gibt es in keiner der Strukturen), während von falsch koordinierten Silizium-Zentren lediglich die überkoordinierten Zentren eliminiert werden. Selbst die mit dem höchsten Energie-Anteil optimierten Strukturen enthalten noch deutliche Anteile unterkoordinierter Atome. Besonders fällt der bereits in der Startstruktur vorhandene hohe Anteil unterkoordinierten Siliziums auf (das hauptsächlich als  $\text{SiN}_3$  vorliegt). Eine genauere Analyse der interatomaren Abstandsverteilungen zeigt, dass besonders die  $\text{SiN}$ -Abstände über einen relativ weiten Bereich streuen. Offenbar hat der angewandte Algorithmus zur Bestimmung der Koordinationszahlen Schwierigkeiten mit dieser breiten Verteilung.

Parallel mit der Verringerung der Anteile falsch koordinierter Atome sinkt die potenzielle Energie der Struktur (Tabelle 4.2.2). Diese Verringerung der potenziellen Energie ist jedoch mit einer Zunahme der Kostenfunktionen der Beugungsdaten verbunden. Eine geringe potenzielle Energie (und damit verbunden ein geringer Anteil falsch koordinierter Atome) wird also mit schlechter passenden Beugungsdaten erkaufte. Bei den Optimierungen gilt es also, einen Kompromiss zu finden zwischen gut passenden Beugungsdaten und möglichst niedriger Energie.

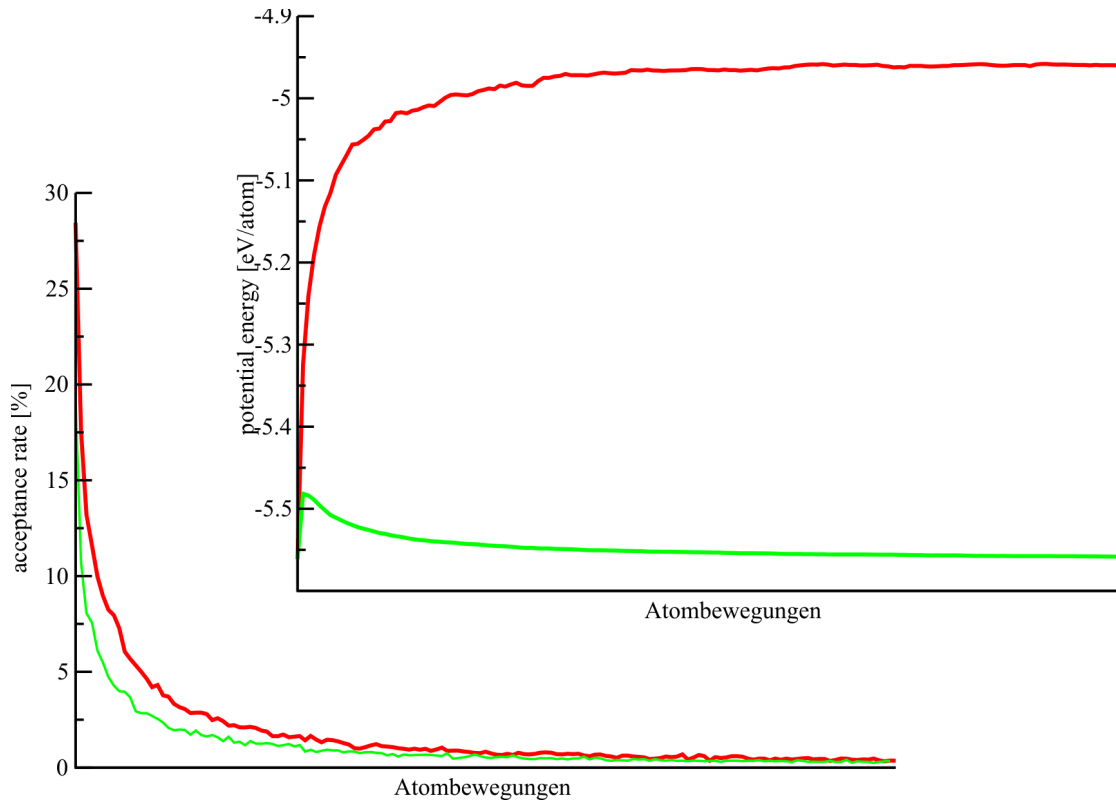
Die Beobachtung, dass die potenzielle Energie und die Kostenfunktionen der Beugungsdaten einen gegenläufigen Trend zeigen, verlangt natürlich nach einer Erklärung. Man könnte vermuten, dass das verwendete Kraftfeld (ein vergleichsweise simples Zweikörper-Kraftfeld) nicht adäquat ist und die Atome zu interatomaren Abständen zwingt, die nicht mit den Beugungsdaten vereinbar sind. Dann müsste sich das erste Maximum der *radialen Verteilungsfunktion* mit zunehmender Gewichtung der Energie weg vom experimentellen Maximum verschieben. In Abbildung 4.2.4 erkennt man, dass das tatsächlich der Fall ist, der Effekt ist jedoch nur extrem schwach. Deutlichere Unterschiede findet man bei größeren Abständen. Hier sind die Oszillationen der *radialen Verteilungsfunktion* schwächer (entsprechend einer geringeren Ordnung der Struktur), wenn die Energie bei der Optimierung stärker gewichtet wurde. Dies lässt sich nicht in einen einfachen Zusammenhang mit dem verwendeten Kraftfeld

bringen. Offenbar liegt die Ursache für die gegenläufigen Trends der Beugungskostenfunktionen und der Energie nicht darin, dass das Kraftfeld nicht adäquat ist.



**Abbildung 4.2.4:** Berechnete Beugungsdaten der mit geringer (●) und hoher (●) Gewichtung der Energie optimierten MD-Modelle und Vergleich mit den experimentellen Daten (●). Die Berechnung der Beugungsdaten erfolgte im reziproken Raum. a) Röntgenstreuung b) Neutronenstreuung c) Elektronenstreuung.

Eine andere Erklärungsmöglichkeit ist, dass das Kraftfeld während der Optimierung den erreichbaren Konfigurationsraum des Systems einschränkt, so dass keine Konfigurationen mit geringeren Beugungskostenfunktionen erreicht werden können. Man würde dann erwarten, dass bei geringerer Gewichtung des Energieteils der Kostenfunktion die potenzielle Energie während der Optimierung stärker ansteigt oder weniger stark abfällt. Außerdem erwartet man geringere Akzeptanzraten in Rechnungen mit starker Gewichtung der Energie.



**Abbildung 4.2.5:** Verlauf der Akzeptanzraten (links unten) und der potenziellen Energie (rechts oben) während der Optimierung des MD-Modells mit geringer (●) und hoher (●) Gewichtung der potenziellen Energie.

Wie in Abbildung 4.2.5 zu erkennen ist, sind die Akzeptanzraten in der Rechnung mit hoher Gewichtung der Energie durchweg niedriger. Außerdem bleibt die Energie in dieser Rechnung auf einem niedrigen Niveau, während sie in der Rechnung mit schwächerer Gewichtung der Energie ansteigt. Vermutlich liegt die Erklärung für den gegenläufigen Trend von Beugungskostenfunktionen und Energie also darin, dass durch eine hohe Gewichtung der Energie der Konfigurationsraum des Systems so eingeschränkt wird, dass es schwieriger ist, Konfigurationen zu erreichen, die einer besseren Passung der Beugungsdaten entsprechen.

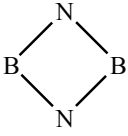
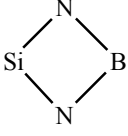
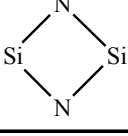
## Kleine Ringe

Ein weiteres Strukturmerkmal, das auf physikalisch unrealistische Strukturen hinweist, sind kleine Ringe. Ringe sind aufgrund der darin auftretenden Winkelspannungen energetisch sehr ungünstig (dieses Merkmal ist eng mit der Verteilung der Bindungswinkel im Modell verknüpft, die im nächsten Abschnitt diskutiert wird). Opletal *et al* [58] hatten gefunden, dass sich durch die Berücksichtigung der potenziellen Energie in einer *Reverse-Monte-Carlo*-Optimierung der Anteil der in den Modellen zu findenden dreigliedrigen Ringe verringert. Das von diesen Autoren verwendete Kraftfeld enthielt allerdings im Gegensatz zum hier benutzten Kraftfeld auch Dreikörper-Terme.

		<b>optimierte Strukturen:</b>						
		<b>Verhältnis aus gewichteter Energie und Kostenfunktion der Startstruktur</b>						
	<b>Startstruktur</b>	<b>0,1</b>	<b>0,2</b>	<b>0,3</b>	<b>0,4</b>	<b>0,5</b>	<b>0,7</b>	<b>0,9</b>
<b>BBB</b>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>BBSi</b>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>BNN</b>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>BSiSi</b>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>NBB</b>	0,0	0,8	0,0	0,1	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>NBSi</b>	0,0	8,9	6,8	4,0	2,0	1,0	0,2	0,0
<b>NNN</b>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>NSiSi</b>	1,1	2,3	2,7	2,3	2,7	1,7	1,1	0,8
<b>SiNN</b>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
<b>SiSiSi</b>	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

*Tabelle 4.2.3: Anteil der in Dreiringe verschiedener Zusammensetzung eingebundenen Atome [%], in der Startstruktur und in den mit verschiedenen Gewichtungen der Energie optimierten Strukturen. Gezeigt sind nur die Daten der Reziprokraum-Modelle.*

In Tabelle 4.2.3 ist zu erkennen, dass sich durch ausreichend starke Gewichtung der potenziellen Energie bei der Optimierung auch mit dem hier verwendeten Kraftfeld der Anteil von in Dreiringen eingebundenen Atomen wirksam verringern lässt. Während die mit kleinster Gewichtung der Energie optimierte Struktur insgesamt ca. 11 % Atome enthält, die Teile von Dreiringen sind (hauptsächlich *NBSi*-, in geringerem Maße *NSi<sub>2</sub>*-Ringe), ist der Anteil solcher Atome in der mit höchster Gewichtung der potenziellen Energie optimierten Struktur auf unter 1 % gesunken. Generell spielen Dreiringe sowohl in der Startstruktur als auch in den mit höherer Gewichtung der Energie optimierten Strukturen nur eine sehr geringe Rolle: außer den gerade erwähnten kommen in den Strukturen praktisch keine weiteren Dreiringe vor.

	Startstruktur	optimierte Strukturen: Verhältnis aus gewichteter Energie und Kostenfunktion der Startstruktur						
		0,1	0,2	0,3	0,4	0,5	0,7	0,9
	0,0	0,2	0,1	0,0	0,0	0,1	0,0	0,0
	11,4	2,9	3,2	5,3	6,9	7,2	7,0	7,3
	12,0	5,6	5,1	5,6	5,3	5,3	6,5	7,6

**Tabelle 4.2.4:** Anteil der in Vierringe verschiedener Zusammensetzung eingebundenen Atome [%] in der Startstruktur und in den mit verschiedenen Gewichtungen der potenziellen Energie optimierten Strukturen. Gezeigt sind nur die Daten der Reziprokraum-Modelle.

Ergänzend zu dreigliedrigen Ringen wurden die Strukturen nach energetisch weniger ungünstigen viergliedrigen Ringe durchsucht (Tabelle 4.2.4). Um die Zahl der zu untersuchenden Ringe in Grenzen zu halten, wurden hier nur Ringe betrachtet, die mit dem experimentell postulierten Bindungsschema der Keramik (N-verknüpfte  $SiN_4$ - und  $BN_3$ -Einheiten) im Einklang stehen. Alle Modelle enthalten einen signifikanten Anteil von Atomen, die in Vierringe eingebunden sind. Der Anteil der Vierringe ändert sich zwar mit zunehmender Gewichtung der Energie, jedoch nicht in die erstrebte Richtung: die mit der stärksten Gewichtung der potenziellen Energie optimierten Modelle haben auch den höchsten Anteil von Vierringen<sup>5</sup>. Zur wirksamen Unterdrückung von Vierringen ist das verwendete Kraftfeld offenbar nicht geeignet. Möglicherweise hätten sich die Anteile von Vierringen durch stärkere Gewichtung der potenziellen Energie verringern lassen. Gegen eine noch stärkere Gewichtung der potenziellen Energie spricht jedoch der gegenläufige Trend von potenzieller Energie und Beugungsdaten.

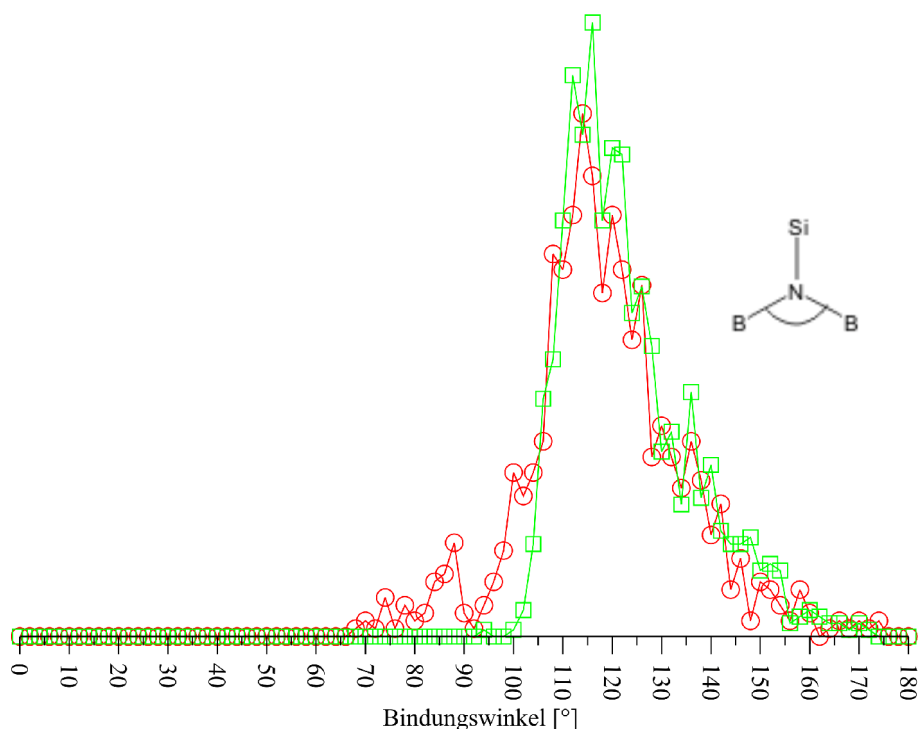
## Bindungswinkel

Eng verknüpft mit den in den Modellen auftretenden kleinen Ringen sind die Bindungswinkel-Verteilungen. In den Abbildungen 4.2.6 bis 4.2.10 finden sich Histogramme der Bindungswinkel, die man in den mit verschiedener Gewichtung der Energie optimierten Modellen findet. Da die Bindungswinkel auch durch die Koordinationszahl, sowie durch die am Zentralatom vorhandenen Liganden beeinflusst werden, wurden separate Histogramme für verschiedene Koordinationsumgebungen erstellt.

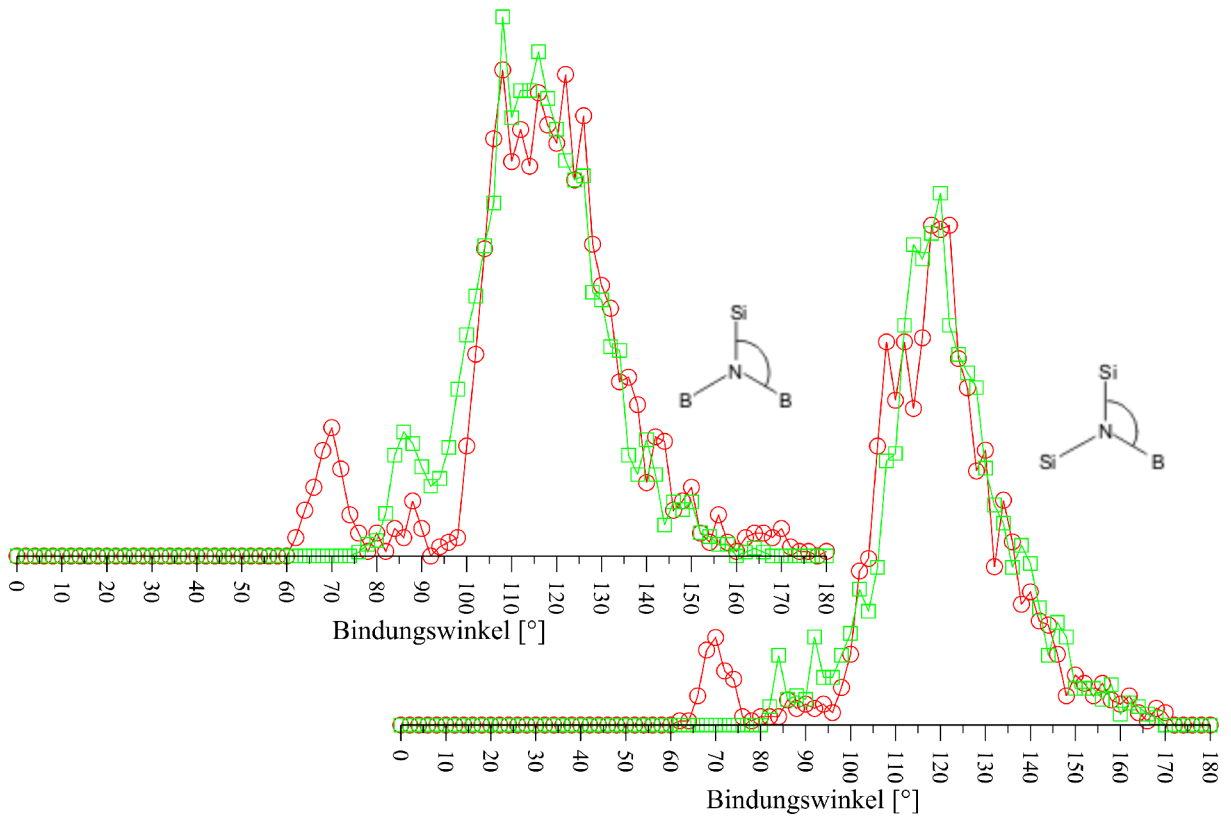
<sup>5</sup> Der Anteil von in Vierringe eingebundenen Atomen verschlechtert sich jedoch in keiner der optimierten Strukturen gegenüber der Startstruktur, sondern liegt sogar durchweg niedriger.

Berücksichtigt wurden nur Koordinationsumgebungen, deren Anteil in mindestens einem der Modelle größer als 10 % ist.

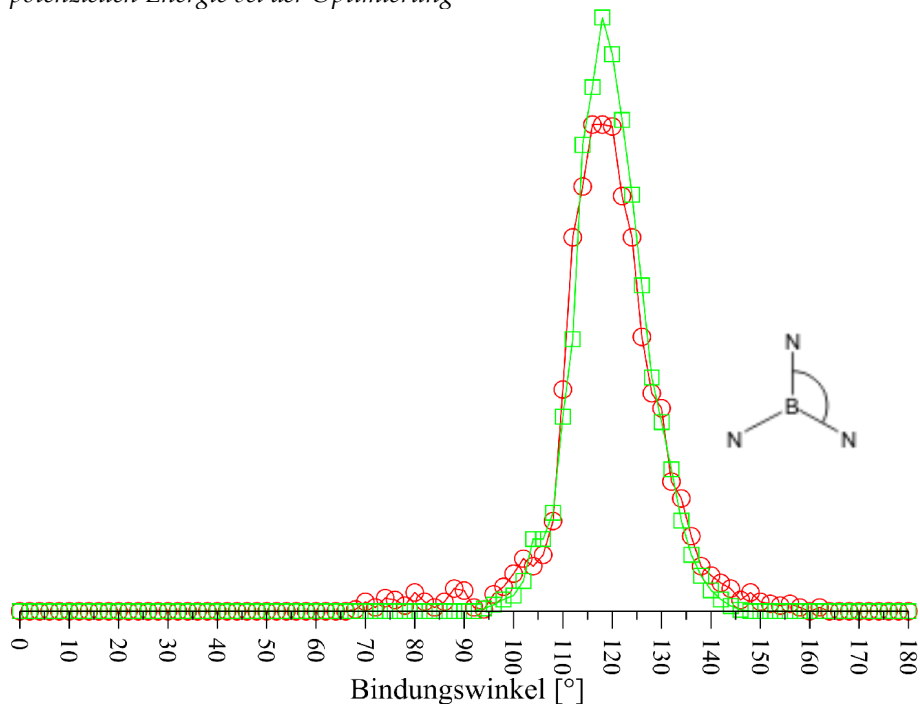
Man erkennt, dass alle Winkel relativ breit streuen. Für dreifach koordiniertes Bor und dreifach koordinierten Stickstoff liegt das Maximum der Winkelverteilung jeweils ungefähr bei  $120^\circ$ , passend zu einer trigonal-planaren Anordnung der Liganden. An drei- und vierfach koordiniertem Silizium in  $SiN_3$ - und  $SiN_4$ -Umgebungen liegt das Maximum der Bindungswinkelverteilung bei ca.  $110^\circ$ , also dem Tetraederwinkel. Die Verteilungen der Winkel sind nicht symmetrisch, große Winkel treten etwas häufiger auf als kleine Winkel. Vermutlich »bestraft« das Kraftfeld durch die Abstoßung bei kleinen Abständen vor allem zu kleine Bindungswinkel. Wird bei der Optimierung die Energie stark gewichtet, werden die Winkel-Verteilungen etwas schmaler (dieser Effekt ist in den verschiedenen Winkelverteilungen unterschiedlich stark ausgeprägt). Deutlich sieht man auch, wie bei starker Gewichtung der Energie kleine Winkel bei ca.  $70^\circ$  und  $90^\circ$  verschwinden, die Dreiringen zuzuordnen sind (vgl. den vorangegangenen Abschnitt). Während mit zunehmender Gewichtung der Energie weniger extrem kleine Winkel auftauchen, treten zusätzlich Winkel bei etwa  $90^\circ$  auf. Diese lassen sich, wie die vorangegangene Ringanalyse zeigte, Vierringen zuordnen. Ähnliche Einflüsse auf die Bindungswinkel hatten auch Opletal *et al* bei RMC-Modellierungen amorphen Kohlenstoffs gefunden [128].



**Abbildung 4.2.6:** BNB-Bindungswinkel in den mit verschiedener Gewichtung der potenziellen Energie optimierten Modellen.  $\circ$  geringste Gewichtung der potenziellen Energie bei der Optimierung  $\square$  höchste Gewichtung der potenziellen Energie bei der Optimierung

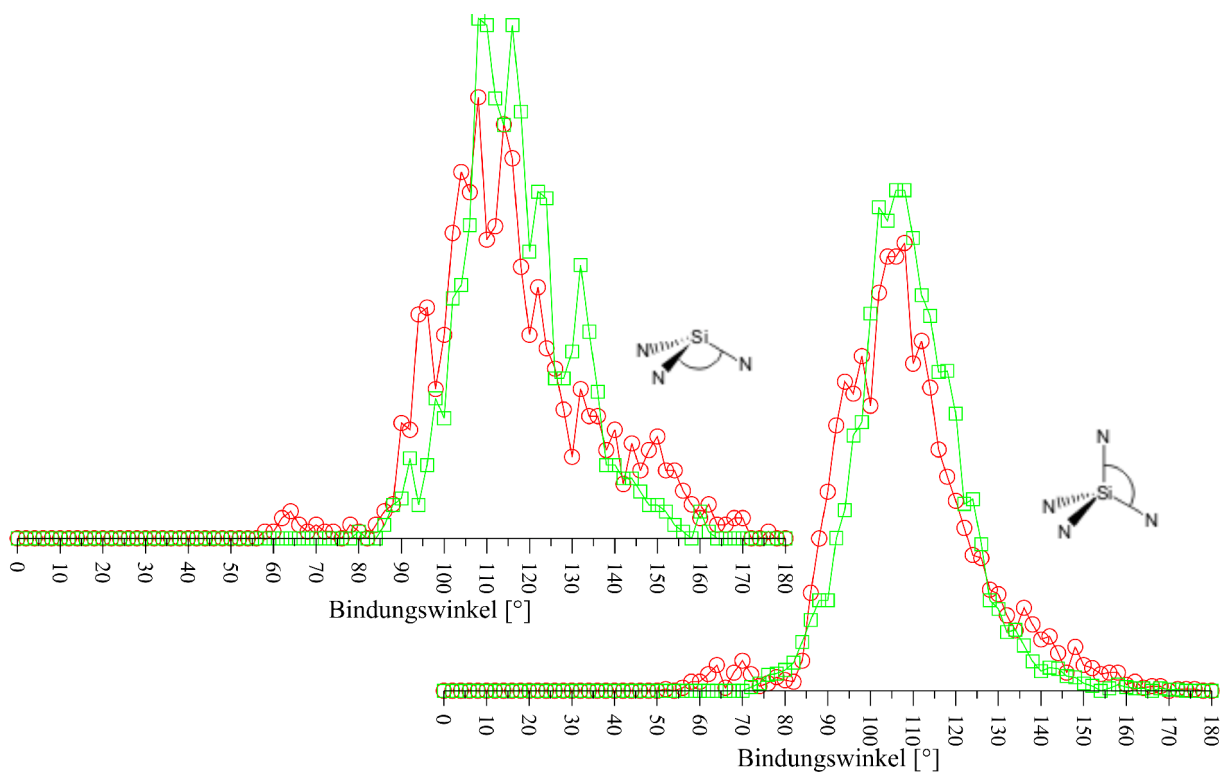


**Abbildung 4.2.7:** BNSi-Bindungswinkel in den mit verschiedener Gewichtung der potenziellen Energie optimierten Modellen.  $\circ$  geringste Gewichtung der potenziellen Energie bei der Optimierung  $\square$  höchste Gewichtung der potenziellen Energie bei der Optimierung

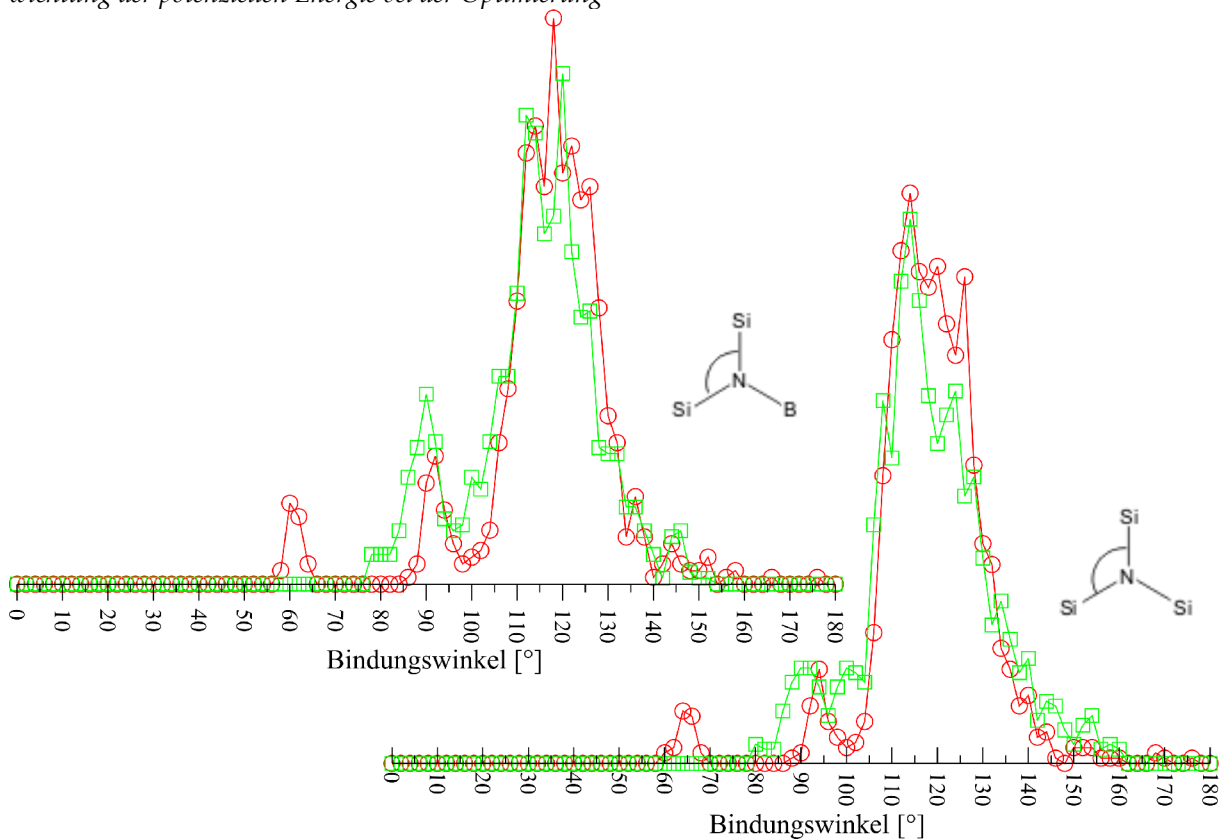


**Abbildung 4.2.8:** NBN-Bindungswinkel in den mit verschiedener Gewichtung der potenziellen Energie optimierten Modellen.  $\circ$  geringste Gewichtung der potenziellen Energie bei der Optimierung  $\square$  höchste Gewichtung der potenziellen Energie bei der Optimierung

## 4.2.2 Ergebnisse



**Abbildung 4.2.9:** NSiN-Bindungswinkel in den mit verschiedener Gewichtung der potenziellen Energie optimierten Modellen.  $\circ$  geringste Gewichtung der potenziellen Energie bei der Optimierung  $\square$  höchste Gewichtung der potenziellen Energie bei der Optimierung

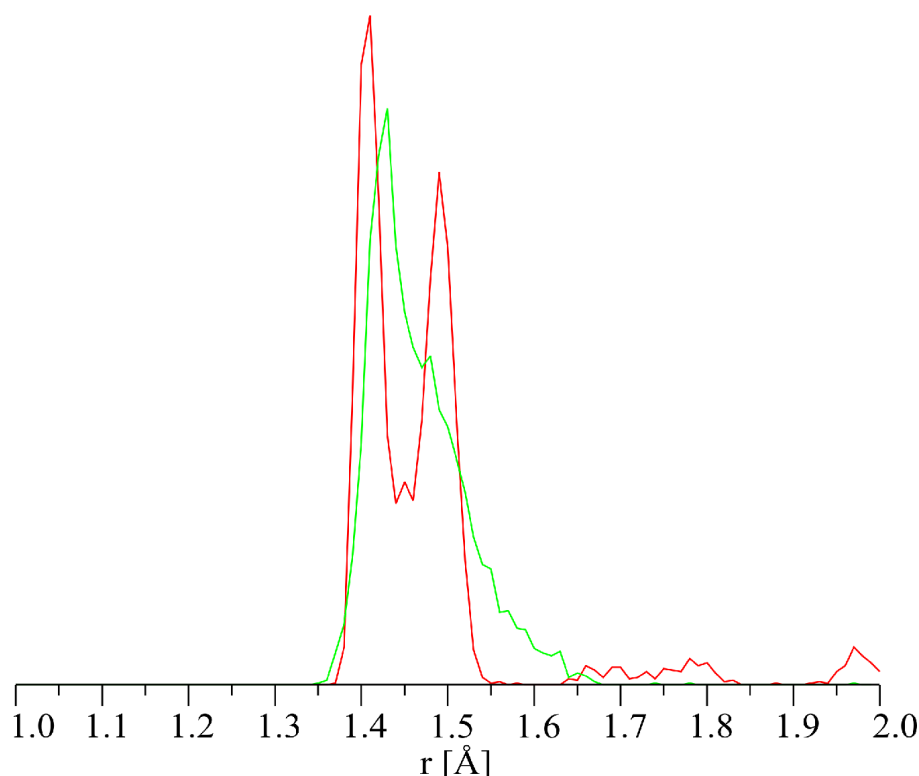


**Abbildung 4.2.10:** SiNSi-Bindungswinkel in den mit verschiedener Gewichtung der potenziellen Energie optimierten Modellen.  $\circ$  geringste Gewichtung der potenziellen Energie bei der Optimierung  $\square$  höchste Gewichtung der potenziellen Energie bei der Optimierung



## Abstandsverteilungen

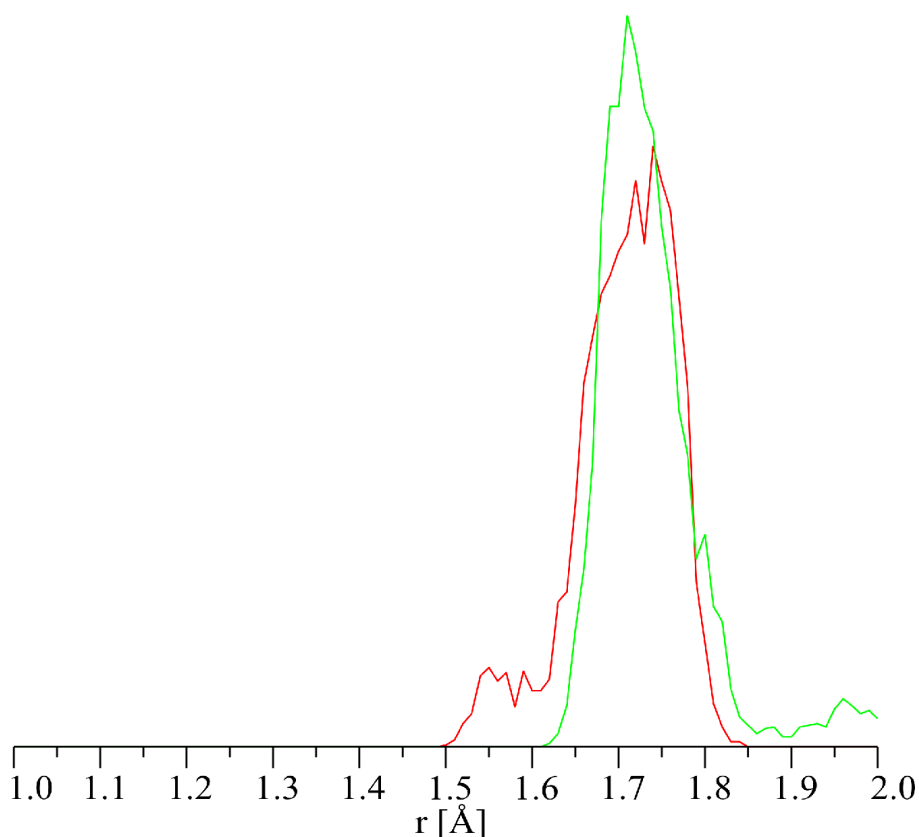
Man könnte erwarten, dass das Kraftfeld auch die im Modell zu findenden Abstandsverteilungen beeinflusst, indem zu kurze und zu lange interatomare Abstände »bestraft« werden. Um diesen Effekt zu untersuchen, sollte man sich natürlich auf Abstandsverteilungen zwischen Elementen beschränken, die im Modell auch direkt benachbart sind. In diesem Fall sind das die Abstände *N-B* und *N-Si* (Abbildungen 4.2.11 und 4.2.12).



**Abbildung 4.2.11:** Mittlere Zahl der B-Atome im Abstand  $r$  von einem N-Atom in den mit höchster (●) und geringster (●) Gewichtung der Energie optimierten Modellen.

Die Abstandsverteilungen entsprechen jedoch nur teilweise diesen Erwartungen. Bei stärkerer Gewichtung der potenziellen Energie verschwinden extrem lange *NB*-Abstände zwischen 1,6 und 1,9 Å. Die Breite des Ersthauptpeaks wird jedoch sogar etwas größer, wobei die Verbreiterung zu größeren Abständen hin erfolgt. Die Aufspaltung dieses Peaks findet sich übrigens nur im *Reziprokraum-Modell*. Im entsprechenden *Realraum-Modell* ist hier nur ein Peak (mit größerer Breite von etwa 1,3 bis 1,6 Å) aufgelöst<sup>6</sup>. Auch in diesem Modell verbreitert sich dieser Peak bei stärkerer Gewichtung der potenziellen Energie zu größeren Abständen und Abstände zwischen 1,6 und 1,9 Å verschwinden. Extrem kurze *NB*-Abstände finden sich unabhängig von der Energie-Gewichtung nicht.

<sup>6</sup> Die in den Realraum-Modellen verwendete Ortsauflösung beträgt allerdings auch nur 0,03 Å, im Gegensatz zu 0,01 Å in den Reziprokraum Modellen.

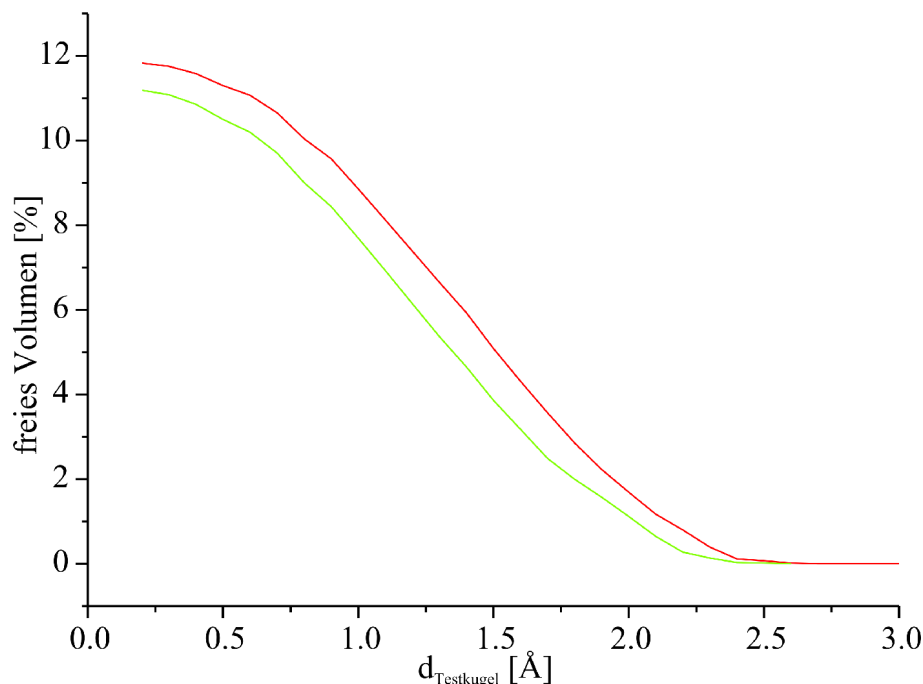


**Abbildung 4.2.12:** Mittlere Zahl der Si-Atome im Abstand  $r$  von einem N-Atom in den mit höchster (●) und geringster (●) Gewichtung der Energie optimierten Modellen.

Die  $NSi$ -Abstandsverteilung lässt erkennen, dass das Kraftfeld extrem kurze Abstände ( $<1,6$  Å) wirksam unterdrückt. Auch hier beobachtet man eine leichte Verbreiterung des Peaks zu größeren Abständen hin, wenn die Energie stärker gewichtet wird. Es sei an dieser Stelle noch angemerkt, dass die Einflüsse des Kraftfeldes auf die Abstandsverteilungen im Einklang stehen mit den beobachteten Wirkungen auf die Koordinationsumgebungen, die im Wesentlichen darin bestanden, dass die Anteile überkoordinierter Si- und unterkoordinierter B- und N-Atome verringert wurden.

## Freies Volumen

Aufgrund des Einflusses der Gewichtung der potenziellen Energie auf die in den Modellen zu findenden Abstandsverteilungen war es denkbar, dass sich auch die freien Volumina der Modelle bei unterschiedlicher Gewichtung der potenziellen Energie unterscheiden. Abbildung 4.2.13 zeigt die Testkugeln mit verschiedenen Durchmessern zugänglichen freien Volumina (für Details zur Definition und zur Bestimmung des freien Volumens sei auf Kapitel 2.2.2.3 auf Seite 51 verwiesen) der mit hoher und mit geringer Gewichtung der potenziellen Energie optimierten MD-Modelle.



**Abbildung 4.2.13:** Freies Volumen (Volumen, das einer Testkugel mit dem Durchmesser  $d$  zugänglich ist) der mit geringer (●) und mit hoher (●) Gewichtung der potenziellen Energie optimierten MD-Modelle.

Man erkennt, dass sich die freien Volumina nur minimal unterscheiden. Das mit schwächerer Gewichtung der Energie optimierte Modell ist etwas stärker kontrahiert (entsprechend einem größeren freien Volumen). Eine Erklärung über die Abstandsverteilungen ist jedoch nicht möglich, da hier die Trends zu uneinheitlich sind: einerseits werden bei starker Gewichtung der Energie kurze  $NSi$ -Abstände unterdrückt, andererseits treten mehr längere  $NB$ -Abstände auf.

## Einfluss der potenziellen Energie - Resümee

Die Berücksichtigung der potenziellen Energie als Teil der Kostenfunktion bei der *Reverse-Monte-Carlo*-Optimierung verbessert die Qualität des Strukturmodells, indem energetisch ungünstige Strukturen unterdrückt werden. Am stärksten wirkt sich der Einfluss auf die Koordinationszahlen der Atome aus. Unter- (von  $B$ - und  $N$ -Atomen) und Überkoordinationen (von  $Si$ -Atomen) werden verringert. Obwohl es sich bei dem verwendeten Kraftfeld nur um ein Zweikörper-Kraftfeld handelt, wird auch die Bindungswinkel-Verteilung beeinflusst. Durch stärkere Gewichtung der potenziellen Energie verringert sich der Anteil von Atomen mit energetisch ungünstigen sehr kleinen oder großen Bindungswinkeln. Die Unterdrückung sehr kleiner Bindungswinkel zeigt sich auch in der Ringstatistik als Unterdrückung hoch gespannter Dreiringe.

Durch stärkere Gewichtung der potenziellen Energie ändern sich auch die Verteilungen von  $NSi$ - und  $NB$ -Abständen. Es gibt weniger sehr eng benachbarte  $Si$ - und  $N$ -Atome und weniger sehr weit entfernte  $N$ - und  $B$ -Atome. Das freie Volumen der Modelle wird nur minimal beeinflusst. Die Struktur des mit geringer Gewichtung der potenziellen Energie optimierten Modells ist geringfügig stärker

kontrahiert als die Struktur des mit höherer Energie-Gewichtung optimierten Modells. Die Resultate decken sich mit Ergebnissen von Opletal *et al*, die bei *RMC*-Modellierungen amorphen Kohlenstoffs unter Verwendung eines Dreikörper-Kraftfelds ebenfalls günstige Einflüsse auf Koordinationsumgebungen, die Ringstatistik und die Winkelverteilungen gefunden hatten [58][128].

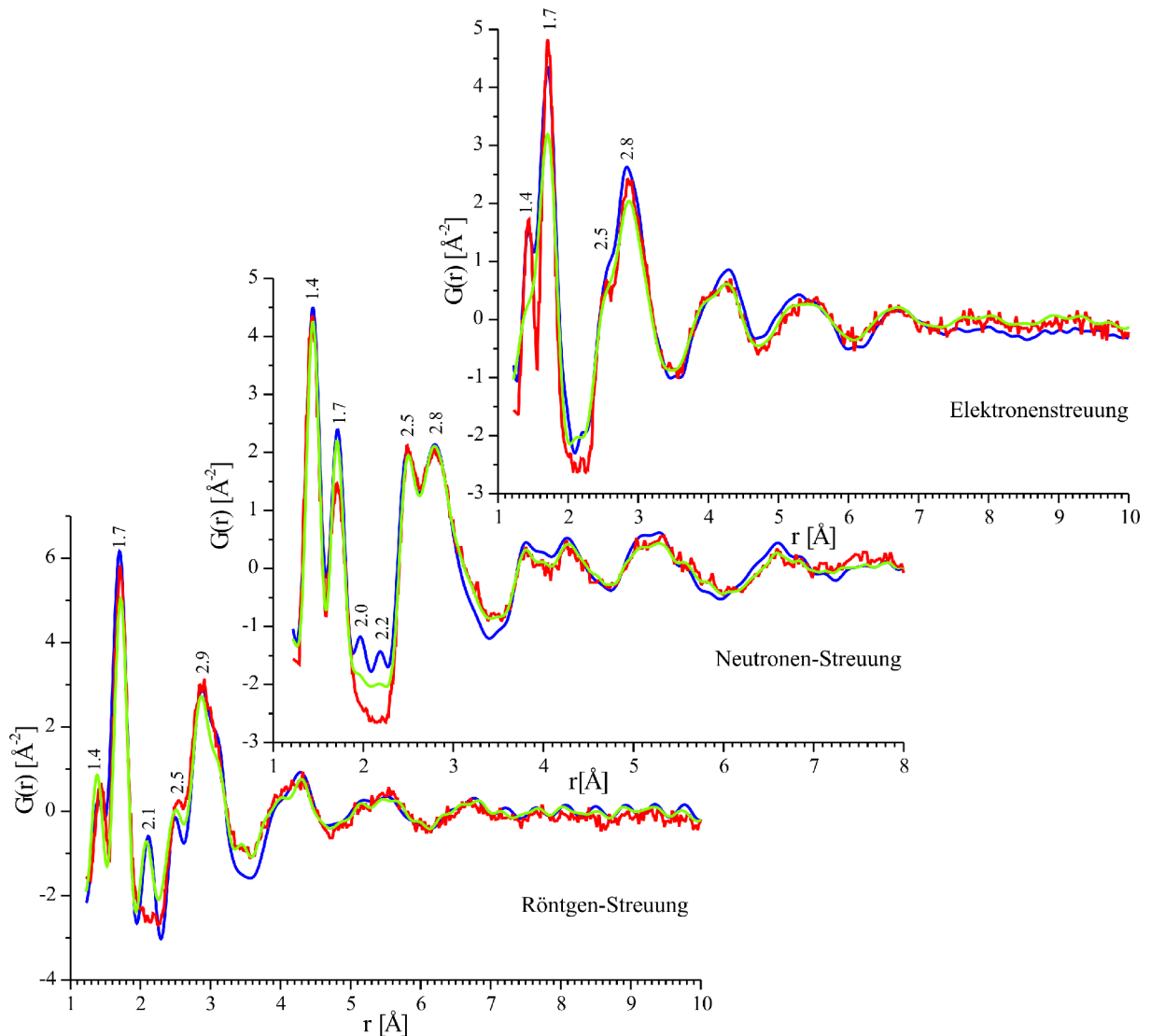
### 4.2.2.2 Einfluss der Methode zur Beugungsdaten-Berechnung auf die Struktur

Nachdem eine geeignete Gewichtung der Energie gefunden war, ging es als nächstes um die Frage, wie sich die Berechnung der Beugungsdaten im reziproken Raum gegenüber einer Berechnung im Realraum auf die resultierende Struktur auswirkt. Nach den ersten Testrechnungen am System *h-BN/c-BN* (Kapitel 4.1) erwartete man einen starken Einfluss. Allerdings handelte es sich bei diesem System um ein kristallines System und es war zu klären, ob sich die Methode zur Berechnung der Beugungsdaten bei amorphen Strukturen ähnlich stark auswirkt. In der hier beschriebenen Serie von Rechnungen wurden sowohl das *Cluster*- als auch das *MD-Modell*<sup>7</sup> wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben lokal (Temperaturparameter  $T=0$ ) optimiert. Die Energie wurde nach den in Kapitel 4.2.2.1 gemachten Erfahrungen so gewichtet, dass der gewichtete Wert der Energie der Startstruktur 90 % der Kostenfunktion betrug. Die Beugungsdaten wurden während der gesamten Optimierung entweder im Realraum oder im reziproken Raum berechnet.

### Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Beugungsdaten

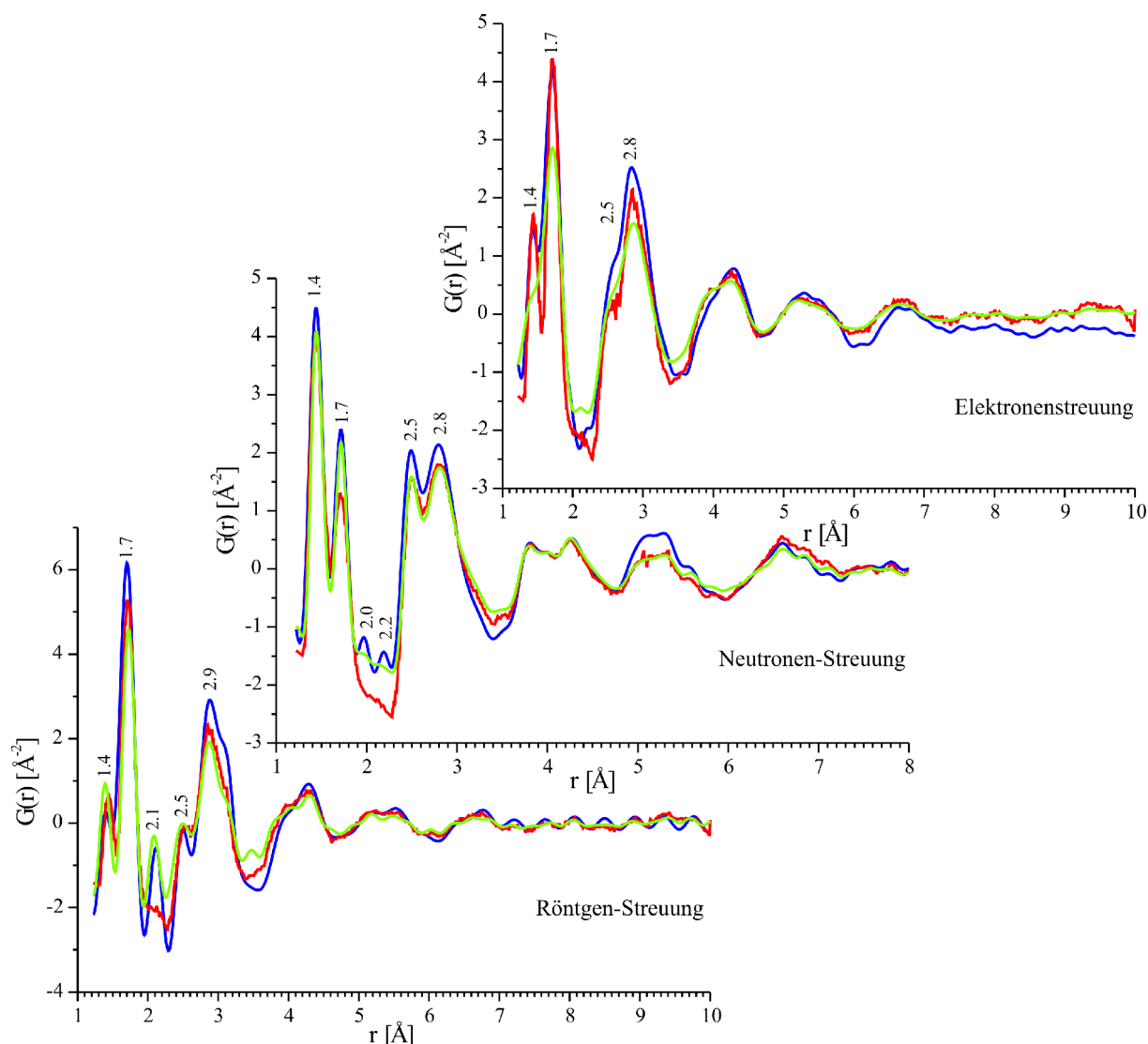
Angesichts der Schwächen der Beugungsdatenberechnung im Realraum, die sich in den Rechnungen an kristallinem *BN* gezeigt hatten, bieten sich als erste zu betrachtende Modelleigenschaften natürlich die reduzierten *Radialverteilungsfunktionen* an. In den Abbildungen 4.2.14 und 4.2.15 finden sich Übersichten über die Beugungsdaten der *RMC*-optimierten *MD*- und *Cluster-Modelle*. Die Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Daten ist zufriedenstellend. Generell passen die mit dem *Cluster-Modell* berechneten Beugungsdaten etwas besser zu den experimentellen Daten. Ein Grund mag die höhere strukturelle Flexibilität des *Cluster-Modells* sein.

<sup>7</sup> Die Verwendung zweier unterschiedlicher Modelle sollte sicherstellen, dass die beobachteten Trends nicht bloß zufällig sind. Den gleichen Zweck hatte im vorangegangenen Kapitel die Durchführung einer Serie von Rechnungen mit unterschiedlich gewichteter Energie.



**Abbildung 4.2.14:** Beugungsdaten der mit hoher Gewichtung der Energie optimierten Cluster-Modelle und Vergleich mit experimentellen Daten ( $\bullet$ ). Die Beugungsdaten wurden während der Optimierung im Realraum ( $\bullet$ ) oder im reziproken Raum ( $\bullet$ ) berechnet. Die ersten beiden Peaks lassen sich B-N-Abständen (1,4  $\text{\AA}$ ) und Si-N-Abständen (1,7  $\text{\AA}$ ) zuordnen.

Bei genauerer Betrachtung des ersten Peaks der *Radialverteilungsfunktion* fällt auf, dass die Passung der Röntgen- und Elektronenbeugungsdaten bei Berechnung der experimentellen Daten im Realraum etwas besser ist. Die Neutronenbeugungsdaten werden hingegen bei Berechnung im reziproken Raum durchweg besser reproduziert. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass durch die verwendete Gewichtung der Kostenfunktionen der verschiedenen Beugungsexperimente die Neutronenbeugungsdaten zu Ungunsten der anderen Beugungsdaten optimiert wurden. Das ließe sich durch eine Veränderung der Gewichtungsfaktoren beheben. Da die Rechnungen jedoch wegen der Berechnung der Beugungsdaten im reziproken Raum sehr zeitaufwändig waren und die Unterschiede akzeptabel erschienen, wurde hier darauf verzichtet.



**Abbildung 4.2.15:** Beugungsdaten der mit hoher Gewichtung der Energie RMC-optimierten MD-Modelle und Vergleich mit experimentellen Daten (●). Die Beugungsdaten wurden während der Optimierung im Realraum (●) oder im reziproken Raum (●) berechnet.

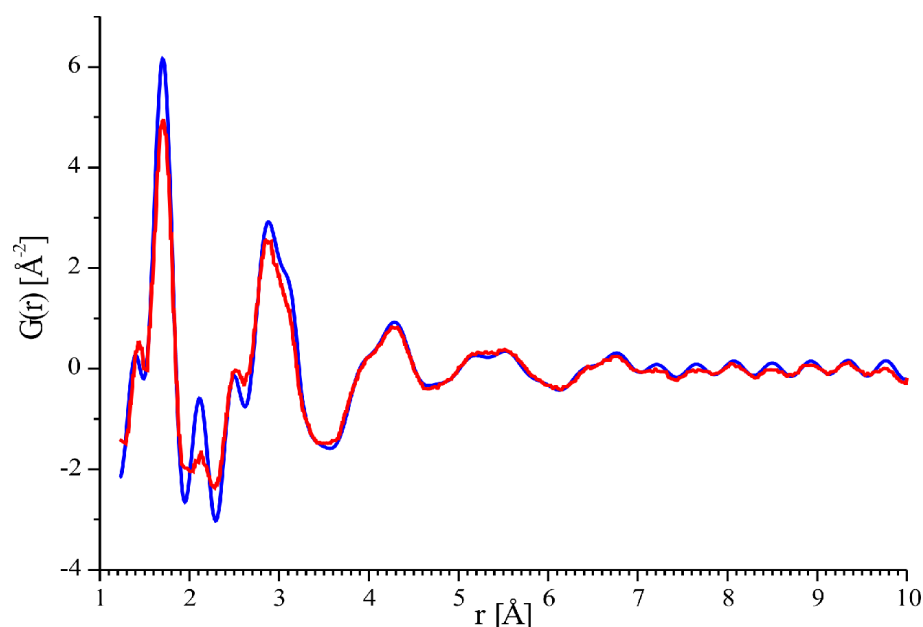
Der kleine Peak der Elektronenbeugungsdaten bei 1,4  $\text{\AA}$  erscheint bei Berechnung der Beugungsdaten im reziproken Raum nur als kleine Schulter, während er bei Berechnung im Realraum deutlich separiert ist. Auch in den berechneten Neutronen- und Röntgenbeugungsdaten ist der Peak als Einzelpeak zu erkennen. Offenbar wird der Peak bei der Berechnung der Elektronenbeugungsdaten durch die Verwendung einer Dämpfungsfunktion (vgl. Kapitel 2.1.1.3, Seite 28) so weit verbreitert, dass er mit dem daneben liegenden Peak verschmilzt.

Man erkennt, dass der Verlauf der aus der Beugungsintensität berechneten *Radialverteilungsfunktion* glatter ist als der der direkt aus den interatomaren Abständen berechneten *Radialverteilungsfunktion*. Der rauere Verlauf letzterer Funktion wird durch das Zählen der interatomaren Abstände in Histogrammen verursacht und tritt um so stärker auf, je kleiner das Modell und je kleiner die Abstandsauflösung der Histogramme ist. Weitere auffällige Unterschiede finden sich in den Neutronen- und

Röntgenbeugungsdaten im Bereich um  $2 \text{ \AA}$ . Hier passen die *via* Beugungsintensität berechneten Daten besser. Darauf wird im folgenden Abschnitt eingegangen werden.

## Artefakte

Ein grundsätzliches Problem bei Berechnung von  $G(r)$  im Realraum ist, dass die Gefahr besteht, das Modell an Artefakte der experimentellen Daten anzupassen. Diese entstehen durch die endlichen Integrationsgrenzen bei der Transformation aus dem reziproken Raum in den Realraum. (vgl. Kapitel 2.1.1.3 auf Seite 28). Da man oft nicht unterscheiden kann, welcher der experimentellen Peaks ein echtes strukturelles Merkmal und welcher nur ein Integrationsartefakt ist, lässt sich dieses Problem nicht ohne weiteres (beispielsweise durch vorheriges Glätten der experimentellen Daten) umgehen. Berechnet man  $G(r)$  hingegen nicht direkt, sondern über die Beugungsintensität, erzeugt man bei entsprechender Wahl der Integrationsgrenzen und Integrationsbedingungen (Verwendung von Glättungsfunktionen) die gleichen Artefakte wie bei der experimentellen Berechnung von  $G(r)$ .



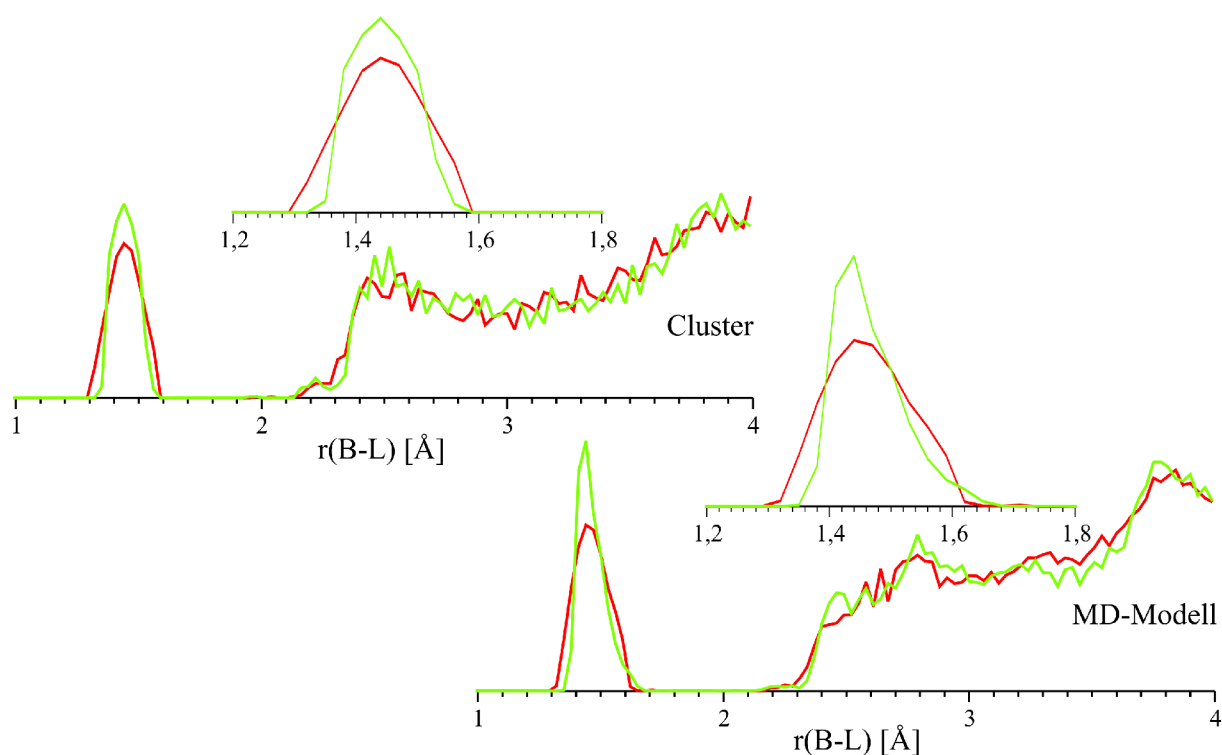
**Abbildung 4.2.16:** Röntgenbeugungsdaten des mit geringerer Gewichtung der Energie optimierten MD-Modells (●) und Vergleich mit experimentellen Daten (●).

Ein Beispiel für ein potenzielles Artefakt ist der Peak in den Röntgenbeugungs-Daten bei  $2,1 \text{ \AA}$ . Aufgrund seiner Größe ist unklar, ob es sich um ein Artefakt oder ein Strukturmerkmal handelt. (Weitere mögliche Artefakte sind die kleinen Peaks der Neutronenbeugungsdaten bei  $2,5 \text{ \AA}$  und  $2,8 \text{ \AA}$ . Aufgrund ihrer geringen Amplitude handelt es sich hier jedoch mit hoher Wahrscheinlichkeit um Artefakte). Dieser Peak findet sich nur in den Beugungsdaten des optimierten *Reziprokraum-Modells* wieder. Bei Berechnung der Beugungsdaten im Realraum taucht dieser Peak nicht auf. Der Peak entspricht jedoch auch im *Reziprokraum-Modell* keinem strukturellen Merkmal sondern entsteht bei der Transformation der berechneten Beugungsintensität. Man mag sich fragen, warum das *Realraum-Modell* bei der Optimierung nicht an dieses Artefakt angepasst wurde. Das liegt hier offenbar an der starken Ge-

wichtung der potenziellen Energie in diesen Rechnungen. Gewichtet man die potenzielle Energie nur schwach, taucht dieser Peak bei Berechnung der Beugungsdaten im Realraum als strukturelles Merkmal auf (Abbildung 4.2.16). Hier erzeugt man also durch Anpassen an ein experimentelles Artefakt künstliche Strukturmerkmale. Ein Problem, das bei Berechnung der Beugungsdaten im reziproken Raum nicht auftritt.

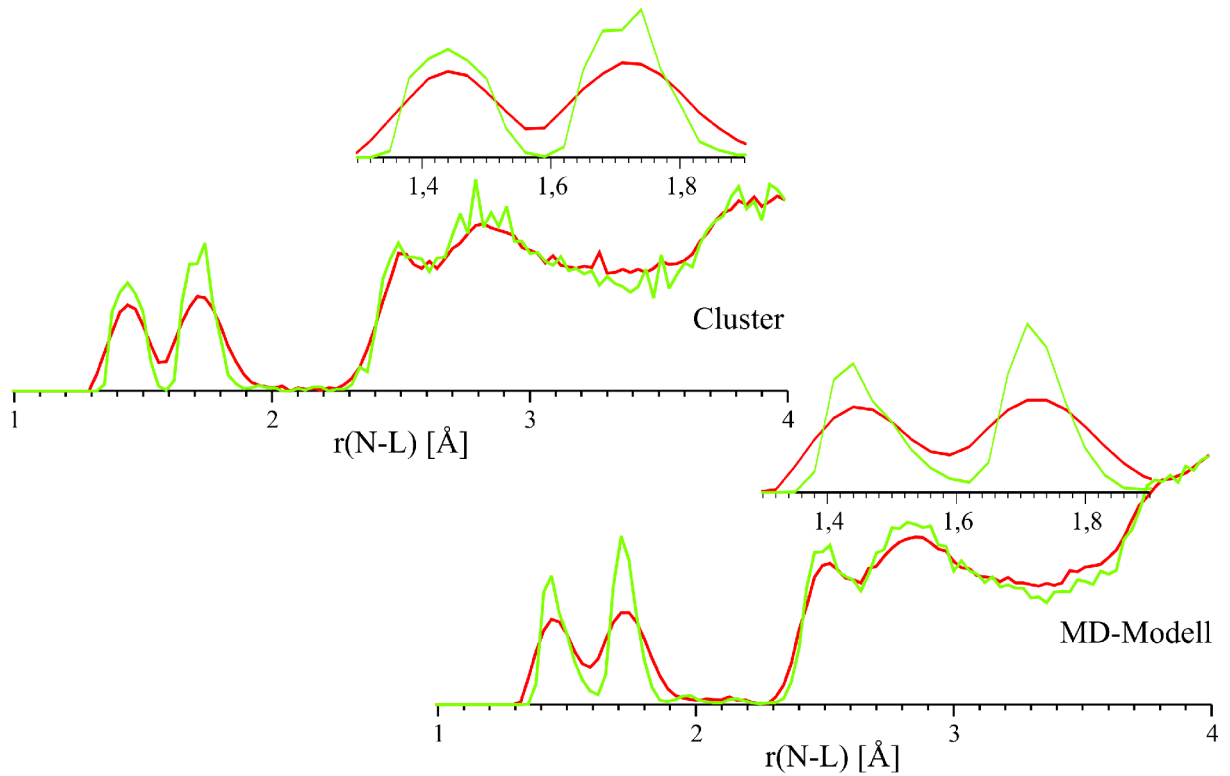
## Interatomare Abstände

Motivation, die Berechnung von  $G(r)$  aus den Beugungsintensitäten in J<sub>ARMP</sub> zu implementieren, war die in den Rechnungen am *c*-BN/*h*-BN-System auftretende starke künstliche Verbreiterung der Abstandsverteilungen bei Berechnung der Beugungsdaten im Realraum. Bei diesem System handelte es sich um eine kristalline Substanz mit sehr scharfen Peaks der Abstandsverteilungsfunktion. Amorphe Strukturen weisen hingegen breitere Verteilungen der interatomaren Abstände auf, so dass sich die Frage stellte, ob die Effekte der Methode zur Beugungsdatenberechnung hier ähnlich ausgeprägt sind.

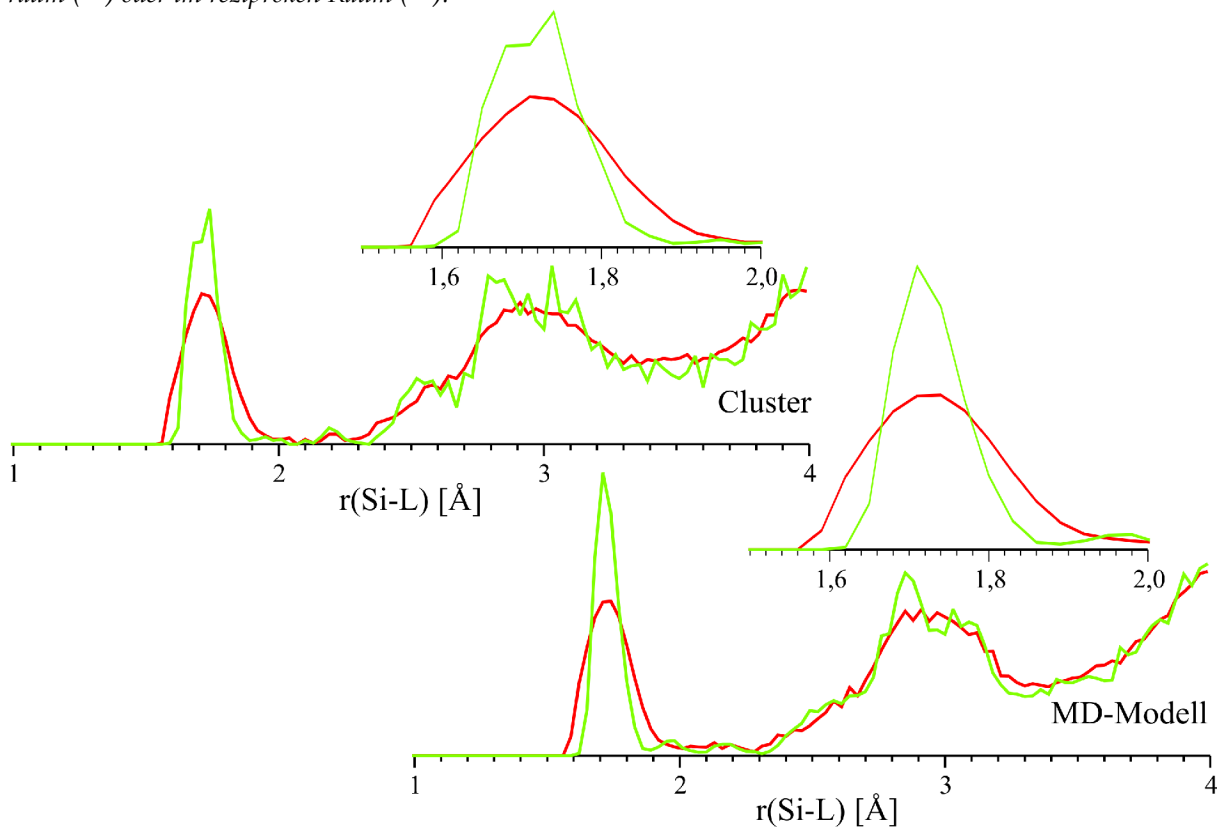


**Abbildung 4.2.17:** Abstandsverteilungen B-L (mittlere Anzahl Nachbarn im Abstand  $r$  von einem B-Atom) der optimierten MD- und Cluster-Modelle. Berechnung der Beugungsdaten während der Optimierung im Realraum (●) oder im reziproken Raum (●).





**Abbildung 4.2.18:** Abstandsverteilungen N-L (mittlere Anzahl Nachbarn im Abstand  $r$  von einem N-Atom) der optimierten Cluster- und MD-Modelle. Berechnung der Beugungsdaten während der Optimierung im Realraum (●) oder im reziproken Raum (●).



**Abbildung 4.2.19:** Abstandsverteilungen Si-L (mittlere Anzahl Nachbarn im Abstand  $r$  von einem Si-Atom) der optimierten Cluster- und MD-Modelle. Berechnung der Beugungsdaten während der Optimierung im Realraum (●) oder im reziproken Raum (●).

In den Abbildungen 4.2.17 bis 4.2.19 erkennt man, dass die Berechnung der Beugungsdaten im Realraum wie erwartet zu einer breiteren Verteilung der interatomaren Abstände führt. Die artifizielle Verbreiterung der Abstandsverteilungen ist jedoch weit weniger ausgeprägt als im kristallinen *h*-BN/*c*-BN-System. Aufgrund der Amorphizität des  $Si_3B_3N_7$  wirkt sich die Berechnung der Beugungsdaten im Realraum also weitaus weniger nachteilig aus als bei kristallinen Substanzen.

## Koordinationszahlen

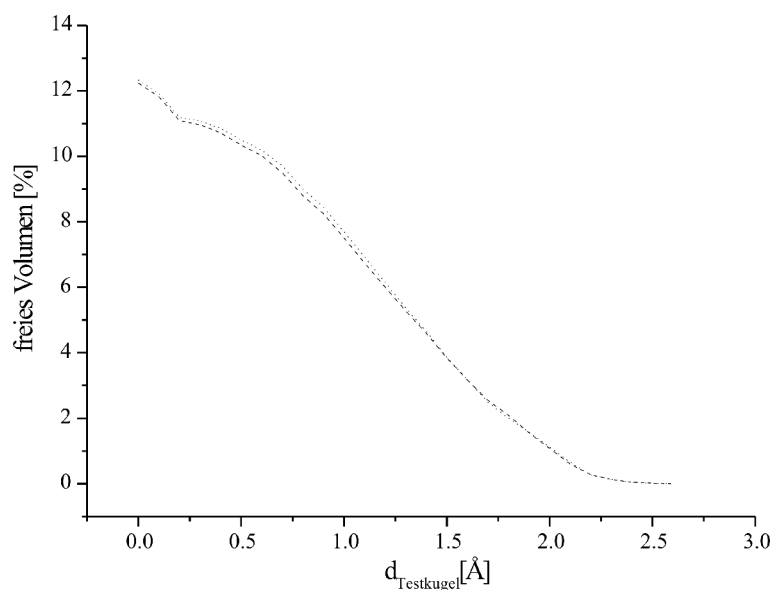
In Tabelle 4.2.5 findet sich ein Überblick über die Koordinations-Umgebungen in den mit höchster Gewichtung der Energie optimierten *Cluster*- und *MD-Modellen*. Man erkennt, dass es für die Koordinationszahlstatistik ziemlich unbedeutend ist, ob die Beugungsdaten während der Optimierung im Realraum oder im reziproken Raum berechnet wurden. Die Häufigkeit verschiedener Bor- und Stickstoff-Umgebungen wird praktisch nicht von der Methode zur Beugungsdatenberechnung beeinflusst. Auch die Häufigkeit verschiedener Silizium-Koordinationsumgebungen wird von der Methode zur Berechnung der Beugungsdaten nur geringfügig beeinflusst.

	MD-Modell		Cluster-Modell	
	Realraum-Modell	Reziprokraum-Modell	Realraum-Modell	Reziprokraum-Modell
BN <sub>2</sub>	3	3	17	15
BN <sub>3</sub>	97	97	83	85
BN <sub>4</sub>	0	0	0	0
NB	0	0	0	0
NBSi	6	7	3	2
NBSi <sub>2</sub>	33	32	28	28
NBSi <sub>3</sub>	1	1	3	3
NB <sub>2</sub>	5	5	3	3
NB <sub>2</sub> Si	35	34	28	28
NB <sub>2</sub> Si <sub>2</sub>	1	1	1	1
NB <sub>3</sub>	1	2	10	9
NB <sub>3</sub> Si	1	1	0	0
NB <sub>4</sub>	0	0	0	0
NSi <sub>2</sub>	3	3	1	1
NSi <sub>3</sub>	15	15	22	21
NSi <sub>4</sub>	0	0	2	2
SiN <sub>2</sub>	0	1	0	0
SiN <sub>3</sub>	20	26	9	13
SiN <sub>3</sub> Si	2	1	2	0
SiN <sub>4</sub>	77	71	89	87
SiN <sub>4</sub> Si	1	1	0	0

**Tabelle 4.2.5:** Übersicht über die Koordinations-Umgebungen in den optimierten *Cluster*- und *MD-Modellen*. Anteile der Koordinationsumgebungen in %.

## Freies Volumen

Die Unterschiede in den Verteilungen der interatomaren Abstände legen die Vermutung nahe, dass daraus auch Unterschiede des freien Volumens der Strukturen resultieren. Abbildung 4.2.20 zeigt die einer Testkugel mit verschiedenen Durchmessern zugänglichen freien Volumina für das im Realraum und das im reziproken Raum optimierte *MD-Modell* (da die Definition der Modellgrenzen und damit des Gesamtvolumens für Cluster nicht eindeutig ist, wurde die Bestimmung des freien Volumens nur für die *MD-Modelle* durchgeführt). Trotz der zu beobachtenden Unterschiede der Abstandsverteilungen unterscheiden sich die freien Volumina der Modelle praktisch nicht.



**Abbildung 4.2.20:** Freies Volumen (Volumen, das einer Testkugel mit dem Durchmesser  $d$  zugänglich ist) der mit hoher Gewichtung der Energie optimierten *MD-Modelle*. --- Realraum-Modell ... Reziprokraum-Modell.

Die bei Berechnung der Beugungsdaten im Realraum resultierende größere Unordnung der Modelle (breitere Abstandsverteilungen) wirkt sich auf die freien Volumina also nicht aus. Dies mag zunächst überraschen, denn man würde erwarten, dass eine Verbreiterung des Erstenachbarpeaks das von Atomen besetzte Volumen erhöht. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass diese Verbreiterung erstens vergleichsweise gering ist, und zweitens symmetrisch zu kürzeren und zu längeren Abständen. Die mittleren Abstände bleiben also gleich. Verringerungen des freien Volumens erwartet man besonders dann, wenn sich die interatomaren Abstände vergrößern (vgl. hierzu Kapitel 4.2.2.1, Seite 140).

## Einfluss der Methode zur Beugungsdatenberechnung auf die Struktur - Resümee

Nach den Erfahrungen, die bei den Rechnungen an kristallinem *Bornitrid* (siehe Kapitel 4.1) gemacht worden waren, überrascht es, wie gering die Auswirkungen sind, wenn man die *Radialverteilungsfunktionen* nicht direkt aus dem Modell sondern aus der Beugungsintensität berechnet. Ein Vorteil der

Berechnung der Beugungsdaten im reziproken Raum ist, dass die Erzeugung künstlicher Strukturmerkmale durch Anpassung der Struktur an Artefakte der experimentellen Daten (*»ghost peaks«* durch die *Fourier-Transformation* der Beugungsintensität) vermieden wird. Zumindest in den hier durchgeführten Rechnungen konnte die Anpassung der Struktur an Artefakte jedoch auch durch eine hinreichend starke Gewichtung der potenziellen Energie bei der Optimierung verhindert werden.

Die Berechnung der *Radialverteilungsfunktion* im Realraum führt eine künstliche Unordnung (zu erkennen an der breiteren Verteilung der interatomaren Abstände) in die Modelle ein. Die Effekte dieser künstlichen Unordnung auf andere Strukturmerkmale wie die im Modell zu findenden Koordinationsfiguren oder das freie Volumen sind jedoch gering.

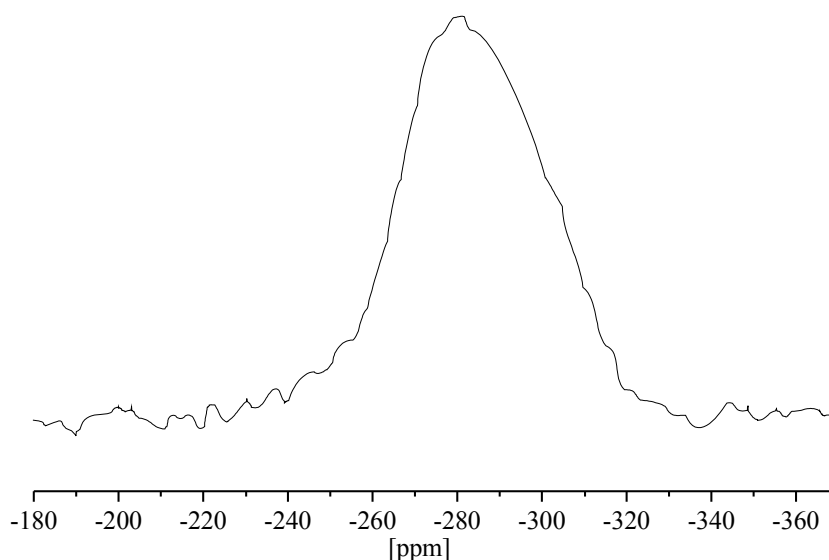
Angesichts des hohen rechnerischen Preises, den man für die Berechnung der Beugungsdaten im reziproken Raum zahlt (siehe hierzu Kapitel 3.3, S. 97) bringt die Berechnung der Beugungsdaten im reziproken Raum (jedenfalls in der hier durchgeführten Variante, in der ausschließlich an experimentelle Radialverteilungsfunktionen angepasst wurde) also nur geringe Vorteile.

Eine Variante, die hier (aufgrund nicht verfügbarer experimenteller Daten) nicht behandelt wurde, ist die Anpassung an in reziproken Raum definierte experimentelle Funktionen wie den *Strukturfaktor*  $S(Q)$  oder die Streuintensität  $I(Q)$ . In der Literatur findet man recht häufig *Reverse-Monte-Carlo* Optimierungen, in denen das Modell an den experimentellen *Strukturfaktor*  $S(Q)$  angepasst wird. Die Berechnung von  $S(Q)$  ist durch die Einsparung einer *Fourier-Transformation* und die dann mögliche geringere Auflösung im reziproken Raum (wodurch sich die Zahl der Datenpunkte in der *Fourier-Transformation* reduzieren lässt) rechnerisch weniger aufwändig als die Berechnung von  $G(r)$ . Ein Vorteil dieser Variante ist, dass sich in im reziproken Raum definierten Funktionen wie  $S(Q)$  oder  $I(Q)$  subtile strukturelle Unterschiede oft besser zeigen als in Realraum-Funktionen wie  $G(r)$  [24].

## 4.3 Berechnung NMR-chemischer Verschiebungen in gemischten N(B,Si)-Umgebungen

Das vorrangige Ziel dieser Dissertation war die *Reverse-Monte-Carlo*-Strukturmodellierung amorpher *Siliziumbornitrids* unter Verwendung von *NMR*-Daten. Da sich die chemische Verschiebung des Stickstoffs als besonders sensibel gegenüber strukturellen Modifikationen erwiesen hatte, lag der Fokus auf  $^{15}\text{N}$ -*NMR*-Daten. Verwendung von *NMR*-Daten in einer *Reverse-Monte-Carlo*-Modellierung sollte nicht nur die Verlässlichkeit des generierten Strukturmodells verbessern, sondern auch eine Interpretation des breiten  $^{15}\text{N}$ -*NMR*-Signals dieses Materials ermöglichen (Abbildung 4.3.1). Vorangegangene Untersuchungen hatten gezeigt, dass Stickstoff in  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  durchweg trigonal-planar von Bor und/oder Silizium umgeben ist [14]. Also kommen vier verschiedene Koordinationsumgebungen in Frage:  $\text{NB}_3$ ,  $\text{NB}_2\text{Si}$ ,  $\text{NBSi}_2$  und  $\text{NSi}_3$ . Eine quantitative Bestimmung der Häufigkeiten dieser Koordinationsumgebungen

war jedoch bisher nicht möglich, da die chemischen Verschiebungen von Stickstoff in gemischten Umgebungen  $NB_2Si$  und  $NBSi_2$  experimentell nicht bekannt waren<sup>8</sup>.



**Abbildung 4.3.1:**  $^{15}N$ -NMR-Spektrum einer 100%  $^{15}N$  angereicherten  $Si_3B_3N_7$ -Probe [14].

Damit ergaben sich folgende Zielsetzungen: Zunächst sollten die chemischen Verschiebungen von Stickstoff in  $NB_2Si$ - und  $NBSi_2$ -Umgebungen im Festkörper bestimmt werden. Dies ermöglicht bereits eine (zugegebenermaßen recht grobe) Interpretation des  $^{15}N$ -NMR-Spektrums, sowie die Einbindung der NMR-Daten in eine *Reverse-Monte-Carlo*-Modellierung. Für eine genauere Interpretation des NMR-Spektrums und eine detailliertere Berücksichtigung von NMR-Daten in *Reverse-Monte-Carlo*-Rechnungen erschien es jedoch erstrebenswert, genauere Relationen zwischen der Struktur und der chemischen Verschiebung zu finden. Dies sollte in einem weiteren Schritt auf Basis der berechneten Daten versucht werden.

Für  $NB_3$ - und  $NB_4$ -Koordinationsumgebungen war die Aufstellung quantitativer Struktur-Verschiebungs-Relationen bereits gelungen [20]. Hier war man von kristallinem *Bornitrid* ausgegangen und hatte eine Parametrisierung entwickelt, die die chemische Verschiebung des Stickstoffs in Beziehung zu den mittleren Abständen der ersten und zweiten Nachbarn setzt. Für die andere homogene Koordinationsumgebung  $NSi_3$  kommen als kristalline Vorbilder die Strukturen von  $\alpha$ - und  $\beta$ - $Si_3N_4$  in Frage. Bereits in diesen Kristallen tritt gegenüber kristallinem *Bornitrid* ein zusätzliches Problem auf: es gibt nicht mehr nur ein, sondern zwei ( $\beta$ - $Si_3N_4$ ), bzw. vier ( $\alpha$ - $Si_3N_4$ ) kristallografisch unterschiedliche Stickstoffatome mit unterschiedlichen NMR-chemischen Verschiebungen [129]. Für den einfacheren

<sup>8</sup> Anders als im Fall der homogenen Stickstoffumgebungen  $NB_3$  und  $NSi_3$ , deren chemische Verschiebung im Festkörper man aus NMR-Daten kristallinen Bornitrids und Siliziumnitrids erhält, existiert bisher kein kristallines Material, in denen sich Stickstoff in  $NB_2Si$ - und  $NBSi_2$ -Umgebungen befindet.

Fall,  $\beta$ - $Si_3N_4$ , war versucht worden, eine Parametrisierung zu finden [18]. Die Arbeiten waren jedoch nur so weit gekommen, dass eine auf quantenchemischen Daten basierende Erklärung für die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der beiden Stickstoff-Atome in dieser Kristallstruktur gefunden wurde [19].

Die Berechnungen der NMR-chemischen Verschiebungen in  $NB_2Si$ - und  $NBSi_2$ -Umgebungen im Festkörper wurden mit *Cluster-Modellen* durchgeführt, die so groß gewählt wurden, dass sie für das Zentralatom eine gute Nachahmung der Umgebung im Festkörper darstellen. Da hier keine kristallinen Vorbilder existierten, die man als Basis der Modelle verwenden konnte, stellte sich zunächst die Frage, wie die Zusammensetzung der Modelle gewählt werden sollte. Prinzipiell hätte man so vorgehen können, dass man, ausgehend von der zu untersuchenden Koordinationsumgebung, den Cluster auf alle möglichen Arten schrittweise erweitert. Das hätte jedoch, angesichts der notwendigen Größe der Cluster zu einer enorm großen Anzahl möglicher Modelle geführt und war daher praktisch undurchführbar. Glücklicherweise existiert eine Veröffentlichung von Kroll und Hoffmann [127], in der einige Strukturen für hypothetische  $Si_3B_3N_7$ -Kristalle vorgeschlagen werden. Insgesamt finden sich in der Veröffentlichung sieben Strukturen unterschiedlicher Energie. Um den rechnerischen Aufwand in Grenzen zu halten, wurden die drei energetisch niedrigsten Strukturen ausgewählt.

## 4.3.1 Methodik

Die Berechnung der NMR-chemischen Verschiebungen gemischter  $NB_2Si$ - und  $NBSi_2$ -Umgebungen in den hypothetischen  $Si_3B_3N_7$ -Modifikationen erfolgte in drei Schritten:

- I. Validierung der quantenchemischen Methoden
- II. Ermittlung der notwendigen Clustergröße
- III. Anwendung der gewonnenen Erkenntnisse zur notwendigen Clustergröße auf alle zu untersuchenden Stickstoff-Umgebungen

Da zur »Nachahmung« der Umgebung in einem Festkörper eine nicht unbeträchtliche Größe der Cluster zu erwarten war, war die Qualität der anwendbaren Verfahren begrenzt. Es galt daher, zunächst die Eignung der Verfahren zu überprüfen. Dazu wurden Berechnungen der N-chemischen Verschiebung an kleineren Molekülen durchgeführt und die berechneten chemischen Verschiebungen mit experimentellen Daten verglichen. Die Moleküle wurden so ausgewählt, dass sie den berechneten Kristallstrukturen möglichst ähnlich waren. Diesen Testrechnungen kam hier eine besondere Bedeutung zu, denn ein Vergleich der mit den Festkörpermodellen berechneten chemischen Verschiebungen mit experimentellen Daten war, anders als im Fall von  $BN$  und  $Si_3N_4$ , nicht möglich.

In nächsten Schritt wurde die notwendige Cluster-Größe ermittelt. Dazu wurden die chemischen Verschiebungen der Zentral-Atome in verschiedenen, systematisch vergrößerten Clustern berechnet.

Die Cluster wurden, ausgehend von sehr kleinen Clustern, schrittweise so weit vergrößert, bis die mit der Vergrößerung einhergehenden Änderungen der chemischen Verschiebungen vernachlässigbar klein waren. Dieser systematische Ansatz wurde nicht für alle untersuchten Stickstoff-Umgebungen durchgeführt, sondern nur für zwei Stickstoff-Umgebungen im energetisch niedrigsten hypothetischen  $Si_3B_3N_7$ -Kristall.

Nachdem die notwendige Cluster-Größe ermittelt war, wurden für die anderen untersuchten Stickstoffatome jeweils nur Rechnungen mit relativ großen Clustern durchgeführt. Um die Konvergenz der berechneten Shifts zu überprüfen, wurden je zwei Cluster mit geringfügig unterschiedlicher Größe generiert. Vernachlässigbar geringe Unterschiede der chemischen Verschiebungen in diesen beiden Clustern zeigten eine Konvergenz der berechneten chemischen Verschiebungen an.

Alle Berechnungen wurden mit Modulen des Programmsystems TURBOMOLE [130] in Version 5.6 durchgeführt. Geometrie-Optimierungen wurden auf *DFT*-Niveau durchgeführt, unter Verwendung einer Kombination des Slater-Dirac-Austausch- und des Vosko-Wilk-Nusair-Korrelationsfunktionals (*S-VWN*) [131][86]. Der Basissatz bei der Optimierung war von einfacher Valenz-Doppelzeta-Qualität (*SVP* Basis aus der TURBOMOLE-Basissatz-Bibliothek[132]). Durch die Wahl der lokalen Dichtefunktionale in Kombination mit einer einfachen Basis wurde erstens der rechnerische Aufwand in Grenzen gehalten, zweitens waren die Rechnungen dadurch konsistent mit den vorher für  $NB_3$ - und  $NSi_3$ -Umgebungen durchgeführten Rechnungen [18]. Zur weiteren Beschleunigung der Rechnungen wurde für die Berechnung der elektronischen Coulomb-Wechselwirkungen die *RI*-Näherung angewandt [133]. Um sicherzustellen, dass die erhaltenen optimierten Geometrien Minima (und nicht nur Sattelpunkte) auf der Potenzial-Hyperfläche sind, wurden für alle molekularen Verbindungen auch die Schwingungsfrequenzen berechnet [134][135][136]. Die Berechnung der Schwingungsfrequenzen wurde nicht für die Cluster-Modelle durchgeführt. Erstens wäre der rechnerische Aufwand zu hoch gewesen, zweitens geht man hier von Strukturen aus, die bereits Minima sind und keine potenziell problematischen Teilstrukturen wie frei drehbare Methylgruppen oder Ähnliches enthalten.

Die NMR-chemischen Verschiebungen der Geometrie-optimierten Systeme wurden mit der *coupled-perturbed Hartree-Fock*-Methode und ursprungsabhängigen Basisfunktionen (*gauge including atomic orbitals*, *GIAO* [108]) berechnet. Dabei kamen die Module `DSCF` und `MPSHIFT` des TURBOMOLE-Programmpakets zur Anwendung [137][138]. Der verwendete Basissatz hatte Tripel-Zeta-Qualität (*6-311G\** [139][140]). Auch dies ist konsistent mit den Rechnungen für die  $NB_3$ - und  $NSi_3$ -Umgebungen.

Die Berechnung von NMR-chemischen Verschiebungen liefert zunächst nur die *Abschirmung*  $\sigma$ . Experimentell gibt man jedoch die chemische Verschiebung  $\delta$  relativ zu einer Standard-Verbindung an. Zur Umrechnung der *Abschirmung* in die  $\delta$ -Skala zieht man eine Referenz-Verbindung heran, deren experimentelle chemische Verschiebung  $\delta_{Ref,exp}$  gegenüber der Standard-Verbindung bekannt ist. Durch

Vergleich der *Abschirmungen* der Probe und der Referenzverbindung lässt sich die chemische Verschiebung berechnen:

$$\delta_{\text{Probe,ber.}} = \delta_{\text{Ref.,exp.}} + \sigma_{\text{Ref.,ber.}} - \sigma_{\text{Probe,ber.}} \quad (4.3.1)$$

Es ist im Prinzip möglich, als Referenz-Verbindung die gleiche Verbindung zu verwenden, die auch als experimenteller Standard diene. Besser ist es jedoch oft, eine andere Referenz-Substanz zu verwenden. In diesem Fall wurde als rechnerische Referenz-Substanz das Ammoniumion  $\text{NH}_4^+$  gewählt. Zur Umrechnung der berechneten chemischen Verschiebungen in den  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ -Standard wurde die chemische Verschiebung  $\delta_{\text{Ref.,exp.}}$  einer gesättigten wässrigen Lösung von  $\text{NH}_4\text{Cl}$  verwendet, deren experimenteller Wert als -353 ppm ist [141]. Eine geschickte Wahl der rechnerischen Referenzsubstanz ermöglicht häufig eine Minimierung der systematischen Fehler der berechneten chemischen Verschiebungen (vgl. Kapitel 5.2.1.1 auf Seite 246).

## 4.3.2 Untersuchte Kristallmodifikationen

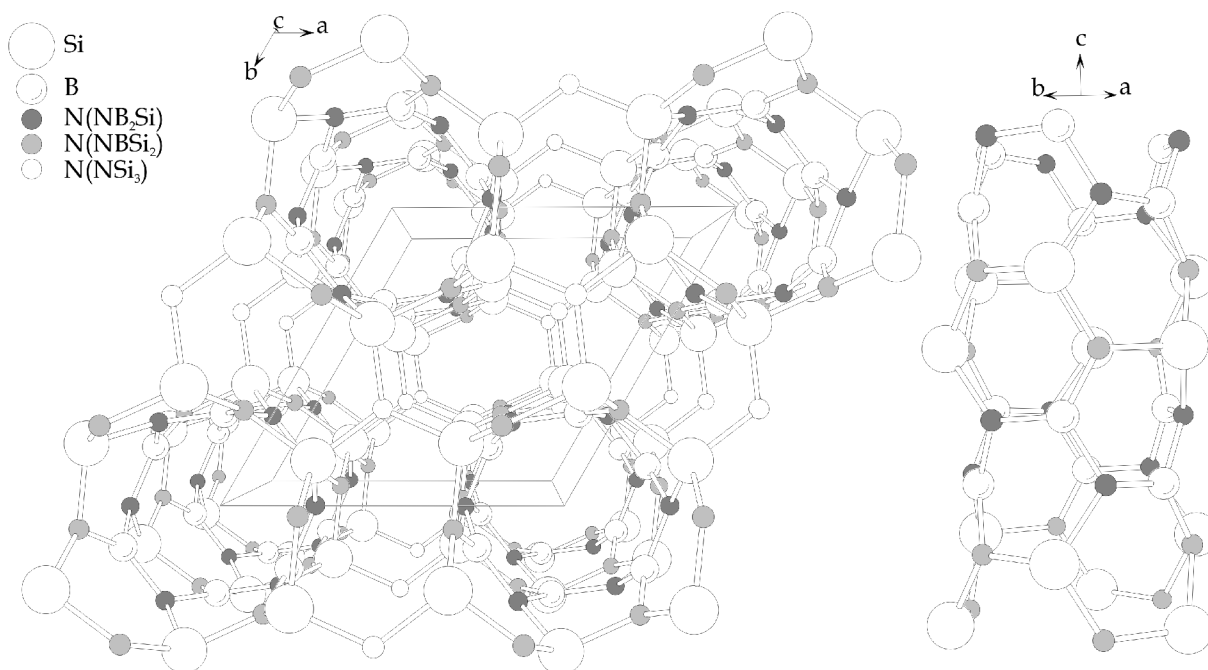
Kroll und Hoffmann [127] schlugen sieben hypothetische  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Kristallmodifikationen vor. Die hier durchgeführten Untersuchungen basieren auf den drei Modifikationen mit der geringsten Energie:  $\beta$ -2- $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  (die Struktur mit der niedrigsten Energie),  $\alpha$ -1- $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  (0,2 eV/Atom ungünstiger als  $\beta$ -2- $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ ) und  $\alpha$ -4- $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  (0,4 eV/Atom ungünstiger als  $\beta$ -2- $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ )<sup>9</sup>. Alle anderen Modifikationen liegen energetisch mindestens 1 eV/Atom über  $\beta$ -2- $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ . Im Folgenden werden die untersuchten Strukturen näher vorgestellt.

Die Kristallstruktur von  $\beta$ -2- $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  ist in Abbildung 4.3.2 gezeigt. Hier gibt es drei kristallografisch unterschiedliche Stickstoffatome mit unterschiedlichen Koordinations-Umgebungen:  $N(\text{NB}_2\text{Si})$ ,  $N(\text{NBSi}_2)$  und  $N(\text{NSi}_3)$ <sup>10</sup>.  $N(\text{NB}_2\text{Si})$  und  $N(\text{NBSi}_2)$  sind eingebettet in lange Röhren, die entlang der kristallografischen c-Achse verlaufen. Diese Röhren haben einen Umfang von zwölf Bindungen. Eine Möglichkeit, diese Röhren zu beschreiben, ist die gedankliche Zerlegung in 12-gliedrige  $\text{BN}$ - und  $\text{SiN}$ -Ketten, die entlang der kristallografischen c-Achse übereinander gestapelt sind. Die  $\text{NB}_2\text{Si}$ -Einheiten sind Teil der 12-gliedrigen  $\text{BN}$ -Ringe. Eine andere Möglichkeit ist die gedankliche Zerlegung der Röhrenwände in sechsgliedrige Ringe aus  $\text{Si}$ ,  $\text{B}$  und  $\text{N}$ . Diese Ringe sind über Kanten miteinander verknüpft. Entlang der Röhrenachse wechseln sich  $(\text{NB})_2\text{NSi}$ - und  $(\text{NSi})_2\text{NB}$ -Ringe ab.  $\text{NB}_2\text{Si}$ - und  $\text{NBSi}_2$ -Einheiten sind Teil der Röhrenwände. Untereinander sind die Röhren durch säulenförmig angeordnete  $\text{NSi}_3$ -Einheiten verbunden. Die  $\text{N}$ - und  $\text{Si}$ -Atome der  $\text{NSi}_3$ -Einheiten sind jeweils auf Deckung angeordnet.

<sup>9</sup> Die Bezeichnungen der Kristalle entsprechen den Bezeichnungen in der Veröffentlichung von Kroll.

<sup>10</sup>  $\text{N}(\text{NB}_2\text{Si})$  bezeichnet hier ein Stickstoffatom, das von zwei Bor- und einem Siliziumatom umgeben ist. Die Bezeichnungen der anderen Stickstoffatome folgen den selben Regeln.

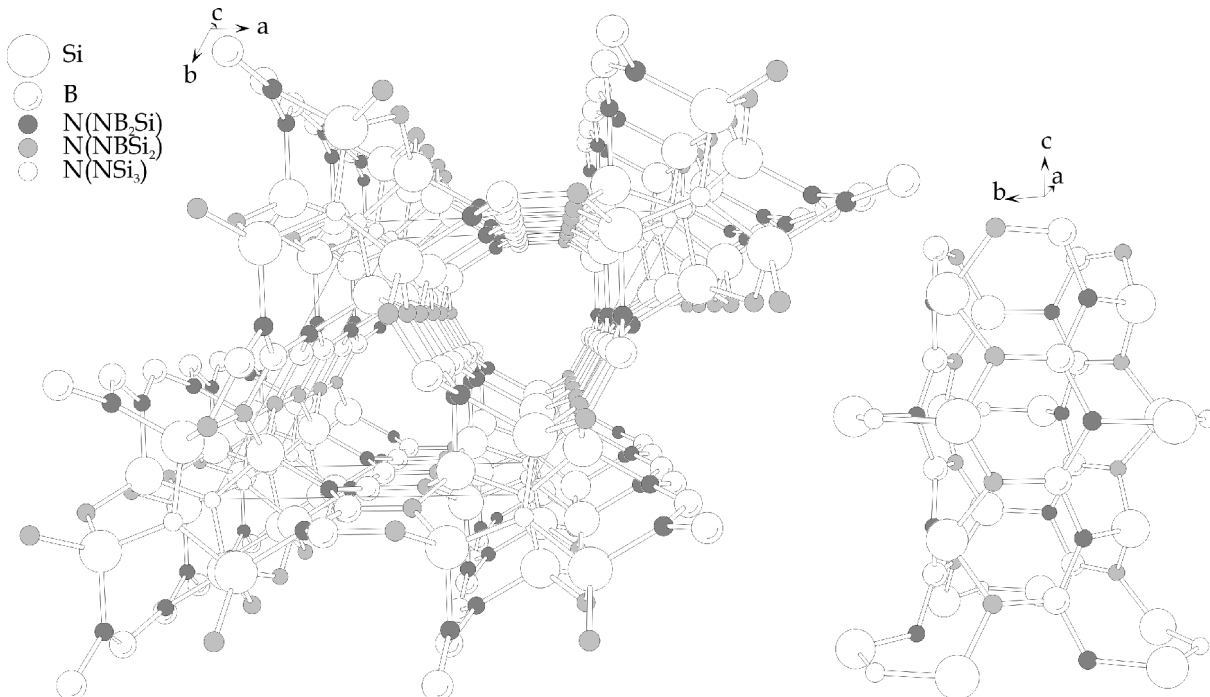




**Abbildung 4.3.2:** Kristallstruktur von  $\beta$ -2- $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ . Links: vollständige Struktur, Blick entlang der kristallografischen  $c$ -Achse. Rechts: Ausschnitt aus der Struktur, gezeigt ist die entlang der  $c$ -Achse verlaufende Röhre.

Die Struktur von  $\alpha$ -1- $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  (Abbildung 4.3.3) besteht ebenfalls aus langen Röhren entlang der kristallografischen  $c$ -Achse mit einem Umfang von 12 Bindungen. Anders als in  $\beta$ -2- $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  sind diese Röhren hier jedoch nicht kreisförmig, sondern leicht dreiecksförmig verzerrt<sup>11</sup>. In die Röhrenwände eingebettet sind  $\text{N}(\text{NB}_2\text{Si})$  und  $\text{N}(\text{NBSi}_2)$ . Die  $\text{NB}_2\text{Si}$ -Einheiten sind, anders als in  $\beta$ -2- $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ , nicht Teil eines 12-gliedrigen  $\text{BN}$ -Rings, sondern Teil einer unendlich langen  $\text{BN}$ -Kette parallel zur Röhrenachse. Die Röhrenwände lassen sich gedanklich in 12-gliedrige Ringe zerlegen, die allerdings nicht (wie im  $\beta$ -2- $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ ) abwechselnd  $\text{BN}$ - und  $\text{SiN}$ -Ringe sind, sondern durchweg gemischte  $\text{Si},\text{B},\text{N}$ -Ringe. Eine andere Möglichkeit zur Rationalisierung der Struktur ist die gedankliche Zerlegung der Röhrenwände in Ketten aus kantenverknüpften, sechsgliedrigen  $(\text{NB})_2\text{NSi}$ -Ringen. Diese Ketten verlaufen entlang der Röhrenachse und sind horizontal durch achtegliedrige  $(\text{NSi})_3\text{NB}$ -Ringe verbunden. Ähnlich wie im  $\beta$ -2- $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  sind die Röhren durch Stapel aus  $\text{NSi}_3$ -Einheiten verknüpft. Diese Einheiten sind jedoch in dieser Struktur so gestapelt, dass nur die  $\text{Si}$ -Atome jeder zweiten  $\text{NSi}_3$ -Einheit auf Deckung liegen.

<sup>11</sup> Eine Form, die, wie sich noch zeigen wird, auch in den Cluster-Modellen erhalten bleibt.



**Abbildung 4.3.3:** Struktur von  $\alpha$ -1- $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ . Links: vollständige Struktur, Blick entlang der kristallografischen c-Achse. Rechts: Ausschnitt aus der Struktur, gezeigt ist die entlang der c-Achse verlaufende Röhre.

$\alpha$ -4- $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  (Abbildung 4.3.4), die dritte untersuchte Struktur, hat ebenfalls strukturelle Merkmale ähnlich zu den beiden bereits beschriebenen Strukturen. Es gibt eine Röhre entlang der kristallografischen c-Achse mit einem Umfang von 12 Bindungen.  $\text{NB}_2\text{Si}$  und  $\text{NBSi}_2$  sind eingebettet in die Wände dieser Röhre. Im Unterschied zu den beiden anderen Kristallmodifikationen gibt es hier jeweils zwei kristallografisch unterschiedliche  $\text{N}(\text{NB}_2\text{Si})$ - und  $\text{N}(\text{NBSi}_2)$ -Atome. Beide  $\text{N}(\text{NB}_2\text{Si})$ -Atome sind Teil eines 12-gliedrigen  $\text{BN}$ -Rings, der entlang des Röhrenumfangs verläuft. Eines der beiden  $\text{N}(\text{NB}_2\text{Si})$ -Atome ist außerdem Teil eines sechsgliedrigen und zweier achtgliedriger gemischter  $\text{Si},\text{B},\text{N}$ -Ringe, das andere ist in zwei sechsgliedrige und einen achtgliedriger  $\text{Si},\text{B},\text{N}$ -Ring eingebunden. Die beiden  $\text{NBSi}_2$ -Einheiten sind ebenfalls in die Wände der Röhren eingebettet. Die eine ist Teil eines sechsgliedrigen und zweier achtgliedriger  $\text{Si},\text{B},\text{N}$ -Ringe, die andere ist Teil zweier sechsgliedriger und eines achtgliedriger  $\text{Si},\text{B},\text{N}$ -Rings.

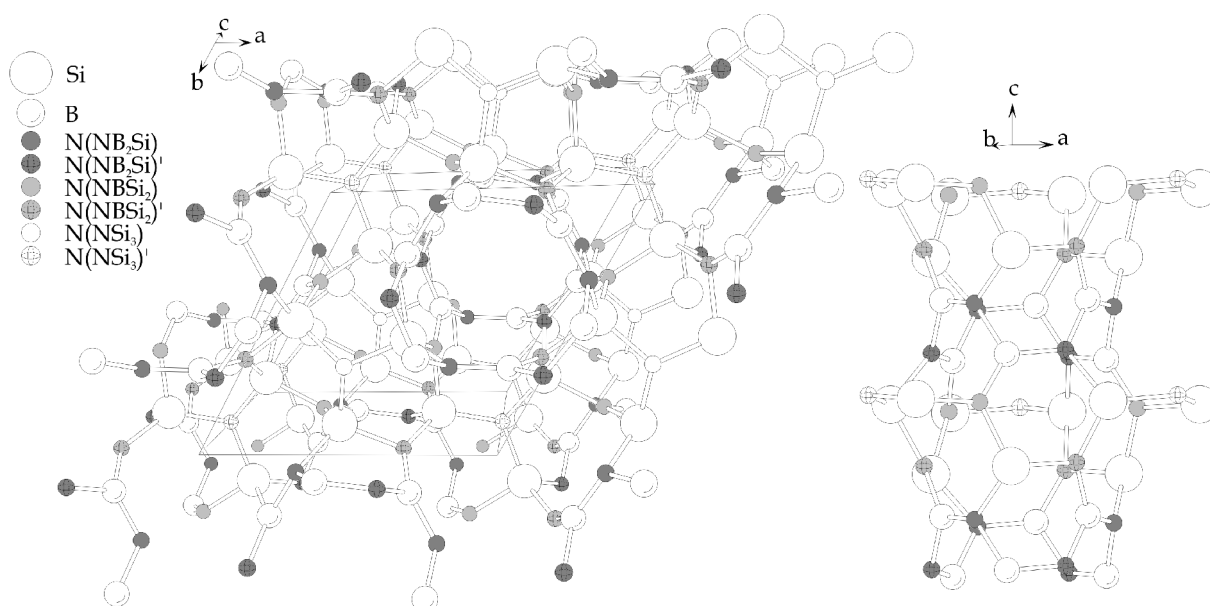


Abbildung 4.3.4: Kristallstruktur von  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ . Links: vollständige Struktur, Blick entlang der kristallografischen  $c$ -Achse. Rechts: Ausschnitt aus der Struktur, gezeigt ist die entlang der  $c$ -Achse verlaufende Röhre.

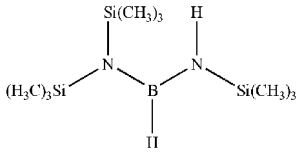
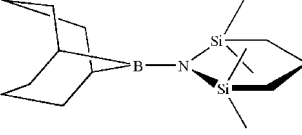
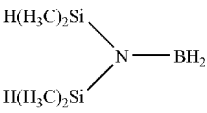
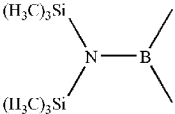
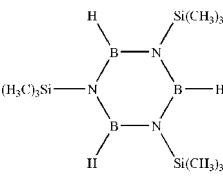
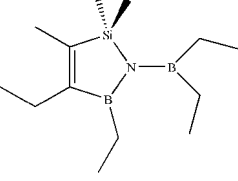
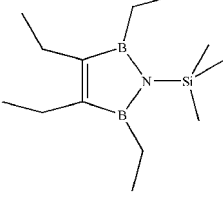
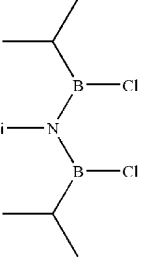
Abschließend sei auf eine wichtige gemeinsame Eigenschaft der  $\text{NB}_2\text{Si}$ -Einheiten in den untersuchten Modellen hingewiesen. Alle untersuchten  $\text{NB}_2\text{Si}$ -Einheiten sind Teil größerer  $\text{BN}$ -Ketten oder -Ringe und damit in ein längeres konjugiertes  $\pi$ -System eingebunden.

### 4.3.3 Validierung der quantenchemischen Methoden: kleine Moleküle

Aufgrund der Größe der behandelten Systeme war die Qualität der anwendbaren Methoden begrenzt. Es hatte sich jedoch bei Rechnungen an *Bornitrid* und *Siliziumnitrid* [21][20][19] und auch bei den in dieser Arbeit beschriebenen Rechnungen an  $(\text{Al},\text{N})$ -Verbindungen gezeigt, dass oft bereits auf *Hartree-Fock*-Niveau gute Ergebnisse erhalten werden. Allerdings ist auch bekannt, dass diese Methode in einigen Fällen hoffnungslos versagt<sup>12</sup>. Um einen Eindruck von der Leistungsfähigkeit und den Grenzen der angewandten Methoden zu gewinnen, wurde eine Reihe von Testrechnungen an kleinen Molekülen durchgeführt. Da für die untersuchten Stickstoff-Umgebungen (anders als im Fall von  $\text{NB}_3$  und  $\text{NSi}_3$ ) keine experimentellen Festkörper-NMR-Daten zum Vergleich existieren, waren diese Testrechnungen hier von besonderer Bedeutung.

<sup>12</sup> Als Beispiel sei hier die chemische Verschiebung des aromatischen N-Atoms in Aminopyridin erwähnt, die mit berechneten  $-71$  ppm um  $33$  ppm vom experimentellen Wert abweicht, der bei  $-104$  ppm liegt [142]. Interessanterweise kommt die berechnete chemische Verschiebung des anderen, nicht aromatischen N-Atoms mit  $-322$  ppm dem experimentellen Wert von  $-312$  ppm wesentlich näher.

## 4.3.3 Validierung der quantenchemischen Methoden: kleine Moleküle

Nr.	Molekül	Koordinations-Umgebung	$\delta_{\text{calc}}$ [ppm]	$\delta_{\text{exp}}$ [ppm]	Quelle
1		NBSi <sub>2</sub>	-310 (NBSi <sub>2</sub> ) -303 (NBSiH)	-305  -297	[143]
2		NBSi <sub>2</sub>	-296	-292	[144]
3		NBSi <sub>2</sub>	-263	-258	[145]
4		NBSi <sub>2</sub>	-285	-285 <sup>1</sup>	[146]
5		NB <sub>2</sub> Si	-262	-252	[147]
6		NB <sub>2</sub> Si	-248	-238 <sup>2</sup>	[148]
7		NB <sub>2</sub> Si	-264	-252 <sup>2</sup>	[148]
8		NB <sub>2</sub> Si	-252	-243 <sup>3</sup>	[149]

**Tabelle 4.3.1:** Berechnete und experimentelle chemische Verschiebungen  $\delta(^{14}\text{N})$  ausgewählter Moleküle. Alle Verschiebungen relativ zu  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ . <sup>1</sup> Gemessen gegen wässrige  $\text{NaNO}_3$ -Lösung unbekannter Konzentration als Referenz. Umgerechnet auf  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ -Skala unter Verwendung der chemischen Verschiebung einer gesättigten wässrigen  $\text{NaNO}_3$ -Lösung [141]. <sup>2</sup> <sup>15</sup>N <sup>3</sup> Gemessen gegen gesättigte wässrige  $\text{NaNO}_3$ -Lösung als Referenz. Umgerechnet auf  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ -Skala unter Verwendung von Daten aus [141].

Die zum Test herangezogenen Moleküle sollten eine möglichst große Ähnlichkeit mit den untersuchten Kristallen haben. Das bedeutete in erster Linie, dass die Moleküle  $NB_2Si$ - und/oder  $NBSi_2$ -Baueinheiten enthalten sollten. Darüber hinaus wurde versucht, Moleküle zu finden, die  $NB(Si)$ -Ketten oder -Ringe enthalten, da dies ebenfalls wichtige Strukturmerkmale der untersuchten Kristalle sind. Außerdem spielte bei der Auswahl der Moleküle eine praktische Erwägung eine Rolle: Die Molekülstruktur sollte möglichst starr sein, um Beeinflussungen der chemischen Verschiebungen durch Rotationen von Molekülteilen auszuschließen, die rechnerisch kaum nachahmbar sind.

Nur wenige Veröffentlichungen mit experimentellen NMR-Daten geeigneter Moleküle wurden in der Literatur gefunden. Zum großen Teil stammen die Messungen aus den siebziger Jahren des vergangenen Jahrhunderts und wurden am  $^{14}N$ -Kern gemessen. Dies ist aus zwei Gründen problematisch: erstens erschwert die durch das Quadrupol-Moment des  $^{14}N$ -Kerns erhöhte Linienbreite die genaue Bestimmung der chemischen Verschiebung, zweitens war in den siebziger Jahren die Auflösung der NMR-Spektren aufgrund der geringeren verfügbaren Magnetfeldstärken begrenzt<sup>13</sup>. Das sollte man bei der Beurteilung der Daten berücksichtigen.

In Tabelle 4.3.1 sind die berechneten und die experimentellen chemischen Verschiebungen einiger ausgewählter Moleküle zusammengestellt. Die Ergebnisse zeigen, dass die Genauigkeit der angewandten Methode ausreichend ist. Die Fehler der *berechneten Verschiebungen* in  $NBSi_2$ -Umgebungen sind durchweg kleiner als 5 ppm. Man beachte, dass alle Abweichungen in die selbe Richtung gehen, die Rechnungen überschätzen die chemischen Verschiebungen also systematisch. Größere Abweichungen von bis zu etwa 10 ppm findet man in  $NB_2Si$ -Umgebungen. Dies mag daran liegen, dass die Elektronendelokalisation zwischen Stickstoff und den beiden Bor-Nachbarn von der angewandten Methode weniger gut beschrieben wird. Auch hier werden alle *Abschirmungen* systematisch überschätzt.

#### 4.3.4 Bestimmung der notwendigen Cluster-Größe

Um die notwendige Größe der zur Shift-Berechnung verwendeten Cluster zu ermitteln, wurden zunächst Serien von Rechnungen mit mehreren, systematisch vergrößerten Clustern durchgeführt. Dabei wurde mit sehr kleinen Clustern begonnen<sup>14</sup>. Die notwendige Größe war erreicht, wenn sich die berechnete chemische Verschiebung bei weiterer Vergrößerung nur noch unwesentlich<sup>15</sup> änderte. Dieser sehr ausführliche Ansatz wurde jedoch nur für die  $N(NB_2Si)$ - und  $N(NBSi_2)$ -Atome in  $\beta$ - $2-Si_3B_3N_7$  verfolgt. Die Cluster zur Berechnung der übrigen chemischen Verschiebungen wurden von

---

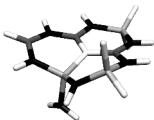
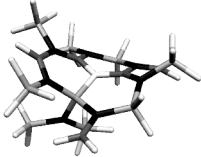
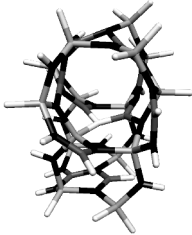
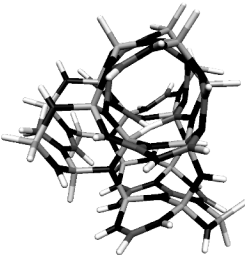
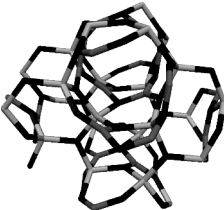
13 Man könnte erwarten, dass auch Effekte der unterschiedlichen Isotope auf die chemische Verschiebung zu erwarten sind. Der primäre Isotopeneffekt ist jedoch vernachlässigbar klein [150].

14 Die untere Grenze der Größe wurde durch die Bedingung der Wasserstoff-Freiheit in der zweiten Koordinationssphäre des Zentralatoms festgelegt. Das hatte sich in früheren Rechnungen als notwendig erwiesen [21][20].

15 bezogen auf die angestrebte Genauigkeit

#### 4.3.4 Bestimmung der notwendigen Cluster-Größe

vornherein größer gewählt, unter Anwendung der in den ausführlicheren Testserien gemachten Erfahrungen.

Cluster			
Bezeichnung	$\beta$ -2-N1-C1	$\beta$ -2-N1-C2	$\beta$ -2-N1-C3
Zusammensetzung	$\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_8\text{H}_{13}$	$\text{Si}_5\text{B}_5\text{N}_8\text{H}_{27}$	$\text{Si}_{15}\text{B}_{10}\text{N}_{28}\text{H}_{32}$
$\delta(\text{N})$ [ppm]	-314	-294	-275
Cluster			
Bezeichnung	$\beta$ -2-N1-C4	Kristall-Ausschnitt	
Zusammensetzung	$\text{Si}_{20}\text{B}_{18}\text{N}_{41}\text{H}_{47}$	-	
$\delta(\text{N})$ [ppm]	-275	-	

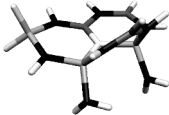
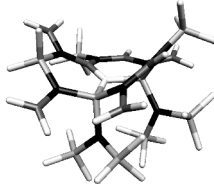
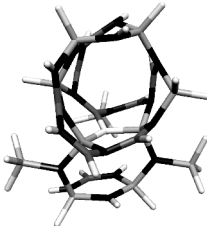
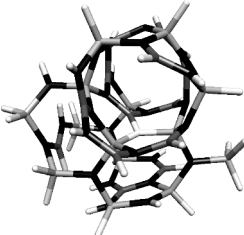
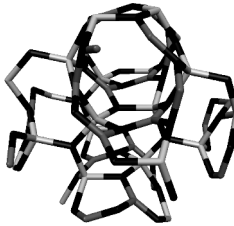
**Tabelle 4.3.2:** Berechnete chemische Verschiebungen  $\delta(\text{N})$  von  $\text{N}(\text{NB}_2\text{Si})$  in  $\beta$ -2- $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Clustern verschiedener Größe. ● Si ● B ● N ●  $\text{N}_{\text{zentral}}$  ● H

Die Erzeugung der Cluster geschah in mehreren Schritten. Zuerst wurden kugelförmige Ausschnitte verschiedenen Umfangs aus der Kristallstruktur um das interessierende Stickstoff-Atom herum erzeugt<sup>16</sup>. Im nächsten Schritt wurden diese Ausschnitte modifiziert, indem Atome am Rand, die nicht Teil eines Netzwerks oder einer Kette waren, entfernt wurden (Da randständige Si-, B- oder N-Atome bei der abschließenden Absättigung ungesättigter Bindungen durch H ersetzt wurden, wurden nur Atome in einem bestimmten Mindestabstand vom Zentralatom entfernt, so dass Wasserstoff-Freiheit in der zweiten Koordinationssphäre gewährleistet war). Ziel dieser Modifikationen war, die Zahl der Nicht-Wasserstoff-Atome so gering wie möglich zu halten und gleichzeitig die Rigidität der Struktur möglichst zu erhalten. Abschließend wurden alle ungesättigten Valenzen der Cluster mit H-Atomen abgesättigt. Prinzipiell war bei der Konstruktion der Cluster auch darauf zu achten, dass die Elektronenzahl des Clusters gerade ist und alle energetisch gleichen Orbitale entweder vollständig

<sup>16</sup> Dazu wurde das interessierende N-Atom und alle Atome bis zu einer bestimmten Entfernung von diesem Atom aus der Kristallstruktur ausgeschnitten.

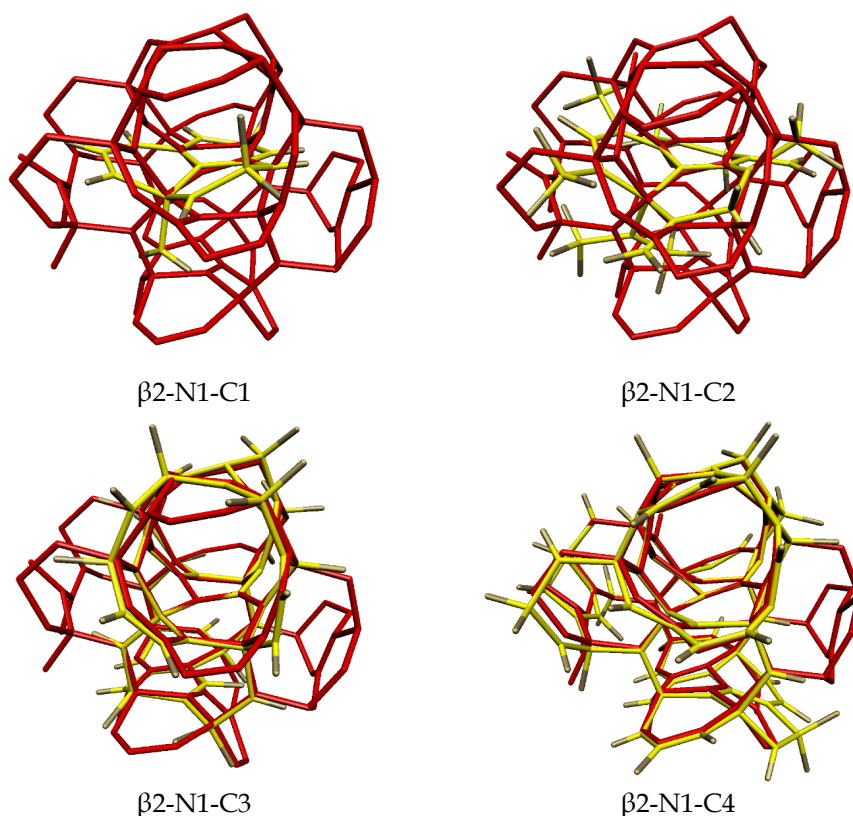
### 4.3 Berechnung NMR-chemischer Verschiebungen in gemischten N(B,Si)-Umgebungen

besetzt oder vollständig unbesetzt sind. Probleme mit nur teilweise besetzten Orbitalen traten hier jedoch nicht auf.

Cluster			
Bezeichnung	$\beta$ -2-N2-C1	$\beta$ -2-N2-C2	$\beta$ -2-N2-C3
Zusammensetzung	$\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_9\text{H}_{14}$	$\text{Si}_9\text{B}_7\text{N}_9\text{H}_{30}$	$\text{Si}_{11}\text{B}_9\text{N}_{19}\text{H}_{30}$
$\delta(\text{N})$ [ppm]	-324	-313	-298
Cluster			
Bezeichnung	$\beta$ -2-N2-C4	Kristall-Ausschnitt	
Zusammensetzung	$\text{Si}_{14}\text{B}_{13}\text{N}_{28}\text{H}_{35}$	-	
$\delta(\text{N})$ [ppm]	-302	-	

**Tabelle 4.3.3:** Berechnete chemische Verschiebungen  $\delta(\text{N})$  von  $\text{N}(\text{NBSi}_2)$  in  $\beta$ -2- $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Clustern verschiedener Größe. ● Si ● B ● N ●  $\text{N}_{\text{zentral}}$  ● H

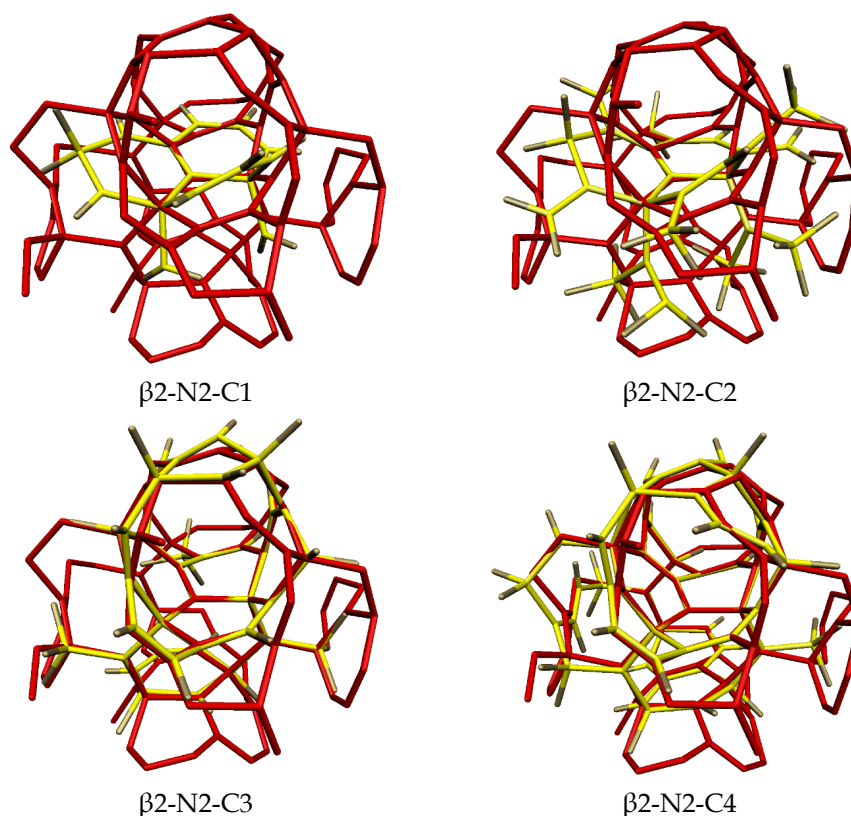
Die berechneten  $N$ -NMR-chemischen Verschiebungen, die mit Clustern verschiedener Größe erhalten wurden, sind in den Tabellen 4.3.2 und 4.3.3 aufgelistet. Die berechneten chemischen Verschiebungen ändern sich mit zunehmender Cluster-Größe immer weniger, bis die Unterschiede schließlich vernachlässigbar gering werden. Offenbar haben die Cluster C3 und C4 eine ausreichende Größe. Man beachte jedoch, dass der Trend der berechneten chemischen Verschiebungen nicht monoton ist, vermutlich aufgrund unsystematischer Struktur-Unterschiede zwischen den verschiedenen großen Clustern. Generell sind die Cluster um  $\text{N}(\text{NBSi}_2)$  etwas kleiner als die Cluster um  $\text{N}(\text{NB}_2\text{Si})$ . Die strukturellen Eigenschaften beider Cluster-Arten sind jedoch sehr ähnlich. Wichtigste Gemeinsamkeit ist die Einbindung der 12-gliedrigen und achtgliedrigen Ringe. Besonders die 12-gliedrigen Ringe sind wichtig für die Steifigkeit der Struktur.



**Abbildung 4.3.5:** Überlagerung der Cluster-Modelle (einschließlich Wasserstoff-Atomen) um  $N(\text{NB}_2\text{Si})$  in  $\beta\text{-2-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  (gelb) mit einem unverzerrten Kristall-Ausschnitt (rot).

Es ist interessant, die Strukturen der *Cluster-Modelle* mit der Struktur im Kristall zu vergleichen. Dazu wurden die Strukturen der optimierten *Cluster-Modelle* mit unverzerrten Ausschnitten aus dem Kristall überlagert (Abbildungen 4.3.5 und 4.3.6). Die Strukturen wurden dabei an den Atomen der zentralen  $NL_3$ -Einheit ausgerichtet. Man erkennt, dass die Struktur in der Nähe des zentralen Stickstoff-Atoms mit zunehmender Cluster-Größe immer weniger verzerrt ist. Besonders der Bereich jenseits der ersten Nachbarn ist in den kleineren Clustern noch stark verzerrt gegenüber der Kristallstruktur. Die Einbindung der 12-Ring-Struktur verringert nicht nur deutlich diese Verzerrung, sondern führt zu Strukturen, die der Kristallgeometrie auch in größerer Entfernung vom Zentralatom erstaunlich ähneln. Das ist neben der Konvergenz der *NMR-Shifts* ein weiterer Hinweis darauf, dass eine ausreichende Größe der Cluster erreicht ist.





**Abbildung 4.3.6:** Überlagerung der Cluster-Modelle (einschließlich Wasserstoff-Atomen) um  $N(NSi_2)$  in  $\beta$ -2- $Si_3B_3N_7$  (gelb) mit einem unverzerrten Kristall-Ausschnitt (rot).

### 4.3.5 Chemische Verschiebungen aller gemischten Stickstoff-Umgebungen in den drei untersuchten Siliziumbornitrid-Modifikationen

Nachdem die notwendige Cluster-Größe bestimmt war, wurden auch die chemischen Verschiebungen in gemischten Stickstoff-Umgebungen der anderen beiden hypothetischen  $Si_3B_3N_7$ -Modifikationen berechnet. Um sicherzugehen, dass die hierzu verwendeten Cluster eine ausreichende Größe haben, wurden jeweils zwei Cluster etwas unterschiedlicher Größe generiert. Eine hinreichend kleine Differenz der berechneten chemischen Verschiebungen in diesen beiden Clustern wurde als Hinweis auf eine ausreichende Cluster-Größe gewertet. In Tabelle 4.3.4 sind die berechneten chemischen Verschiebungen aller gemischten Stickstoff-Umgebungen  $NB_2Si$  und  $NBSi_2$  (einschließlich der bereits im vorangegangenen Kapitel gezeigten) in den untersuchten  $Si_3B_3N_7$ -Modifikationen zusammengestellt.

### 4.3.5 Chemische Verschiebungen aller gemischten Stickstoff-Umgebungen in den drei untersuchten Siliziumbornitrid-Modifikationen

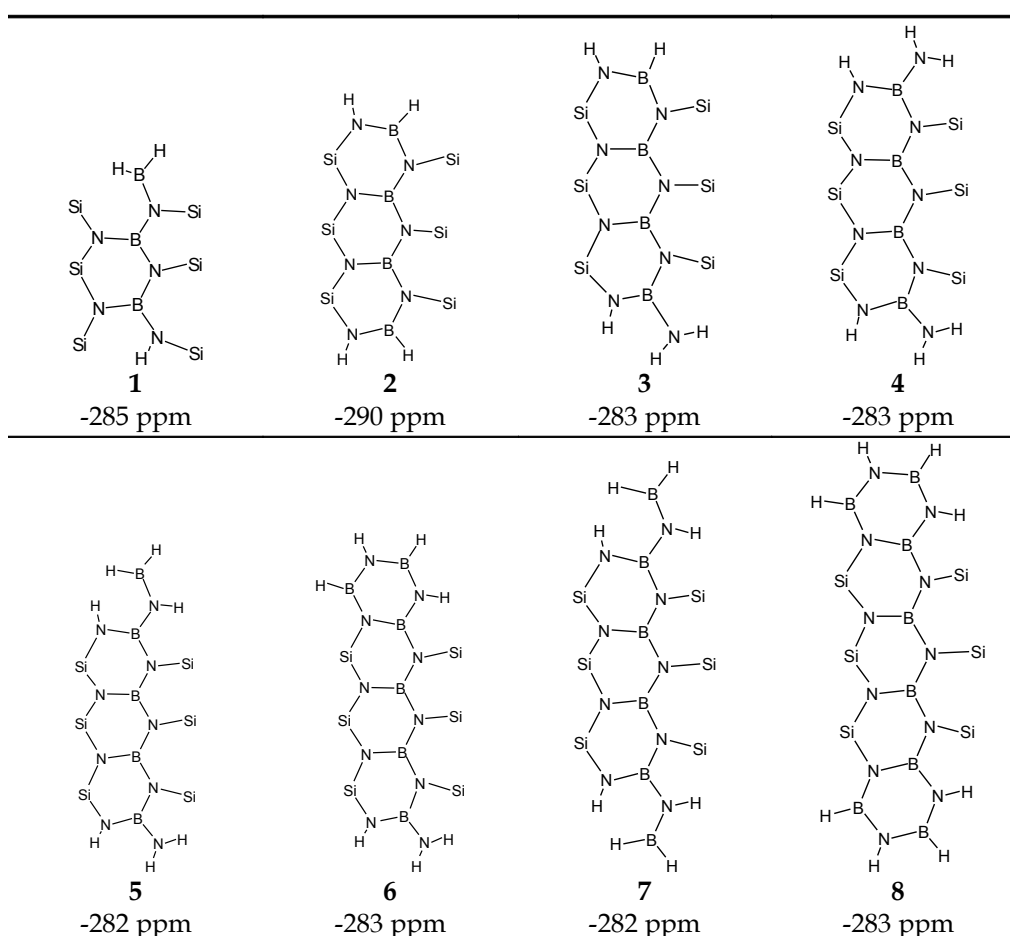
Cluster	Summenformel	$\delta$ (N) [ppm]	Cluster	Summenformel	$\delta$ (N) [ppm]
<b>NB<sub>2</sub>Si-Umgebungen</b>			<b>NBSi<sub>2</sub>-Umgebungen</b>		
<i><math>\beta</math>-2-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub></i>					
$\beta$ 2-N1-C3	Si <sub>15</sub> B <sub>10</sub> N <sub>28</sub> H <sub>32</sub>	-275	$\beta$ 2-N2-C3	Si <sub>11</sub> B <sub>9</sub> N <sub>19</sub> H <sub>30</sub>	-298
$\beta$ 2-N1-C4	Si <sub>20</sub> B <sub>18</sub> N <sub>41</sub> H <sub>47</sub>	-275	$\beta$ 2-N2-C4	Si <sub>14</sub> B <sub>13</sub> N <sub>28</sub> H <sub>35</sub>	-302
<i><math>\alpha</math>-1-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub></i>					
$\alpha$ 1-N1-C3	Si <sub>11</sub> B <sub>12</sub> N <sub>22</sub> H <sub>34</sub>	-290	$\alpha$ 1-N2-C3	Si <sub>12</sub> B <sub>11</sub> N <sub>24</sub> H <sub>39</sub>	-299
$\alpha$ 1-N1-C4	Si <sub>19</sub> B <sub>16</sub> N <sub>39</sub> H <sub>47</sub>	-286	$\alpha$ 1-N2-C4	Si <sub>22</sub> B <sub>18</sub> N <sub>47</sub> H <sub>49</sub>	-302
$\alpha$ 1-N1-C5	Si <sub>37</sub> B <sub>26</sub> N <sub>70</sub> H <sub>68</sub>	-279			
<i><math>\alpha</math>-4-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub></i>					
$\alpha$ 4-N1-C3	Si <sub>12</sub> B <sub>9</sub> N <sub>20</sub> H <sub>31</sub>	-273	$\alpha$ 4-N3-C3	Si <sub>7</sub> B <sub>8</sub> N <sub>13</sub> H <sub>25</sub>	-298
$\alpha$ 4-N1-C4	Si <sub>17</sub> B <sub>14</sub> N <sub>36</sub> H <sub>42</sub>	-276	$\alpha$ 4-N3-C4	Si <sub>16</sub> B <sub>16</sub> N <sub>36</sub> H <sub>42</sub>	-294
<i><math>\alpha</math>-4-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub>'</i>					
$\alpha$ 4-N2-C3	Si <sub>13</sub> B <sub>10</sub> N <sub>23</sub> H <sub>37</sub>	-276	$\alpha$ 4-N4-C3	Si <sub>9</sub> B <sub>10</sub> N <sub>15</sub> H <sub>31</sub>	-293
$\alpha$ 4-N2-C4	Si <sub>18</sub> B <sub>14</sub> N <sub>35</sub> H <sub>45</sub>	-272	$\alpha$ 4-N4-C4	Si <sub>14</sub> B <sub>14</sub> N <sub>31</sub> H <sub>39</sub>	-295

**Tabelle 4.3.4:** Berechnete N-NMR-chemische Verschiebungen in NB<sub>2</sub>Si- und NBSi<sub>2</sub>-Umgebungen in Cluster-Modellen von  $\beta$ -2-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub>,  $\alpha$ -1-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> und  $\alpha$ -4-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub>. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde hier auf Abbildungen der Cluster verzichtet. Abbildungen aller Cluster finden sich im Anhang auf Seite 275ff.

#### 4.3.5.1 Einfluss der Länge des BN-Systems auf die chemische Verschiebung

Als erstes fällt die Ähnlichkeit der chemischen Verschiebungen von N(NB<sub>2</sub>Si) in den  $\beta$ -2 und  $\alpha$ -4-Modellen auf, während die chemischen Verschiebungen in den Modellen  $\alpha$ -1-N3-C3 und  $\alpha$ -1-N3-C4 bei höherem Feld erscheinen. In  $\beta$ -2-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> und  $\alpha$ -1-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> ist N Teil eines 12-gliedrigen BN-Rings, während N in der  $\alpha$ -1-Struktur in eine BN-Kette parallel zur kristallografischen c-Achse eingebettet ist. Man könnte erwarten, dass die Unterschiede der chemischen Verschiebungen durch unterschiedliche Längen der konjugierten  $\pi$ -Systeme verursacht werden. In den Modellen  $\alpha$ 1-N1-C3 und  $\alpha$ 1-N1-C4 ist die BN-Kette jeweils siebengliedrig, die unterschiedlichen chemischen Verschiebungen in diesen Modellen können also nicht ein Effekt der Länge der  $\pi$ -Systeme sein. Um den Effekt der Kettenlänge zu untersuchen, wurde deshalb eine ergänzende Rechnung an einem extrem großen Modell (Modell  $\alpha$ 1-N1-C5) durchgeführt. Hier ist N in eine 11-gliedrige BN-Kette eingebettet. Die chemische Verschiebung des zentralen Stickstoffs in diesem Modell liegt bei -297 ppm, was die Hypothese unterstützt, dass die chemische Verschiebung eines NB<sub>2</sub>Si-Stickstoffs von der Länge des BN-Systems abhängt. Angesichts der Unterschiede der chemischen Verschiebungen in den Modellen  $\alpha$ 1-N1-C3 und  $\alpha$ 1-N1-C4 erscheint es jedoch genauso plausibel, dass die Veränderung der chemischen Verschiebung durch strukturelle Unterschiede zwischen den Modellen  $\alpha$ 1-N1-C4 und  $\alpha$ 1-N1-C5 bewirkt wird. Zur Klärung

wurde eine Reihe weiterer Rechnungen durchgeführt, in denen, ausgehend von Modell *a1-N1-C3*, lediglich die Länge des zentralen BN-Systems variiert wurde (Tabelle 4.3.5).



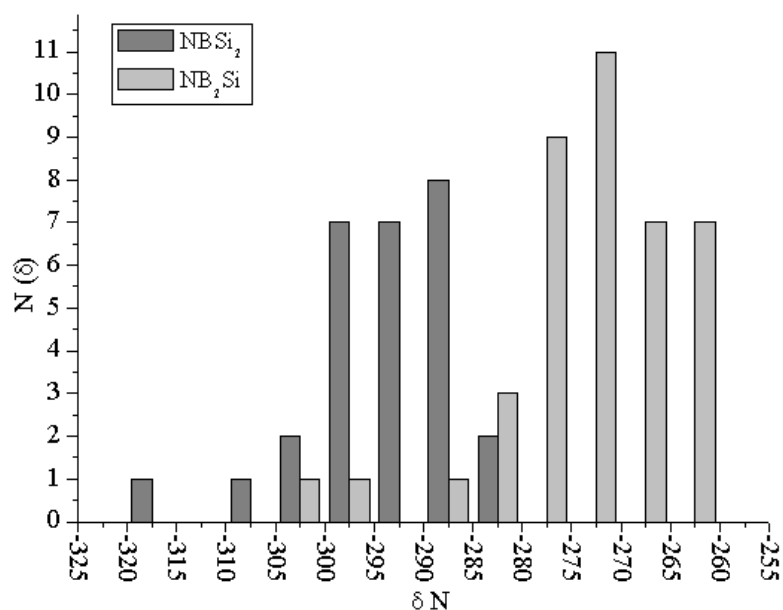
**Tabelle 4.3.5:** Zentrale Struktureinheiten und chemische Verschiebungen des zentralen N-Atoms in Varianten des Modells *a1-N1-C3*.

Überraschenderweise erweist sich hier die chemische Verschiebung des Stickstoffs als nahezu unabhängig von der Länge der BN-Kette. Die Unterschiede der chemischen Verschiebungen des zentralen Stickstoff-Atoms in den Modellen *a1-N1-C4* und *a1-N1-C5* lassen sich also nicht durch die unterschiedlichen Konjugationslängen der  $\pi$ -Systeme erklären, sondern müssen andere Ursachen haben. Es gelang jedoch nicht, eine einfache Erklärung für den Trend der chemischen Verschiebungen in diesen Modellen zu finden. Vermutlich spielt hier eine Kombination struktureller und elektronischer Effekte eine Rolle. Aufgrund der Größe von Modell *a1-N1-C5* (133 Nicht-Wasserstoff-Atome) war es auch nicht möglich, Rechnungen an noch größeren Modellen durchzuführen, so dass die Konvergenz der chemischen Verschiebung mit zunehmender Cluster-Größe hier nicht sicher verifiziert werden konnte. Die mit den verwendeten Modellen beobachteten Trends deuten jedoch darauf hin, dass die chemische Verschiebung des  $N(NB_2Si)$ -Stickstoffs in *a-1-Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub>*, etwa im gleichen Bereich zu erwarten ist wie die chemischen Verschiebungen der  $N(NB_2Si)$ -Stickstoff-Atome in den anderen untersuchten Modifikationen.

## 4.3.5.2 Trends der berechneten chemischen Verschiebungen

Betrachtet man die chemischen Verschiebungen aller in Tabelle 4.3.4 aufgelisteten Atome, stellt man fest, dass die chemischen Verschiebungen von Stickstoff in  $NBSi_2$ -Umgebungen generell bei höherem Feld (entsprechend negativeren Werten von  $\delta$ ) erscheinen als die chemischen Verschiebungen von Stickstoff in  $NB_2Si$ -Umgebungen. Die chemischen Verschiebungen von  $NBSi_2$ -Stickstoff liegen ungefähr im Bereich von -290 bis -300 ppm, während die chemischen Verschiebungen von  $NB_2Si$ -Stickstoff zwischen -270 und -280 ppm liegen. Berücksichtigt man die systematischen Fehler dieser Rechnungen (ca. -10 ppm in  $NB_2Si$ -Umgebungen und -5 ppm in  $NBSi_2$ -Umgebungen), erwartet man die experimentellen chemischen Verschiebungen in  $NB_2Si$ -Umgebungen zwischen -260 und -270 ppm, in  $NBSi_2$ -Umgebungen etwa zwischen -285 und -295 ppm.

Die bisher gemachten Vorhersagen zur chemischen Verschiebung von Stickstoff in gemischten  $N(Si,B)$ -Umgebungen basierten lediglich auf einer kleinen Datenbasis. Angesichts der offenbar subtilen Abhängigkeit des Shifts von der strukturellen Umgebung erschien es sinnvoll, die Datenbasis zu vergrößern. Dies konnte ohne zusätzlichen Rechenaufwand dadurch geschehen, dass nicht nur die zentralen Stickstoff-Atome der Cluster, sondern auch weitere, nicht-zentrale Stickstoff-Atome für die Auswertung herangezogen wurden. Die Minimal-Forderung, denen diese Atome genügen sollten, war Wasserstoff-Freiheit bis zur zweiten Koordinationssphäre.



**Abbildung 4.3.7:** Häufigkeiten der chemischen Verschiebungen in  $NB_2Si$ - und  $NBSi_2$ -Umgebungen in den in den Tabellen 4.3.2 bis 4.3.4 gezeigten Clustern. Berücksichtigt wurden nur N-Atome ohne Wasserstoff-Nachbarn bis zur zweiten Koordinationssphäre. Insgesamt genügten 41  $NB_2Si$ - und 28  $NBSi_2$ -Stickstoffatome in den Clustern dieser Bedingung. Die gezeigten berechneten chemischen Verschiebungen wurden um die systematischen Fehler der Rechnungen korrigiert (-10 ppm für  $NB_2Si$ - und -5 ppm für  $NBSi_2$ -Stickstoff-Atome).

Man erkennt (Abbildung 4.3.7), dass die große sich Mehrzahl der berechneten chemischen Verschiebungen über einen überschaubaren Bereich von etwa 20 ppm ( $NBSi_2$ -Umgebungen) bzw. 25 ppm ( $NB_2Si$ -Umgebungen) erstreckt. Es treten jedoch zwei bzw. drei Ausreißer bei jeweils sehr hohem Feld auf. Für die ungewöhnlichen chemischen Verschiebungen dieser Ausreißer konnte keine Erklärung gefunden werden. Vernachlässigt man diese Ausreißer, liegen die chemischen Verschiebungen (korrigiert um die systematischen Fehler) in  $NBSi_2$ -Umgebungen bei  $-293 \pm 5$  ppm, in  $NB_2Si$ -Umgebungen bei  $-272 \pm 6$  ppm.

### 4.3.5.3 Zusammenhänge zwischen Struktur und chemischer Verschiebung

Neben der Bestimmung der zu erwartenden chemischen Verschiebung von Stickstoff in  $NB_2Si$ - und  $NBSi_2$ -Umgebungen war ein weiteres Ziel dieser Rechnungen die Untersuchung, wie die chemische Verschiebung von der Struktur abhängt. Solche quantitativen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen (*Quantitative Structure Property Relationships*)<sup>17</sup> sind ein begehrtes Ziel, ermöglichen sie doch unter Umgehung aufwändiger Rechnungen die Extraktion von struktureller Information aus experimentellen

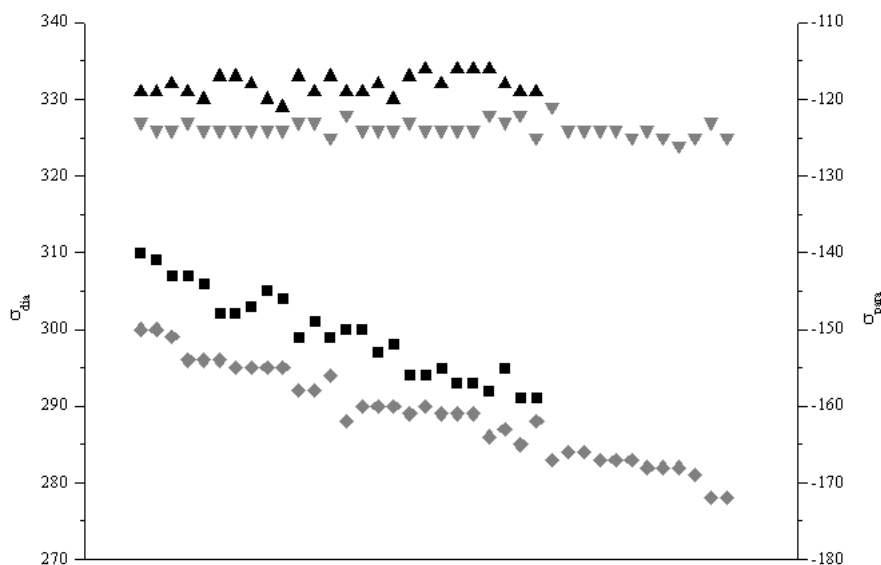
<sup>17</sup> Im Kontext dieser Arbeit sollte man präziser von quantitativen Struktur-Verschiebungs-Beziehungen (*Quantitative Structure-Shift Relationships*) sprechen.

*NMR*-Daten sowie die schnelle Vorhersage des *NMR*-Spektrums einer gegebenen Struktur. Im Rahmen dieser Arbeiten waren quantitative Zusammenhänge zwischen Struktur und chemischer Verschiebung vor allem deshalb von Interesse, um in Reverse-Monte-Carlo Rechnungen möglichst schnell das *NMR*-Spektrum der Strukturen zu berechnen, so dass eine Anpassung des Strukturmodells an experimentelle *NMR*-Daten möglich wird. Da das Auffinden quantitativer Struktur-Verschiebungs-Relationen für die chemische Verschiebung des Stickstoffs in hexagonalem und kubischem *Bornitrid* in dieser Arbeitsgruppe gelungen war [20], erschien es nicht unwahrscheinlich, solche Beziehungen auch in den hier untersuchten Systemen zu finden.

Durchsucht man die Literatur nach Veröffentlichungen zu quantitativen Struktur-Verschiebungs-Relationen im Festkörper, ist man zunächst überrascht über die geringe Zahl von Veröffentlichungen. In allen gefundenen Veröffentlichungen wird mehr oder weniger erfolgreich versucht, die chemische Verschiebung mit einfachen Strukturparametern wie Bindungslängen oder Bindungswinkeln zu korrelieren. Da eine ausführlichere Diskussion der vorhandenen Literatur zu weit führen würde, sei hier als Beispiel eine neuere Veröffentlichung von Benoit *et al* angeführt [151]. Basierend auf Berechnungen der  $^{17}\text{O}$  chemischen Verschiebungen in einem amorphen Calcium-Alumosilikat-Glas wird dort gezeigt, dass die berechnete chemische Verschiebung nicht-verbrückender *O*-Atome schwach mit der Entfernung zum nächsten Calcium-Nachbarn korreliert. Außerdem existiert laut diesen Autoren eine schwache Korrelation der chemischen Verschiebung verbrückender *O*-Atome mit dem Bindungswinkel am *O*. Beide Korrelationen sind jedoch nur sehr schwach und die Werte streuen stark. Ein ähnlicher Zusammenhang zwischen chemischer Verschiebung und Bindungswinkel wurde für  $^{29}\text{Si}$ -chemische Verschiebungen bereits 1983 von Smith und Blackwell [152] durch eine Analyse experimenteller Daten gefunden. Versuche, ähnliche Korrelationen für  $^{29}\text{Si}$  in  $\text{Si}_3\text{N}_4$  zu finden waren jedoch erfolglos [153][129].

Die existierenden Veröffentlichungen zu diesem Thema deuten bereits darauf hin, dass es zwar in einigen Fällen erfolgreich, in vielen Fällen jedoch problematisch ist, die chemische Verschiebung mit simplen geometrischen Parametern wie Bindungslängen oder Bindungswinkeln zu korrelieren. Es erscheint auf den ersten Blick verwunderlich, dass noch nie versucht wurde, Methoden wie die Verschiebungs-Berechnung mit Inkrement-Systemen, die für molekulare Verbindungen wohletabliert sind (siehe beispielsweise [45]), auf chemische Verschiebungen im Festkörper anzuwenden. Ein Grund dafür mag die im Vergleich zu molekularen chemischen Verschiebungen sehr kleine Datenbasis sein, sowie die Schwierigkeit, Festkörper mit systematisch variierten Umgebungen des interessierenden Kerns herzustellen. Gerade im Hinblick auf eine systematische Variation der Umgebung eines Atoms im Festkörper können Rechnungen wertvolle Dienste leisten. Angesichts des nicht unerheblichen Aufwandes zur Berechnung *NMR*-chemischer Verschiebungen im Festkörper ist eine routinemäßige Anwendung jedoch noch nicht möglich.

Eine Entwicklung genauerer<sup>18</sup> Struktur-Eigenschafts-Beziehungen für die *N*-NMR-chemische Verschiebung hätte einen Aufwand erfordert, der im Rahmen dieser Dissertation nicht möglich war<sup>19</sup>. Daher wurden die vorhandenen Daten mit relativ simplen Methoden analysiert.



**Abbildung 4.3.8:** Diamagnetische und paramagnetische Anteile  $\sigma_{dia}$  und  $\sigma_{para}$  der in Abbildung 4.3.7 gezeigten chemischen Verschiebungen.  $\blacktriangle$   $\sigma_{dia}$   $NBSi_2$   $\blacktriangledown$   $\sigma_{dia}$   $NB_2Si$   $\blacksquare$   $\sigma_{para}$   $NBSi_2$   $\blacklozenge$   $\sigma_{para}$   $NB_2Si$ .

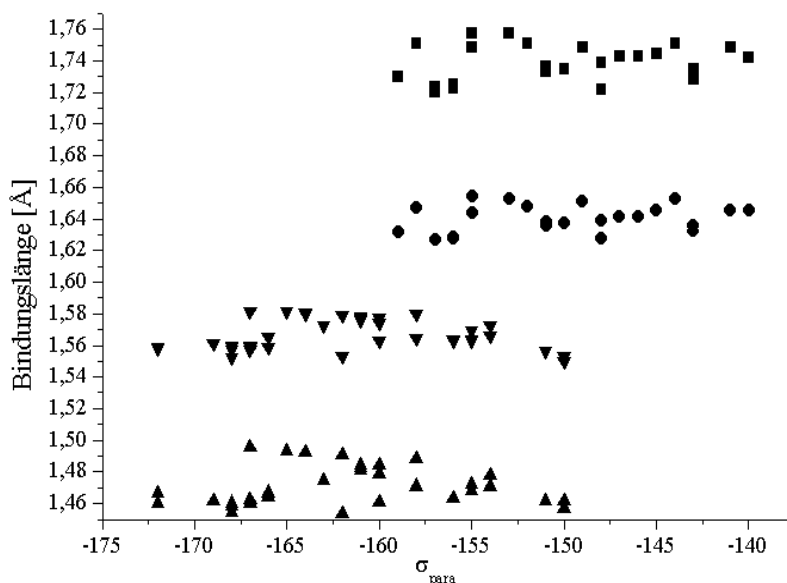
Der erste Versuch, solche Zusammenhänge zu finden, konzentrierte sich allgemein auf die strukturelle Umgebung der verschiedenen Atome<sup>20</sup>. Es gelang jedoch nicht, strukturelle Merkmale zu finden, die mit den berechneten chemischen Verschiebungen korrelieren. Der zweite Versuch setzte bei einer Zerlegung der chemischen Verschiebungen in diamagnetische und paramagnetische Anteile an. Der diamagnetische Anteil der chemischen Verschiebung wird aus Matrix-Elementen berechnet, die nur besetzte Orbitale enthalten, während in die Berechnung des paramagnetischen Anteils Matrix-Elemente mit besetzten und unbesetzten Orbitalen eingehen. Wie aus Abbildung 4.3.8 ersichtlich, werden die Unterschiede der chemischen Verschiebungen bei gegebener Koordinations-Umgebung vor allem durch Veränderungen des paramagnetischen Anteils verursacht. Der diamagnetische Anteil der chemischen Verschiebungen bleibt hingegen bei gleicher Koordinationsumgebung nahezu konstant. Eine Veränderung der Koordinationsumgebung bewirkt eine Änderung der diamagnetischen *Abschirmung* um ca. 6 ppm von  $331,8 \pm 1,4$  ppm ( $NBSi_2$ ) nach  $326,2 \pm 1,0$  ppm ( $NB_2Si$ ). Es erschien vielversprechend, die Variationen der paramagnetischen *Abschirmung* mit Variationen der N-B- oder

18 d.h. über die oben beschriebene Verwendung relativ simpler Strukturparameter hinausgehender

19 Die Entwicklung eines Inkrement-Systems zur Vorhersage N-chemischer Verschiebungen hätte zunächst eine größere Zahl von Rechnungen mit systematisch variierten Umgebungen (sowohl des Bindungsgraphen als auch der Struktur) erfordert. Dann wäre die Entwicklung geeigneter Struktur-Deskriptoren nötig gewesen, und schließlich das Anpassen von Parametern, um mit diesen Struktur-Deskriptoren die chemische Verschiebung voraussagen zu können.

20 Untersucht wurden Faktoren wie die Einbettung in Ringe und Deformationen der näheren Umgebung.

N-Si-Bindungslängen zu korrelieren, die in Relation zum Doppelbindungsanteil der Bindung stehen sollten. Es war jedoch keine Korrelation zwischen den Bindungslängen und dem paramagnetischen Anteil der chemischen Verschiebung zu erkennen (siehe Abbildung 4.3.9). Die Bindungslängen variieren zwar um ca. 0,04 Å, diese Variation verläuft jedoch nicht parallel mit einer Änderung der paramagnetischen *Abschirmung*.



**Abbildung 4.3.9:** Auftragung der mittleren Bindungslängen gegen die paramagnetische Abschirmung  $\sigma_{para}$ . ■ mittlerer Bindungsabstand N-Si in  $NBSi_2$ -Umgebungen ● mittlerer Abstand aller drei Nachbaratome in  $NBSi_2$ -Umgebungen ● mittlerer Abstand N-B in  $NB_2Si$ -Umgebungen ▼ mittlerer Abstand aller drei Nachbaratome in  $NB_2Si$ -Umgebungen.

Die einzigen Aussagen, die sich nach diesen Untersuchungen über die chemische Verschiebung machen lassen, betreffen daher den ungefähr zu erwartenden Bereich der chemischen Verschiebungen (siehe Abbildung 4.3.7). Die Entwicklung detaillierterer Struktur-Eigenschafts-Beziehungen, wie sie zur Verwendung in einer *Reverse-Monte-Carlo*-Modellierung wünschenswert gewesen wären, war nicht möglich.

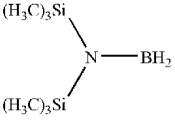
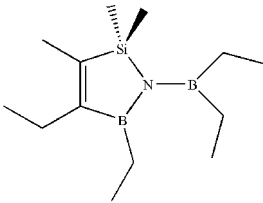
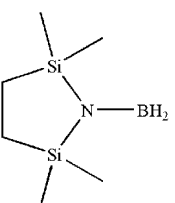
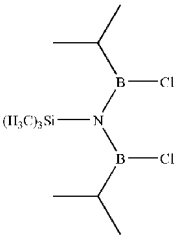
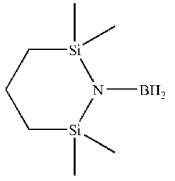
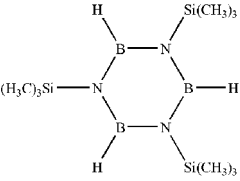
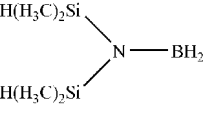
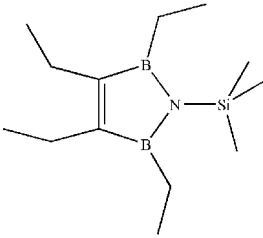
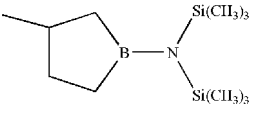
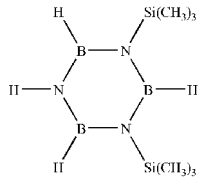
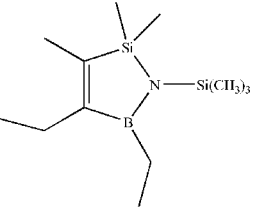
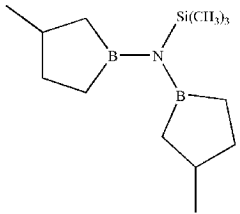
#### 4.3.5.4 Vergleich mit experimentellen Daten in molekularen Verbindungen

Die einzigen verfügbaren experimentellen Informationen über die chemische Verschiebung von Stickstoff in  $NBSi_2$ - und  $NB_2Si$ -Umgebungen stammen von molekularen Verbindungen. Es liegt nahe, die hier beschriebenen Resultate mit diesen experimentellen Daten zu vergleichen. Die experimentellen *NMR*-Daten einiger ausgewählter Verbindungen wurden bereits in Tabelle 4.3.1 auf Seite

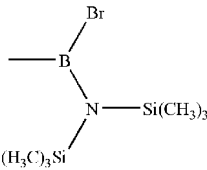
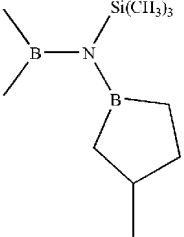
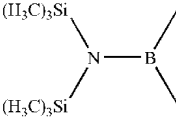
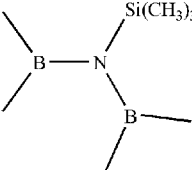
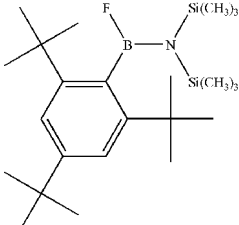
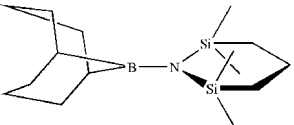
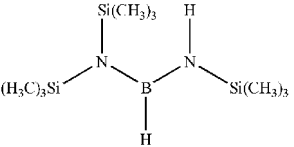
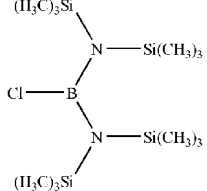


### 4.3 Berechnung NMR-chemischer Verschiebungen in gemischten N(B,Si)-Umgebungen

158 gezeigt. Eine Übersicht über alle in der Literatur gefundenen experimentellen NMR-Daten von Molekülen mit  $NB_2Si$ - und  $NBSi_2$ -Bauereinheiten findet sich in Tabelle 4.3.6.

Verbindung ( $NBSi_2$ )	$\delta^{14}N$ [ppm]	Referenz	Verbindung ( $NB_2Si$ )	$\delta^{14}N$ [ppm]	Referenz
 <p><b>9</b></p>	-247	[143]	 <p><b>6</b></p>	-238	[148]
 <p><b>10</b></p>	-248	[145]	 <p><b>8</b></p>	-243	[149]
 <p><b>11</b></p>	-251	[145]	 <p><b>5</b></p>	-252	[147]
 <p><b>3</b></p>	-258	[145]	 <p><b>7</b></p>	-252	[148]
 <p><b>12</b></p>	-272	[154]	 <p><b>17</b></p>	-255	[147]
 <p><b>13</b></p>	-281	[148]	 <p><b>18</b></p>	-264	[154]

4.3.5 Chemische Verschiebungen aller gemischten Stickstoff-Umgebungen in den drei untersuchten Siliziumbornitrid-Modifikationen

Verbindung (NBSi <sub>2</sub> )	$\delta^{14}\text{N}$ [ppm]	Referenz	Verbindung (NB <sub>2</sub> Si)	$\delta^{14}\text{N}$ [ppm]	Referenz
 <p><b>14</b></p>	-281	[146]	 <p><b>19</b></p>	-267	[154]
 <p><b>4</b></p>	-285	[146]	 <p><b>20</b></p>	-272	[154]
 <p><b>15</b></p>	-288	[155]			
 <p><b>2</b></p>	-292	[144]			
 <p><b>1</b></p>	-305	[143]			
 <p><b>16</b></p>	-326	[146]			

**Tabelle 4.3.6:** Experimentelle N-NMR-chemische Verschiebungen in Molekülen mit NBSi<sub>2</sub>- und NB<sub>2</sub>Si-Baueinheiten. Experimenteller Standard: flüssiges Nitromethan. In einigen Fällen war eine Umrechnung auf diesen Standard erforderlich. Hierzu wurden Daten aus [141] verwendet.

Die experimentellen chemischen Verschiebungen von Stickstoff in  $NBSi_2$ -Umgebungen in den in Tabelle 4.3.6 aufgelisteten Molekülen erstrecken sich über einen recht weiten Bereich von -247 ppm bis -326 ppm. Besonders schwache *Abschirmungen* von -247 ppm bis -258 ppm findet man, wenn B Teil einer  $BH_2$ -Gruppe ist. Starke *Abschirmungen* bis zu -326 ppm misst man in Molekülen, in denen der zweitnächste Nachbar des  $NBSi_2$ -Stickstoffs N ist<sup>21</sup>. Ohne die letztgenannten Extremfälle erstrecken sich die chemischen Verschiebungen von Stickstoff in  $NBSi_2$ -Umgebungen von -272 ppm bis -292 ppm. Aus den Cluster-Modellen wurden chemische Verschiebungen von etwa -285 ppm bis -305 ppm berechnet (unter Annahme eines systematischen Fehlers von -5 ppm und Berücksichtigung nicht nur der zentralen Atome), dies fällt in den Bereich der molekularen chemischen Verschiebungen.

Experimentelle chemische Verschiebungen von  $NB_2Si$ -Stickstoff in Molekülen liegen zwischen -238 ppm und -272 ppm. Berücksichtigt man den systematischen Fehler der berechneten chemischen Verschiebungen von -10 ppm, liegen die mit den Cluster-Modellen berechneten chemischen Verschiebungen ungefähr zwischen -260 ppm und -285 ppm. Dies überschneidet sich teilweise mit dem Bereich der experimentellen chemischen Verschiebungen in Molekülen, allerdings liegen letztere teilweise bei niedrigerem Feld. Das zeigt, dass experimentelle NMR-Daten molekularer Verbindungen nur bedingt zur Vorhersage chemischer Verschiebungen im Festkörper geeignet sind.

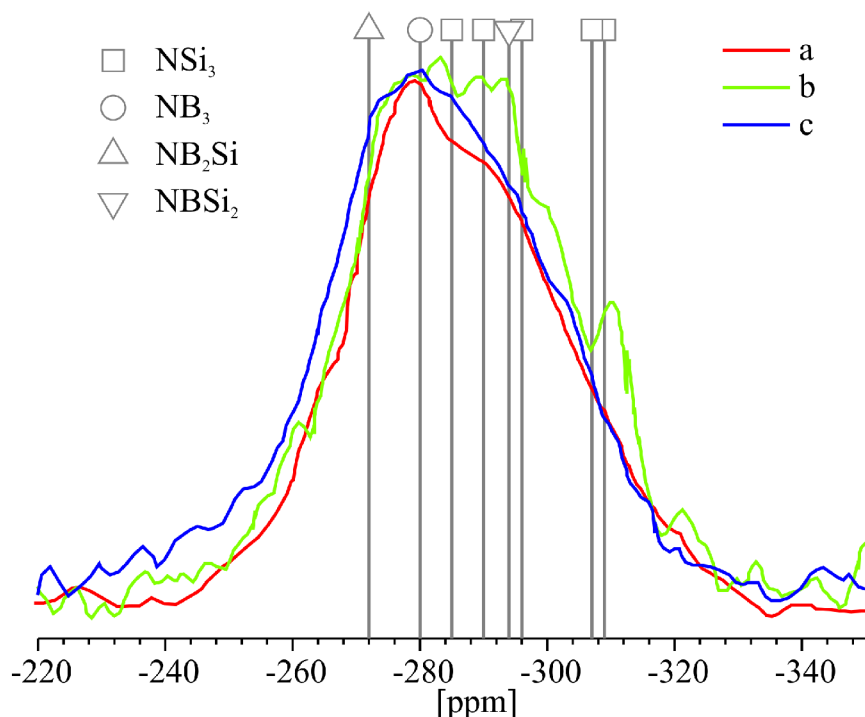
#### 4.3.5.5 Vergleich der chemischen Verschiebungen in N(B,Si)-Umgebungen

Die hier beschriebenen Rechnungen schließen eine Wissenslücke über die *chemischen Verschiebungen* von Stickstoff in  $NB_xSi_{3-x}$ -Umgebungen ( $x=0-3$ ) im Festkörper. Bisher waren nur die chemischen Verschiebungen von Stickstoff in homogenen Umgebungen  $NB_3$  und  $NSi_3$  bekannt. Es liegt nahe, die Resultate der Rechnungen mit diesen bekannten experimentellen Daten zu vergleichen. Die chemische Verschiebung von  $NB_3$ -Stickstoff in hexagonalem *Bornitrid* (die einzige bekannte kristalline Verbindung, die eine  $NB_3$ -Baueinheit enthält) ist -280 ppm [156]. Chemische Verschiebungen des anderen Extrems,  $NSi_3$  in  $\alpha$ - und  $\beta$ - $Si_3N_4$  liegen zwischen -285 ppm und -310 ppm, abhängig von der kristallografischen Position [129]. Erwartet hätte man die chemischen Verschiebungen gemischter Umgebungen irgendwo zwischen diesen beiden Extremen, also zwischen -280 ppm und -310 ppm. Die chemischen Verschiebungen in  $NBSi_2$ -Umgebungen findet man auch tatsächlich in diesem Bereich. Sie liegen um -293 ppm (nach Korrektur des systematischen Fehlers und unter Berücksichtigung nicht nur der zentralen N-Atome) und damit genau im Bereich der chemischen Verschiebungen von  $NSi_3$ -Stickstoff. Es ist also problematisch,  $NSi_3$ - und  $NBSi_2$ -Stickstoff im NMR-Signal zu unterscheiden.

---

<sup>21</sup> Man sollte jedoch nicht voreilig aus diesen wenigen Daten einen allgemeinen Trend herleiten. Vgl. die vorangegangenen Ausführungen zum Einfluss der Länge der BN-Kette auf die chemische Verschiebung.





**Abbildung 4.3.11:**  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren von amorphem  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  aus [14]. Die Proben unterscheiden sich in der Isotopenanreicherung der Edukte. (a)  $\text{NH}_3$  31%  $^{15}\text{N}$ -angereichert (b) TADB 100%  $^{15}\text{N}$ -angereichert (c)  $\text{NH}_3$  und TADB 100%  $^{15}\text{N}$ -angereichert. Eingezeichnet sind die experimentellen und die mit den hier durchgeführten Rechnungen vorausgesagten N-chemischen Verschiebungen in  $\text{NSi}_3$ -,  $\text{NBSi}_2$ -,  $\text{NB}_2\text{Si}$ - und  $\text{NB}_3$ -Umgebungen. Die Spektren sind auf gleiche Flächen normiert, aufgrund des starken Rauschens der Signale ist diese Normierung jedoch nur ungenau.

Die unterschiedliche Signalform der Spektren a bis c wird verständlicher durch eine einfache statistische Überlegung [10]: Im ersten Schritt der Synthese reagiert  $\text{NH}_3$  entweder mit der  $\text{SiCl}_3$ - oder der  $\text{BCl}_2$ -Gruppe des TADB, wodurch die TADB-Einheiten vernetzt werden. Nimmt man an, dass die Si-N-B-Einheit des TADB im weiteren Verlauf der Synthese erhalten bleibt, und setzt man die Reaktivität der  $\text{BCl}_2$ - und der  $\text{SiCl}_3$ -Gruppen als gleich an, erwartet man die in Tabelle 4.3.7 gezeigten Verteilungen des  $^{15}\text{N}$  auf die verschiedenen Koordinationsumgebungen in den Proben a und b.

	$\text{NB}_3$	$\text{NB}_2\text{Si}$	$\text{NBSi}_2$	$\text{NSi}_3$
<b>Probe a</b>	6%	29%	43%	22%
<b>Probe b</b>	0%	40%	60%	0%
<b>Differenz</b>	-6%	+11%	+17%	-22%

**Tabelle 4.3.7:** Erwartete statistische Verteilung von  $^{15}\text{N}$ -Koordinationsumgebungen unter Annahme des Erhalts der Si-N-B-Brücke und gleicher Reaktivität des Si- und B-Seite. Probe a:  $\text{NH}_3$  31%  $^{15}\text{N}$ -angereichert Probe b: TADB 100%  $^{15}\text{N}$ -angereichert Probe c:  $\text{NH}_3$  und TADB 100%  $^{15}\text{N}$ -angereichert.

Der Hauptunterschied zwischen den Spektren a und b in Abbildung 4.3.11 ist eine Verbreiterung des Signals in Spektrum b auf der Hochfeld-Seite. Auf der Tieffeld-Seite des Signals findet man keine signifikante Veränderung. Die Unterschiede der Signale der Proben a und b bei hohem Feld lassen sich problemlos dadurch erklären, dass der Anteil von  $\text{NSi}_3$ -Einheiten abnimmt, gleichzeitig jedoch

### 4.3.5 Chemische Verschiebungen aller gemischten Stickstoff-Umgebungen in den drei untersuchten Siliziumbornitrid-Modifikationen

der Anteil von  $NBSi_2$  zu. Durch diese Zunahme des  $NBSi_2$ -Anteils wird die mit der Abnahme des  $NSi_3$ -Anteils einhergehende Abschwächung der Signalintensität bei hohem Feld überkompensiert. Schwieriger war bisher die Erklärung der Signalform auf der Tieffeld-Seite. Nimmt man an, dass die chemische Verschiebung von  $NB_2Si$  bei höherem Feld liegt als die chemische Verschiebung von  $NB_3$ , so würde man nach Tabelle 4.3.7 erwarten, dass die Signalintensität bei tiefem Feld in Probe b gegenüber Probe a abnimmt. Dies ist jedoch offensichtlich nicht der Fall. Auch bei Aufgabe der Annahme gleicher Reaktivitäten der Si- und der B-Seite ändert sich qualitativ nichts (siehe Tabelle 4.3.8). In allen Fällen nimmt der Anteil von  $NBSi_2$ -Einheiten in Probe b gegenüber Probe a zu. Der Anteil von  $NB_3$ -Einheiten nimmt ab (bzw. bleibt konstant), parallel dazu nimmt der Anteil von  $NB_2Si$ -Einheiten zu. Diese Befunde lassen sich nur schwer erklären, wenn man davon ausgeht, dass die chemische Verschiebung von  $NB_2Si$ -Einheiten zwischen den chemischen Verschiebungen von  $NB_3$  und  $NSi_3$  liegt. Dann würde man nämlich erwarten, dass das NMR-Signal von Probe b bei tiefem Feld an Intensität verliert. Nach den Ergebnissen der oben beschriebenen Rechnungen liegt die chemische Verschiebung von  $NB_2Si$  jedoch bei noch tieferem Feld als die chemische Verschiebung von  $NB_3$ . Damit lassen sich die Befunde zwanglos erklären. Die durch die Abnahme des  $NB_3$ -Anteils verursachte Intensitätsabnahme bei tiefem Feld wird durch die Zunahme des Anteils von  $NB_2Si$ -Einheiten kompensiert. Auf ähnliche Weise kompensiert auf der anderen Seite des Signals die Zunahme von  $NBSi_2$ -Einheiten den Intensitätsverlust durch die Abnahme des  $NSi_3$ -Anteils.

Reaktivität Si/B	$NB_3$			$NB_2Si$			$NBSi_2$			$NSi_3$		
	a	b	$\Delta$	a	b	$\Delta$	a	b	$\Delta$	a	b	$\Delta$
<b>1/10</b>	66%	0%	-66%	30%	87%	+57%	4%	13%	+9%	0%	0%	0%
<b>1/2</b>	19%	0%	-19%	42%	57%	+15%	31%	43%	+11%	8%	0%	-8%
<b>1</b>	6%	0%	-6%	29%	40%	+11%	43%	60%	+17%	22%	0%	-22%
<b>2</b>	2%	0%	-2%	14%	25%	+11%	42%	75%	+33%	42%	0%	-42%
<b>10</b>	0%	0%	0%	1%	6%	+5%	16%	94%	+77%	82%	0%	-82%

**Tabelle 4.3.8:** Statistische Verteilungen verschiedener Stickstoff-Koordinationsumgebungen in den Proben a (jeweils linke Zahl) und b (jeweils mittlere Zahl), sowie die Differenz (% in Probe b - % in Probe a) unter Annahme verschiedener Reaktivitäten der Silizium-Seite des TADB-Moleküls gegenüber der Bor-Seite. Probe a:  $NH_3$  31%  $^{15}N$ -angereichert, Probe b: TADB 100%  $^{15}N$ -angereichert, Probe c:  $NH_3$  und TADB 100%  $^{15}N$ -angereichert.

Die gerade beschriebene Interpretation der gemessenen NMR-Spektren ist lediglich sehr grob qualitativ. Eine quantitativere Interpretation der Spektren ist möglich durch Simulation des gemessenen NMR-Signals mit einer Überlagerung von Gauß-Peaks, die man an den chemischen Verschiebungen der verschiedenen Stickstoff-Koordinationsfiguren lokalisiert. Es erschien interessant, eine solche Anpassung einmal durchzuführen, nicht zuletzt im Hinblick auf die geplante *Reverse-Monte-Carlo*-Simulation des Siliziumbornitrids, in die diese NMR-Daten zusammen mit weiteren experimentellen Daten eingehen sollten. Die Fit-Prozedur wurde zuerst auf das NMR-Spektrum der Probe c (vollständig  $^{15}N$ -iso-

topensubstituiert) angewandt, da diese Daten für den Vergleich mit den Resultaten der Reverse-Monte-Carlo-Modellierung relevant sind. Anschließend wurden auch Fits an den NMR-Spektren der Proben a und b durchgeführt, um eine genauere Interpretation dieser Spektren zu ermöglichen.

Um das Verständnis der folgenden Ausführungen zu erleichtern, sind in Tabelle 4.3.9 noch einmal die chemischen Verschiebungen aller Stickstoff-Umgebungen  $NB_xSi_{3-x}$  zusammengestellt.

$NB_3$	$NB_2Si$	$NBSi_2$	$NSi_3$
-280 [157]	-260 ... -285 (Mittelwert: -272±6) [diese Arbeit]	-285 ... -305 (Mittelwert: -293±5) [diese Arbeit]	$\alpha$ - $Si_3N_4$ : -285, -296, -307, -309 $\beta$ - $Si_3N_4$ : -290, -307 (Mittelwert: -299±10) [129]

**Tabelle 4.3.9:** Chemische Verschiebungen  $\delta(^{15}N)$  in Koordinationsumgebungen  $NB_xSi_{3-x}$ . Standard: Nitromethan.

Beim Anpassen von Gauß-Peaks an das experimentelle Spektrum stellt sich die Frage nach der geeigneten Wahl einiger Parameter. Einer dieser Parameter ist die Halbwertsbreite der Gauß-Peaks. Die Halbwertsbreite kann man entweder mit optimieren oder bei der Optimierung konstant halten. Hält man die Halbwertsbreite konstant, erscheint es im Falle von  $NB_2Si$ - und  $NBSi_2$ -Umgebungen sinnvoll, dafür die doppelte Standardabweichung der in Tabelle 4.3.9 angegebenen Mittelwerte zu wählen, also 12 ppm bzw. 10 ppm. Für die Halbwertsbreite von  $NB_3$ -Umgebungen bietet sich als sinnvolle Wahl die Halbwertsbreite des  $^{15}N$ -NMR-Signals in amorphem  $BN$  an. Ein NMR-Spektrum dieser Verbindung wurde im SFB 408 gemessen, die Halbwertsbreite des Peaks ist 6 ppm [158]. Bleibt die Frage nach der Halbwertsbreite des  $NSi_3$ -Peaks. Die chemischen Verschiebungen in  $NSi_3$ -Umgebungen erstrecken sich über einen sehr weiten Bereich von etwa 25 ppm. Modelliert man die chemische Verschiebung in diesen Koordinationsumgebungen durch nur einen Peak, bietet sich auch hier als Halbwertsbreite die doppelte Standardabweichung des Mittelwerts an, also 20 ppm. Sieht man sich die Positionen der chemischen Verschiebungen in  $NSi_3$ -Umgebungen näher an, bietet sich als Alternative auch die Modellierung dieser chemischen Verschiebungen durch zwei Peaks an, einen Peak bei -308 ppm und einen Peak bei -290 ppm, mit einer Halbwertsbreite von jeweils 10 ppm.

Es wurde versucht, das experimentelle  $^{15}N$ -NMR-Spektrum von Probe c (vgl. Abbildung 4.3.11) durch Überlagerungen von Gauß-Funktionen der Form Gl. 4.3.2 zu fitten.

$$y = \frac{A}{w\sqrt{\pi/2}} \exp\left[-2\left(\frac{x-x_c}{w}\right)^2\right] \quad (4.3.2)$$

Hier ist  $A$  die Fläche des Peaks,  $w$  ist die Halbwertsbreite und  $x_c$  ist die x-Position des Peak-Maximums.  $A$  (und in einigen Fällen  $w$ ) wurde bei der Fit-Prozedur optimiert. Da das experimentelle Spektrum zuvor auf eine Fläche von einer normiert worden war, gibt  $A$  den Anteil der jeweiligen Koordina-

### 4.3.5 Chemische Verschiebungen aller gemischten Stickstoff-Umgebungen in den drei untersuchten Siliziumbornitrid-Modifikationen

tionsumgebung an. Die Anpassung der Parameter erfolgte durch lokale Optimierung einer Kostenfunktion:

$$\chi^2(p_1, p_2, \dots, p_{N_{\text{Parameter}}}) = \frac{1}{N_{\text{Data}} - N_{\text{Parameter}}} \sum_i^{N_{\text{Data}}} (y_i - f(x_i, p_1, p_2, \dots))^2 \quad (4.3.3)$$

Hier ist  $f$  die anzupassende Funktion, also eine Summe von Gauß-Funktionen der Form Gl. 4.3.2.  $N_{\text{Data}}$  und  $N_{\text{Parameter}}$  sind die Zahl der Datenpunkte und der anzupassenden Parameter,  $y$  ist die Funktion an die angepasst wird.

	ein $\text{NSi}_3$ -Peak		zwei $\text{NSi}_3$ -Peaks			
	feste HWB	angepasste HWB	feste HWB		angepasste HWB	
			$\text{NSi}_3$ -Peaks ungekoppelt	$\text{NSi}_3$ -Peaks gekoppelt	$\text{NSi}_3$ -Peaks ungekoppelt	$\text{NSi}_3$ -Peaks gekoppelt
	Fit 1	Fit 2	Fit 3	Fit 4	Fit 5	Fit 6
$\chi^2$	$1,0000 \cdot 10^{-5}$	$5,9353 \cdot 10^{-6}$	$6,5891 \cdot 10^{-6}$	$6,6557 \cdot 10^{-6}$	$5,0321 \cdot 10^{-6}$	$5,1034 \cdot 10^{-6}$
$\text{NB}_3$	13%	23%	12%	13%	11%	13%
$\text{NB}_2\text{Si}$	37%	29%	37%	37%	35%	35%
$\text{NBSi}_2$	36%	14%	16%	19%	16%	21%
$\text{NSi}_3$	14%	34%	34%	31%	37%	31%

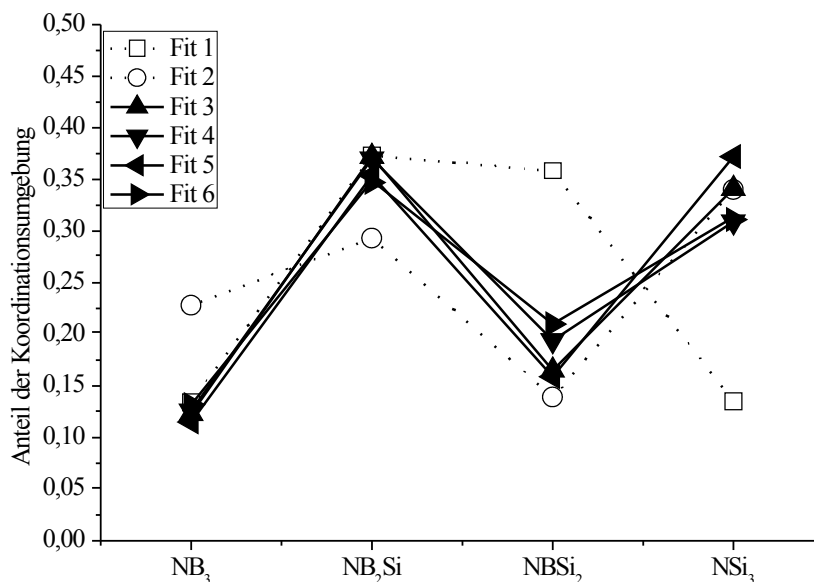
**Tabelle 4.3.10:** Ergebnisse verschiedener Gauß-Fits an das  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum von  $^{15}\text{N}$ -angereichertem  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  (Probe c). Die chemische Verschiebung in  $\text{NSi}_3$ -Umgebungen wurde entweder durch eine (Fits 1 und 2) oder zwei Gauß-Banden (Fits 3 bis 6) modelliert. In der Hälfte dieser Fits wurden als Nebenbedingung gleiche Flächen der beiden  $\text{NSi}_3$ -Peaks gefordert (Fits 4 und 6), alternativ wurden die Flächen dieser Peaks unabhängig optimiert (Fits 3 und 5). Die Halbwertsbreiten (HWB) der Banden wurden bei Optimierung entweder konstant gehalten (Fits 1,3,4) oder mit optimiert (Fits 2,5,6). Die Bedeutung von  $\chi^2$  wird im Text beschrieben. Die Fläche der Peaks ist relativ zur Gesamtfläche aller angepassten Peaks angegeben<sup>24</sup>.

Bei der Optimierung der Flächen  $A$  wurde als Nebenbedingung festgelegt, dass die Flächen zwischen null und eins liegen (die Fläche der experimentellen NMR-Bande war auf eine Fläche von eins normiert worden). Falls auch  $w$  optimiert wurde, wurde als weitere Nebenbedingung ein Wertebereich für  $w$  festgelegt (die Halbwertsbreite aller Gauss-Peaks durfte zwischen 6 ppm und 12 ppm variieren, falls nur eine  $\text{NSi}_3$ -Bande zum Fitten verwendet wurde, durfte deren Halbwertsbreite von 6 ppm bis 20 ppm variieren). In Tabelle 4.3.10 sind die Ergebnisse einiger Fit-Versuche mit unterschiedlicher Wahl der zu optimierenden Parameter und der Optimierungsmethode zusammengestellt. Man erkennt, dass die Ergebnisse von den Details der Fitting-Prozedur abhängen. Besonders stark ist diese Abhängigkeit in den Fits mit insgesamt nur vier Peaks (nur ein Peak zur Modellierung der chemischen Verschiebung in  $\text{NSi}_3$ -Umgebungen). Ein Problem der Fits mit nur einem  $\text{NSi}_3$ -Peak scheint zu sein, dass dieser aufgrund seiner Lage und größeren Halbwertsbreite stark mit dem Peak der  $\text{NBSi}_2$ -Umgebungen überlappt. Außerdem kann der Tieffeld-Bereich des NMR-Signals mit zwei  $\text{NSi}_3$ -

<sup>24</sup> Da die angepasste Bande die experimentelle (auf eine Fläche von eins normierte) Bande nur grob wiedergibt, addieren sich die Flächen aller angepassten Gauß-Peaks nicht zu 1.



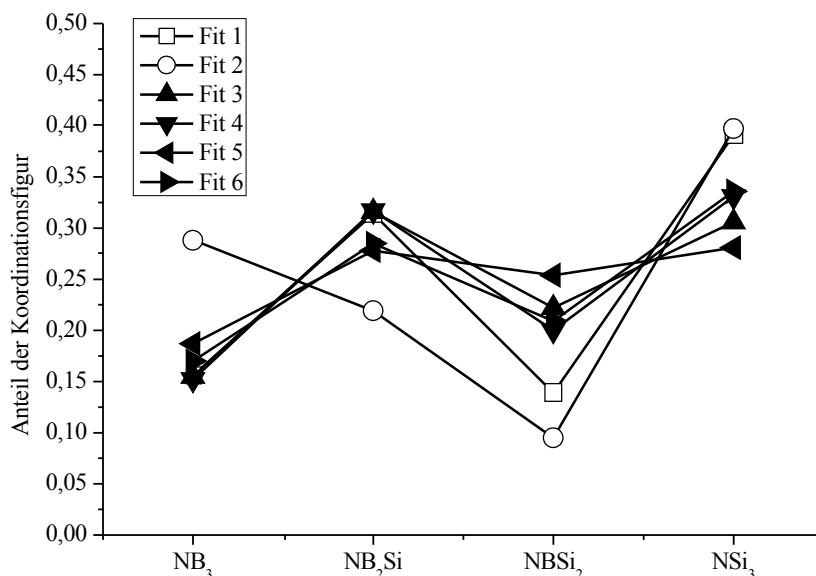
Peaks (von denen einer dann bei tieferem Feld liegt) besser beschrieben werden. Dadurch kann die Intensität des  $NBSi_2$ -Peaks geringer sein, was wiederum Auswirkungen auf die bei noch höherem Feld liegenden Peaks hat.



**Abbildung 4.3.12:** Anteile verschiedener Stickstoff-Koordinationsumgebungen nach Gauß-Fits an das  $^{15}N$ -NMR-Spektrum der 100%  $^{15}N$ -angereicherten Probe c (grafische Darstellung der Daten aus Tabelle 4.3.10).

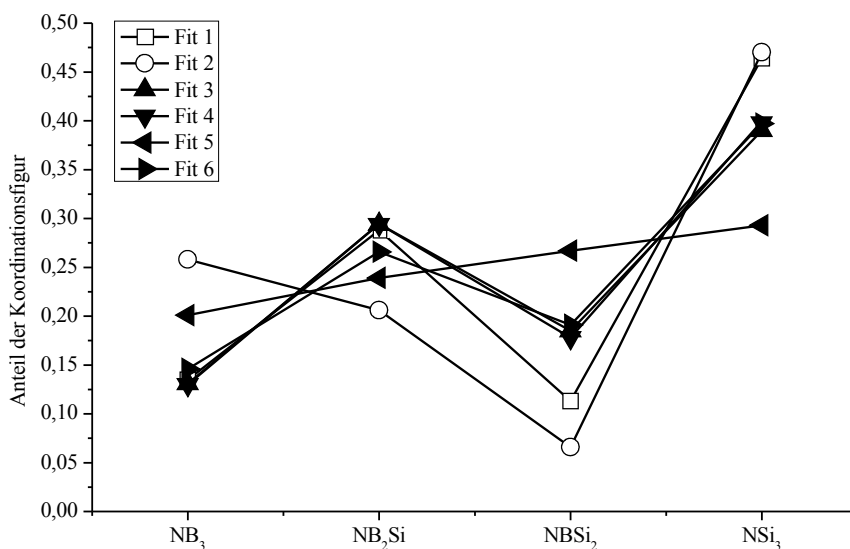
Generell erreicht man bessere Übereinstimmung des simulierten Spektrums mit dem gemessenen Spektrum, wenn die Halbwertsbreiten mit optimiert werden. Besonders gut ist die Übereinstimmung in den Fits mit insgesamt fünf Peaks. Nichts anderes hätte man als Folge der erhöhten Zahl der Freiheitsgrade erwartet. Ignoriert man die Ergebnisse der Fits mit nur vier Peaks, stellt man fest, dass alle Fits an das experimentelle Spektrum trotz etwas variierender Anteile den gleichen Trend aufweisen (siehe auch Abbildung 4.3.12). Die Probe enthält je etwa  $\frac{1}{3}$   $NSi_3$ - und  $NB_2Si$ -Koordinationsumgebungen. Das restliche Drittel entfällt auf  $NB_3$ - und  $NBSi_2$ -Koordinationsumgebungen.

### 4.3.5 Chemische Verschiebungen aller gemischten Stickstoff-Umgebungen in den drei untersuchten Siliziumbornitrid-Modifikationen



**Abbildung 4.3.13:** Anteile verschiedener Stickstoff-Koordinationsumgebungen nach Gauß-Fits an das <sup>15</sup>N-NMR-Spektrum von Probe a (<sup>15</sup>N-angereichert über NH<sub>3</sub>). Die Fits wurden unter den gleichen Randbedingungen durchgeführt wie die Fits an das Spektrum von Probe c (siehe die Erläuterungen zu Tabelle 4.3.10).

Ergänzend zu den gerade beschriebenen Fits wurde versucht, die Spektren der teilweise <sup>15</sup>N-substituierten Proben a und b durch Überlagerungen von Gauß-Funktionen zu interpretieren. Ziel war, die zu Beginn dieses Kapitels beschriebene Interpretation dieser beiden Spektren auf eine quantitative Basis zu stellen.



**Abbildung 4.3.14:** Anteile verschiedener Stickstoff-Koordinationsumgebungen nach Gauß-Fits an das <sup>15</sup>N-NMR-Spektrum von Probe b (<sup>15</sup>N-angereichert über TADB). Die Fits wurden unter den gleichen Randbedingungen durchgeführt wie die Fits an das Spektrum von Probe c (siehe die Erläuterungen zu Tabelle 4.3.10).

Wie in den Abbildungen 4.3.13 und 4.3.14 zu erkennen ist, hängen die Ergebnisse der Gauß-Fits hier jedoch noch stärker von den Details der Fit-Prozedur ab als die Fits an Spektrum c. Selbst bei Vernachlässigung der Resultate der Fits eins und zwei (hier wurde nur ein Peak für die chemischen Verschiebungen in  $NSi_3$ -Umgebungen angesetzt) vernachlässigt, ist eine quantitative Interpretation nicht sinnvoll; die Unterschiede zwischen den verschiedenen Fits sind zu stark. Die vorliegenden Daten über die chemischen Verschiebungen von Stickstoff in  $NB_xSi_{3-x}$ -Umgebungen alleine reichen also nicht aus, um die gemessenen NMR-Spektren quantitativ zu interpretieren.

Abschließend bleibt festzuhalten, dass eine Interpretation der  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektren der auf verschiedene Weise  $^{15}\text{N}$ -substituierten  $Si_3B_3N_7$ -Proben durch Gauß-Fits nur Resultate von eher geringer Genauigkeit liefert, da die Ergebnisse der Fits stark von den Details der Fit-Prozedur abhängen. Tiefere Ursache dieser Probleme ist, dass die chemischen Verschiebungen besonders von  $NB_3$ -,  $NB_2Si$ - und  $NBSi_2$ -Umgebungen nur ziemlich ungenau festgelegt sind. Das brachte Willkürlichkeiten bei der Wahl einiger Fit-Parameter mit sich (Wie viele Peaks setzt man zur Modellierung der chemischen Verschiebungen in einer dieser Umgebungen an? Wie groß wählt man die Halbwertsbreite? In welchen Grenzen passt man die Halbwertsbreite gegebenenfalls an?). Da sich die Spektren der auf verschiedene Weise  $^{15}\text{N}$ -substituierten Proben a bis c nur relativ subtil unterscheiden, ist mit der mit Peak-Fitting erreichbaren Genauigkeit keine quantitative Interpretation der Unterschiede zwischen den Spektren möglich. Die Situation würde sich vermutlich verbessern, wenn genauere Zusammenhänge zwischen Struktur und chemischer Verschiebungen verfügbar wären. Da dies nicht der Fall ist, bleibt als weitere Möglichkeit, die Extraktion struktureller Information nicht allein auf die NMR-Daten zu stützen. Genau das leistet eine *Reverse-Monte-Carlo*-Modellierung wie sie im Rahmen dieser Arbeiten durchgeführt wurde.

## 4.3.6 Resümee und Ausblick

Die hier beschriebenen Rechnungen an den Cluster-Modellen von hypothetischem kristallinem  $Si_3B_3N_7$  ermöglichen folgende Aussagen über die zu erwartenden chemischen Verschiebungen von Stickstoff in  $NB_2Si$ - und  $NBSi_2$ -Umgebungen im Festkörper:

NB <sub>2</sub> Si	-260 ppm bis -270 ppm <sup>14</sup>
	-260 ppm bis -285 ppm <sup>24</sup>
	-272±6 ppm <sup>34</sup>
NBSi <sub>2</sub>	-285 ppm bis -295 ppm <sup>14</sup>
	-285 ppm bis -205 ppm <sup>24</sup>
	-293±5 ppm <sup>34</sup>

<sup>1</sup> nur Zentralatome der Cluster  
<sup>2</sup> zusätzlich Berücksichtigung aller weiteren Atome dieses Typs ohne H-Atome in den ersten beiden Koordinationssphären  
<sup>3</sup> Mittelwert über die chemischen Verschiebungen der Atome aus <sup>2</sup>  
<sup>4</sup> alle Werte unter Berücksichtigung der systematischen Fehler der Rechnungen (-10 ppm für NB<sub>2</sub>Si und -5 ppm für NBSi<sub>2</sub>)

Überraschenderweise liegt die chemische Verschiebung von NB<sub>2</sub>Si-Stickstoff bei noch schwächerem Feld als die chemische Verschiebung von NB<sub>3</sub>-Stickstoff in hexagonalem Bornitrid. Es gibt also keinen einfachen Trend, der die chemische Verschiebung in NB<sub>x</sub>Si<sub>3-x</sub>-Umgebungen mit der Zahl der gebundenen Boratome verknüpft. Die chemische Verschiebung von NBSi<sub>2</sub>-Stickstoff fällt in den Bereich der chemischen Verschiebungen von NSi<sub>3</sub>-Stickstoff in kristallinem  $\alpha$ - und  $\beta$ -Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub>. Es ist also nicht möglich, NBSi<sub>2</sub>- und NSi<sub>3</sub>-Umgebungen allein anhand ihrer chemischen Verschiebungen zu unterscheiden.

Es gelang nicht, weitergehende Abhängigkeiten zwischen Struktur und chemischer Verschiebung zu finden, die über den Zusammenhang zwischen Koordinationsumgebung und chemischer Verschiebung hinausgehen. Diese zu finden, wäre insbesondere für die Reverse-Monte-Carlo-Modellierungen wünschenswert gewesen. Offenbar hängt die chemische Verschiebung des Stickstoffs auf sehr komplexe Weise von der Struktur ab (vgl. hierzu auch die Anmerkungen auf Seite 168).

Die vorhergesagten chemischen Verschiebungen von Stickstoff in NB<sub>2</sub>Si- und NBSi<sub>2</sub>-Umgebungen erstrecken sich, wie auch die <sup>15</sup>N-chemischen Verschiebungen in NSi<sub>3</sub>-Umgebungen, über einen weiten Bereich. Das bringt Probleme bei der quantitativen Interpretation der <sup>15</sup>N-NMR-Spektren von Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub> auf Basis dieser Daten mit sich, denn die Ergebnisse von Simulationen der experimentellen Spektren als Überlagerung von Gauß-Peaks hängen dadurch recht stark von der Wahl einiger Fit-Parameter ab. Eine naheliegende Lösung dieses Problems ist, die Extraktion von struktureller Information nicht allein auf Basis von NMR-Spektren durchzuführen, sondern weitere experimentelle Informationen heranzuziehen. Dieser Weg wurde in dieser Arbeit beschritten, indem die NMR-Daten in einer Reverse-Monte-Carlo-Strukturmodellierung zusammen mit experimentellen Beugungsdaten verwendet wurden. Die Resultate dieser Modellierungen werden im folgenden Kapitel beschrieben.

## 4.4 Reverse-Monte-Carlo-Modellierung von Siliziumbornitrid - Teil 2: mit NMR-Daten

Nachdem die chemischen Verschiebungen von Stickstoff in  $NB_2Si$ - und  $NBSi_2$ -Umgebungen geklärt waren (siehe Kapitel 4.3), konnte die *Reverse-Monte-Carlo*-Modellierung von amorphem Siliziumbornitrid ( $Si_3B_3N_7$ ) unter Verwendung dieser Daten in Angriff genommen werden. Damit wurde es möglich, zum ersten Mal das  $^{15}N$ -NMR-Spektrum (siehe Abbildung 4.4.2) dieser Verbindung quantitativ zu interpretieren. Ursprüngliches Ziel dieser Dissertation war gewesen, für die  $N$ -chemischen Verschiebungen in  $NSi_3$ -,  $NB_2Si$ - und  $NBSi_2$ -Umgebungen eine Parametrisierung zu finden, die den chemischen Shift detailliert mit der Struktur korreliert, ähnlich wie das zuvor für den chemischen Shift in  $NB_3$ - und  $NB_4$ -Umgebungen gelungen war [20]. Dieses hochgesteckte Ziel wurde jedoch nicht erreicht. Für die *Reverse-Monte-Carlo*-Modellierung wurde deshalb für diese Umgebungen eine Parametrisierung verwendet, die den chemischen Shift lediglich in Abhängigkeit von der Koordinationsumgebung berechnet (Details werden unten näher beschrieben).

Diese Rechnungen sollten zunächst klären, welchen Effekt die Einbeziehung von NMR-Daten in der hier beschriebenen Weise auf die resultierende Struktur hat. Deshalb, und um die Optimierungen nicht durch weitere zu justierende Parameter zu verkomplizieren, wurden zunächst nur  $^{15}N$ -NMR-Daten in der *Reverse-Monte-Carlo*-Optimierung verwendet. Bereits mit diesem (selbstverständlich noch durch Einbeziehung weiterer Daten verbesserungsfähigen) Ansatz bot sich jedoch die Möglichkeit, ein *Reverse-Monte-Carlo*-Struktur-Modell zu entwickeln, das zuverlässiger als die bisher für dieses System existierenden RMC-Modelle [159][160][161] ist, in denen die Struktur lediglich an Beugungsdaten aus zwei verschiedenen Beugungsexperimenten angepasst wurde<sup>25</sup>.

### 4.4.1 Ansatz

Bevor auf die Ergebnisse der Rechnungen eingegangen wird, sei zunächst der bei der Modellierung verfolgte Ansatz vorgestellt. Anders als die für die quantenchemischen Rechnungen dieser eingesetzten Methoden wird mit diesem Ansatz Neuland betreten. Bei der Entwicklung und Anwendung war deshalb eine Reihe von Problemen zu lösen, deren letztlich angewandte Lösungen durchaus diskussionswürdig sind. Eine detaillierte Vorstellung erscheint deshalb angebracht.

#### 4.4.1.1 Strukturmodelle

Die Strukturmodelle, die als Ausgangspunkt der Optimierungen dienten, wurden bereits in den Kapiteln 4.2.1.1 und 4.2.1.2 (Seite 124 ff) ausführlich vorgestellt. Anders als in den in Kapitel 4.2 be-

---

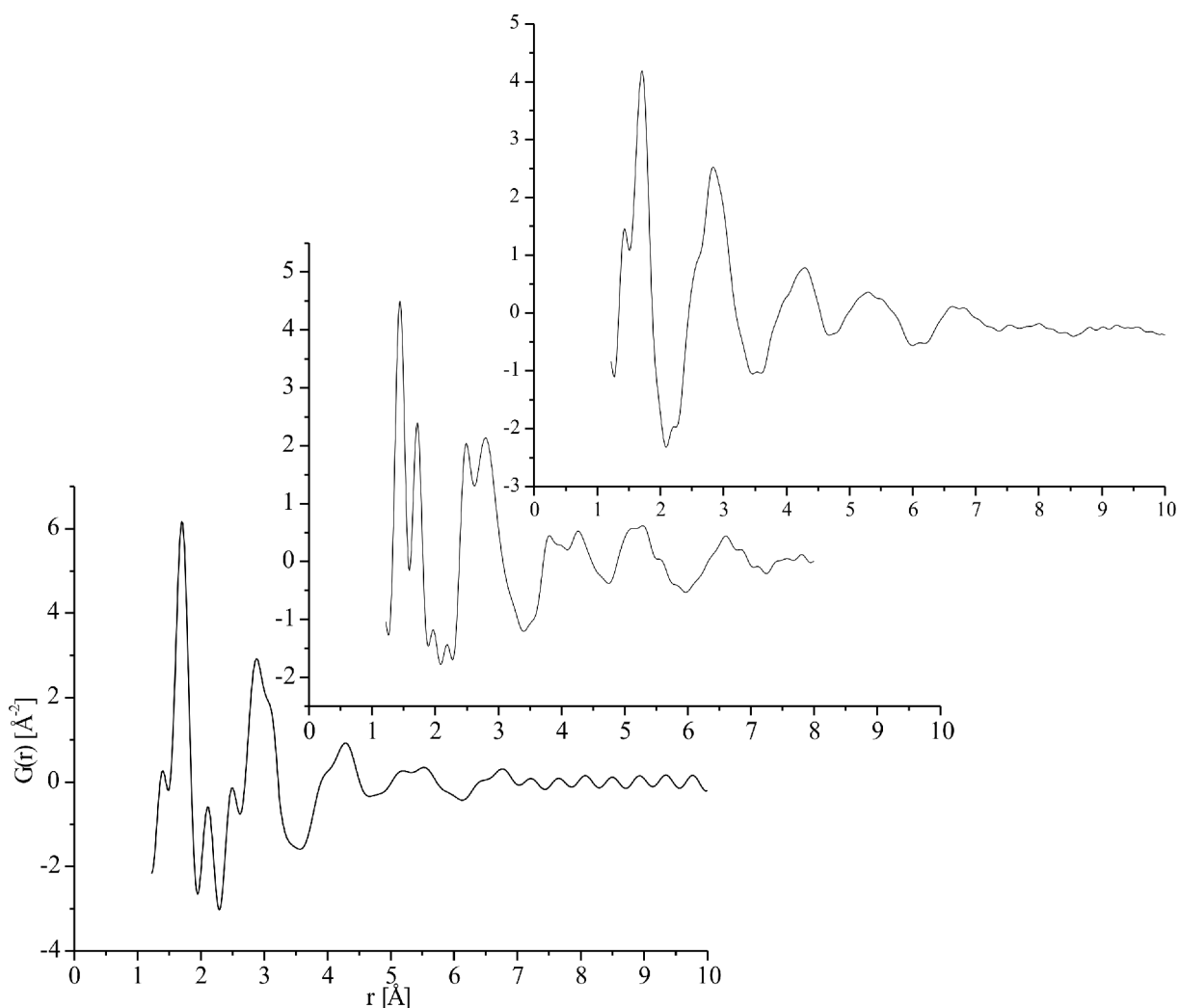
<sup>25</sup> Der Schwerpunkt der Modell-Generation in diesen Arbeiten lag allerdings nicht in der Reverse Monte-Carlo-Modellierung sondern in der Generation von Strukturen, die mit dem Reverse-Monte-Carlo-Verfahren lediglich abschließend verfeinert.

schriebenen Rechnungen lag der Fokus hier auf dem *MD-Modell*, das für die Anwendung periodischer Randbedingungen geeignet war.

Das in Kapitel 4.2.1.2 *MD-Modell* wurde hier in etwas abgewandelter Form verwendet: Im Laufe der Rechnungen hatte sich gezeigt, dass das in Kapitel 4.2.1.2 beschriebene, um den Faktor 8 gegenüber dem Original-Modell vergrößerte *MD-Modell* mit 5616 Atomen zu groß ist, um innerhalb realisierbarer Rechenzeiten ausreichend optimiert zu werden. Daher wurde das Original-Modell mit nur 702 Atomen eingesetzt. Die damit benötigten Rechenzeiten sind grob geschätzt um einen Faktor 8 niedriger. Die Größe des *MD-Modells* entspricht damit etwa der des *Cluster-Modells* mit 979-Atomen, wobei zu berücksichtigen ist, dass von diesen 979 Atomen wegen Randeffekten nur ein kleinerer Teil für Analysen brauchbar ist. Die (mittlere) Dichte des *MD-Modells* ist mit  $2,53 \text{ g/cm}^3$  deutlich höher als die experimentell ermittelte Dichte des  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  von ca.  $1,9 \text{ g/cm}^3$ . Die Dichte des Modells erscheint jedoch plausibel, liegt sie doch im Bereich der Dichten von kristallinem *BN* und  $\text{Si}_3\text{N}_4$  ( $\rho_{\text{mittel}}=2,75 \text{ g/cm}^3$ ) und der hypothetischen  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Modifikationen aus [127] von etwa  $2,9 \text{ g/cm}^3$ . Tatsächlich zeigte es sich, dass sich bei den *RMC*-Optimierungen in den Modellen Hohlräume bilden, d. h. die Dichte in den von Atomen besetzten Bereichen nimmt sogar weiter zu. Für die ungewöhnlich niedrige experimentelle Dichte der Materialien kommen also zwei Erklärungen in Frage: Erstens ist eine exakte experimentelle Dichtebestimmung schwierig, da die Materialien als Pulver oder großporige Bruchstücke anfallen. Zweitens lässt sich mit den gängigen experimentellen Methoden nicht bestimmen, ob in der Keramik sehr kleine stabile Hohlräume im Bereich einiger Å existieren, die zu der ungewöhnlich niedrigen Gesamtdichte des Materials beitragen. Diese Thematik wird in Kapitel 4.4.2.6 auf Seite 222 nochmals aufgegriffen.

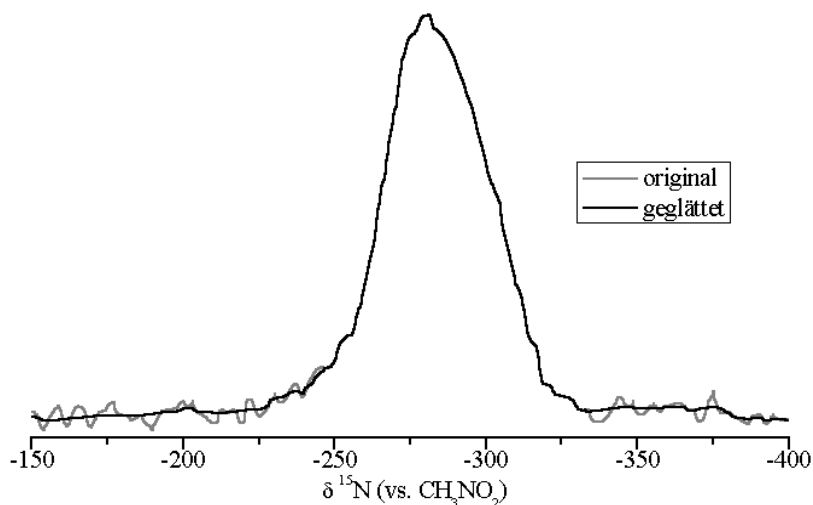
## 4.4.1.2 Experimentelle Daten

Die Beugungsdaten, an die das Modell angepasst wurde, wurden bereits in Kapitel 4.2.1.3 auf Seite 126 ausführlich vorgestellt. Es handelt sich um *reduzierte radiale Verteilungsfunktionen*  $G(r)$  aus Röntgen-, Elektronen- und Neutronenbeugungsexperimenten. Die Elektronenbeugungsdaten waren, wie in Kapitel 4.2.1.3 beschrieben, anhand einer *RMC*-Rechnung reskaliert worden.



**Abbildung 4.4.1:** Experimentelle Röntgen-, Neutronen- und Elektronenbeugungsdaten (von links unten nach rechts oben). Dargestellt ist nur der in den RMC-Rechnungen verwendete Bereich. Die Elektronenbeugungsdaten sind reskaliert (siehe Text).

Ergänzend zur Anpassung an Beugungsdaten wurde das Modell an ein  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum einer zu 100 %  $^{15}\text{N}$ -substituierten  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Probe aus [14] angepasst. Um die Anpassung des Modells an Rausch-Artefakte zu vermeiden wurden die experimentellen NMR-Daten zunächst geglättet. Die Glättung erfolgte durch wiederholte Mittelung über je fünf benachbarte Datenpunkte und nur im Bereich außerhalb der Hauptbande, um deren Form nicht zu beeinflussen (siehe Abbildung 4.4.2).



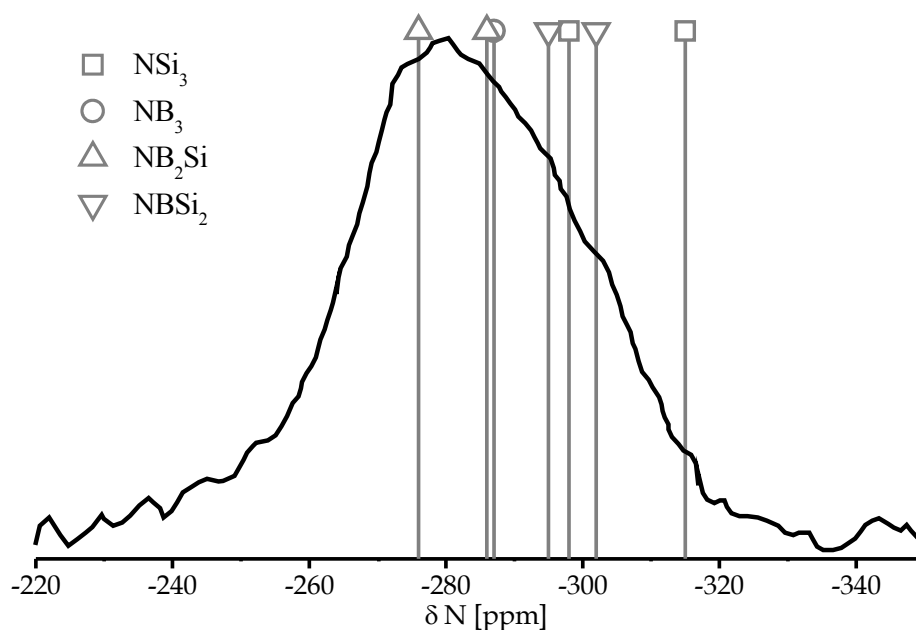
**Abbildung 4.4.2:** Experimentelles  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektrum der 100 %  $^{15}\text{N}$ -angereicherten  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Probe vor und nach Glättung der Daten.

Wie bereits in den Optimierungen ohne NMR wurde während der gesamten Optimierung auch die potenzielle Energie des Modells berechnet. Die Energie-Berechnung geschah mit dem Zweikörper-Kraftfeld aus [119].

### 4.4.1.3 Parametrisierung der NMR-chemischen Verschiebungen

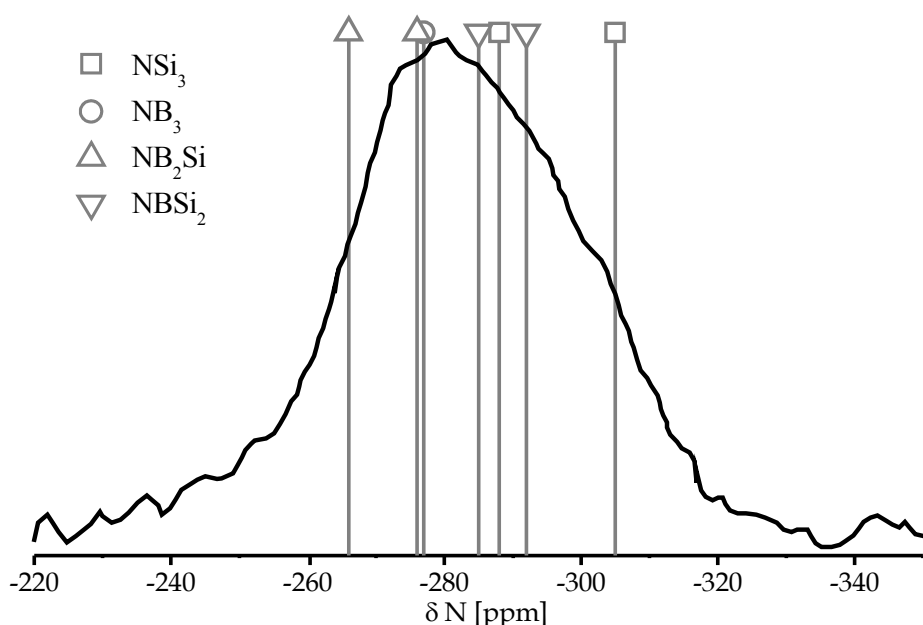
Die in Abbildung 4.4.2 gezeigte Bande kommt durch Überlagerung der chemischen Verschiebungen von Stickstoff in  $\text{NB}_3$ -,  $\text{NB}_2\text{Si}$ -,  $\text{NBSi}_2$ - und  $\text{NSi}_3$ -Umgebungen zustande. Die chemischen Verschiebungen in den homogenen Koordinationsumgebungen  $\text{NB}_3$  und  $\text{NSi}_3$  waren experimentell an Kristallen mit diesen Koordinationsumgebungen bestimmt worden. Die experimentelle chemische Verschiebung von Stickstoff in  $\text{NB}_3$ -Umgebungen (zu finden in hexagonalem *Bornitrid*) beträgt -280 ppm [157] (die  $N$ -chemische Verschiebung in  $\text{NB}_4$ -Koordinationsumgebungen in kubischem *Bornitrid* findet sich ebenfalls in dieser Publikation, liegt mit -359 ppm jedoch deutlich außerhalb des hier interessierenden NMR-Signals).  $\text{NSi}_3$ -Umgebungen kommen in  $\alpha$ - und  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  vor. Harris *et al* untersuchten die  $^{15}\text{N}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -chemischen Verschiebungen in diesen beiden Kristallmodifikationen und fanden chemische Verschiebungen von -309, -307, -297 und -285 ppm für die vier kristallografisch unterschiedlichen  $N$ -Atome in  $\alpha$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$  und -307 und -290 ppm für die beiden kristallografisch inäquivalenten  $N$ -Atome in  $\beta$ - $\text{Si}_3\text{N}_4$ .





**Abbildung 4.4.3:** Experimentelles NMR-Spektrum und berechnete chemische Verschiebungen in  $NB_3$ -,  $NB_2Si$ -,  $NBSi_2$ - und  $NSi_3$ -Umgebungen.

Zu den  $N$ -chemischen Verschiebungen in hexagonalem und kubischem Bornitrid, sowie in  $\beta$ - $Si_3N_4$  waren in dieser Arbeitsgruppe auch theoretische Untersuchungen durchgeführt worden [18][19][20][21]. Dabei war für  $NB_3$ - und  $NB_4$ -Umgebungen sogar die Entwicklung einer Abstandsabhängigen Parametrisierung der chemischen Verschiebung gelungen. Mit dieser Parametrisierung erhält man für den Gleichgewichtsabstand eine chemische Verschiebung von -287 ppm ( $NB_3$ -Umgebung). Für die chemischen Verschiebungen in  $NSi_3$ -Umgebungen in  $\beta$ - $Si_3N_4$  waren Werte von -298 und -315 ppm berechnet worden [19].  $N$ -NMR-chemische Verschiebungen in gemischten Umgebungen  $NB_2Si$  und  $NBSi_2$  im Festkörper sind bisher nur theoretisch bekannt (siehe diese Arbeit, Kapitel 4.3). Für  $NB_2Si$ -Umgebungen wurden Werte zwischen -272 und -290 ppm gefunden (bezogen auf die Zentralatome der Modelle C3 und C4 in Tabelle 4.3.4 auf Seite 164). Berechnete chemische Verschiebungen in  $NBSi_2$ -Umgebungen liegen nach diesen Rechnungen zwischen -293 und -302 ppm (ebenfalls Tabelle 4.3.4).

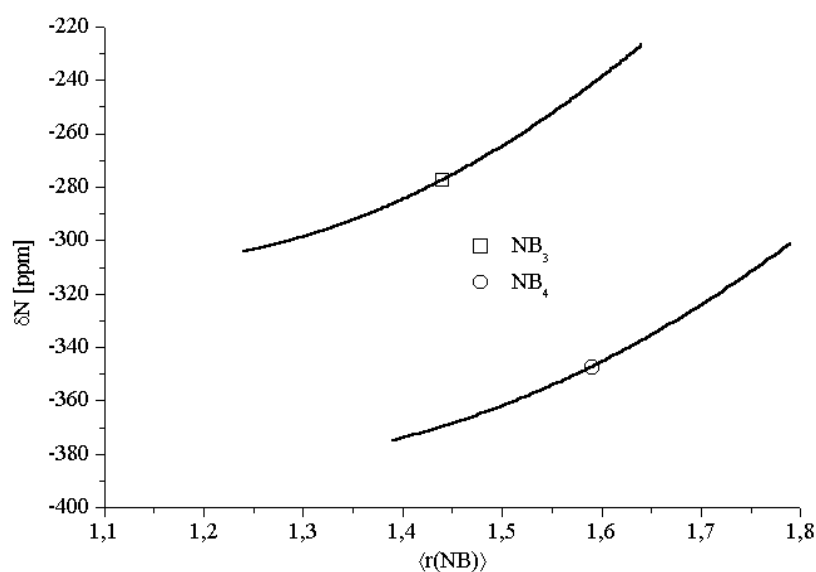


**Abbildung 4.4.4:** Experimentelles NMR-Spektrum und um +10 ppm verschobene berechnete chemische Verschiebungen in  $NB_3$ -,  $NB_2Si$ -,  $NBSi_2$ - und  $NSi_3$ -Umgebungen. Diese chemischen Verschiebungen gingen in die RMC-Modellierung ein.

Aus Konsistenz-Gründen wurden für die Berechnung der NMR-chemischen Verschiebungen in der Reverse-Monte-Carlo-Optimierung nur die Daten aus theoretischen Untersuchungen herangezogen. Dies mag zunächst problematisch erscheinen angesichts der Tatsache, dass theoretisch lediglich eine Kristall-Modifikation von  $Si_3N_4$  untersucht wurde. Betrachtet man jedoch die Lage der experimentellen chemischen Verschiebungen in  $\alpha$ - $Si_3N_4$  und  $\beta$ - $Si_3N_4$  erkennt man, dass die chemischen Verschiebungen in  $\beta$ - $Si_3N_4$  etwa den Bereich der chemischen Verschiebungen in  $\alpha$ - $Si_3N_4$  abdecken. Die Beschränkung erscheint also gerechtfertigt.

Für die chemischen Verschiebungen in  $NB_2Si$ -Umgebungen wurden in den Reverse-Monte-Carlo-Rechnungen zunächst Werte von -276 und -286 ppm angesetzt, für chemische Verschiebungen in  $NBSi_2$ -Umgebungen -302 und -295 ppm<sup>26</sup>. Überlagert man die gerade beschriebenen chemischen Verschiebungen mit dem experimentellen Spektrum, stellt man jedoch fest, dass der Bereich der berechneten chemischen Verschiebungen bei zu hohem Feld liegt (Abbildung 4.4.3). Korrigiert man die chemischen Verschiebungen um einen systematischen Fehler der NMR-Rechnungen von -10 ppm, ergibt sich das in Abbildung 4.4.4 gezeigte ausgewogenere Bild. Bei der Optimierung wurden deshalb diese um +10 ppm verschobenen Shifts verwendet.

<sup>26</sup> Diese Wahl beinhaltet selbstverständlich eine gewisse Willkür, so wie auch die Ableitung der chemischen Verschiebung allein aus den Zentralatomen der Cluster willkürlich ist. Andererseits kann man aber einwenden, dass die Zentralatome der Cluster für den Festkörper am repräsentativsten sind. Man hat außerdem zu berücksichtigen, dass die Berechnung der chemischen Verschiebungen allein anhand der Koordinationsumgebungen (ohne Berücksichtigung weiterer struktureller Effekte) ohnehin nur eine erste Näherung darstellt (vgl. die bei Atomen einer bestimmten Koordinationsumgebung zu findende Variabilität der chemischen Verschiebung in Kapitel 4.3.5.2 auf Seite 166).



**Abbildung 4.4.5:** Parametrisierung der chemischen Verschiebung in  $NB_3$ - und  $NB_4$ -Umgebungen. Abhängigkeit vom mittleren Abstand der ersten Nachbarn.

Aufgrund der Unsicherheiten der berechneten chemischen Verschiebungen, und weil es zur Anpassung an die breite NMR-Bande angemessener erschien, wurden in den RMC-Optimierungen alle NMR-Signale als Gauß-Banden mit einer Halbwertsbreite von 10 ppm (entsprechend einer geschätzten Unsicherheit der berechneten chemischen Verschiebungen von ca.  $\pm 5$  ppm) angesetzt<sup>27</sup>. Die NMR-Peaks von  $NB_3$ - (und  $NB_4$ -)Stickstoff-Atomen konnten sich Lauf der RMC-Optimierung außerdem durch Variationen des mittleren Abstands der nächsten Nachbarn verbreitern (Abbildung 4.4.5). Zweitnachbar-Effekte, deren Einfluss ebenfalls parametrisch erfasst worden war [20], wurden nicht berücksichtigt. Es erschien nicht sinnvoll, diese Parameter, die für reine (und im Fall des  $NB_3$  planare)  $NB_x$ -Umgebungen entwickelt worden waren, hier zu verwenden.

#### 4.4.1.4 Berechnung der Beugungsdaten

Die Beugungsdaten wurden in diesen Rechnungen durchweg im Realraum berechnet, also direkt aus den Atom-Positionen. Da sich sehr lange Optimierungsläufe als notwendig erwiesen hatten, war der für die Berechnung der Beugungsdaten im reziproken Raum notwendige Rechenaufwand bei weitem zu hoch. Angesichts des eher geringen Einflusses, den die Berechnung von  $G(r)$  im reziproken Raum auf die Struktur hat (vgl. Kapitel 4.2.2.2) erscheint die Berechnung der Beugungsdaten im Realraum jedoch vertretbar.

<sup>27</sup> Dies ist ein Unterschied zu den Testrechnungen am h-BN/c-BN-System, wo die Shifts der Atome jeweils als Linie in das Spektrum eingingen. Die Breite des berechneten NMR-Signals konnte hier nur durch strukturelle Variationen zustande kommen.

## 4.4.1.5 Kostenfunktion

### Analytische Form und Akzeptanzkriterium

In den bisher besprochenen Rechnungen wurde die Gesamt-Kostenfunktion als gewichtetes Mittel der Einzel-Kostenfunktionen (der potenziellen Energie und der Kostenfunktionen der Beugungsdaten) berechnet. Ob eine Strukturmodifikation akzeptiert wurde, richtete sich nach der Differenz der Gesamt-Kostenfunktion. Eine Begleiterscheinung dieser Art der Kostenfunktions-Berechnung ist jedoch, dass selbst in lokalen Optimierungen ( $T=0$ ) einzelne Teile der Kostenfunktion ansteigen können, wenn dieser Anstieg durch eine Verringerung anderer Teile der Kostenfunktion kompensiert wird. Dadurch war es in den vorangegangenen Rechnungen zwar möglich, bereits in lokalen Optimierungen eine brauchbare Passung des Modells zu den experimentellen Daten zu erreichen, andererseits war es aber schwierig, den Verlauf einzelner Teile der Kostenfunktion bei der Optimierung zu kontrollieren. Beispielsweise erschien es erstrebenswert, einen zu starken Anstieg der potenziellen Energie bei der Optimierung zu vermeiden, um die Struktur nicht zu stark zu zerstören.

Diese Überlegungen führten zum Entschluss, die Kostenfunktion in dieser Serie von Rechnungen anders zu berechnen. Anstatt die Akzeptanz eines Schrittes nur anhand der Summe der einzelnen Kostenfunktionsteile zu entscheiden, wurde das Akzeptanz-Kriterium auf jeden einzelnen Teil der Kostenfunktion angewandt:

$$\exp\left(-\frac{\Delta E_{pot}}{k_e T}\right) \geq RND[0...1]; \quad \exp\left(-\frac{\Delta R_{diff1}}{k_{diff1} T}\right) \geq RND[0...1]; \quad \exp\left(-\frac{\Delta R_{diff2}}{k_{diff2} T}\right) \geq RND[0...1]; \quad \dots \quad (4.4.1)$$

Ein Modifikation wurde nur dann akzeptiert, wenn die Akzeptanz-Tests aller Teil-Kostenfunktionen positiv ausfielen. In allen anderen Fällen wurde der Zug verworfen<sup>28</sup>. Im (dem Chemiker vertrauteren) Bild der Geometrie-Optimierung entspricht die *RMC*-Optimierung mit dieser Kostenfunktions-Variante einer Optimierung auf mehreren Potenzial-Flächen gleichzeitig. Die Faktoren  $k_e$  und  $k_{diff}$  steuern, wie frei sich das System bei gegebener Temperatur auf diesen Potenzialflächen bewegen kann.

Intuitiv erwartet man, dass sich mit dieser Art des Akzeptanz-Kriteriums die Optimierungszeiten verlängern, da die Akzeptanzraten geringer werden (eine Modifikation wird nur akzeptiert, wenn alle fünf Akzeptanz-Tests positiv ausfallen). Dies ist der Fall, wenn man mit einem Temperatur-Faktor  $T=0$  optimiert, was zunächst in Anlehnungen an die Rechnungen in Kapitel 4.2 auch versucht wurde. Die Akzeptanzraten waren in diesem Fall so niedrig, dass keine brauchbare Optimierung der Strukturen gelang. Bei hinreichend hohen Werten für  $T$  tritt das Problem zu geringer Akzeptanzraten jedoch nicht auf. Die Akzeptanzraten in den letztlich erfolgreichen Optimierungen mit hoher Anfangs-

<sup>28</sup> Denkbare Varianten, die eine Akzeptanz einer Modifikation auch dann ermöglichen, wenn nur ein Teil der Akzeptanz-Tests positiv ausfällt, wurden nicht getestet.

Temperatur, die dann schrittweise gesenkt wurde, waren durchweg höher als die Akzeptanzraten, die in den in Kapitel 4.2 beschriebenen Rechnungen erreicht wurden.

Die Teil-Kostenfunktionen  $R_{diff}$  und  $R_{NMR}$  wurden aus den quadratischen Differenzen zwischen berechneten und experimentellen Daten berechnet:

$$R_{diff} = \sum_i^{N_{\text{Datenpunkte}}} [G^{calc}(r_i) - G^{exp}(r_i)]^2; \quad R_{NMR} = \sum_i^{N_{\text{Datenpunkte}}} [I^{calc}(\delta_i) - I^{exp}(\delta_i)]^2 \quad (4.4.2)$$

Man beachte, dass der Wert dieser Kostenfunktionen hier nicht nur von der Ähnlichkeit der berechneten und der experimentellen Daten abhängt, sondern auch von der Zahl der Datenpunkte.

$\Delta E$  in Gleichung 4.4.1 ist hier die Differenz der Gesamtenergie des Systems vor und nach Bewegung des Atoms. Da jeweils nur ein Atom bewegt wurde, erschien es sinnvoller, die Differenz der Gesamtenergie zu betrachten anstelle der Energie pro Atom. Auf diese Weise kann für  $k_e$  ein Wert ähnlich der Boltzmann-Konstante gewählt werden.

## Wahl der Gewichtungsfaktoren

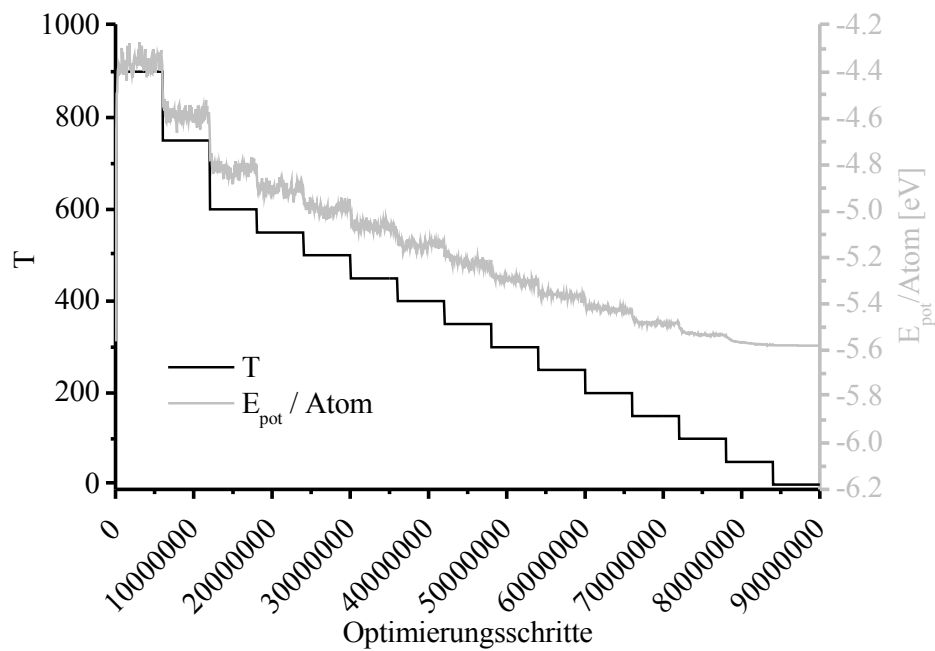
Im Laufe der Rechnungen mit der gerade beschriebenen Form der Kostenfunktion zeigte sich, dass das Auffinden geeigneter Gewichtungsfaktoren  $k_e$ ,  $k_{diff}$  und  $k_{NMR}$  unerwartet schwierig war. Es galt, die Gewichtungsfaktoren so zu wählen, dass erstens alle Teile der Kostenfunktion (also die Passung der Beugungs- und *NMR*-Daten sowie die potenzielle Energie) am Ende der Optimierung möglichst niedrig lagen, und dass zweitens alle Daten möglichst ähnlich gut zu den experimentellen Daten passen. Um dieses Ziel zu erreichen, erwies sich eine größere Zahl von *RMC*-Rechnungen mit immer wieder modifizierten Gewichtungsfaktoren notwendig.

Anders als bei Geometrie-Optimierungen von Molekülen, wo sich Lösungen für nicht wie gewünscht verlaufende Optimierungen in der Regel per visueller Inspektion finden lassen, liegt der Fall in Optimierungen mit ca. 1000 Atomen und bei gleichzeitiger Optimierung von fünf Funktionen (drei Beugungsexperimente, ein *NMR*-Experiment und potenzielle Energie) komplizierter. Ein systematischer Ansatz zum Auffinden geeigneter Gewichtungsfaktoren konnte letztlich nicht gefunden werden. Das Vorgehen bestand darin, einigermaßen sinnvoll erscheinende Startwerte für die Gewichtungsfaktoren zu wählen, mit denen erste Optimierungen durchgeführt wurden. Abhängig vom Verlauf der Optimierungen wurden die Gewichtungsfaktoren modifiziert und die Struktur wurde erneut optimiert (wobei, um zumindest eine gewisse Systematik zu bewahren, wieder von der ursprünglichen Startstruktur ausgegangen wurde). Hilfreiche Hinweise, wie die Gewichtungsfaktoren zu verändern sind, wurden jeweils nicht nur aus den End-Werten der Kostenfunktionen, sondern auch aus dem Verlauf der Kostenfunktionen und Akzeptanzraten während der Optimierungen erhalten.

Die Startwerte der  $k$ -Faktoren wurden durch kurze *RMC*-Optimierungen mit zunächst 10000, in späteren Rechnungen mit 100000 Schritten, bei extrem hoher Temperatur (Akzeptanz aller Schritte) bestimmt. In diesen Rechnungen wurden  $\Delta E$ ,  $\Delta R_{diff}$  und  $\Delta R_{NMR}$  aller Schritte aufgezeichnet, anschließend wurden die Mittelwerte  $\langle \Delta E \rangle$ ,  $\langle \Delta R \rangle$  aller positiven  $\Delta E$ ,  $\Delta R_{diff}$  und  $\Delta R_{NMR}$  gebildet. Für  $k_e$  wurde der Boltzmann-Faktor eingesetzt und die  $k$ -Faktoren der Experimente wurden so gewählt, dass jeweils  $k_{diff}/k_e$  so groß wie das Verhältnis  $\langle \Delta R^{positiv} \rangle / \langle \Delta E^{pos} \rangle$  war. Sowohl  $k_e$  als auch die  $k$ -Faktoren der Experimente wurden dann mehrfach nachjustiert. Dieses systematische Vorgehen sollte ermöglichen, einen einmal gefundenen »Algorithmus« zum Auffinden geeigneter Gewichtungsfaktoren auf andere Systeme zu übertragen. Um auszuschließen, dass es sich bei den erhaltenen Resultaten nur um zufällige Ergebnisse handelt, wurden jeweils mehrere Rechnungen mit leicht unterschiedlichen Sätzen von Gewichtungsfaktoren durchgeführt.

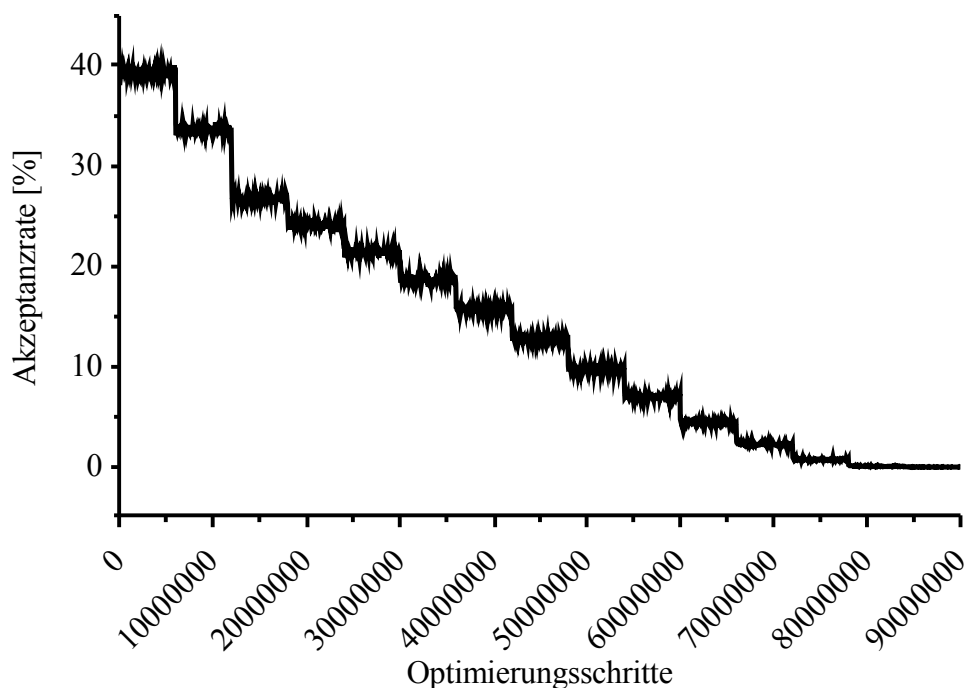
### 4.4.1.6 Optimierungsprogramme

Alle Strukturen wurden in einer *simulated-annealing*-Prozedur optimiert. Dabei wurde die Temperatur, ausgehend von einem hohen Startwert, stufenweise reduziert. Es hatte sich gezeigt, dass es die Resultate verbessert, wenn man möglichst langsam (also in kleinen Schritten und mit einer hohen Gesamtzahl von Optimierungsschritten) kühlt. Das Kühlprogramm wurde außerdem so gewählt, dass die Kostenfunktionen bei jeder Temperatur einen Gleichgewichtswert erreichen konnten. Nach Erreichen des Gleichgewichts wurde das System jeweils noch eine Weile auf dieser Temperatur gehalten, bevor weiter abgekühlt wurde. Der letzte Optimierungs-Abschnitt fand bei einer Temperatur von null statt, entsprechend einer lokalen Optimierung, bei der nur noch Schritte erlaubt waren, die nicht zu Verschlechterungen irgendeines Teils der Kostenfunktion führten. Die hier präsentierten Rechnungen dauerten etwa vier Wochen auf einem 2,4 GHz-XEON-Prozessor. Noch längere Optimierungen hätten die Ergebnisse vermutlich weiter verbessert, aber angesichts der bereits sehr langen Rechenzeiten wurde darauf verzichtet.



**Abbildung 4.4.6:** Kühlprogramm und Verlauf der potenziellen Energie während der RMC-Optimierung eines MD-Modells. Aufgezeichnet wurde der Wert der potenziellen Energie alle 50000 Schritte.

Exemplarisch ist in Abbildung 4.4.6 das mit den MD-Modellen durchlaufene Kühlprogramm gezeigt, zusammen mit dem Verlauf der potenziellen Energie bei der Optimierung. Man erkennt, wie die potenzielle Energie zu Beginn der Optimierung aufgrund der hohen Anfangs-Temperatur zunächst steil ansteigt und dann nach Erreichen des Gleichgewichts um ein etwa konstantes Niveau schwankt. Bei jeder Temperatur-Absenkung sinkt die potenzielle Energie auf ein niedrigeres Niveau, auf dem sie dann bis zur nächsten Temperatur-Absenkung innerhalb einer Schwankungs-Bandbreite konstant bleibt. Die Schwankungen der potenziellen Energie werden mit abnehmender Energie schwächer. Bei einer Temperatur von  $T=0$  verläuft die potenzielle Energie schließlich horizontal, die RMC-Optimierung ist also zu einem Minimum konvergiert.



**Abbildung 4.4.7:** Akzeptanz-Raten während der in Abbildung 4.4.6 gezeigten RMC-Optimierung.

Zur Illustration sind in Abbildung 4.4.7 auch die Akzeptanzraten während der Optimierung gezeigt. Zu Beginn der Rechnung, bei der höchsten Temperatur, wird etwas weniger als die Hälfte der Atombewegungen (ca. 40 %) akzeptiert. Mit abnehmender Temperatur werden immer weniger Modifikationen akzeptiert, bis schließlich bei einer Temperatur von  $T=0$  nahezu keine Modifikation mehr akzeptiert wird. In diesem Bereich führen also alle Atom-Bewegungen zu einer Verschlechterung mindestens eines Teils der Kostenfunktion.

## 4.4.2 Ergebnisse

Wie oben erläutert wurde, geht in die Anpassung der Modelle an die experimentellen Daten eine Folge von Pseudo-Zufallszahlen ein. Außerdem sind bei den Optimierungen eine Reihe von Parameter zu wählen. Um auszuschließen, dass in den Ergebnissen gefundenen Trends nur zufällig<sup>29</sup> sind, wurden mehrere Rechnungen mit leicht variierten Parametersätzen durchgeführt. Da es hier auch darum ging, zu untersuchen, welchen Einfluss die Berücksichtigung von NMR-Daten auf die resultierenden Strukturen hat, wurden zwei Serien von Rechnungen durchgeführt: eine mit NMR-Daten als Teil der Kostenfunktion und eine ohne NMR-Daten.

<sup>29</sup> d. h. nur mit der gerade durchlaufenen Folge von Zufallszahlen und mit den verwendeten Parametern erhalten wurden



### 4.4.2.1 Passung der optimierten Modelle zu den experimentellen Daten

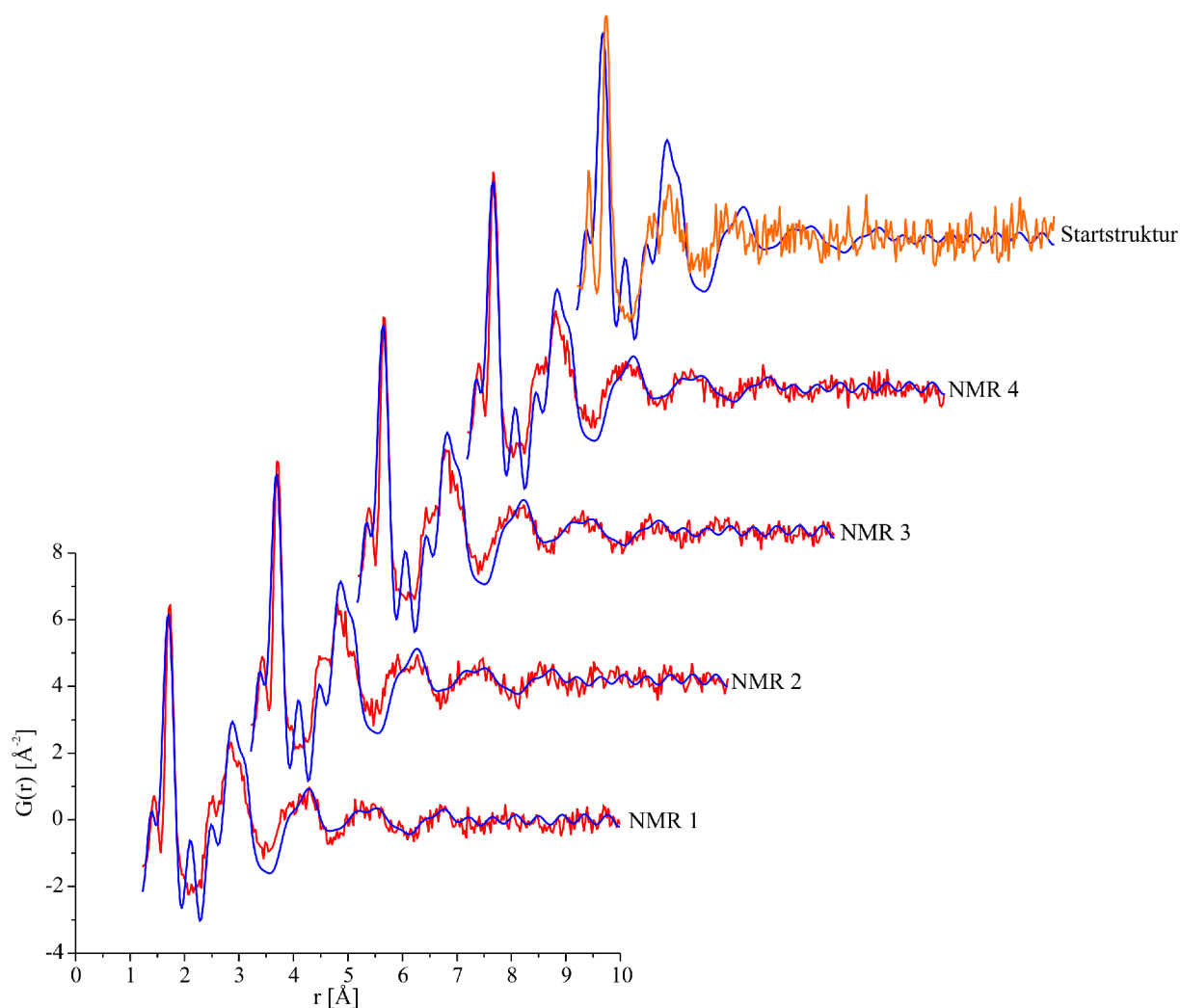
Die Werte der Teil-Kostenfunktionen und der potenziellen Energien der letzten erhaltenen Struktur der Rechnungen mit und ohne Berücksichtigung von *NMR*-Daten bei der Optimierung sind in Tabelle 4.4.1 zusammengestellt. Man beachte, dass dort für alle Strukturen die Werte der *NMR*-Kostenfunktion angegeben sind. Bei der Optimierung wurden jedoch *NMR*-Daten nur in vier Rechnungen berücksichtigt.

	Modell-Bezeichnungen							
	NMR 1	NMR 2	NMR 3	NMR 4	NONMR 1	NONMR 2	NONMR 3	NONMR 4
$E_{\text{pot}}$	-5,43	-5,32	-5,33	-5,23	-5,63	-5,58	-5,60	-5,55
$R_{\text{Röntgen}}$	237,64	278,93	216,41	226,00	279,31	319,35	262,76	289,35
$R_{\text{Neutronen}}$	17,02	11,35	13,32	9,81	26,77	18,02	23,21	16,30
$R_{\text{Elektronen}}$	126,74	164,76	132,31	132,87	164,95	177,25	156,17	155,35
$R_{\text{NMR}}$	$4,86 \cdot 10^{-4}$	$4,65 \cdot 10^{-4}$	$4,50 \cdot 10^{-4}$	$4,70 \cdot 10^{-4}$	$27,09 \cdot 10^{-4}$	$32,01 \cdot 10^{-4}$	$27,98 \cdot 10^{-4}$	$35,85 \cdot 10^{-4}$

**Tabelle 4.4.1:** Kostenfunktionen und potenzielle Energien [eV/Atom] der mit verschiedenen Sätzen von Optimierungsparametern optimierten Strukturen. Modell NMR 1 bis NMR 4: Optimierung mit Berücksichtigung von *NMR*-Daten. Modell NONMR 1 bis NONMR 4: Optimierung ohne Berücksichtigung von *NMR*-Daten. Zum Vergleich die Daten der Startstruktur:  $E_{\text{pot}} = -5,56$  eV/Atom;  $R_{\text{Röntgen}} = 742,71$ ;  $R_{\text{Neutronen}} = 343,42$ ;  $R_{\text{Elektronen}} = 523,73$ ;  $R_{\text{NMR}} = 22,23 \cdot 10^{-4}$ .

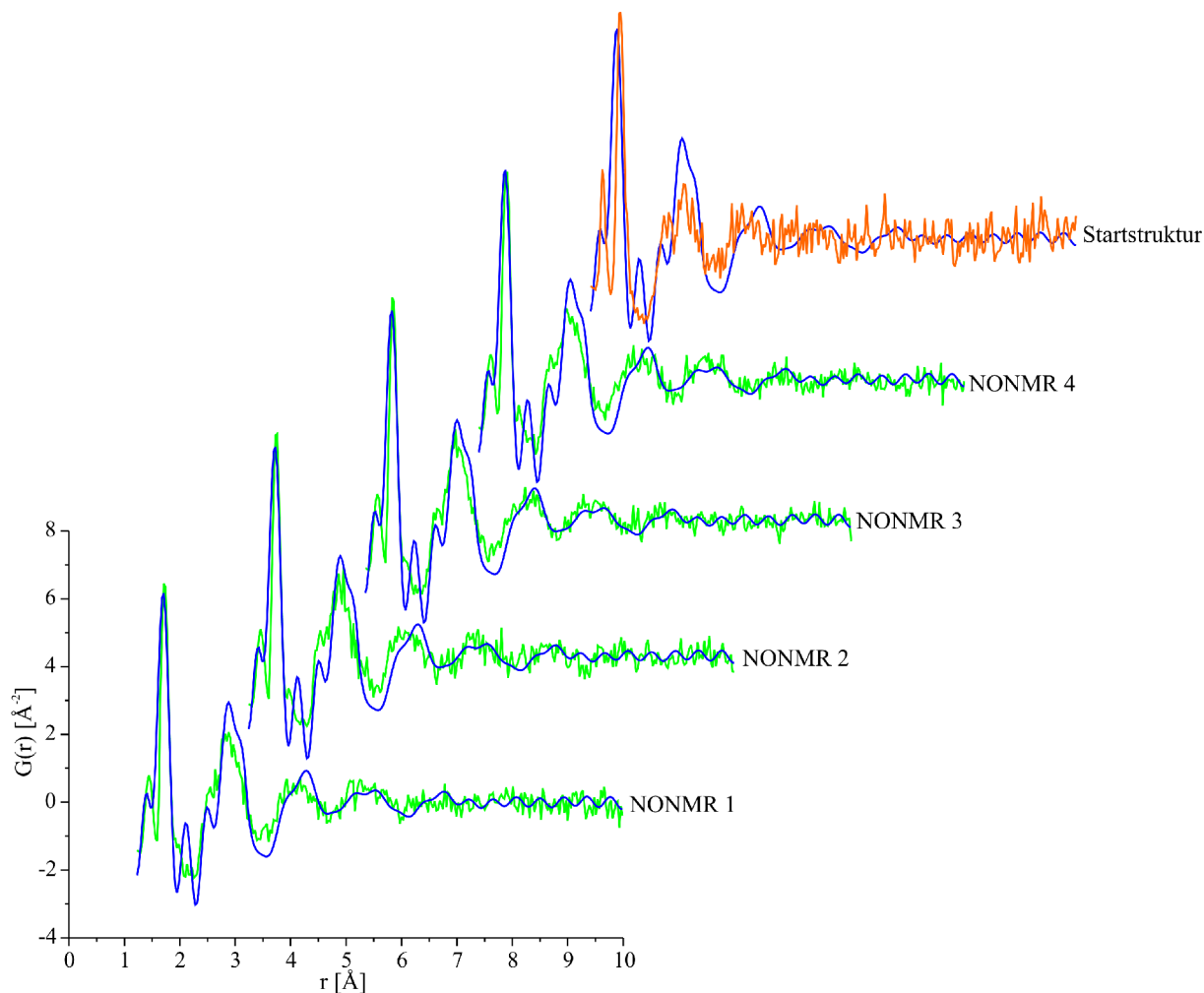
Die Werte der Beugungs-Kostenfunktionen sind sehr ähnlich, besonders gut (um etwa eine Größenordnung besser) ist die Übereinstimmung der Neutronenbeugungsdaten. Die Unterschiede zwischen der Passung der Neutronenbeugungsdaten und der der anderen Beugungsdaten sind jedoch weit weniger drastisch als diese Werte nahe legen. In den Abbildungen 4.4.8 bis 4.4.13 erkennt man, dass die kleinere Kostenfunktion der Neutronenbeugungsdaten vor allem durch geringeres Rauschen der berechneten Daten im Vergleich zustande kommt. Das Rauschen ist eine Folge der Diskretisierung der interatomaren Abstände und der endlichen Modellgröße. Da die partiellen *radialen Dichten* in verschiedenen Beugungsexperimenten unterschiedlich gewichtet in  $G(r)$  eingehen, tritt das Rauschen nicht bei allen Daten gleich stark in Erscheinung. Gemessen an den Werten der Kostenfunktionen passen die Beugungsdaten der *NMR*-Modelle etwas besser<sup>30</sup>. Möglicherweise lenkt die Berücksichtigung von *NMR*-Daten das Modell bei der Durchwanderung des Konformationsraums in Bereiche, die auch in besserer Übereinstimmung mit den experimentellen Beugungsdaten sind.

<sup>30</sup> Angesichts der quadratischen Abhängigkeit der Kostenfunktionen von den Differenzen der Daten sind diese Unterschiede jedoch sehr gering, was auch ein Blick auf die Abbildungen 4.4.8 bis 4.4.12 zeigt.



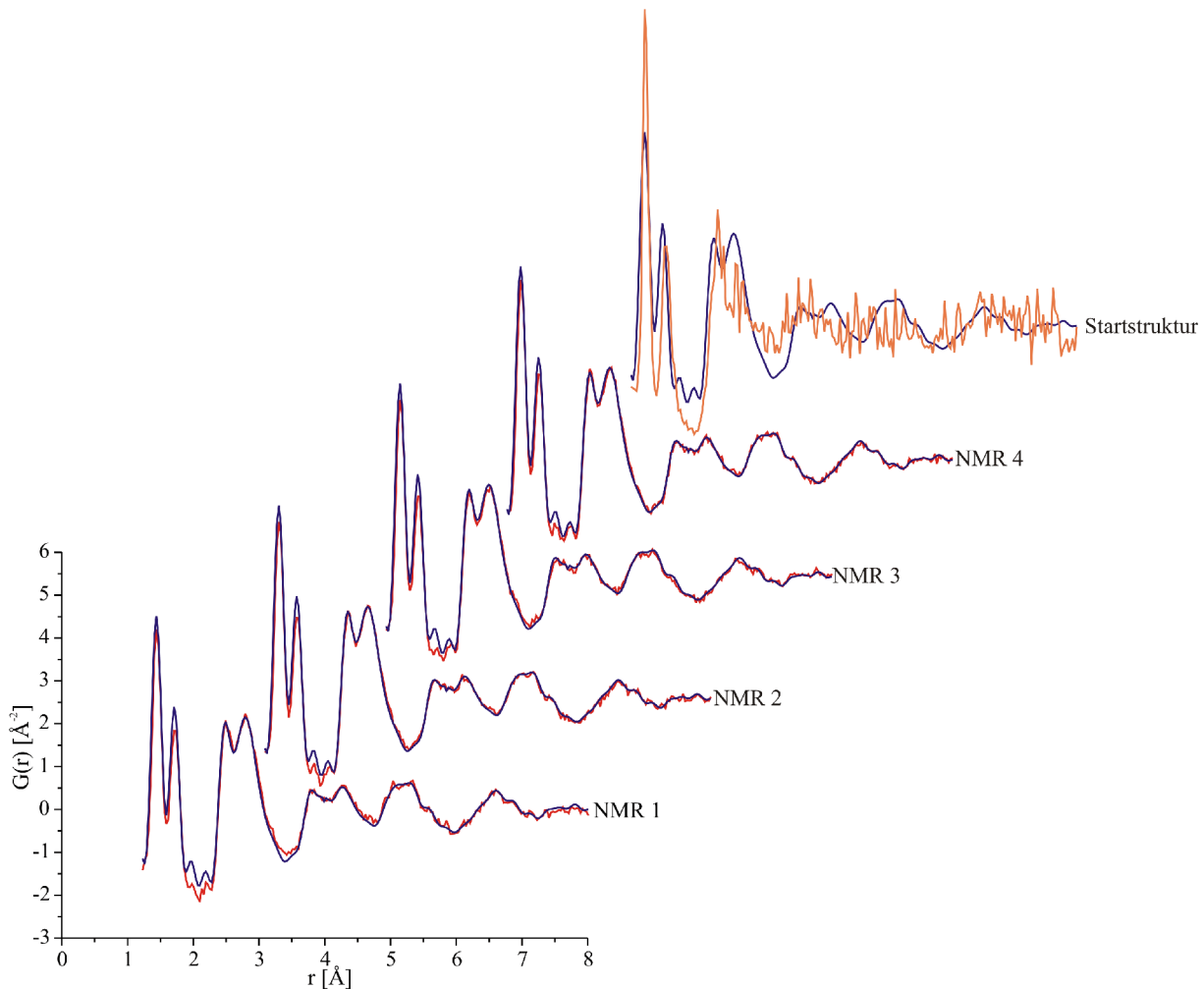
**Abbildung 4.4.8:** Röntgenbeugungsdaten der mit Berücksichtigung von NMR-Daten optimierten MD-Modelle (●) im Vergleich mit den experimentellen Daten (●). Außerdem sind die aus der Startstruktur berechneten Daten gezeigt (●).

Die ersten beiden Peaks (die  $NB$  und  $NSi$ -Abstände beschreiben) der *reduzierten radialen Verteilungsfunktion* aus dem Röntgenbeugungsexperiment werden von den optimierten Modellen hervorragend reproduziert. Der *ghost-peak* bei 2,1  $\text{\AA}$ , ein Artefakt der *Fourier-Transformation* (vgl. Kapitel 4.2.2.2), findet sich nicht in den Modell-Daten. Etwas weniger gut, aber immer noch zufriedenstellend ist die Passung der Röntgenbeugungsdaten bei größeren Abständen.



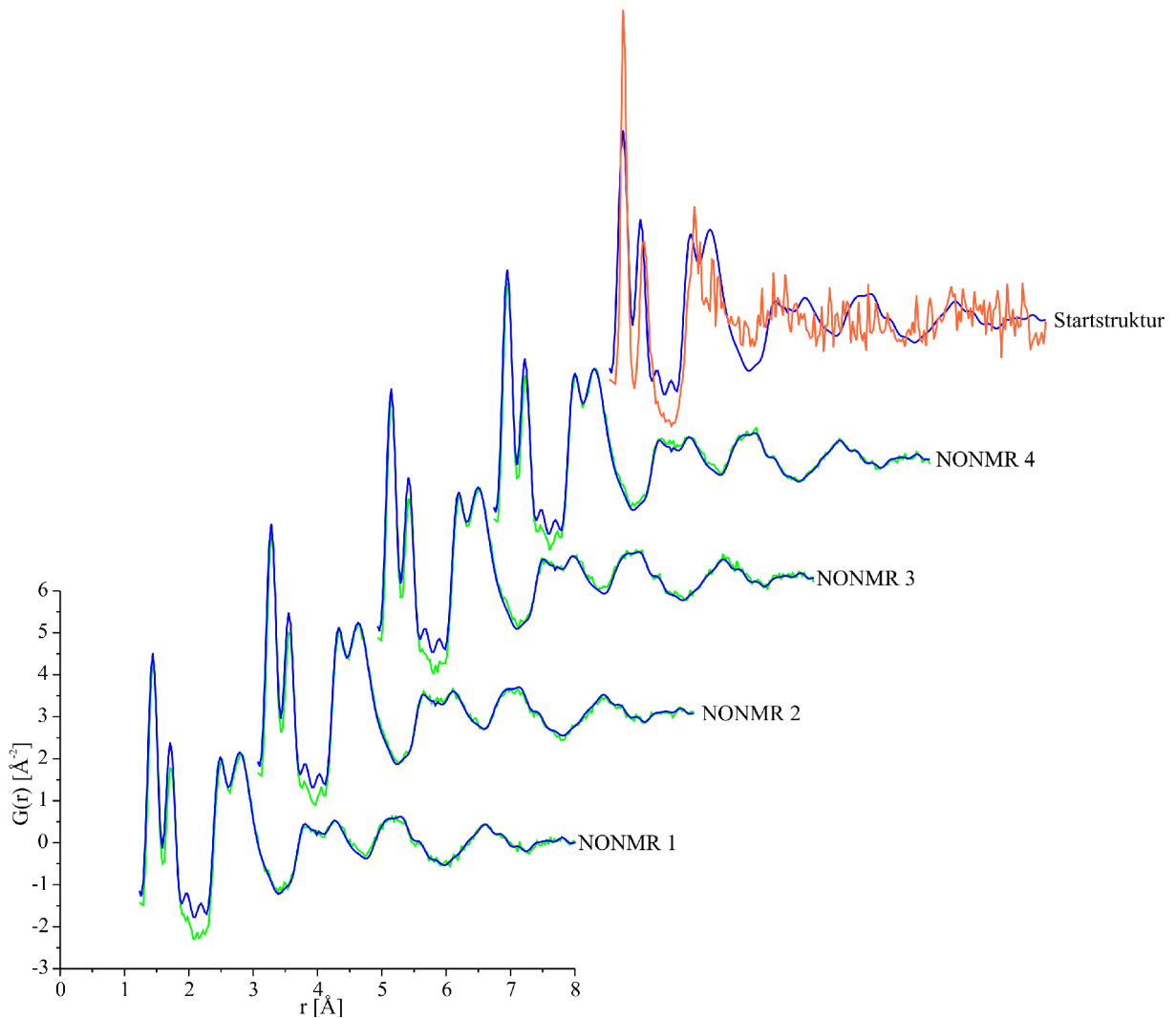
**Abbildung 4.4.9:** Röntgenbeugungsdaten der ohne Berücksichtigung von NMR-Daten optimierten MD-Modelle (●) im Vergleich mit den experimentellen Daten (●). Außerdem sind die aus der Startstruktur berechneten Daten gezeigt (●).

Die Neutronenbeugungsdaten aller Modelle stimmen durchweg hervorragend mit den experimentellen Daten überein. Dieser Effekt wird noch dadurch verstärkt, dass die berechneten Daten weniger stark von Rauschen überlagert sind (s. o.). Die beiden Erstenachbar-Peaks der *radialen Verteilungsfunktion* werden etwas weniger gut wiedergegeben als die des Röntgenbeugungsexperiments, dafür ist die Übereinstimmung bei größeren Abständen sehr gut.



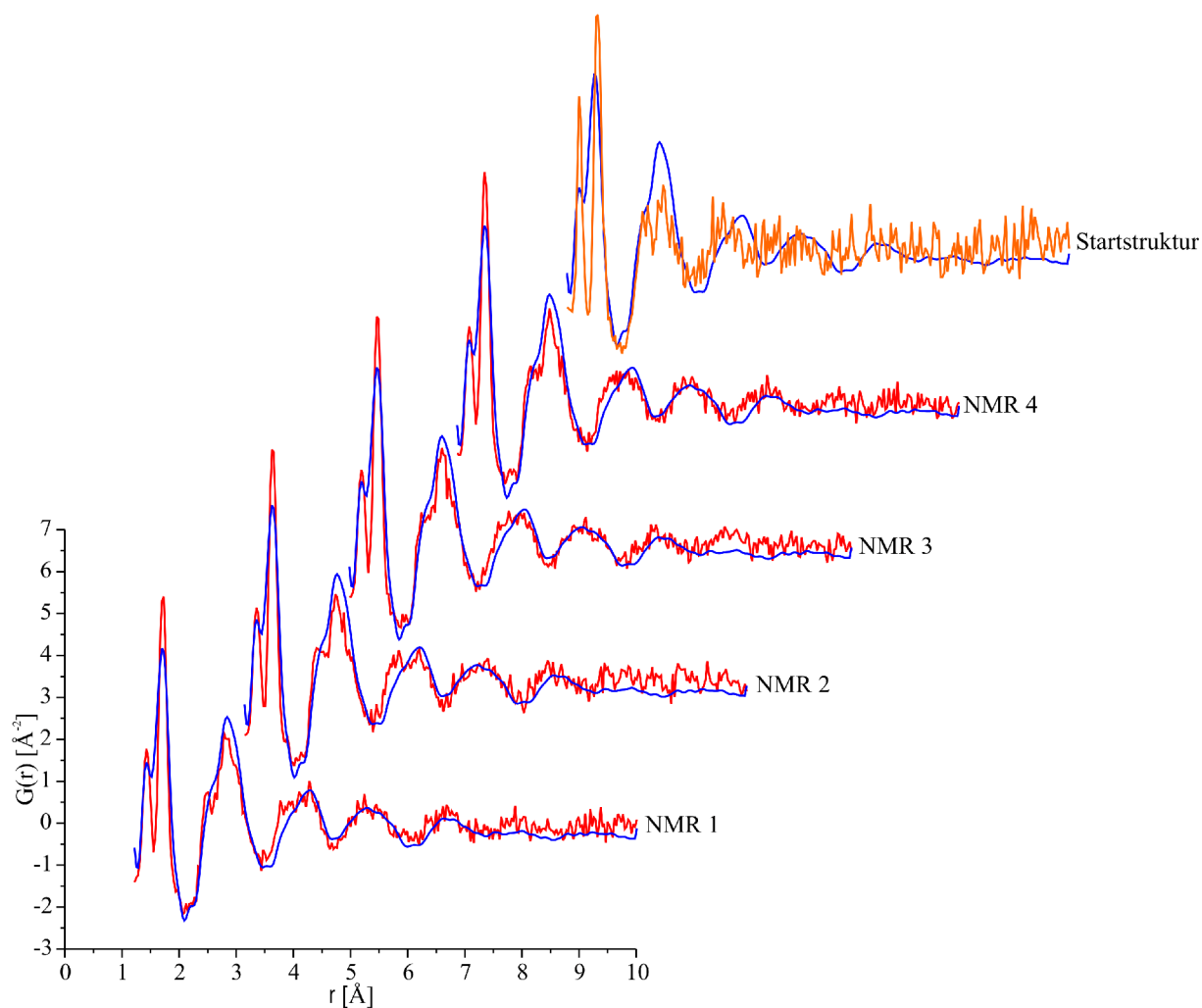
**Abbildung 4.4.10:** Neutronenbeugungsdaten der mit Berücksichtigung von NMR-Daten optimierten MD-Modelle (●) im Vergleich mit experimentellen Daten (●). Außerdem sind die aus der Startstruktur berechneten Daten gezeigt (●).

Auch die aus den Modellen berechneten Elektronenbeugungsdaten stimmen bei größeren Abständen sehr gut mit den experimentellen Daten überein. Der Ersthauptpeak der Modelle ist etwas größer, dafür jedoch schmaler als der Ersthauptpeak der experimentellen Daten. Man beachte, dass der Verlauf der experimentellen Daten bei großen Abständen fehlerhaft ist ( $G(r)$  konvergiert hier nicht gegen eins). Entsprechend finden sich hier auch größere Abweichungen zwischen den berechneten und den experimentellen Daten.



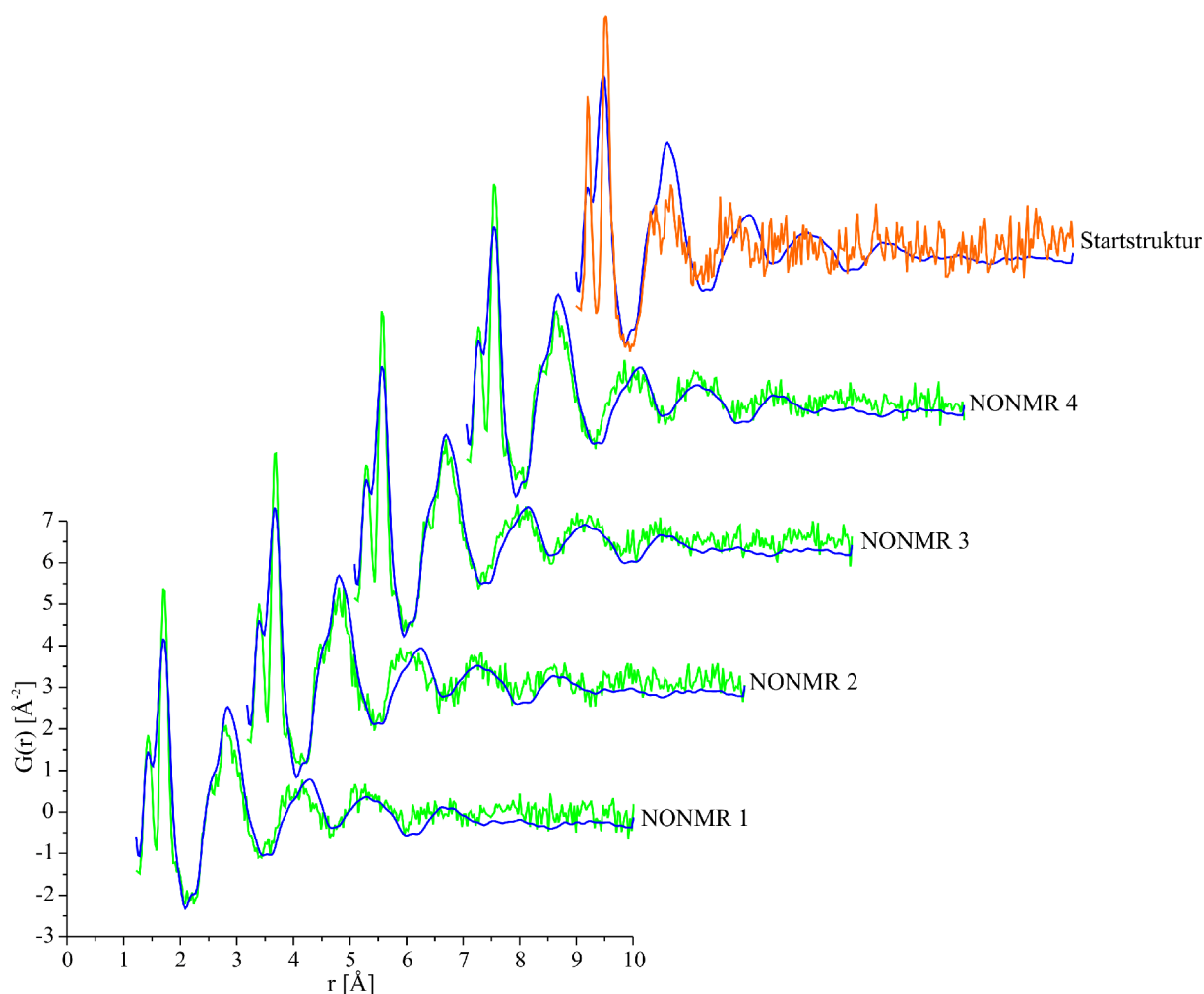
**Abbildung 4.4.11:** Neutronenbeugungsdaten der ohne Berücksichtigung von NMR-Daten optimierten MD-Modelle (●) im Vergleich mit experimentellen Daten (●). Außerdem sind die aus der Startstruktur berechneten Daten gezeigt (●).

Beim Vergleich der Daten der optimierten Modelle mit den Daten der Startstruktur erkennt man, dass sich der zweite Ersthachbarpeak (der  $SiN$ -Abstände beschreibt) bei der Optimierung zu etwas kürzeren Abständen verschiebt. Die  $BN$ -Abstände (erster Ersthachbarpeak) verändern sich hingegen bei der Optimierung nicht. Am »raueren« Verlauf der Daten der Startstruktur wird die etwas höhere Kristallinität dieser Struktur im Vergleich zu den optimierten Modellen sichtbar. Insgesamt ist die Übereinstimmung zwischen berechneten und experimentellen Beugungsdaten gut genug, um eine tiefere Analyse der Strukturen gerechtfertigt erscheinen zu lassen.



**Abbildung 4.4.12:** Elektronenbeugungsdaten der mit Berücksichtigung von NMR-Daten optimierten MD-Modelle (●) im Vergleich mit experimentellen Daten (●). Außerdem sind die aus der Startstruktur berechneten Daten gezeigt (●).

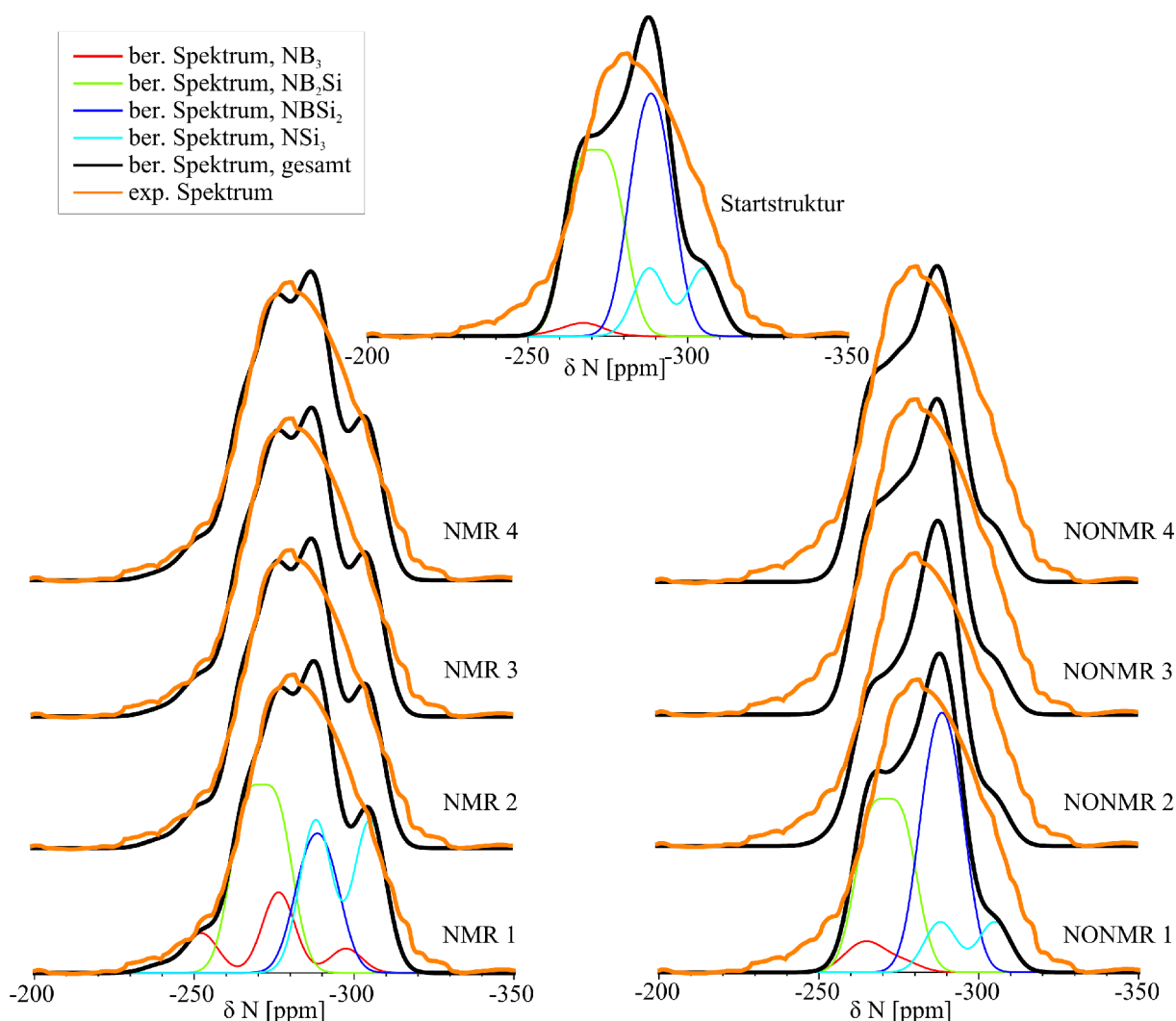
Die Passung der Beugungsdaten ist nicht perfekt ausgewogen - die Neutronenbeugungsdaten stimmen etwas besser mit den experimentellen Daten überein als die Röntgen- und Elektronenbeugungsdaten. Um eine noch ausgewogenere Passung zu erreichen wären weitere Rechnungen mit nochmals mehrfach nachjustierten Parametern nötig gewesen. Der hierzu nötige Aufwand erschien angesichts der bisher bereits erreichten Ergebnisse zu hoch.



**Abbildung 4.4.13:** Elektronenbeugungsdaten der ohne Berücksichtigung von NMR-Daten optimierten MD-Modelle (●) und Vergleich mit experimentellen Daten (●). Außerdem sind die aus der Startstruktur berechneten Daten gezeigt (●).

Die NMR-Spektren der optimierten Strukturen und der Startstruktur sind in Abbildung 4.4.14 zusammengestellt. Um ein besseres Verständnis der Entstehung der Spektren zu ermöglichen, sind für jeweils ein Spektrum auch Zerlegungen in die Teilspektren (Spektren der verschiedenen Koordinationsumgebungen) angegeben. Man beachte, dass die chemische Verschiebung jedes N-Atoms als Gauß-Bande mit einer Halbwertsbreite von 10 ppm eingeht. Dies gilt sowohl für die abstandsabhängig parametrisierten chemischen Verschiebungen von  $NB_3$ -Baueinheiten als auch für die lediglich Koordinations-abhängigen chemischen Verschiebungen von  $NB_2Si$ -,  $NBSi_2$ - und  $NSi_3$ -Baueinheiten. Die Breite des Bereichs, in dem chemische Verschiebungen von  $NB_3$ -Gruppen in den NMR-Spektren auftreten, kommt also sowohl durch Variationen des mittleren Abstands der ersten Nachbarn als auch durch den Ansatz der Peaks als Gauß-Banden zustande. Die in den Spektren der mit NMR-Daten optimierten Strukturen bei etwa -300 ppm zu findenden chemischen Verschiebungen werden durch  $NB_3$ -Gruppen mit sehr kurzen mittleren Abständen der ersten Nachbarn verursacht, Shifts bei ca.

-250 ppm durch  $NB_3$ -Gruppen mit großem mittleren Abstand der ersten Nachbarn (vgl. Abbildung 4.4.5 auf Seite 189).



**Abbildung 4.4.14:** NMR-Daten der mit (links) und ohne (rechts) Berücksichtigung von NMR-Daten optimierten MD-Modelle (●) im Vergleich mit experimentellen Daten (●). In der Mitte ist außerdem das aus der Startstruktur berechnete NMR-Spektrum gezeigt. Um zu verdeutlichen, wie die berechneten Spektren zustande kommen, ist jeweils ein Spektrum unterlegt mit den partiellen (d. h. auf verschiedene Koordinationsumgebungen  $NB_3$ ,  $NB_2Si$ ,  $NBSi_2$  und  $NSi_3$  zurückzuführenden) berechneten NMR-Spektren.

Man erkennt, dass die NMR-Spektren der mit Berücksichtigung von NMR-Daten optimierten Strukturen durchweg besser mit dem experimentellen NMR-Spektrum übereinstimmen als die Spektren der ohne Berücksichtigung von NMR-Daten optimierten Modelle. Auch die Passung der am besten zu den experimentellen Daten passenden Spektren ist noch nicht perfekt, was angesichts der recht groben Parametrisierung aber auch nicht zu erwarten war. Die Teilspektren in Abbildung 4.4.14 zeigen bereits, dass die Berücksichtigung von NMR-Daten bei der Optimierung die in den Modellen zu findenden Koordinationsumgebungen beeinflusst. Das wird in den folgenden Kapiteln noch eingehender diskutiert werden.



Interessanterweise stimmen die Trends der in den Modellen *NMR 1* bis *NMR 4* zu findenden Stickstoff-Koordinationsumgebungen (Tabelle 4.4.3 auf Seite 187) gut mit den Verteilungen überein, die durch reine Gauß-Fits an das experimentelle Spektrum gefunden wurden (Abbildung 4.3.12 auf Seite 179, unter Vernachlässigung der Fits mit nur einer  $NSi_3$ -Bande). Die Verlässlichkeit der mit dem *Reverse-Monte-Carlo*-Ansatz erhaltenen Resultate ist aufgrund der zusätzlich berücksichtigten experimentellen Informationen jedoch höher einzuschätzen.

### 4.4.2.2 Radialverteilungsfunktionen

Als erster Schritt hin zu einer detaillierteren Analyse der Strukturen bietet sich die Untersuchung der partiellen *radialen Verteilungsfunktionen* an. Diese erlauben Aussagen darüber, welche interatomaren Abstände sich unter den Erst und Zweitnachbarpeaks von  $G(r)$  verbergen. In dem hier untersuchten System gibt es neun verschiedene Paarverteilungsfunktionen: *BB*, *NN*, *SiSi*, *BN*, *NB*, *BSi*, *SiB*, *NSi* und *SiN*. Jeweils zwei der gemischten Paarverteilungen unterscheiden sich jedoch nur um einen konstanten Faktor, so dass zur Beschreibung des Systems 6 Paarverteilungsfunktionen genügen. Diese sind in den Abbildung 4.4.15 bis 4.4.20 zusammengestellt. Zur besseren Vergleichbarkeit ist der y-Maßstab in allen Abbildungen gleich.

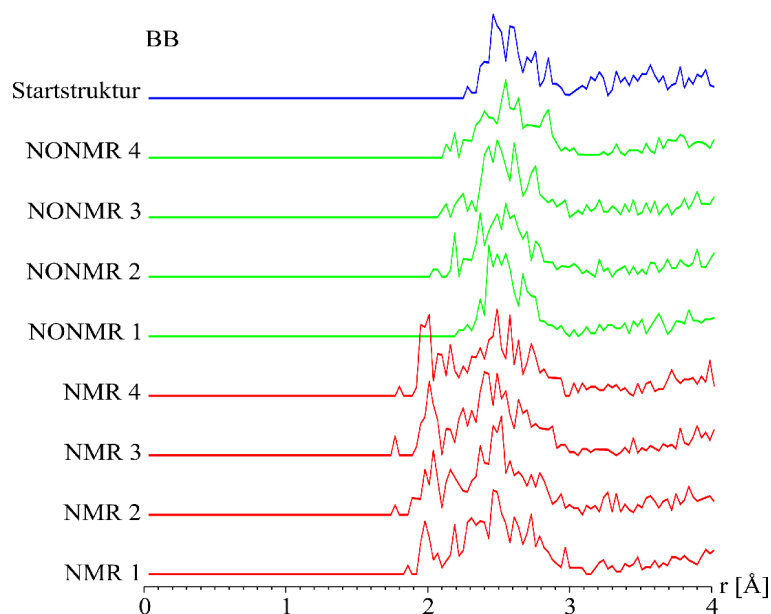
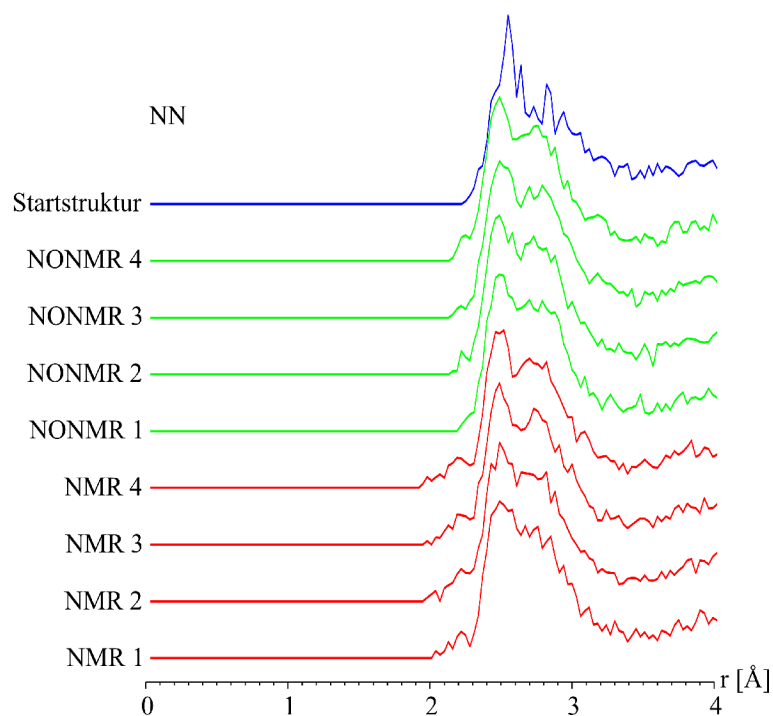


Abbildung 4.4.15: Partielle radiale Dichten  $\rho_{BB}(r)$  der optimierten Strukturen und der Startstruktur.



**Abbildung 4.4.16:** Partielle radiale Dichten  $\rho_{NN}(r)$  der optimierten Strukturen und der Startstruktur.

Die *radialen Dichten* zeigen, dass die Erstnachbar-Peaks bei ca. 1,4 und 1,7 Å ausschließlich *BN*- bzw. *SiN*-Abstände beschreiben. Das Bindungsschema, nach dem es keine Bindungen zwischen Bor und Silizium gibt, bleibt also bei der Optimierung erhalten. Die Zweitnachbar-Peaks bei ca. 2,5 und 2,8 Å beschreiben hauptsächlich *SiSi*- und *NN*-Abstände. Zu geringeren Anteilen liegen unter diesem Peak jedoch auch *BB*- und *SiB*-Abstände. Es fällt auf, dass sich die Erstnachbarpeaks der *radialen Dichten* der Startstruktur bei der Optimierung verbreitern. Dies ist vermutlich ein Effekt der Beugungsdatenberechnung im Realraum (vgl. Kapitel 4.2.2.2). Die *SiN*-Abstände verschieben sich bei der Optimierung zu etwas kleineren Werten.

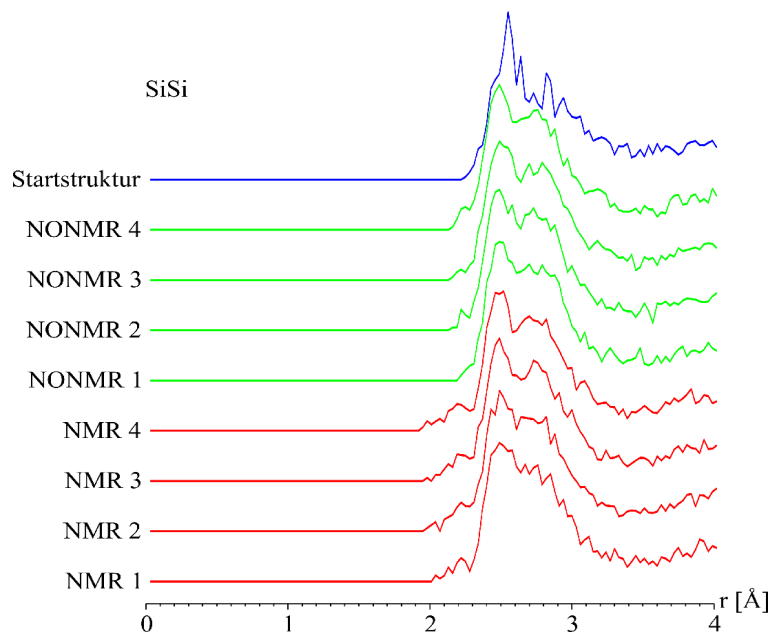


Abbildung 4.4.17: Partielle radiale Dichten  $\rho_{\text{SiSi}}(r)$  der optimierten Strukturen und der Startstruktur.

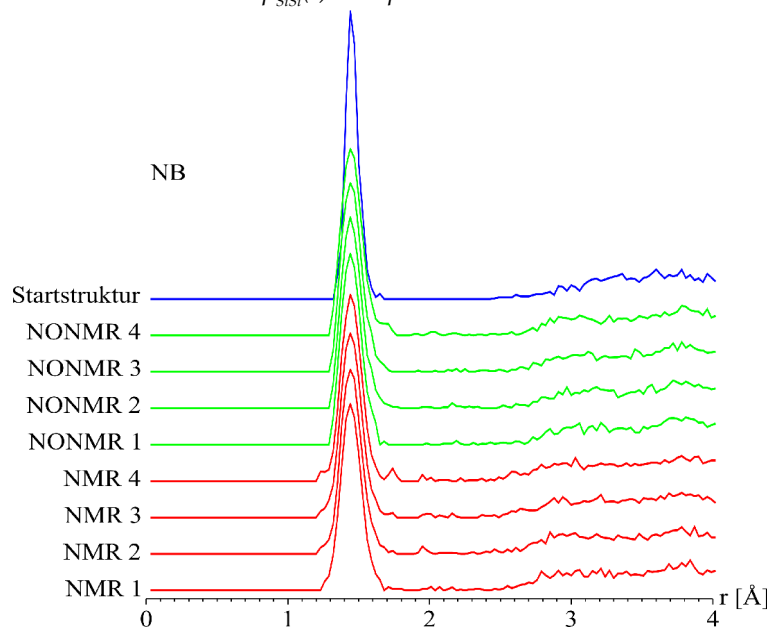


Abbildung 4.4.18: Partielle radiale Dichten  $\rho_{\text{NB}}(r)$  der optimierten Strukturen und der Startstruktur.

Auffällig ist, dass sich in den mit *NMR*-Daten optimierten Strukturen bei etwa 2 Å *BB*-Abstände, und bei etwas mehr als 2 Å auch *NN*- und *SiSi*-Abstände finden. Diese Abstände sind typisch für diagonale Abstände in  $(\text{BN})_2$ - und  $(\text{SiN})_2$ -Vierringen, wie man sie vermehrt in den mit *NMR*-Daten optimierten Strukturen findet. Das wird weiter unten noch näher erläutert werden.

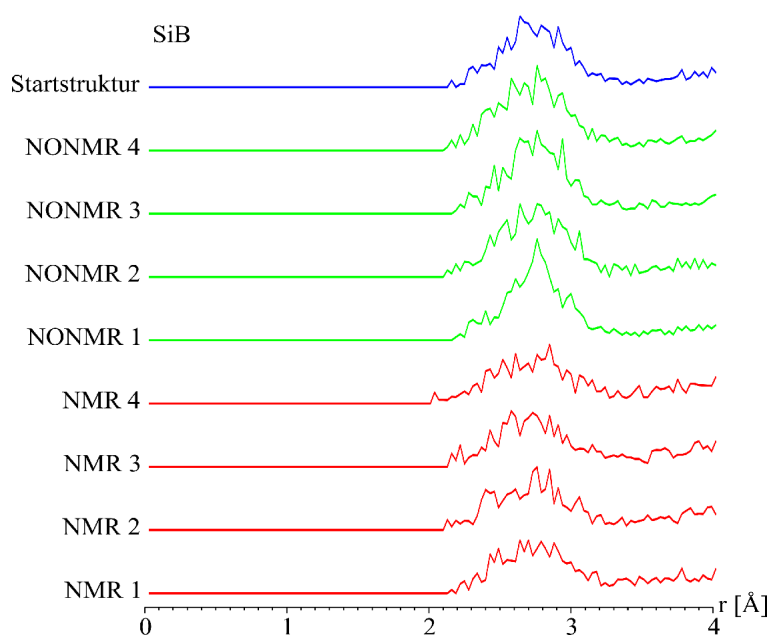


Abbildung 4.4.19: Partielle radiale Dichten  $\rho_{\text{SiB}}(r)$  der optimierten Strukturen und der Startstruktur.

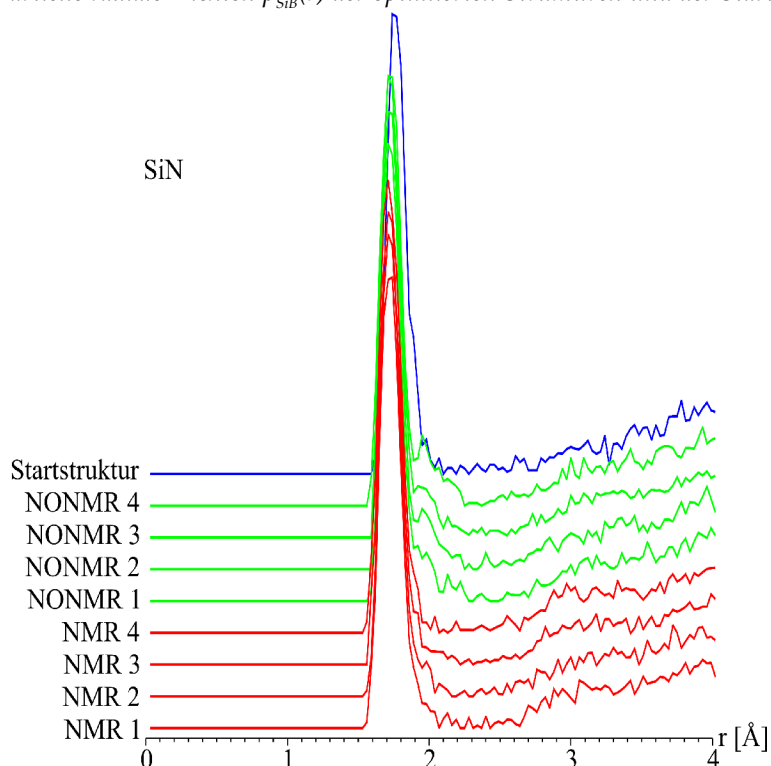


Abbildung 4.4.20: Partielle radiale Dichten  $\rho_{\text{SiN}}(r)$  der optimierten Strukturen und der Startstruktur.

Abgesehen von den gerade erwähnten Unterschieden sind die *radialen Verteilungsfunktionen* der mit und ohne *NMR*-Daten optimierten Strukturen sehr ähnlich, was sich auch bereits in den Beugungsdaten der Modelle zeigte.

### 4.4.2.3 Koordinations-Umgebungen

Die in diesen Rechnungen verwendete Parametrisierung der *NMR*-chemischen Verschiebungen basiert hauptsächlich auf den Koordinationsumgebungen des Stickstoffs. Strukturelle Effekte der Berücksichtigung von *NMR*-Daten bei der Optimierung sollte man deshalb am deutlichsten in den Häufigkeiten verschiedener Koordinationsumgebungen sehen. Koordinationsumgebungen anderer Elemente werden jedoch möglicherweise indirekt beeinflusst.

Auf die grundsätzliche Problematik der Bestimmung von Koordinationsumgebungen in amorphen Systemen mit breiten Abstandsverteilungen wurde in dieser Arbeit bereits mehrfach eingegangen. Eine detailliertere Beschreibung findet sich in Kapitel 2.2.2.1 auf Seite 47. Es sei darauf hingewiesen, dass die Koordinationsumgebungen während der *RMC*-Optimierungen<sup>31</sup> nach einer geringfügig anderen Methode bestimmt wurden als bei der Auswertung der optimierten Strukturen: die zur Bestimmung der ersten Nachbarn verwendeten Bindungsradien sind identisch, in den *RMC*-Rechnungen erfolgte jedoch, um den Rechenaufwand zu begrenzen, keine anschließende Korrektur der Koordinationsumgebungen<sup>32</sup>.

Eine Methode zur Bestimmung von Koordinationsumgebungen, die ohne die hier angewandte Korrektur-Prozedur auskommt, ist die Berechnung von (mittleren) Koordinationszahlen aus den *radialen Verteilungsfunktionen* durch Integration über den Erstenachbar-Peak (dieser ist in der Regel klar abgegrenzt, so dass die Integration eindeutig ist). Der Nachteil dieses Verfahrens ist, dass es nur mittlere Koordinationszahlen liefert. Damit erlaubt es erstens nicht die separate Betrachtung unter- und überkoordinierter Atome, zweitens ermöglicht es nicht, gemischte Koordinationsumgebungen wie  $NB_2Si$  oder  $NBSi_2$  getrennt zu betrachten. Man kann jedoch das Verfahren zum Vergleich heranziehen, um die Qualität der hier angewandten Methode zur Koordinationszahl-Bestimmung zu beurteilen. Dazu vergleicht man die mit beiden Verfahren berechneten mittleren Koordinationszahlen (siehe Tabelle 4.4.5).

Start- struktur		NMR	NMR	NMR	NMR	NONMR	NONMR	NONMR	NONMR
		1	2	3	4	1	2	3	4
$BBN_3$	0	1	0	0	1	0	0	0	0
$BN_2$	2	4	4	4	7	2	1	2	0
$BN_3$	98	83	81	81	73	88	87	86	85
$BN_3Si$	0	0	1	1	1	1	1	0	0
$BN_4$	0	12	15	14	18	9	12	12	15
$BN_4Si$	0	0	0	0	0	0	0	1	0

**Tabelle 4.4.2:** Häufigkeit verschiedener Bor-Koordinationsumgebungen in den mit und ohne Berücksichtigung

31 Die Bestimmung der Koordinationsumgebungen ist notwendig zur Berechnung der *NMR*-Daten.

32 Wie in Kapitel 2.2.2.1 detaillierter beschrieben wird, werden die Koordinationszahlen von unter- oder überkoordinierten Atomen (falls möglich) nach bestimmten Kriterien, die die Berücksichtigung von geringfügig weiter entfernten Atomen beinhalten, korrigiert. Der Effekt dieser Korrekturen ist letztlich eine Verringerung des Anteils falsch (unter- oder über-) koordinierter Atome.

von NMR-Daten optimierten Strukturen, sowie Vergleich mit der Startstruktur. Alle Häufigkeiten in %, Abweichungen der Summe von 100 durch Rundungseffekte.  $BN_3$ - und  $BN_4$ -Umgebungen sind hervorgehoben.

Generell sind die mit und ohne NMR-Daten optimierten Strukturen bezüglich der B-Koordinationsumgebungen sehr ähnlich (Tabelle 4.4.2). Die große Mehrzahl der Bor-Atome befindet sich sowohl in der Startstruktur als auch in allen optimierten Strukturen in  $BN_3$ -Umgebungen. Dies ist im Einklang mit experimentellen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Befunden [14]. Sowohl die Startstruktur als auch die optimierten Strukturen enthalten außerdem einen kleinen Anteil unterkoordinierten Bors, das sich in  $BN_2$ -Umgebungen befindet. Problematisch ist, dass bei der Optimierung der Strukturen ein signifikanter Anteil von  $BN_4$ -Einheiten entsteht, ein klarer Widerspruch zu den experimentellen  $^{11}\text{B}$ -NMR-Resultaten. Die Berücksichtigung von N-NMR-Daten bei der Optimierung scheint den Anteil der  $BN_4$ -Einheiten etwas zu erhöhen, der Unterschied ist aber nicht signifikant. Der mögliche Einwand, dass der Anteil von  $BN_4$ -Einheiten nur ein Artefakt der Methode zur Koordinationszahlen-Bestimmung ist, wird abgeschwächt durch die Daten in Tabelle 4.4.5, die mittlere BN-Koordinationszahlen von etwas mehr als drei liefern. Hier ist das Optimierungsverfahren offenbar noch verbesserungsbedürftig. Eine Lösung wären zusätzliche Nebenbedingungen bei der Optimierung, entweder durch Berücksichtigung von  $^{11}\text{B}$ -NMR-Daten oder durch einen Term in der Kostenfunktion, der  $BN_3$ -Umgebungen favorisiert. Interessanterweise trat das Problem des zu hohen  $BN_4$ -Anteils in den zuvor durchgeführten Rechnungen am  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -System (siehe Kapitel 4.2) nicht auf.

	Startstruktur	NMR				NONMR			
		1	2	3	4	1	2	3	4
<b>NB</b>	0	1	0	1	0	0	0	0	0
<b>NBSi</b>	4	4	3	3	3	8	8	6	7
<b>NBSi<sub>2</sub></b>	35	18	18	17	19	39	39	35	39
<b>NBSi<sub>3</sub></b>	1	2	3	1	3	2	3	3	2
<b>NB<sub>2</sub></b>	4	0	1	0	0	2	3	3	3
<b>NB<sub>2</sub>Si</b>	36	30	30	31	31	30	25	31	30
<b>NB<sub>2</sub>Si<sub>2</sub></b>	1	1	0	1	0	2	4	3	3
<b>NB<sub>3</sub></b>	2	15	15	16	14	5	7	4	3
<b>NB<sub>3</sub>Si</b>	1	0	1	0	0	1	0	1	1
<b>NB<sub>4</sub></b>	0	0	0	0	1	0	0	0	0
<b>NSi</b>	0	0	2	1	1	0	0	0	0
<b>NSi<sub>2</sub></b>	2	1	1	2	2	1	1	3	2
<b>NSi<sub>3</sub></b>	15	28	27	28	25	12	11	11	8
<b>NSi<sub>4</sub></b>	0	0	0	0	0	0	1	1	1

**Tabelle 4.4.3:** Häufigkeit verschiedener Stickstoff-Koordinationsumgebungen in den mit und ohne Berücksichtigung von NMR-Daten optimierten Strukturen, sowie Vergleich mit der Startstruktur. Alle Häufigkeiten in %, Abweichungen der Summe von 100 durch Rundungseffekte. Hervorgehoben sind  $NB_xSi_{3-x}$ , sowie  $NB_4$ -Umgebungen (für diese Umgebungen konnten bei der Optimierung NMR-Shifts berechnet werden).

Anders als bei den Bor-Umgebungen zeigen sich bei den Stickstoff-Umgebungen wie erwartet deutliche Unterschiede zwischen den mit und ohne NMR-Daten optimierten Strukturen (Tabelle 4.4.3).

Dies legten bereits die Unterschiede der berechneten *NMR*-Spektren nahe. Durch Berücksichtigung von *NMR*-Daten verringert sich der Anteil von *NBSi<sub>2</sub>*-Umgebungen, die Anteile von *NB<sub>3</sub>*- und *NSi<sub>3</sub>*-Einheiten steigen, der Anteil von *NB<sub>2</sub>Si*-Einheiten bleibt etwa konstant. Sowohl die Startstruktur als auch die ohne *NMR*-Daten optimierten Strukturen enthalten hauptsächlich *NBSi<sub>2</sub>*- und *NB<sub>2</sub>Si*-Einheiten, sowie einen geringeren Anteil von *NSi<sub>3</sub>*-Einheiten. Nach der Optimierung mit *NMR*-Daten findet man hingegen hauptsächlich *NB<sub>2</sub>Si*- und *NSi<sub>3</sub>*-Einheiten in den Strukturen, neben geringeren Anteilen von *NBSi<sub>2</sub>*- und *NB<sub>3</sub>*-Koordinationsumgebungen. Trotz sehr ähnlicher Passung der Beugungsdaten unterscheiden sich die Strukturen also deutlich in ihrer Zusammensetzung.

	Startstruktur	NMR				NONMR			
		1	2	3	4	1	2	3	4
<b>SiBN<sub>3</sub></b>	0	0	0	1	1	1	0	0	0
<b>SiB<sub>1</sub>N<sub>4</sub></b>	0	0	1	0	1	1	1	1	0
<b>SiN</b>	0	0	1	0	0	0	0	0	0
<b>SiN<sub>2</sub></b>	0	0	1	1	0	0	1	1	1
<b>SiN<sub>2</sub>Si</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	1
<b>SiN<sub>3</sub></b>	16	15	19	20	17	20	15	19	17
<b>SiN<sub>3</sub>Si</b>	0	3	3	4	4	2	4	2	5
<b>SiN<sub>3</sub>Si<sub>2</sub></b>	0	0	0	0	0	0	0	0	1
<b>SiN<sub>4</sub></b>	81	75	70	67	68	73	72	74	69
<b>SiN<sub>4</sub>Si</b>	2	4	3	2	8	3	6	3	4
<b>SiN<sub>4</sub>Si<sub>2</sub></b>	0	0	1	0	0	0	0	0	0
<b>SiN<sub>5</sub></b>	0	2	2	4	2	1	1	1	2

**Tabelle 4.4.4:** Häufigkeit verschiedener Silizium-Koordinationsumgebungen in den mit und ohne Berücksichtigung von *NMR*-Daten optimierten Strukturen, sowie Vergleich mit der Startstruktur. Alle Häufigkeiten in %, Abweichungen der Summe von 100 durch Rundungseffekte. Hervorgehoben sind die beiden häufigsten Koordinationsumgebungen: *SiN<sub>3</sub>* und *SiN<sub>4</sub>*.

Wie bereits bei Analyse der Bor-Umgebungen festzustellen war, wirkt sich die Berücksichtigung von *N-NMR*-Daten praktisch nicht auf die Koordinationsumgebungen anderer Elemente aus, auch nicht auf die von Silizium (Tabelle 4.4.4). Alle Strukturen enthalten mehrheitlich *SiN<sub>4</sub>*-Umgebungen, sowie einen signifikanten Anteil von *SiN<sub>3</sub>*-Koordinationsumgebungen. Experimentell wurde in <sup>29</sup>Si-NMR-Untersuchungen gefunden, dass amorphes *Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub>* ausschließlich *SiN<sub>4</sub>*-Koordinations-Umgebungen enthält [14]. Aus der Form des recht breiten Signals wurde allerdings gefolgert, dass eine breite Verteilung verzerrter *SiN<sub>4</sub>*-Einheiten in der Probe vorliegt.

Der hohe Anteil von *SiN<sub>3</sub>*-Umgebungen findet sich bereits in der Startstruktur, was die Vermutung nahe legt, dass es sich dabei um ein Artefakt der Methode zur Bestimmung der Koordinationszahlen handeln könnte. In Abbildung 4.4.19 ist zu erkennen, dass die *SiN*-Abstandsverteilungen einen recht ausgeprägten Ausläufer zu größeren Abständen hin haben. Vermutlich werden bei der Bestimmung der Koordinationszahlen einige der weit entfernten Atome nicht mit berücksichtigt. Das zeigt sich auch in Tabelle 4.4.5: während für *NB*-Koordinationen die aus dem Bindungsgraphen ermittelten

mittleren Koordinationszahlen gut mit den aus den Abstandsverteilungen ermittelten übereinstimmen, sind die aus dem Bindungsgraphen ermittelten *SiN*-Koordinationszahlen durchweg signifikant niedriger. Beide Methoden zur Bestimmung der Koordinationszahlen stimmen darin überein, dass die Berücksichtigung von *NMR*-Daten die mittlere *SiN*-Koordinationszahl etwas verringert (allerdings nur geringfügig).

Als Fazit der Analyse der Koordinationsumgebungen bleibt festzuhalten, dass sich die mit und ohne *NMR*-Daten optimierten Strukturen trotz sehr ähnlicher Übereinstimmung mit den Beugungsdaten deutlich unterscheiden. Welche weiteren strukturellen Konsequenzen die unterschiedlichen Verteilungen der Koordinationsumgebungen haben, wird im Folgenden noch diskutiert werden.

Startstruktur		NMR 1	NMR 2	NMR 3	NMR 4	NONMR 1	NONMR 2	NONMR 3	NONMR 4
<i>I Koordinationszahlen aus Bindungsgraph</i>									
<b>BN</b>	2,9753	3,0741	3,1111	3,0988	3,1111	3,0617	3,1111	3,1049	3,1481
<b>SiN</b>	3,8395	3,8457	3,7716	3,7716	3,8025	3,7840	3,7840	3,7840	3,7593
<b>NB</b>	1,2751	1,3175	1,3333	1,3280	1,3333	1,3122	1,3333	1,3307	1,3492
<b>NSi</b>	1,6455	1,6481	1,6164	1,6164	1,6296	1,6217	1,6217	1,6217	1,6111
<i>II Koordinationszahlen aus Abstandsverteilungen</i>									
<b>BN</b>	2,9753	3,0803	3,1111	3,0988	3,1173	3,0617	3,1111	3,1049	3,1482
<b>SiN</b>	3,9074	3,9753	3,9938	3,9815	3,9043	4,1605	4,1913	4,0957	4,2037
<b>NB</b>	1,2751	1,3201	1,3333	1,3280	1,3360	1,3122	1,3333	1,3307	1,3492
<b>NSi</b>	1,6773	1,7037	1,7116	1,7064	1,6720	1,7831	1,7963	1,7553	1,8016

**Tabelle 4.4.5:** Mit verschiedenen Methoden berechnete mittlere Koordinationszahlen. I: aus Bindungsgraph (Details siehe Kapitel 2.2.2.1 auf S. 47), II: durch Summation über den Erstnachbar-Peak der Abstands-Verteilungen.

Abschließend einige Anmerkungen zu den mittleren Koordinationszahlen (Tabelle 4.4.5). Man erkennt, dass die aus dem Bindungsgraphen und die aus den Abstandsverteilungen bestimmten mittleren Koordinationszahlen gut übereinstimmen. Für *BN*-Bindungen sind die Abweichungen erstaunlich niedrig (Übereinstimmung teilweise bis zur vierten Nachkommastelle), größere Abweichungen findet man, wenn *SiN*-Bindungen betrachtet werden. Hier macht offenbar die breite Verteilung der *SiN*-Abstände Probleme. Deutlich werden in Tabelle 4.4.5 auch die Schwächen einer alleinigen Betrachtung der mittleren Koordinationszahlen: hier zeigen sich Unterschiede zwischen den Strukturen weitaus weniger deutlich als bei der Aufspaltung nach Koordinationsumgebungen.

#### 4.4.2.4 Ringe

Das unterschiedliche Vorkommen verschiedener Koordinationsumgebungen lässt erwarten, dass sich auch in der Ringstatistik deutliche Unterschiede zwischen den Strukturen zeigen. Außer als (quantitatives) Kriterium zum Vergleich der verschiedenen amorphen Strukturen (also letztlich als Methode zur Komplexitätsreduktion) ist die Untersuchung der im Modell gefundenen Ringe noch aus weiteren Gründen interessant: Erstens sind kleine Ringe (Vierringe oder kleiner) wegen der darin not-



wendigen kleinen Bindungswinkel energetisch ungünstig. Der Anteil kleiner Ringe kann also als Maßstab für die Qualität der Strukturmodelle gesehen werden. Zweitens bietet sich anhand der im Modell gefundenen Ringe die Möglichkeit, die Ergebnisse mit Vorhersagen aus quantenchemischen Rechnungen zum Synthese-Prozess von  $Si_3B_3N_7$  zu vergleichen [162]. Dort wurde gefunden, dass sich im Polymerisationsprozess der Monomere bevorzugt *BNB*-Einheiten bilden. Aus diesen können sich in einer weiteren Reaktion Borazin-Ringe ( $B_3N_3$ ) bilden. Die Bildung von  $Si_2BN_3$ -,  $SiB_2N_3$ - und  $Si_3N_3$ -Ringen ist nach diesen Rechnungen zumindest während des Polymerisationsprozesses nicht zu erwarten. Und schließlich erleichtert die Betrachtung größerer Struktureinheiten wie Ringen den Vergleich zwischen Strukturen, indem strukturelle Merkmale leichter erkannt werden. Beispielsweise finden sich in der Startstruktur bestimmte Sechsringe hauptsächlich entlang von Kanälen (strukturellen Merkmalen der Kristallstruktur, aus dem dieses Modell durch Aufschmelzen generiert wurde).

Aus der Untersuchung der Koordinations-Umgebungen kann man entnehmen, dass in den Modellen hauptsächlich *NB*- und *SiN*-Bindungen auftreten, im Einklang mit den experimentellen Befunden, dass  $Si_3B_3N_7$  aus  $SiN_4$ - und  $BN_3$ -Einheiten aufgebaut ist. *BB*-, *SiSi*- und *SiB*-Bindungen finden sich nur in sehr geringer Zahl, *NN*-Bindungen gar nicht. Um die Zahl der zu untersuchenden Ringe in Grenzen zu halten, wird sich die folgende Diskussion (mit Ausnahme der energetisch interessanten Dreiringe) auf Ringe beschränken, die mit dem bevorzugten Verknüpfungsschema (nur *BN*- und *SiN*-Bindungen) im Einklang stehen.

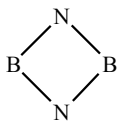
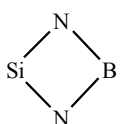
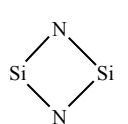
Ring	Startstruktur	NMR				NONMR			
		1	2	3	4	1	2	3	4
<b>BBB</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>BBSi</b>	0	0	0	0	0	2	0	0	0
<b>BNN</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>BSiSi</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>NBB</b>	0	1	0	0	1	0	0	0	0
<b>NBSi</b>	0	0	0	1	1	1	0	1	0
<b>NNN</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>NSiSi</b>	1	3	2	2	6	2	4	2	3
<b>SiNN</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>SiSiSi</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0

**Tabelle 4.4.6:** Anteile von Atomen [%], die in Dreiringe verschiedener Zusammensetzung eingebunden sind.

Die kleinsten prinzipiell möglichen Ringe sind Dreiringe. Es gibt zwar keine Dreiringe, die mit dem bevorzugten Bindungsschema in Einklang stehen<sup>33</sup>, die Koordinations-Statistiken (Tabellen 4.4.2 bis 4.4.4) zeigen jedoch, dass neben *SiN*- und *BN*-Bindungen auch einige *SiSi*-, *BB*- und *SiB*-Bindungen in den Modellen auftreten. Prinzipiell können also die in Tabelle 4.4.6 gezeigten Dreiringe in den Modellen auftreten. Man erkennt jedoch, dass die Modelle nahezu keine Dreiringe enthalten. Die am

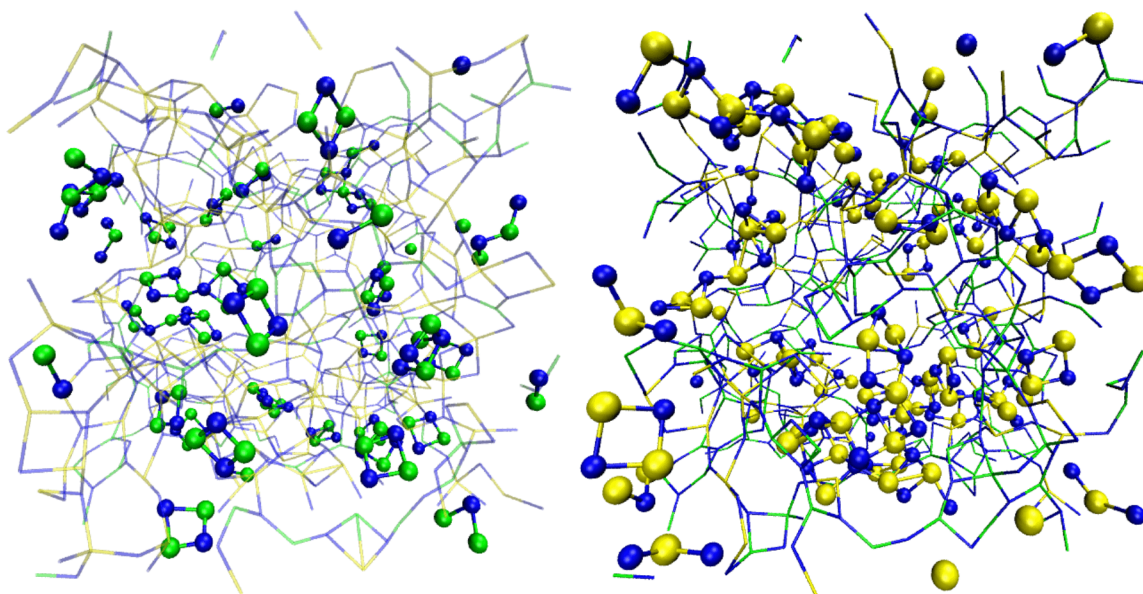
<sup>33</sup> Alle Dreiringe enthalten entweder eine Bindung zwischen zwei gleichen Elementen (was dem Bindungsschema widerspricht) oder eine Bindung zwischen Si und B, was ebenfalls nicht mit dem bevorzugten Bindungsschema in Einklang steht.

häufigsten vorkommenden Dreiringe sind  $NSi_2$ -Ringe. Dies verwundert nicht, denn aufgrund der im Verhältnis zur  $NSi$ -Bindung langen  $SiSi$ -Bindung genügen hier bereits relativ geringe Verzerrungen in der Koordinationssphäre des Stickstoffs, um die zwei daran gebundenen  $Si$ -Atome so nahe zu bringen, dass sie als gebunden betrachtet werden müssen. Der Anteil der Dreiringe ist unabhängig davon, ob die Modelle mit oder ohne Berücksichtigung von  $NMR$ -Daten optimiert wurden.

Ring	Startstruktur	NMR	NMR	NMR	NMR	NONMR	NONMR	NONMR	NONMR
		1	2	3	4	1	2	3	4
	0	15	16	19	21	1	3	3	2
	11	8	7	9	11	9	11	13	16
	12	23	24	21	27	11	11	11	10

**Tabelle 4.4.7:** Anteil von Atomen [%], die in Vierringe verschiedener Zusammensetzung eingebunden sind.

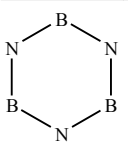
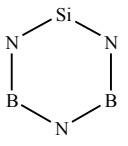
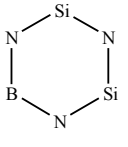
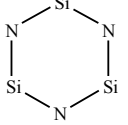
Die kleinsten Ringe, die mit dem bevorzugten Bindungsschema (nur  $BN$ - und  $SiN$ -Bindungen) in Einklang stehen, sind die in Tabelle 4.4.7 gezeigten Vierringe. Alle optimierten Modelle enthalten einen signifikanten Anteil von Atomen, die in Vierringe eingebettet sind. Teilweise ( $SiNBN$ - und  $SiNSiN$ -Ringe) finden sich die Vierringe bereits in der Ausgangsstruktur. Generell ist der Anteil von Atomen in Vierringen in den Strukturen größer, die auch an  $NMR$ -Daten angepasst wurden. Besonders häufig findet man hier »homogene« Ringe, also  $(SiN)_2$ -Ringe, in etwas geringerem Maß  $(BN)_2$ -Ringe. In den ohne  $NMR$ -Daten optimierten Strukturen findet man hingegen hauptsächlich heterogene  $SiNBN$ -Ringe und in geringerem Maß  $(SiN)_2$ -Ringe (um einen visuellen Eindruck der Verteilung der Ringe in der Struktur zu ermöglichen, sind in Abbildung 4.4.21 die  $(SiN)_2$ - und  $(BN)_2$ -Ringe im Modell  $NMR$  4 dargestellt).  $(NB)_2$ -Ringe findet man in diesen Strukturen nur in verschwindend geringer Menge.



**Abbildung 4.4.21:** Struktur des Modells NMR 4. Hervorgehoben sind  $(BN)_2$ - (links) und  $(SiN)_2$ -Vierringe (rechts). Gezeigt sind nur die Atome der Simulationzelle des mit periodischen Randbedingungen optimierten Modells.

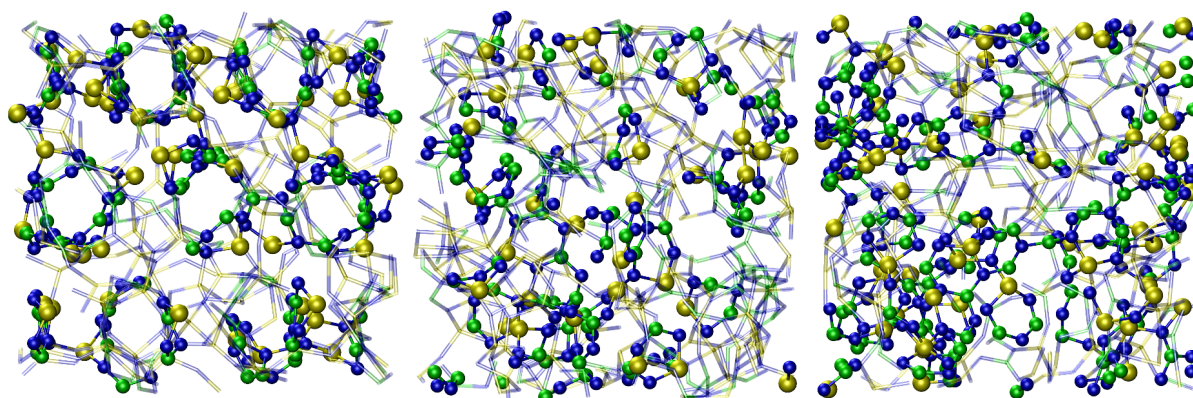
Es liegt nahe, die unterschiedlichen Anteile von Vierringen durch die unterschiedlichen Anteile der  $N$ -Koordinationsumgebungen in den Strukturen zu deuten (die Anteile der  $Si$ - und  $B$ -Koordinationsumgebungen sind in den mit und ohne  $NMR$ -Daten optimierten Strukturen nahezu gleich). Die mit  $NMR$ -Daten optimierten Strukturen enthalten einen höheren Anteil von  $NB_3$ - und  $NSi_3$ -Umgebungen. Durch Verknüpfung von je zwei  $NB_3$ - oder  $NSi_3$ -Einheiten über eine der Kanten lassen sich Vierringe bilden<sup>34</sup>. Durch den höheren Anteil dieser Koordinationsumgebungen in den Strukturen steigt also die Wahrscheinlichkeit, dass sich »homogene« Vierringe bilden.

<sup>34</sup> Selbstverständlich lassen sich auch mit  $NBSi_2$ -Einheiten (deren Anteil ist in den mit  $NMR$ -Daten optimierten Strukturen nur etwa halb so groß wie in den ohne  $NMR$ -Daten optimierten Strukturen) Vierringe bilden, das ist hier jedoch nur über eine der Kanten möglich.

Ring	Start- struktur	NMR 1	NMR 2	NMR 3	NMR 4	NONMR 1	NONMR 2	NONMR 3	NONMR 4
	0	11	13	16	11	0	8	6	6
	36	26	28	23	20	43	43	38	42
	56	37	40	33	39	56	56	58	52
	18	29	27	29	24	21	21	18	22

**Tabelle 4.4.8:** Anteil von Atomen [%], die in Sechsringe verschiedener Zusammensetzung eingebunden sind.

Die im Modell zu findenden Vierringe erklären die in den *Radialverteilungsfunktionen* zu findenden Abstände um 2 Å. Diagonale Abstände in  $(BN)_2$ -Vierringen liegen um 2,2 Å, in  $(SiN)_2$ -Vierringen liegen die diagonalen Abstände bei etwas größeren Werten um etwa 2,5 Å, wobei die Werte wegen Deformationen der Ringe recht breit streuen.



**Abbildung 4.4.22:**  $SiN(BN)_2$ -Sechsringe in der Startstruktur (links), sowie den Modellen NMR 2 (Mitte) und NONMR 1 (rechts). ● B ● N ● Si

Noch ein Wort zur Anordnung der Vierringe in den Strukturen: wie die Abbildung 4.4.21 erkennen lässt, sind alle Vierringe ohne erkennbare Regelmäßigkeit in der Struktur verteilt. Auch die bereits in der Startstruktur zu findenden  $SiNBN$ - und  $(SiN)_2$ -Ringe sind regellos über die Startstruktur und die optimierten Strukturen verteilt.



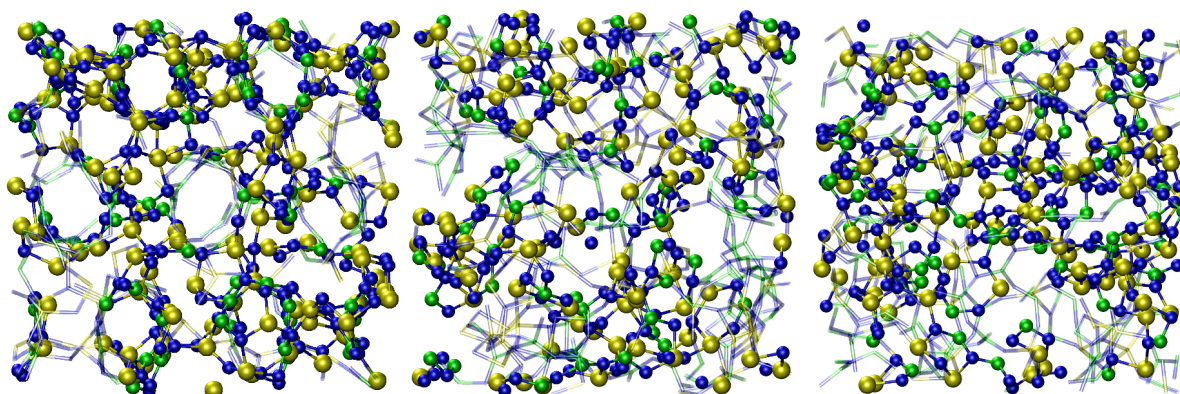


Abbildung 4.4.23:  $(SiN)_2BN$ -Sechsringe in der Startstruktur (links), sowie den Modellen NMR 2 (Mitte) und NONMR 1 (rechts). ●B ●N ●Si

Als Folge der unterschiedlichen Häufigkeit der Stickstoff-Koordinationsumgebungen in den Modellen finden sich auch unterschiedliche Anteile von Sechsringen (Tabelle 4.4.8). Besonders interessant, weil sich diese Strukturmerkmale nicht in der Startstruktur finden, ist die Entstehung von  $(BN)_3$ -Sechsringen bei der Optimierung. In den mit *NMR*-Daten optimierten Modellen ist deren Anteil sogar deutlich höher als in den ohne *NMR*-Daten optimierten Modellen. Die Bildung solcher Ringe wurde nach quantenmechanischen Untersuchungen des Polymerisationsprozesses vorhergesagt. Größer als der Anteil von  $(BN)_3$ -Ringen ist jedoch der Anteil von  $(SiN)_x(BN)_{3-x}$ -Ringen ( $x=1-3$ ), deren Bildung nach den quantenchemischen Untersuchungen zumindest während des Polymerisationsprozesses unwahrscheinlicher ist. Der Anteil von  $SiN(BN)_2$ -Ringen ist in den *NMR*-Modellen niedriger als in den *NONMR*-Modellen und niedriger als in der Startstruktur. Gleiches gilt für den Anteil von  $(SiN)_2BN$ -Ringen. Homogene  $(SiN)_3$ -Ringe kommen in den *NMR*-Modellen häufiger vor als in den *NONMR*-Modellen und in der Startstruktur.

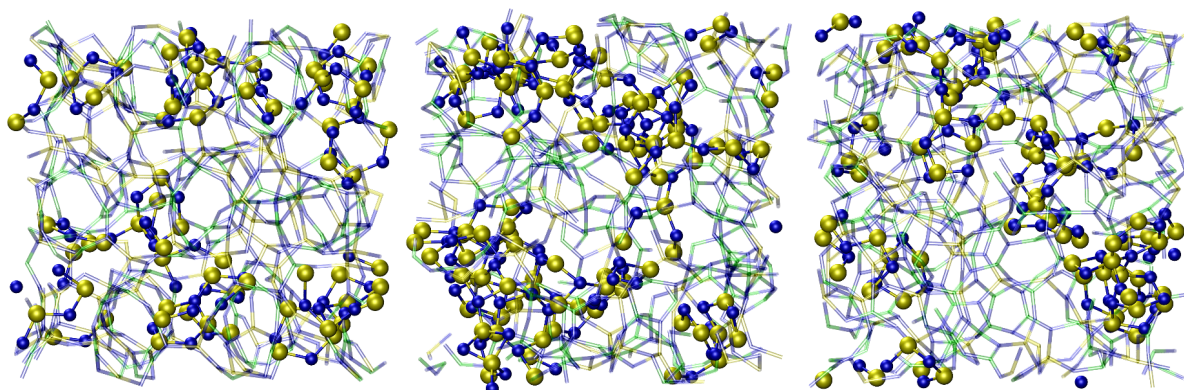
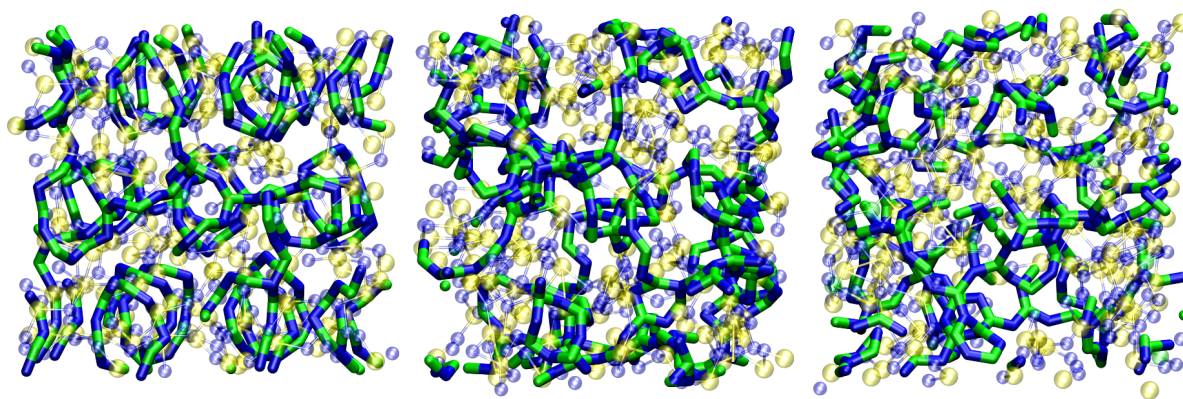


Abbildung 4.4.24:  $(SiN)_3$ -Sechsringe in der Startstruktur (links), sowie den Modellen NMR 2 (Mitte) und NONMR 1 (rechts). ●B ●N ●Si

Wie oben bereits angedeutet, wurde die Analyse der Ringe auch deswegen durchgeführt, weil die Hoffnung bestand, durch Analyse dieser größeren strukturellen Einheiten leichter strukturelle Besonderheiten der Modelle zu erkennen. In der Startstruktur, die durch Aufschmelzen eines Kristalls in

einer *MD*-Rechnung generiert worden war, zeigen sich noch deutlich strukturelle Merkmale des Kristalls wie Kanal-artige Hohlräume und die Anordnung bestimmter Sechsringe entlang dieser Hohlräume. Es erschien interessant, zu untersuchen, was mit diesen Strukturmerkmalen bei der *RMC*-Optimierung geschieht. Würde die Ordnung der Struktur zumindest teilweise erhalten bleiben? Würden sich neue (visuell erkennbare) Strukturmerkmale herausbilden?



**Abbildung 4.4.25:** BNB-Einheiten in der Startstruktur (links) und in den Modellen NMR 2 (Mitte) und NONMR 1 (rechts). ●B ●N ●Si

In den Abbildungen 4.4.22 bis 4.4.24 sind die Strukturen des Startmodells, sowie der Modelle *NMR 2* und *NONMR 1* gezeigt. Sechsringe verschiedener Zusammensetzung sind jeweils grafisch hervorgehoben. Durch die Hervorhebung der Sechsringe werden die kristallinen Strukturmerkmale der Startstruktur deutlicher sichtbar. Dies gilt besonders bei Hervorhebung der  $(\text{SiN})(\text{BN})_2$ -Ringe. Diese finden sich in der Startstruktur bevorzugt in den Wänden der Kanal-förmigen Hohlräume.  $(\text{SiN})_2\text{BN}$ -Ringe finden sich in der Startstruktur nicht nur in den Wänden der Hohlräume sondern auch zwischen den Hohlräumen. Die Anordnung der  $(\text{SiN})_3$ -Ringe in der Startstruktur folgt hingegen keiner erkennbaren Ordnung. Man erkennt, dass die in den Startstrukturen noch vorhandene Ordnung bei der Optimierung vollkommen verloren geht<sup>35</sup>. In allen optimierten Modellen sind die Sechsringe ohne erkennbare Regelmäßigkeit über die Struktur verteilt. Man könnte einwenden, dass dies angesichts der in die Optimierung einfließenden Daten (die durchweg Richtungs-unabhängig sind) auch nicht anders zu erwarten war. Andererseits wäre es jedoch auch denkbar gewesen, dass die Struktur bei der Optimierung nur relativ wenig verändert wird, so dass bestimmte Strukturmerkmale erhalten bleiben. Offenbar ist das nicht der Fall.

<sup>35</sup> Im mittleren Bild in Abbildung 4.4.24 glaubt man eine bandförmige Struktur zu erkennen. Bei räumlicher Betrachtung des Modells zeigt sich jedoch, dass dies eine Täuschung ist.

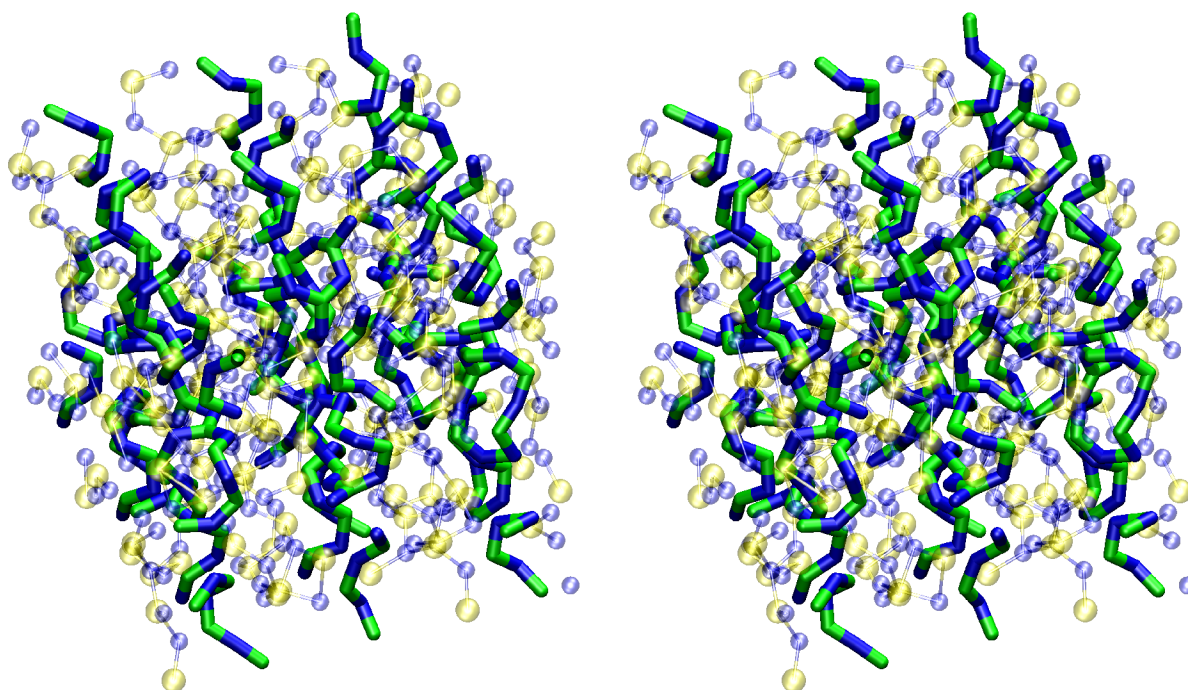


Abbildung 4.4.26: Stereobild der BNB-Einheiten in der Startstruktur. ● B ● N ● Si

Ein weiteres Bild, in dem sich ebenfalls gut die bei der Optimierung erfolgenden strukturellen Änderungen verfolgen lassen, basiert auf in der Struktur zu findenden *BNB*-Baueinheiten (Abbildung 4.4.25). In der Startstruktur sind diese Baueinheiten hauptsächlich zu langen Ringen und Ketten um die Wände der Kanal-förmigen Hohlräume verknüpft. Vereinzelt existieren auch bereits Verknüpfungen dieser Ketten und Ringe zwischen den Kanälen. Bei der Optimierung löst sich diese Ordnung auf. Die optimierten Strukturen sind von einem Geflecht aus (teilweise verzweigten) *BN*-Ketten durchzogen. Zwischen diesen Ketten befinden sich weitere *N*- und *Si*-Atome. Die Bilder in Abbildung 4.4.25 (besser noch ist dies auf den Stereo-Bildern der Abbildungen 4.4.26 und 4.4.27 zu erkennen) erwecken den Anschein, dass es in den Modellen auf mikroskopischer Skala *B*- und *Si*-reiche Gebiete gibt, wie es Doppelresonanz-*NMR*-Studien nahe legen [15]. Darauf wird weiter unten bei der Analyse der Zahl der zweiten Nachbarn noch näher eingegangen werden.



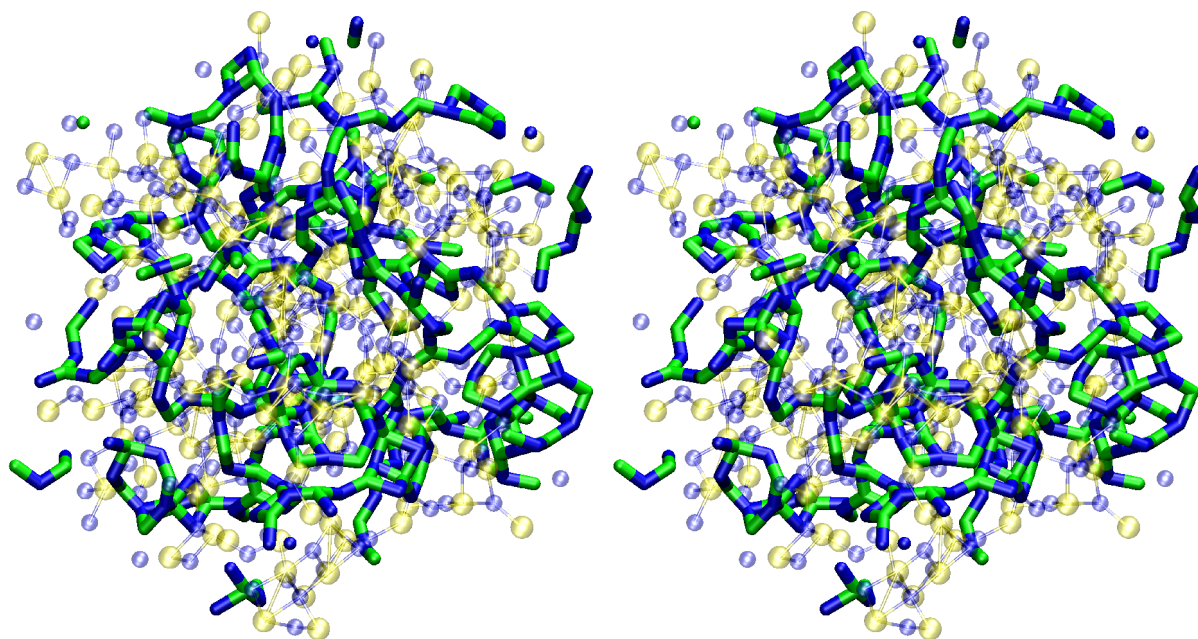


Abbildung 4.4.27: Stereobild der BNB-Einheiten im optimierten Modell NMR 2. ● B ● N ● Si

#### 4.4.2.5 Bindungswinkel

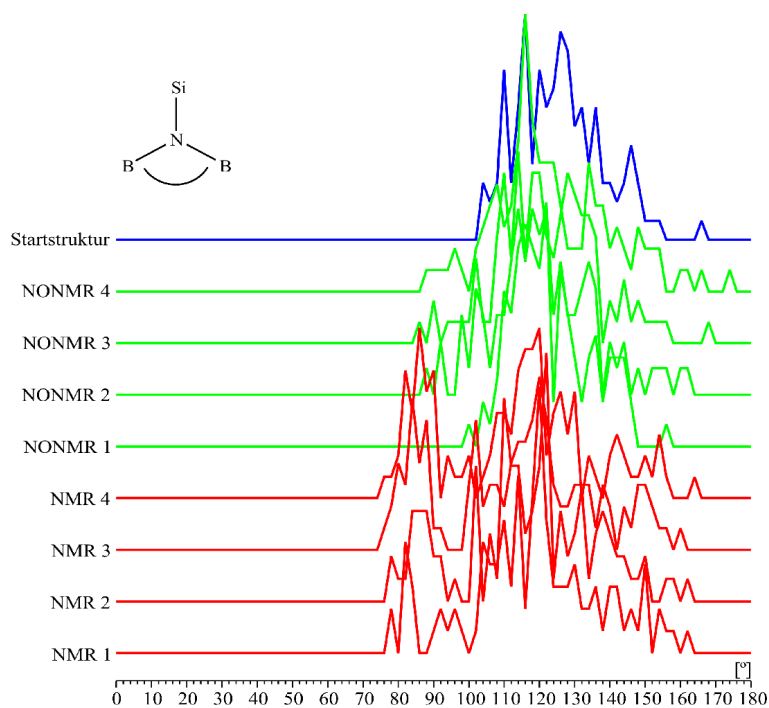


Abbildung 4.4.28: Verteilung von BNB-Bindungswinkeln in  $NB_2Si$ -Koordinationsumgebungen.

Die in den Modellen (sowohl vor als auch nach der Optimierung) zu findenden Bindungswinkel (Abbildungen 4.4.28 bis 4.4.35 <sup>36</sup>) weisen alle breite Verteilungen auf. Die Strukturen sind also weit entfernt vom idealisierten Bild der Zusammensetzung aus trigonal-planaren und tetraedrischen Koordinationsumgebungen. Die Bindungswinkelverteilungen dreifach koordinierten Bors und Stick-

<sup>36</sup> Die Winkelverteilungsstatistik wurde getrennt für verschiedene Koordinationsumgebungen durchgeführt. Dabei wurden nur Koordinationsumgebungen berücksichtigt, die in den Modellen mit signifikanter Häufigkeit vorkommen.



stoffs haben jedoch Maxima bei etwa  $120^\circ$ , Bindungswinkel an vierfach koordiniertem Silizium bei ca.  $110^\circ$ , also den in idealen trigonal-planaren und tetraedrischen Umgebungen zu findenden Bindungswinkeln.

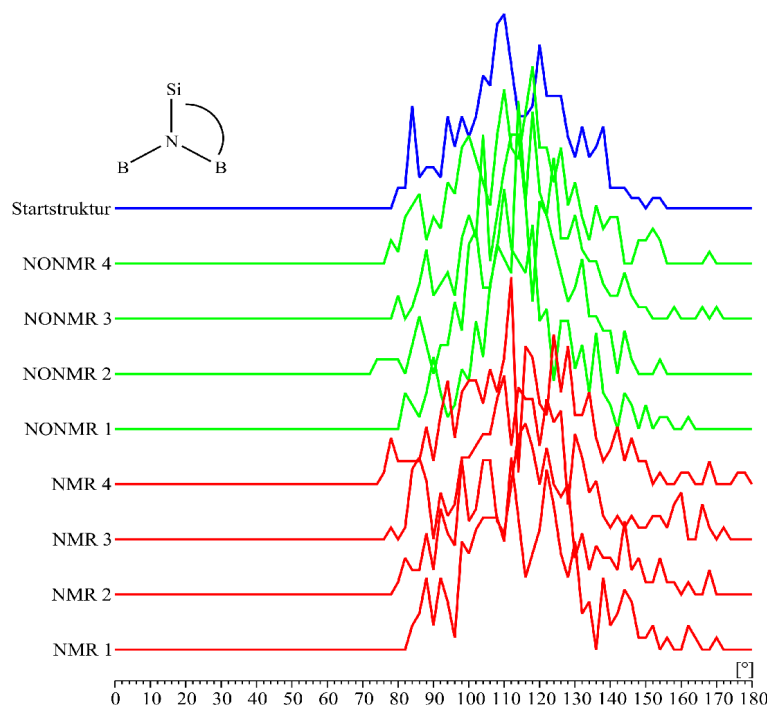


Abbildung 4.4.29: Verteilung von BNSi-Bindungswinkeln in  $NB_2Si$ -Umgebungen.

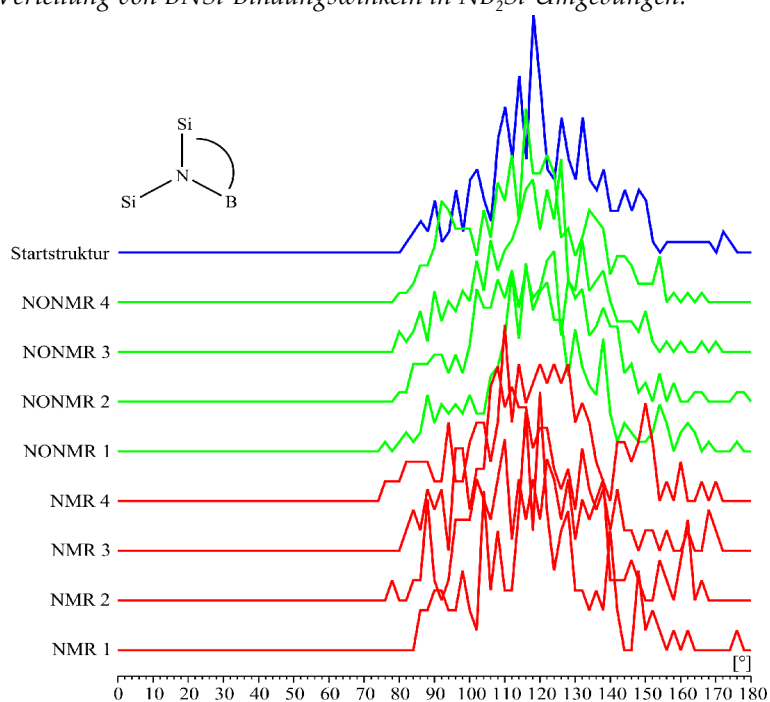
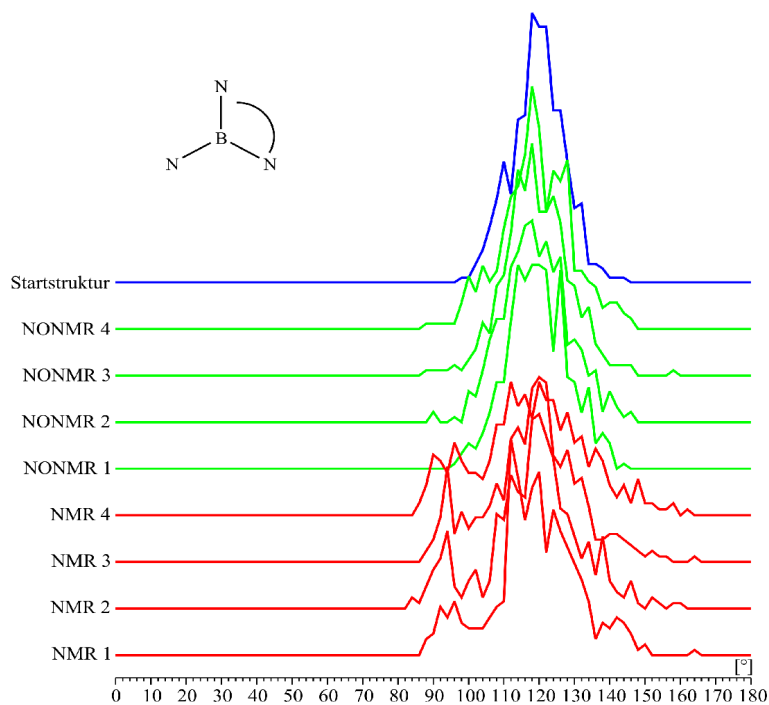


Abbildung 4.4.30: Verteilung von BNSi-Bindungswinkeln in  $NBSi_2$ -Umgebungen.

Die Bindungswinkelverteilung in  $SiN_3$ -Umgebungen unterscheidet sich qualitativ nicht von der Winkelverteilung in  $SiN_4$ -Umgebungen. In beiden Umgebungen liegt das Maximum der Winkelverteilungen bei etwa  $110^\circ$ . Die  $SiN_3$ -Einheiten sind also vermutlich nicht trigonal-planar konstituiert son-

dem gestört tetraedrisch. Allerdings ist das aufgrund der breiten Winkelverteilung einerseits und der geringen Unterschiede der Bindungswinkel zwischen diesen beiden Umgebungen von nur etwa  $10^\circ$  andererseits nur schlecht anhand der Winkelverteilungen beurteilbar.



**Abbildung 4.4.31:** Verteilung von NBN-Bindungswinkeln in  $BN_3$ -Koordinationsumgebungen.

Deutlich erkennt man in den Winkelverteilungen die Merkmale der bereits diskutierten, in den Strukturen zu findenden Vierringe, die sich in Nebenmaxima bzw. Schultern der Winkelverteilungen bei ca.  $90^\circ$  zeigen. In diesem Bereich finden sich auch die deutlichsten Unterschiede der Winkelverteilungen zwischen den mit und ohne *NMR*-Daten optimierten Strukturen. Das steht im Einklang damit, dass sich in den mit *NMR*-Daten optimierten Strukturen mehr Vierringe finden als in den ohne *NMR*-Daten optimierten Modellen.

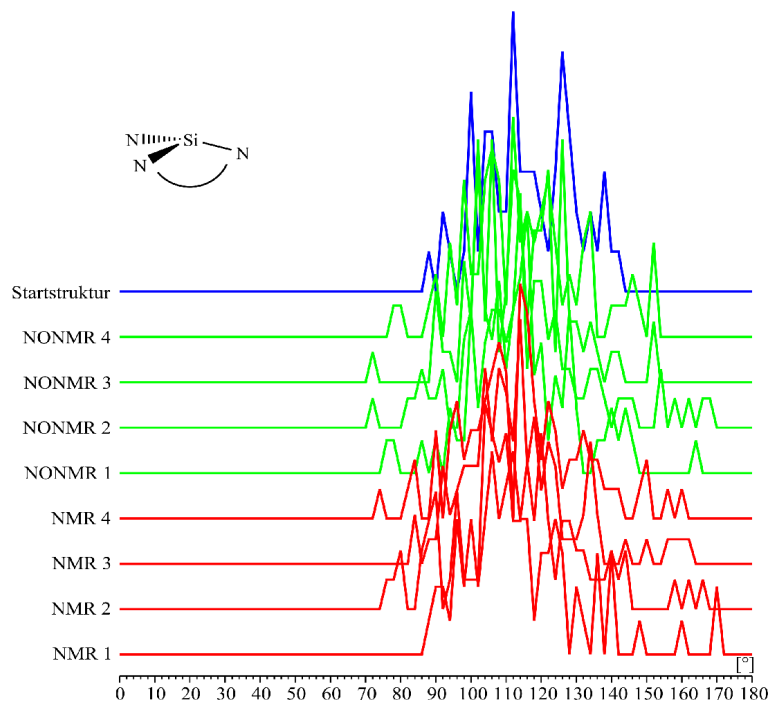


Abbildung 4.4.32: Verteilung von NSiN-Bindungswinkeln in  $\text{SiN}_3$ -Koordinationsumgebungen.

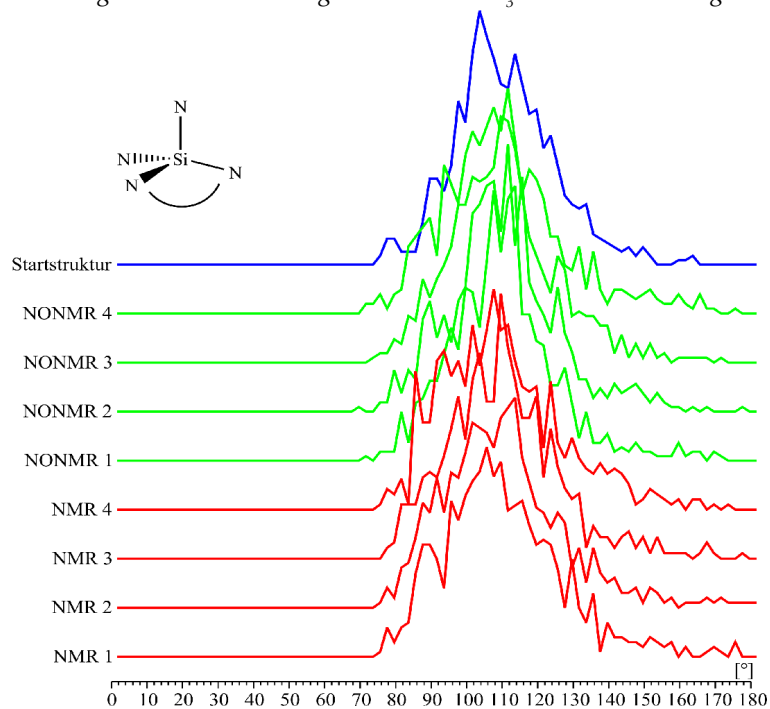


Abbildung 4.4.33: Verteilung von NSiN-Bindungswinkeln in  $\text{SiN}_4$ -Koordinationsumgebungen.

Bindungswinkel von ca.  $60^\circ$ , wie sie für ideale Dreiringe typisch sind, finden sich in keiner der hier gezeigten Winkelverteilungen. Das kann daran liegen, dass die hier untersuchten Winkelverteilungen nicht vollständig sind ( $\text{NSi}_2$ -Ringe, die häufigsten Dreiringe, können sich beispielsweise in Umgebungen mit  $\text{NSi}_3$ -Umgebungen aber auch in Umgebungen wie  $\text{SiN}_3\text{Si}$  oder anderen bilden) oder dass die Ringe verzerrt sind. Beispielsweise könnte der Kleinwinkel-Bereich der  $\text{SiNSi}$ -Winkelverteilung in

$NSi_3$ -Umgebungen auf verzerrte Dreiringe zurückzuführen sein. Es sei auch daran erinnert, dass sich Dreiringe nur zu sehr geringen Anteilen in den Modellen finden.

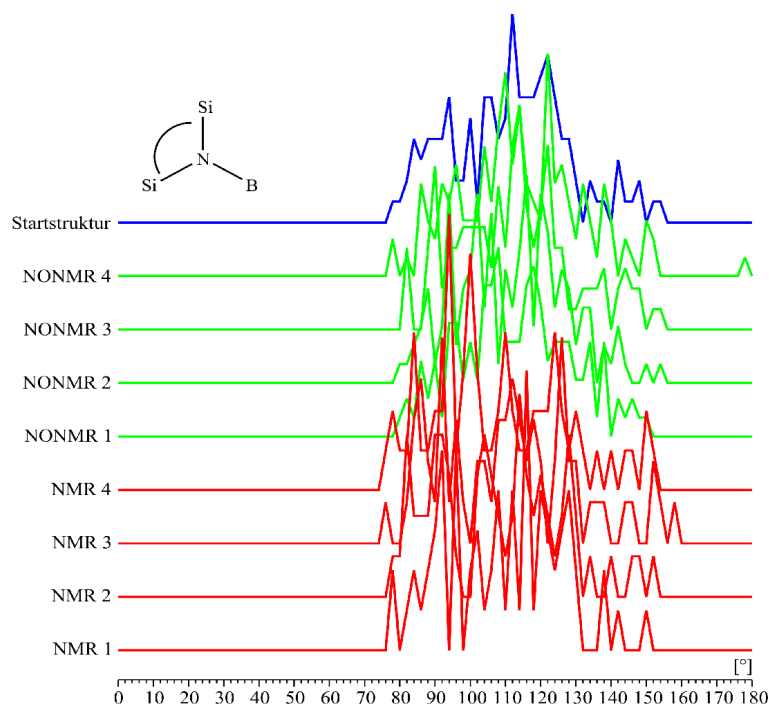


Abbildung 4.4.34: Verteilungen der SiNSi-Bindungswinkel in  $NBSi_2$ -Koordinationsumgebungen.

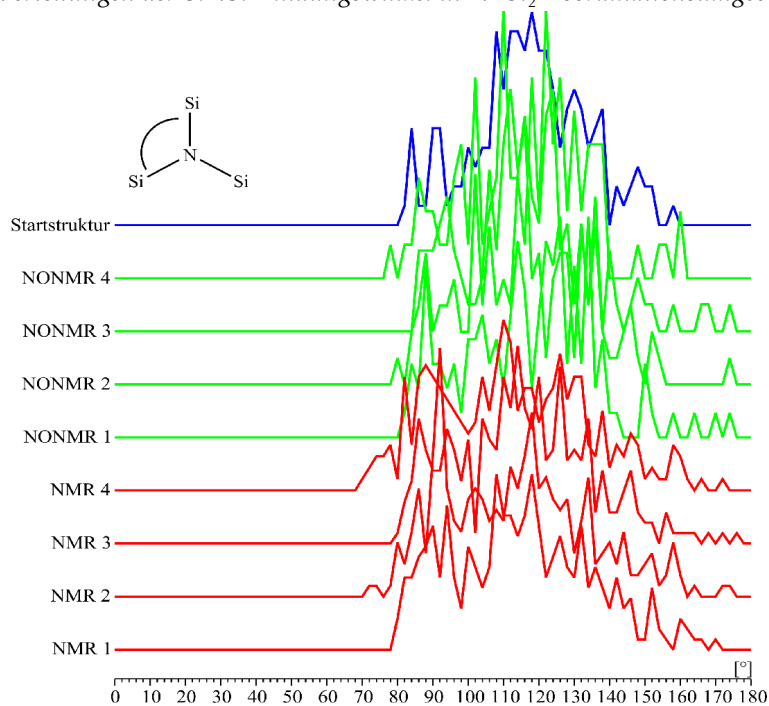


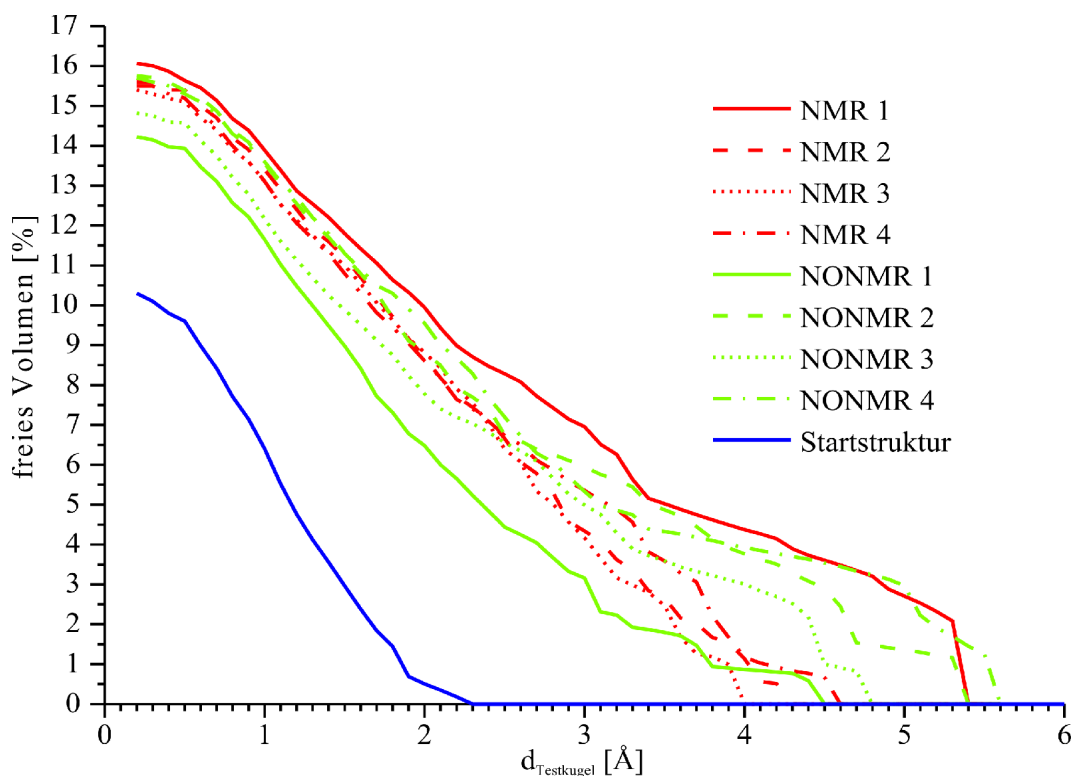
Abbildung 4.4.35: Verteilungen der SiNSi-Bindungswinkel in  $NSi_3$ -Koordinationsumgebungen.

#### 4.4.2.6 Freies Volumen

Bei der visuellen Analyse der optimierten Modelle stellt man fest, dass diese größere Hohlräume aufweisen. Da auch die Startstruktur Hohlräume aufweist (Kanäle entlang der z-Achse des Modells,

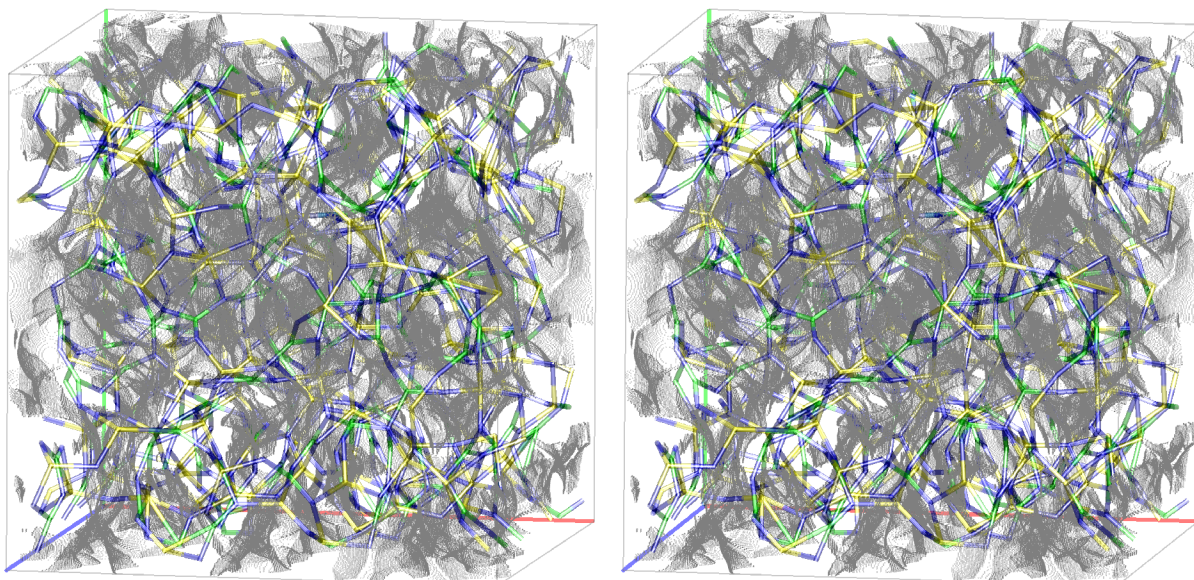
ein Relikt der zugrunde liegenden Kristallstruktur) erschien eine Untersuchung der freien Volumina der Modelle interessant. Dabei galt es, eine Reihe von Fragen zu klären: Ändert sich das freie Volumen bei der Optimierung oder bleibt es konstant und wird nur umverteilt? Und wie liegen die Hohlräume in den optimierten Strukturen vor? Lassen sich immer noch Kanal-artige Hohlräume wie in der Startstruktur erkennen? Bilden sich feine Kanäle aus oder eher größere Kavitäten? Die Klärung dieser Fragen wurde auf zwei Arten angegangen: erstens quantitativ, indem das Volumen untersucht wurde, in das Probe-Kugeln verschiedenen Durchmessers hineinpassen. Und zweitens qualitativ, durch Markierung des freien Volumens und visuelle Inspektion. Das sollte genauere Einblicke ermöglichen als lediglich die Betrachtung der Atom-Anordnungen.

Wie bereits an anderen Stellen dieser Arbeit beschrieben wurde (eine ausführliche Beschreibung findet sich in Kapitel 2.2.2.3 auf Seite 51), wird das freie Volumen  $V(d)$  definiert als das Volumen, in das eine Testkugel mit dem Durchmesser  $d$  hineinpasst. Außer vom Durchmesser der Testkugel hängt das freie Volumen selbstverständlich auch von den zugrunde gelegten *van-der-Waals*-Radien der Atome ab. Die absoluten Werte des freien Volumens beinhalten also eine gewisse Willkür. Probeweise wurden auch einige Berechnungen des freien Volumens durchgeführt, in denen das Volumen der Atome durch die Bindungsradien anstelle der *van-der-Waals*-Radien festgelegt wurde. Dadurch vergrößerten sich die für Testkugeln verschiedenen Durchmessers zugänglichen freien Volumina, am qualitativen Verlauf von  $V(d)$  in den verschiedenen Strukturen änderte sich dadurch jedoch nichts.



**Abbildung 4.4.36:** Freie Volumina [rel. zum Volumen der Simulationszelle], die einer Testkugel mit dem Durchmesser  $d$  zugänglich sind.

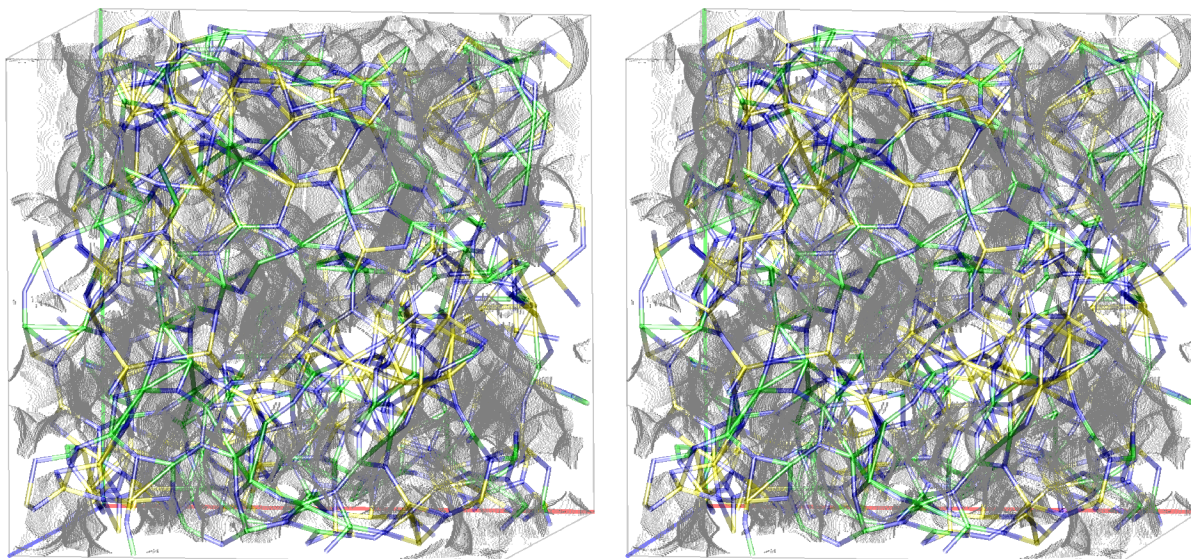
In Abbildung 4.4.36 ist zu erkennen, dass sich das freie Volumen aller Strukturen bei der Optimierung vergrößert. Dabei vergrößern sich sowohl kleine Hohlräume (also Bereiche, in die nur kleine Testkugeln hineinpassen) als auch größere Hohlräume. Aus dem Verlauf der Graphen in Abbildung 4.4.36 bei großen Testkugel-Durchmessern ist zu entnehmen, dass es in den optimierten Strukturen größere Hohlräume geben muss als in der Startstruktur. Systematische Unterschiede zwischen den mit und ohne *NMR*-Daten optimierten Modellen sind nicht zu erkennen. Das deutet darauf hin, dass die Kontraktion des besetzten Volumens kein Effekt der Anpassung an die *NMR*-Daten sein kann. Prinzipiell kommen als Ursache für die Struktur-Kontraktion also das bei der Optimierung verwendete Potenzial und die Anpassung an die Beugungsdaten in Frage. Das Potenzial erscheint als Ursache unwahrscheinlich, da die potenzielle Energie der Modelle entweder höher oder nur wenig niedriger als die Energie der Startstruktur ist (vgl. Tabelle 4.4.1 auf S. 195). Eine plausible Erklärung für die Zunahme des freien Volumens ist die durch die Anpassung an die experimentellen Beugungsdaten bewirkte Abnahme des mittleren  $SiN$ -Abstandes.



**Abbildung 4.4.37:** Stereobild der Volumina, die einer Testkugel mit  $0,2 \text{ \AA}$  Durchmesser in der Startstruktur zugänglich sind.

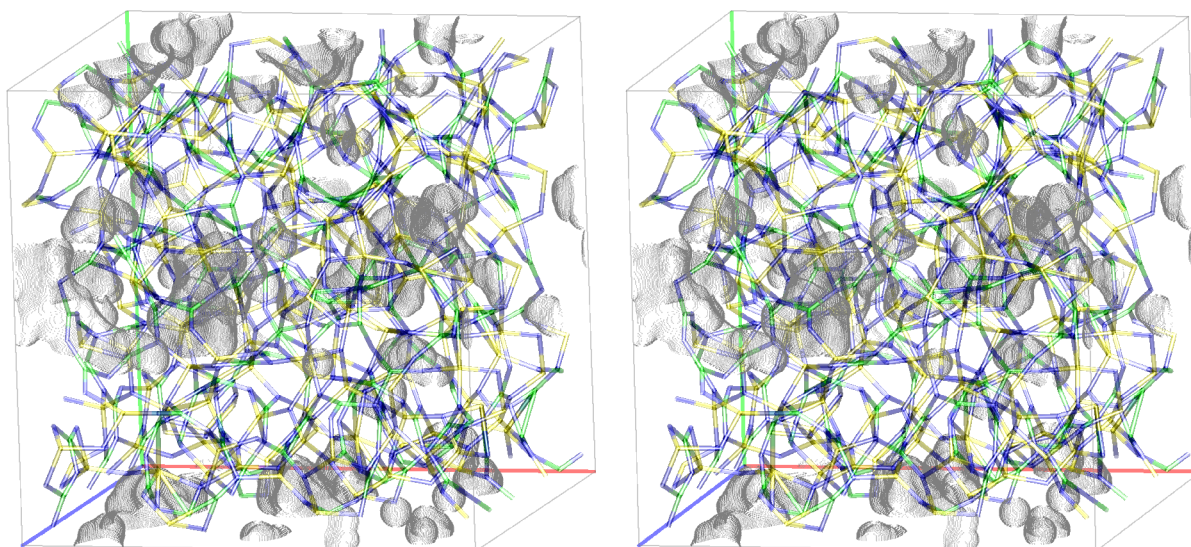
Schaut man sich an, wo das durch Abtasten der Struktur mit einer Testkugel ermittelte freie Volumen liegt, stellt man zunächst überrascht fest, dass es sich in der Startstruktur entgegen der Erwartung nicht nur entlang der Kanäle, sondern auch dazwischen erstreckt. Nur mit Mühe lassen sich die freien Kanäle in den markierten Bereichen freien Volumens (für Testkugeln mit einem Durchmesser von  $0,2 \text{ \AA}$ ) erkennen (Abbildung 4.4.37). Die Bereiche des freien Volumens in dieser Darstellung zeigen generell noch eine gewisse Strukturiertheit.





**Abbildung 4.4.38:** Stereobild der Volumina, die einer Testkugel mit 0,2 Å Durchmesser im optimierten Modell NMR 1 zugänglich sind.

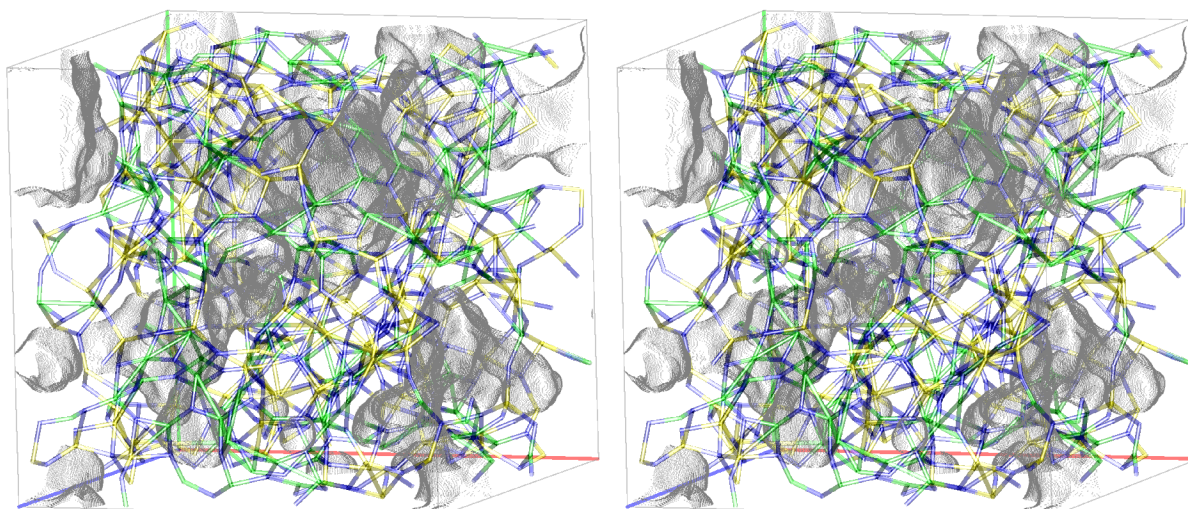
In den optimierten Modellen hingegen ist keine Strukturiertheit der Bereiche freien Volumens mehr vorhanden (Abbildung 4.4.38). Kanal-artige Hohlräume lassen sich, wie bereits in den Atomanordnungen sichtbar, nicht erkennen<sup>37</sup>.



**Abbildung 4.4.39:** Stereobild der freien Volumina, die einer Testkugel mit einem Durchmesser von 1,3 Å in der Startstruktur zugänglich sind.

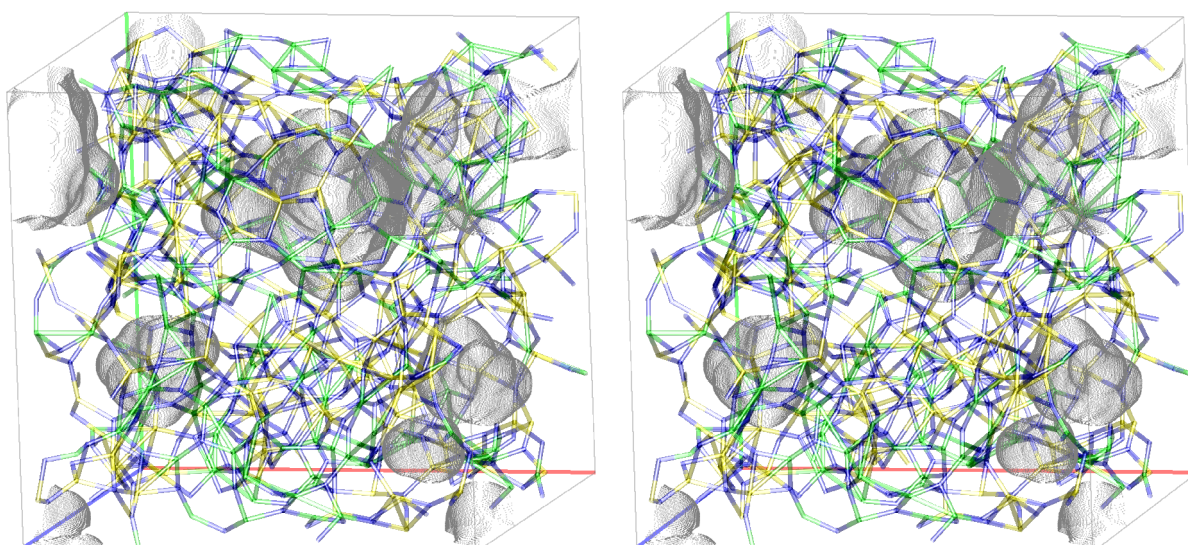
<sup>37</sup> Die Abbildungen 4.4.37 und 4.4.38 erwecken den Eindruck, dass das freie Volumen in der optimierten Struktur geringer ist. Dies ist jedoch eine optische Täuschung, bedingt dadurch, dass nur die Grenzflächen der freien Volumina markiert sind.





**Abbildung 4.4.40:** Stereobild der freien Volumina, die einer Testkugel mit Durchmesser  $1,3 \text{ \AA}$  in der optimierten Struktur NMR 1 zugänglich sind.

Die bisher betrachteten Volumina für sehr kleine Testkugeln waren netzartig über die gesamte Struktur verteilt und lieferten deshalb kein klares Bild der Strukturen. Übersichtlicher werden die Darstellungen, wenn man die freien Volumina betrachtet, die größeren Testkugeln zugänglich sind (Abbildungen 4.4.39 bis 4.4.41). Auch hier erkennt man in der Startstruktur noch eine gewisse Ordnung. Die Bereiche, die  $1,3 \text{ \AA}$  großen Kugeln zugänglich sind, sind über die gesamte Struktur verstreut und nicht zu größeren Kavitäten vereinigt. Nach der Optimierung findet man in den Strukturen hingegen relativ wenige, große Hohlräume.



**Abbildung 4.4.41:** Stereobild der freien Volumina, die einer Testkugel mit Durchmesser  $2,3 \text{ \AA}$  in der optimierten Struktur NMR 1 zugänglich sind.

Die Bildung von Kavitäten liefert auch eine Erklärung für die experimentell beobachtete ungewöhnlich niedrige Dichte des Siliziumbornitrids von ca.  $1,9 \text{ g/cm}^3$ , die auch in deutlichem Widerspruch zur mittleren Dichte der RMC-Modelle von  $2,53 \text{ g/cm}^3$  steht. Diese Dichte des eingesetzten Struk-



turmodells wurde bei den Optimierungen unverändert gelassen, denn einige Test-Optimierungen mit Modellen geringerer Dichte (erzeugt durch entsprechende Vergrößerung der Simulationszelle) hatten gezeigt, dass sich damit (bei vergleichbaren Optimierungszeiten) nur eine weniger gute Passung zu den experimentellen Daten erreichen ließ. Dies erscheint jetzt plausibel, da in diesen Modellen eine noch stärkere Kontraktion der Struktur nötig gewesen wäre, um erstens in Übereinstimmung mit den experimentellen Beugungsdaten und zweitens energetisch nicht zu ungünstig zu sein.

Die Dichte-Problematik wurde auch von Hannemann und Schön [160] diskutiert, deren Modelle in den Hohlraum-freien Regionen durchweg Dichten von etwa 2,5 bis 2,8 g/cm<sup>3</sup> aufweisen. Ähnliche Dichten für die Hohlraum-freien Regionen kann man auch in den hier erzeugten Struktur-Modellen annehmen. Die Autoren kommen ebenfalls zu dem Schluss, dass in den experimentell erzeugten Strukturen vermutlich nanoskalige Hohlräume existieren.

### 4.4.2.7 Zweite Nachbarn

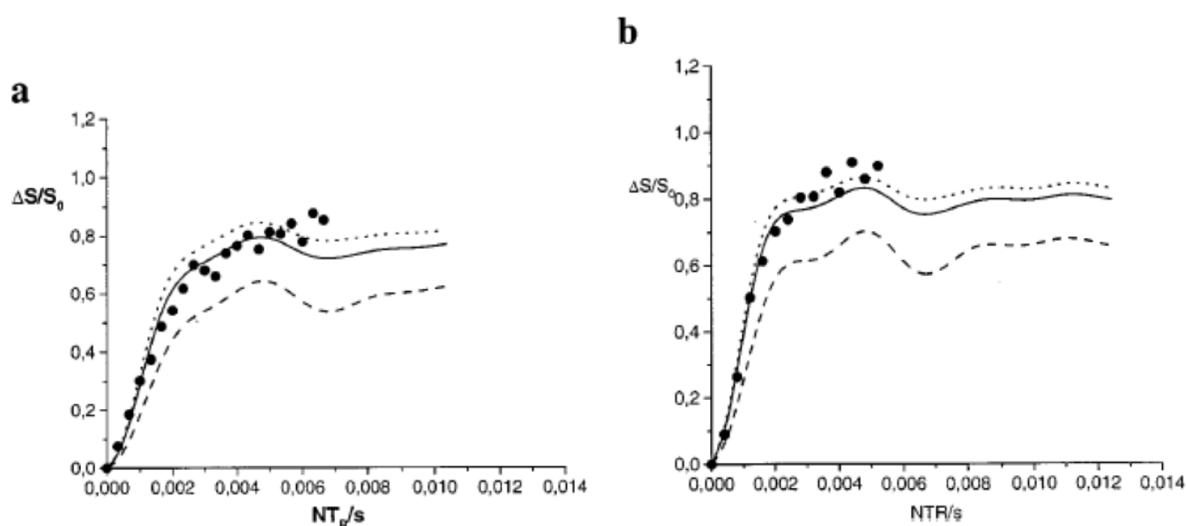
Wie oben gezeigt wurde, verändert die Berücksichtigung von *NMR*-Daten bei der *RMC*-Optimierung die Häufigkeit der in den Modellen auftretenden Koordinations-Umgebungen. Bereits bei der Analyse der in den Modellen auftretenden Ringe zeigte sich, dass dadurch indirekt auch größere Struktureinheiten beeinflusst werden. Die qualitative Analyse der *BN*-Ketten in den Modellen (Abbildung 4.4.25) führte schließlich zu der Hypothese, dass es in den Modellen *Bor*- und *Silizium*-reiche Regionen gibt. Eine Möglichkeit, diese Hypothese quantitativ zu überprüfen ist die Analyse der Zahl der zweitnächsten Nachbarn<sup>38</sup>. Die Zahl der zweiten Nachbarn wurde auch in einer *NMR*-Untersuchung experimentell bestimmt [15], so dass durch Vergleich der in den *RMC*-Modellen gefundenen Werte mit diesen experimentellen Daten ein interessanter Qualitätstest für die generierten Strukturmodelle möglich wird.

Natürlich ist ein *RMC*-Strukturmodell um so besser, je mehr Daten in die Optimierung eingehen. Die hier generierten Strukturmodelle sind im Einklang mit den bei der Optimierung verwendeten Beugungs- und zusätzlich auch mit *NMR*-Daten. Und als Folge der Berücksichtigung der potenziellen Energie bei der Optimierung erscheint auch die Struktur der Modelle realistisch, wie sich in den Statistiken der Koordinations-Umgebungen zeigte. Wie gut aber ist die Übereinstimmung der Modelle mit experimentellen Daten, die nicht in die Optimierung eingingen? Weiter oben wurden bereits Schwächen der Modelle bezüglich der auftretenden *B*- und *Si*-Koordinationsumgebungen diskutiert. Diese Daten beschreiben die Struktur lediglich bis zur ersten Koordinationssphäre. Die hier analysierten Daten beschreiben hingegen länger-reichweitige Strukturmerkmale.

---

<sup>38</sup> Wie aus der Zahl der zweitnächsten Nachbarn auf die Existenz *Bor*- und *Silizium*-reicher Gebiete geschlossen werden kann, ist vermutlich nicht ohne weiteres einsichtig. Dieser Zusammenhang wird weiter unten noch näher erläutert werden.

Die experimentelle Bestimmung der Zahl der zweiten Nachbarn erfolgte durch Doppelresonanz-NMR-Experimente an  $^{29}\text{Si}$ -angereicherten Proben, bei denen man sich die *dipolare Kopplung* zwischen zwei Kernen zunutze machte (siehe auch Seite 37). Die heteronuklearen Fälle (Bestimmung der Zahl der Boratome in der zweiten Koordinationssphäre von Silizium und umgekehrt) wurden durch  $^{29}\text{Si}\{^{11}\text{B}\}$ -REAPDOR- und  $^{11}\text{B}\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR-Experimente behandelt. Zur Bestimmung der B-B- und Si-Si-zweitnächsten Nachbarn wurden  $^{11}\text{B}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -Spinecho-NMR-Experimente durchgeführt. Allen Experimenten ist gemeinsam, dass der Abfall eines NMR-Signals in Abhängigkeit von einer Evolutionszeit gemessen wurde. Aus dem Verlauf dieser Funktion wurden im Rahmen verschiedener Annahmen die Zahlen der zweiten Nachbarn abgeleitet. Da die Spin-Spin-Kopplung vom Abstand der Kerne abhängig ist (sie ist proportional zu  $1/r^3$ ), wurden dazu unter anderem die internuklearen Abstände benötigt. Dafür wurde in der experimentellen Auswertung jeweils ein statischer Wert eingesetzt, der der radialen Verteilungsfunktion aus einem Neutronenbeugungsexperiment entnommen wurde<sup>39</sup>.



**Abbildung 4.4.42:** Simulation der  $^{29}\text{Si}\{^{11}\text{B}\}$ -REAPDOR-Kurven (Abbildung 7 aus Ref. [15]). a)  $\nu_{\text{MAS}}=5$  kHz,  $\nu_{\text{RF}}(^{11}\text{B})=89$  kHz b)  $\nu_{\text{MAS}}=6$  kHz,  $\nu_{\text{RF}}(^{11}\text{B})=48$  kHz. Oberste Kurven: Simulation für zwei B-Atome im Abstand 2,74 Å. Unterste Kurven: Simulation für ein B-Atom im Abstand 2,74 Å. Mittlere Kurven: Simulation unter Annahme von 1,8 B-Atomen im Abstand 2,74 Å. Dicke Punkte: experimentelle Daten.

Um dem Leser einen Eindruck von der Auswertung der experimentellen Daten zu ermöglichen, ist in Abbildung 4.4.42 exemplarisch die in Ref. [15] zu findende Auswertung der  $^{29}\text{Si}\{^{11}\text{B}\}$ -REAPDOR-Daten gezeigt. Die jeweils obere Kurve ist eine Simulation der experimentellen Daten unter Annahme von zwei  $^{11}\text{B}$ -Kernen als zweitnächste Nachbarn eines Siliziumatoms, die unteren Kurven wurden unter Annahme von einem  $^{11}\text{B}$ -Kern in der zweiten Koordinationssphäre berechnet (potenzielle Einflüsse von Wechselwirkungen mit mehr als zwei  $^{11}\text{B}$ -Kernen wurden nicht berücksichtigt). Die Punkte sind die experimentellen Daten. Unter Annahme von im Mittel 1,8 Boratomen in der zweiten Koordinationssphäre (genauer: im Abstand 2,74 Å vom Si-Atom) wurden die mittleren Kurven in Abbildung

<sup>39</sup> Angesichts der breiten Verteilungen der interatomaren Abstände, die man in der Keramik findet, ist das natürlich nur eine Näherung.

4.4.42 erhalten. Diese Kurven passen gut zu den experimentellen Daten (entscheidend ist vor allem der Verlauf bei kleinen Evolutionszeiten), die in der Veröffentlichung angegebene Fehlergrenze von  $\pm 0,1$  Boratomen erscheint jedoch angesichts des Fits und angesichts diverser weiterer Annahmen, die in die Simulation der Kurven einfließen, sehr klein. Ähnliches gilt für die Auswertungen der übrigen Daten in der Veröffentlichung. Bei der Beurteilung der Resultate sollte man diese Schwächen des Experiments berücksichtigen.

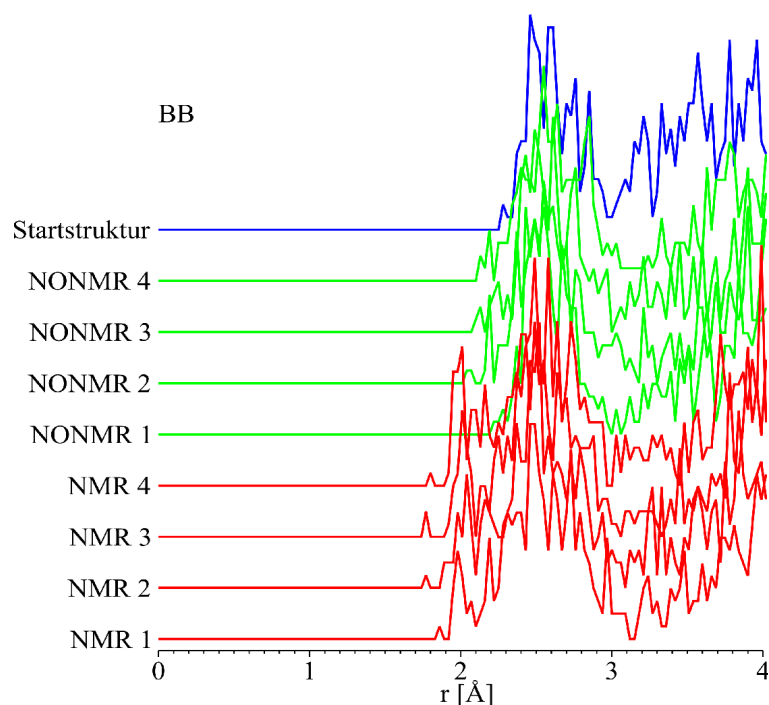


Abbildung 4.4.43: Mittlere Zahl der Nachbarboratome B im Abstand  $r$  von einem B-Atom.

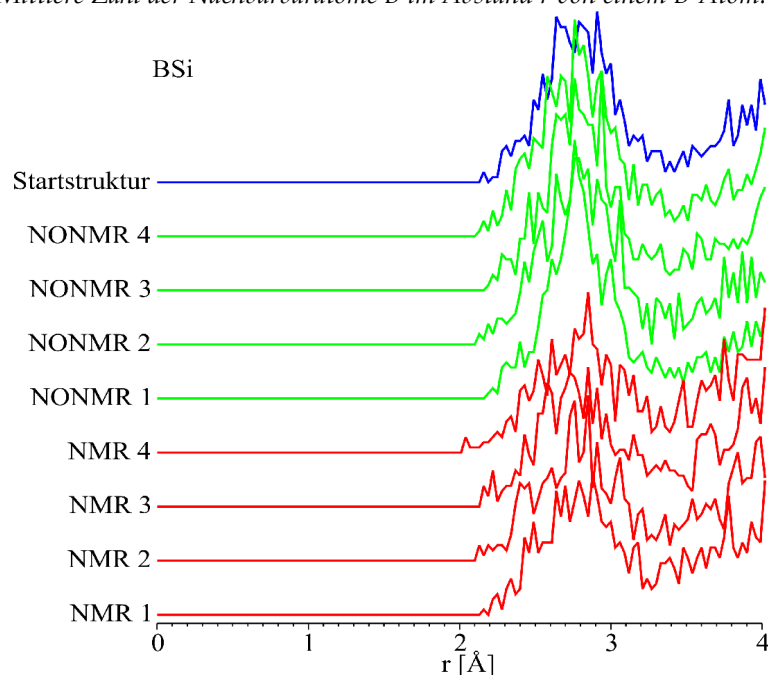


Abbildung 4.4.44: Mittlere Zahl der Nachbarboratome Si im Abstand  $r$  von einem B-Atom.

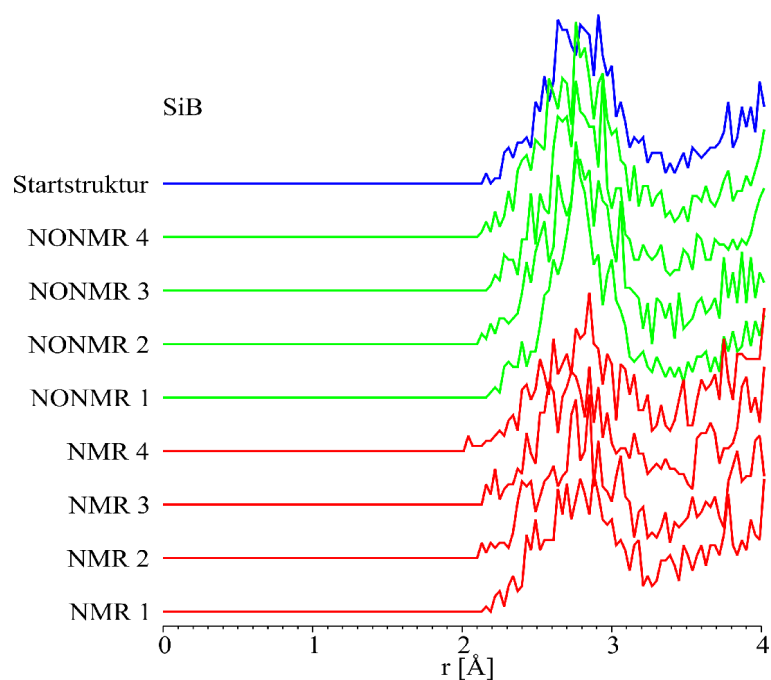


Abbildung 4.4.45: Mittlere Zahl der Nachbaratome B im Abstand  $r$  von einem Si-Atom.

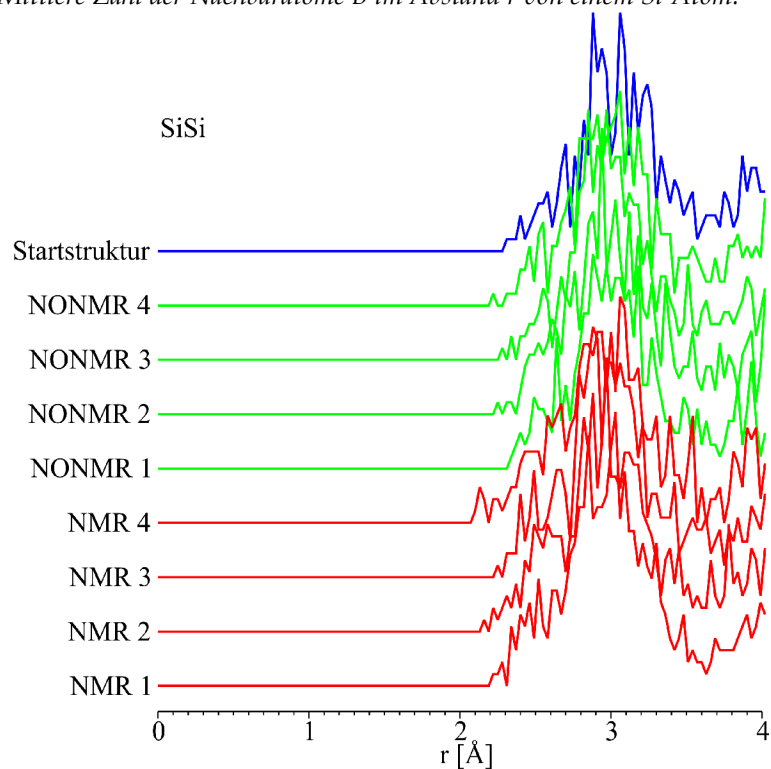


Abbildung 4.4.46: Mittlere Zahl der Nachbaratome Si im Abstand  $r$  von einem Si-Atom.

Bei der Bestimmung der Zahl der zweitnächsten Nachbarn in den Modellen steht man zunächst vor dem Problem, die zweite Koordinationssphäre in den Abstandsverteilungsfunktionen<sup>40</sup> der Modelle festzulegen. In den Abbildungen 4.4.43 bis 4.4.46 ist zu erkennen, dass die zweite Koordinationssphä-

<sup>40</sup> Prinzipiell kann man die Zahl der zweiten Nachbarn entweder aus den Abstandsverteilungsfunktionen bestimmen oder aus dem Bindungsgraphen, der auch der Bestimmung der Koordinationsfiguren zugrunde liegt. Da auch die experimentell bestimmten Zweitnachbar-Zahlen basierend auf Abständen ermittelt wurden, erschien die Bestimmung aus den Abstandsverteilungsfunktionen der Modelle sinnvoller.

re mit höheren Koordinationssphären überlappt, so dass ihre Obergrenze nur unscharf definiert ist. Bei der Summation der zweiten Nachbarn stellt sich dann die Frage, bis zu welchem Maximalabstand die Summation durchzuführen ist. Diesem Problem wurde hier folgendermaßen begegnet:

Wenn ein eindeutiges Minimum der Abstandsverteilungsfunktion nach dem Zweitnachbar-Peak zu erkennen war, wurde bis zu diesem Minimum summiert<sup>41</sup>. Falls mehr als ein Minimum zu erkennen war, wurden zwei Summationen durchgeführt: eine bis zur nächsten plausibel erscheinenden Obergrenze der *Radialverteilungsfunktion* und eine bis zur weitesten plausibel erscheinenden Obergrenze. Aus den Ergebnissen dieser Summationen wurde der Mittelwert gebildet. Als Maß für die Unsicherheit wurde in diesem Fall auch die Standardabweichung der so ermittelten Zahl der zweiten Nachbarn berechnet. In den Fällen, in denen ein eindeutiges Minimum nach dem Zweitnachbar-Peak erkennbar war, wurde keine Standardabweichung berechnet. Man sollte jedoch bedenken, dass auch diese Werte mit einer Unsicherheit behaftet sind. In Tabelle 4.4.9 sind die auf diese Weise aus den Modellen und der Startstruktur ermittelten Zahlen zweiter Nachbarn von Bor- und Stickstoffatomen dargestellt.

	Start- struktur	NMR 1	NMR 2	NMR 3	NMR 4	NO NMR 1	NO NMR 2	NO NMR 3	NO NMR 4	exp. [15]	statis- tisch <sup>1</sup>
<b>BXB</b>	2,6 ±0,4	3,5 ±0,2	3,7 ±0,3	3,5 ±0,1	3,5 ±0,3	2,5	2,7 ±0,1	2,7 ±0,2	2,7 ±0,1	4,5 ±0,5	2,6
<b>BXSi</b>	3,7	3,1	3,0 ±0,2	3,2 ±0,3	3,0 ±0,4	4,1 ±0,2	4,1 ±0,2	4,0 ±0,2	4,2 ±0,2	1,4 ±0,2	3,4
<b>Σ</b>	6,3	6,5	6,7	6,7	6,5	6,6	6,9	6,8	6,9	5,9	6,0
<b>SiXB</b>	3,7	3,2 ±0,3	3,0 ±0,2	3,2 ±0,3	3,3 ±0,3	4,0 ±0,3	4,1 ±0,2	4,0 ±0,2	4,3 ±0,3	1,8 ±0,1	3,4
<b>SiXSi</b>	4,1 ±0,2	5,1	4,7 ±0,4	4,8 ±0,3	4,8 ±0,1	4,2 ±0,3	4,5 ±0,3	4,4 ±0,4	4,2 ±0,3	6,5 ±0,5	4,6
<b>Σ</b>	7,8	8,2	7,7	8,0	8,0	8,2	8,6	8,4	8,4	8,3	8,0

**Tabelle 4.4.9:** Mittlere Zahl der zweiten Nachbarn aus Integration der Abstandsverteilungsfunktionen. Wie die angegebenen Fehlergrenzen zustande kommen, wird im Text erläutert.

<sup>1)</sup> Zahl der zweiten Nachbarn bei rein statistischer Verteilung ohne Bevorzugung eines Bindungsmusters.

Von der Zahl der zweiten Nachbarn lässt sich auf bevorzugte Bindungsmuster in der Keramik schließen und daraus auf die bereits erwähnte Existenz Bor- und Silizium-reicher Gebiete. Wie das funktioniert sei hier kurz erläutert:

$Si_3B_3N_7$  besteht aus N-verknüpften  $SiN_4$ - und  $BN_3$ -Einheiten. Daraus folgt, dass Silizium acht und Bor sechs zweitnächste Nachbarn hat. Wäre die Verknüpfung dieser Einheiten rein statistisch, wären also die Verknüpfungen  $N_3Si-N-BN_2$ ,  $N_3Si-N-SiN_3$  und  $N_2B-N-BN_2$  gleich wahrscheinlich, hätte Bor im Mittel  $3/7 \times 6 = 2,57$  Bor-Atome und  $4/7 \times 6 = 3,43$  Silizium-Atome als zweitnächste Nachbarn. In diese Rechnung geht neben der Gesamtzahl von sechs zweitnächsten Nachbarn des Bors auch die Tatsache ein, dass Silizium aufgrund seiner Vierbindigkeit mit einer höheren Wahrscheinlichkeit als

<sup>41</sup> Aufgrund der Überlappung der Koordinationssphären ist auch dies selbstverständlich nicht völlig exakt.

Zweitnachbar bindet als das lediglich dreibindige Bor. Mit Silizium als Zentralatom erhält man nach analogen Überlegungen die in Tabelle 4.4.9 in der letzten Spalte gezeigten Werte<sup>42</sup>. Die komprimierte Aussage der experimentellen Daten ist also, dass  $BN_3$ - und  $SiN_4$ -Einheiten nicht statistisch verknüpft sind, sondern dass bevorzugt Verknüpfungen  $N_2B-N-BN_2$  und  $N_3Si-N-SiN_3$  vorliegen. Daraus folgt, dass es zumindest auf sehr kleiner Größenskala<sup>43</sup> Silizium- und Bor-reiche Gebiete geben muss.

	Start- struktur	NMR 1	NMR 2	NMR 3	NMR 4	NO NMR 1	NO NMR 2	NO NMR 3	NO NMR 4	exp. [15]	statis- tisch
<b>BXB</b>	41%	53%	55%	52%	54%	38%	40%	41%	39%	76%	43%
	±6%	±2%	±4%	±2%	±5%	±1%	±1%	±3%	±2%	±8%	
<b>BXSi</b>	59%	47%	45%	48%	46%	62%	60%	59%	61%	24%	57%
			±3%	±4%	±6%	±3%	±3%	±3%	±4%	±3%	
<b>SiXB</b>	47%	39%	39%	40%	40%	49%	48%	48%	50%	22%	43%
		±3%	±3%	±4%	±4%	±4%	±3%	±3%	±4%	±1%	
<b>SiXSi</b>	53%	61%	61%	60%	60%	51%	52%	52%	50%	78%	57%
	±3%		±6%	±4%	±1%	±3%	±3%	±5%	±3%	±6%	

**Tabelle 4.4.10:** Mittlere Zahl der zweiten Nachbarn aus Tabelle 4.4.9, bezogen auf die Summe der B- und Si-zweitnächsten Nachbarn.

Man erkennt in Tabelle 4.4.9, dass die mit Berücksichtigung von NMR-Daten optimierten Modelle diesen Trend zumindest qualitativ reproduzieren: Bor »bevorzugt« als zweiten Nachbarn *Bor* und *Silizium Silizium*. Ein erfreulicher Hinweis darauf, dass selbst die (hier nur vergleichsweise simple) Einbindung von NMR-Daten in die *Reverse-Monte-Carlo*-Optimierung die Qualität der Strukturmodelle verbessert. Die rein qualitativ aufgrund der in den Modellen zu erkennenden *BN*-Ketten (vgl. Abbildung 4.4.25) aufgestellte Schlussfolgerung, dass es in den Modellen *Si*- und *B*-reiche Gebiete geben muss, wird von diesen Daten nur für die mit NMR-Daten optimierten Modelle bestätigt.

Abgesehen von den quantitativen Abweichungen von den experimentellen Daten haben die in Tabelle 4.4.9 gezeigten Daten noch einen weiteren Schönheitsfehler: die Gesamtzahl der zweiten Nachbarn des Bors ist in den optimierten Modellen durchweg größer als der aus dem Bindungsschema folgende Wert von sechs. Man könnte auf die Idee kommen, dass unter diesem Manko die Vergleichbarkeit mit den experimentellen Daten leidet. Deshalb wurden die Daten aus Tabelle 4.4.9 versuchsweise auf die Gesamtzahlen der zweitnächsten *B*- und *Si*-Nachbarn normiert. Diese normierten Daten sind in Tabelle 4.4.10 zusammengestellt. Wie man sieht, ändert diese Normierung jedoch nichts an den bereits in Tabelle 4.4.9 erkennbaren Resultaten.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die auch an NMR-Daten angepassten Strukturmodelle die auch experimentell gefundenen Bevorzugen der Verknüpfungen der  $BN_3$ - und  $SiN_4$ -Einheiten aufweisen. Trotz vergleichbarer Passung an die experimentellen Beugungsdaten weisen die ohne

<sup>42</sup> Die hier gezeigten Werte unterscheiden sich von den in Ref. [15] gezeigten Werten, da dort die unterschiedliche Bindigkeit von Bor und Silizium nicht berücksichtigt wurde.

<sup>43</sup> Gegen größere Inhomogenitäten sprechen elektronenmikroskopische Untersuchungen [16], in denen eine homogene Element-Verteilung bis hinab zu einer Größenskala von etwa 7 Å ermittelt wurde.

NMR-Daten optimierten Modelle dieses Merkmal nicht auf. Die quantitativen Diskrepanzen zwischen den Modellen und dem Experiment deuten auf Schwächen des Modells hin. Allerdings erscheinen die in [15] angegebenen Fehlergrenzen der experimentellen Werte auch recht niedrig angesichts der in die Berechnung der Werte aus den experimentellen Daten eingeflossenen Annahmen (vgl. die Bemerkungen zu den experimentellen Daten am Anfang dieses Abschnitts).

### 4.4.3 Resümee

Durch Einbeziehung von NMR-Daten in eine *Reverse-Monte-Carlo*-Modellierung ist es erstmals gelungen, Strukturmodelle für amorphes  $Si_3B_3N_7$  zu entwickeln, die sowohl im Einklang mit Beugungsdaten aus Röntgen-, Neutronen- und Elektronenbeugungsexperimenten als auch mit dem  $^{15}N$ -NMR-Spektrum dieser Verbindung sind. Die Statistiken der Koordinationsumgebungen deuten darauf hin, dass das Modell auch in vernünftiger Übereinstimmung mit den  $^{11}B$ - und  $^{29}Si$ -Spektren des  $a$ - $Si_3B_3N_7$  ist<sup>44</sup>. Erstmals ist es auch gelungen, eine Interpretation des breiten Peaks im  $^{15}N$ -NMR-Spektrum des  $a$ - $Si_3B_3N_7$  zu liefern. Dies war zuvor daran gescheitert, dass die  $N$ -chemischen Verschiebungen in gemischten Stickstoff-Umgebungen  $NB_2Si$  und  $NBSi_2$  nicht bekannt waren. Diese Wissenslücke wurde im Rahmen dieser Dissertation durch quantenchemische Untersuchungen geschlossen (siehe Kapitel 4.3).

Die Berücksichtigung der  $N$ -NMR-Daten bei der Optimierung wirkt sich vor allem auf die in den Modellen zu findenden Stickstoff-Koordinationsumgebungen aus.  $Si$ - und  $B$ -Umgebungen bleiben weitgehend unbeeinflusst. Als Folge davon werden auch größer-skalige Strukturmerkmale beeinflusst. Interessant sind hier vor allem die mit experimentellen Resultaten vergleichbaren Zahlen zweiter  $Si$ - und  $B$ -Nachbarn von  $B$ - und  $Si$ -Atomen. Diese sind in den mit NMR-Daten optimierten Modellen in weitaus besserer Übereinstimmung mit dem Experiment als in den ohne NMR-Daten optimierten Modellen. Auch die Ringstatistiken zeigen systematische Unterschiede zwischen den mit und ohne NMR-Daten optimierten Modellen.

Wie bereits erwähnt sind die Strukturmodelle noch nicht perfekt. Unerfreulich ist vor allem der Anteil von  $BN_4$ -Umgebungen, sowie der Anteil von  $SiN_3$ -Umgebungen (letzterer ist jedoch zumindest teilweise auf die breite  $SiN$ -Abstandsverteilung zurückzuführen, die Probleme bei der Bestimmung der Koordinationsumgebungen macht). Beide Probleme ließen sich durch die Einführung weiterer Nebenbedingungen in die Optimierungen lösen, entweder in Form von Koordinationszahlen-Neben-

---

<sup>44</sup> Aus diesen Spektren wird gefolgert, dass Si in verzerrten  $SiN_4$ -Umgebungen vorliegt und Bor in  $BN_3$ -Umgebungen. Dies entspricht im wesentlichen auch den Resultaten der Koordinationszahlen-Statistiken. Nicht im Einklang mit den Experimenten steht ein geringerer Anteil von  $BN_4$ -Umgebungen, sowie ein größerer Anteil von  $SiN_3$ -Umgebungen. Letzterer ist aber vermutlich zumindest teilweise auf Probleme der Koordinationsumgebungs-Bestimmungsmethode mit der breiten  $SiN$ -Abstandsverteilung zurückzuführen.

bedingungen oder durch zusätzliche Berücksichtigung der  $^{11}\text{B}$ - und  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren bei der Optimierung.

Der wohl schwächste Punkt der angewandten Methode ist die Art, wie die NMR-Shifts bei der Optimierung berechnet wurden. Da es nicht gelungen war, bessere Parametrisierungen zu entwickeln, wurden die NMR-shifts in  $\text{NSi}_3$ -,  $\text{NB}_2\text{Si}$ - und  $\text{NBSi}_2$ -Umgebungen lediglich in Abhängigkeit von der Koordinationsumgebung berechnet. Angesichts des breiten Bereichs, über den sich die chemischen Verschiebungen einer Koordinationsumgebung erstrecken, erscheint das als sehr grobe Näherung und bringt über die Festlegung der Parameter der Gauß-Peaks der Shifts der Koordinationsumgebungen auch eine gewisse Willkür in den Modellierungsprozess. Sehr wünschenswert wären deshalb bessere Parametrisierungen der chemischen Verschiebungen. Bis diese gefunden werden (falls überhaupt, denn wie sich gezeigt hat, ist der Zusammenhang zwischen chemischer Verschiebung und Struktur in Festkörper recht komplex) ist der hier verfolgte Ansatz jedoch wohl der bestmögliche.

Es ist interessant, die hier präsentierten Strukturmodellen mit Strukturmodellen anderer Autoren zu vergleichen. Hannemann *et al* [159][160][161] erzeugten eine ganze Reihe von Strukturmodellen für amorphes  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ . Diese wurden generiert, indem mit verschiedenen Methoden erstellte Strukturen in einer abschließenden *Reverse-Monte-Carlo*-Rechnung verfeinert wurden. Der Fokus lag, anders als in dieser Arbeit, nicht auf der *Reverse-Monte-Carlo*-Optimierung, sondern auf der Erzeugung der Rohmodelle. In Ref. [160] werden fünf verschiedene Methoden für die Modell-Erzeugung beschrieben:

1. Abkühlen einer Schmelze eines hypothetischen  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Kristalls. Dies entspricht den auch hier als Startstrukturen eingesetzten Modellen.

2. Sintern von Kristallfragmenten aus  $\text{BN}$  und  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

3. Aufbau von Clustern nach einem *Molecular-Modelling*-Ansatz. Dieser Ansatz entspricht dem in dieser Arbeit zur Erzeugung der *Cluster-Modelle* (Kapitel 4.2.1.1 auf Seite 124) angewandten Ansatz. Der Unterschied besteht darin, dass Hannemann *et al* Ausschnitte aus den so erzeugten Clustern in periodische Randbedingungen einbetteten.

4. Modell-Aufbau durch *Random-Close-Packing*.

5. Modellaufbau nach einer von den Autoren so genannten »Sol-Gel-Route«. Eine detaillierte Beschreibung dieses Verfahrens findet sich in Ref. [159], die Beschreibung einer modifizierten Variante in Ref. [161].

Die nach diesen Methoden generierten Modelle wurden abschließend in einer *Reverse-Monte-Carlo*-Rechnung durch Anpassung an lediglich zwei Beugungsexperimente (radiale Verteilungsfunktionen aus Röntgen- und Neutronenstreuungs-Experimenten) verfeinert. Dabei wurde, wie in den Rech-



nungen dieser Arbeit, als zusätzlicher Teil der Kostenfunktion die potenzielle Energie der Modelle berücksichtigt.

Die Übereinstimmung der Beugungsdaten der optimierten Modelle mit den experimentellen Daten ist von ähnlicher Qualität wie bei den Modellen dieser Arbeit. Die beste Übereinstimmung mit den experimentellen Beugungsdaten wurde mit den nach Methode 2 erzeugten Kristallit-Modellen erhalten. Ähnlich wie die in dieser Arbeit generierten Modelle enthalten auch alle von Hannemann *et al* vorgeschlagenen Modelle neben  $SiN_4$ - und  $BN_3$ -Baugruppen geringere Anteile falsch koordinierten Bors und Siliziums in Form von  $BN_4$ - und  $SiN_3$ -Einheiten. Besonders hoch sind die Anteile dieser Koordinationsumgebungen in den nach den Methoden 2, 4 und 5 erzeugten Modellen.

Die Häufigkeit verschiedener Stickstoff-Umgebungen  $NB_xSi_{3-x}$  in den Modellen hängt von der Methode zur Modellerzeugung ab. Die nach den Methoden 1, 3, 4 und 5 generierten Modelle zeigen Präferenzen für gemischte Umgebungen  $NB_2Si$  und  $NBSi_2$ . Diese Zusammensetzung findet man auch in den in dieser Arbeit ohne Berücksichtigung von NMR-Daten generierten Modellen. Das Kristallit-Modell (Methode 2) enthält hingegen mehrheitlich die in den Kristalliten enthaltenen homogenen Koordinationsumgebungen  $NB_3$  und  $NSi_3$ . Die in den in dieser Arbeit mit Berücksichtigung von NMR-Daten generierten Modellen zu findenden Verteilungen von Stickstoff-Koordinationsumgebungen (mehrheitlich  $NSi_3$ - und  $NB_2Si$ -Umgebungen, zu etwas geringeren Anteilen  $NBSi_2$ - und  $NB_3$ -Umgebungen) findet man in keinem der in Ref. [160] vorgeschlagenen Modelle.

Auch die Zweitnachbarstatistik hängt ab von der Methode zur Modellerzeugung. Erstaunlich nahe kommen den experimentell ermittelten Werten<sup>45</sup> die nach Methode 2 erzeugten Kristallit-Modelle. Die Zweitnachbarstatistiken der übrigen Modelle weisen durchweg größere Abweichungen zu den experimentellen Werten auf. In den nach Methode 1 generierten Modellen (diese sind mit den hier entwickelten Strukturmodellen am ehesten vergleichbar) ist Silizium in der zweiten Koordinationssphäre im Mittel von 3,81  $Si$ - (exp.: 6) und 3,99  $B$ -Atomen (exp.: 1,8) umgeben, Bor hat 1,96  $B$ - (exp.: 4,5) und 3,99  $Si$ -Atome (exp.: 1,4) als zweitnächste Nachbarn. Die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ist also deutlich schlechter als in den in dieser Arbeit vorgestellten Modellen, die mit Berücksichtigung von NMR-Daten erzeugt wurden (im Mittel 4,85  $Si$ - $Si$ -, 3,1  $Si$ - $B$ -, 3,55  $B$ - $B$ - und 3,0  $B$ - $Si$ -zweitnächste Nachbarn).

Die Vergleiche zeigen, dass der hier verfolgte *Reverse-Monte-Carlo*-Ansatz die Qualität der Strukturmodelle bei gegebener Startstruktur verbessert. Aufgrund des offenbar großen Einflusses der Startstruktur ist zu erwarten, dass sich weitere Verbesserungen der Modelle außer durch die bereits angesprochene Erweiterung der Nebenbedingungen bei der Optimierung durch Einsatz besserer Startstrukturen erzielen lassen.

<sup>45</sup> Bezüglich der Verlässlichkeit dieser Daten sei an die Diskussion in Kapitel 4.4.2.7 erinnert.



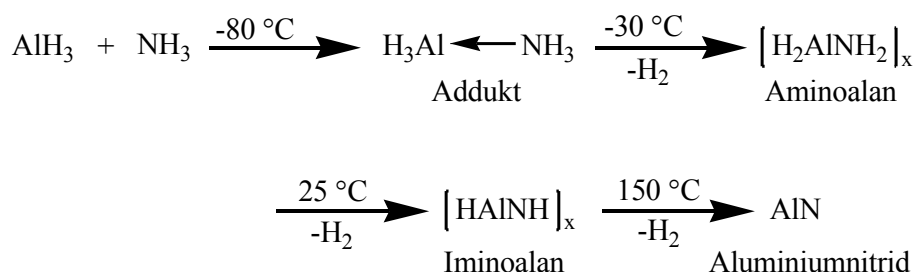
# 5 Aluminium-Stickstoff-Verbindungen

Die hier beschriebenen Rechnungen entstanden im Rahmen einer Zusammenarbeit mit den experimentellen Arbeitsgruppe von Prof. Schulz und Dr. Hoffbauer an der Universität Bonn. In der Arbeitsgruppe von Prof. Schulz wurde die Chemie von Amino-Alanen mit sterisch anspruchsvollen *Diisopropylphenylamin*-Liganden untersucht, Dr. Hoffbauer führte die  $^{27}\text{Al}$ - und  $^{15}\text{N}$ -NMR-Messungen durch. Fernziel dieser Arbeiten war die Entwicklung neuer molekularer Vorläufer-Substanzen (Präkursoren) zur Synthese von *Aluminiumnitrid* (*AlN*). *Aluminiumnitrid* zeichnet sich durch eine Reihe interessanter Eigenschaften wie hohe thermische Leitfähigkeit (bei moderaten Temperaturen besser als die von Kupfer), verbunden mit geringer elektrischer Leitfähigkeit (etwa wie  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), sowie einem thermischen Ausdehnungskoeffizient ähnlich dem von Silizium aus. Damit eignet sich *AlN* beispielsweise als elektrisch isolierende, jedoch gut Wärme abführende Beschichtung von elektronischen Bauteilen. *AlN* hat noch eine Reihe weiterer interessanter Eigenschaften, auf die einzugehen hier jedoch zu weit führen würde.

Das Ziel, das in der Arbeitsgruppe Schulz verfolgt wurde, war die Synthese von *AlN* aus molekularen Vorläufer-Verbindungen. Die ergänzend zu den experimentellen Arbeiten durchgeführten Rechnungen sollten zu einem besseren Verständnis der Reaktionen dieser Verbindungen beitragen und helfen, die experimentellen NMR-Daten der amorphen Zwischenprodukte bei der Synthese von *AlN* aus den Präkursoren zu interpretieren. Die theoretischen Untersuchungen gliedern sich in drei Bereiche:

1. Untersuchung der Stärke der koordinativen Bindung zwischen *Al* und verschiedenen Aminen. Über die relativen Stabilitäten dieser Komplexe war experimentell und theoretisch nur wenig bekannt. Die Berechnungen sollten helfen, die geeignetste Base zur koordinativen Stabilisierung der Amino-Alane zu finden.
2. Berechnung der *Al*- und *N*-NMR-chemischen Verschiebungen der synthetisierten Aminoalane. Die Kenntnis der NMR-chemischen Verschiebungen dieser Verbindung war für die Analyse der NMR-Spektren der *AlN*-Vorstufen von Interesse.
3. Berechnung der *Al*- und *N*-chemischen Verschiebungen in *AlN*. Auch diese Rechnungen sollten die Extraktion struktureller Information aus den NMR-Spektren der *AlN*-Vorstufen ermöglichen. Dabei ging es nicht nur darum, Informationen über die chemischen Verschiebungen in *AlN* zu erhalten (diese waren experimentell zumindest für die thermodynamisch stabile *AlN*-Modifikation bekannt) sondern auch darum, Aussagen über die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Struktur zu ermöglichen.

Bevor auf die Ergebnisse der theoretischen Untersuchungen eingegangen wird, sei kurz die Chemie im Umfeld dieser Verbindungen vorgestellt. Bereits 1955 hatten Wiberg und May [163][164] gefunden, dass sich Addukte aus *Aluminiumwasserstoff* und *Ammoniak* über polymere Zwischenstufen zu festem *AlN* umsetzen lassen.



**Abbildung 5.1:** Reaktionen bei der Bildung von *AlN* aus *Alan* und *Ammoniak*.

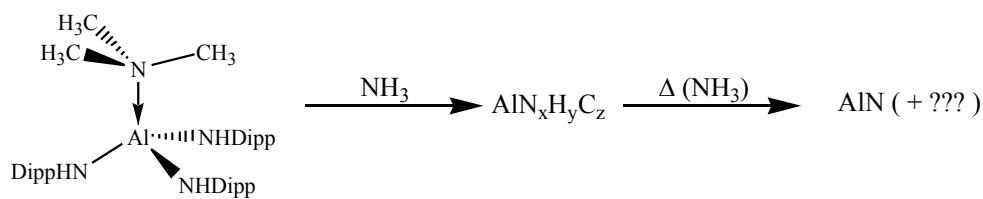
In neuerer Zeit fanden Reaktionen dieses Typs verstärkt Interesse, da sie prinzipiell die Möglichkeit bieten, aus molekularen Vorläufern in *CVD*-Prozessen dünne Schichten aus *AlN* zu synthetisieren. Die in Wibergs Reaktion verwendeten Moleküle eignen sich dafür nicht, da bereits bei sehr tiefer Temperatur Polymerisation unter  $\text{H}_2$ -Abspaltung einsetzt. Stattdessen wird häufig  $\text{H}_3\text{AlN}(\text{CH}_3)_3$  verwendet<sup>2</sup>. Bei Ersatz von  $\text{H}_3\text{AlNH}_3$  durch  $\text{H}_3\text{AlNR}_3$  (R=Kohlenwasserstoff-Rest) ist zusätzlich  $\text{NH}_3$  als externe Stickstoff-Quelle nötig, andernfalls erhält man durch Basen-Abspaltung lediglich Aluminium. Die so hergestellten Materialien sind mehr oder weniger mit Kohlenstoff kontaminiert. Verwendung *H*-substituierter Präkursoren (mit *AlH*- und *NH*-Funktionen im Molekül) reduziert zwar die Kohlenstoff-Kontamination [23], die entsprechenden Verbindungen haben jedoch eine sehr starke Neigung zur Oligomerisation unter intermolekularer  $\text{H}_2$ -Abspaltung. Oligomere sind aufgrund ihrer geringeren Flüchtigkeit für einen *CVD*-Prozess weniger geeignet.

Ein Ansatz zur kinetischen Hemmung der Oligomerisation ist der Einbau sperriger Substituenten ins Molekül. Dieser Ansatz wurde in der Arbeitsgruppe Schulz verfolgt. Als sperriger Substituent kam *2,6-Diisopropylphenyl* (im Folgenden *Dipp* abgekürzt) zur Anwendung, was zu Verbindungen des Typs  $\text{R}_3\text{N-Al}(\text{NHDipp})_3$  führte (die Base  $\text{R}_3\text{N}$  verhindert durch koordinative Absättigung des *Al* eine Oligomerisation der Verbindungen durch Ausbildung von Donor-Akzeptor-Bindungen zwischen *Al*-Zentren und *N*-Liganden). Damit bestand die Hoffnung, Präkursoren zu erhalten, die erstens niedermolekular sind (im besten Fall monomolekular) und zweitens *AlH*- und *NH*-Funktionen enthalten, was sich günstig auf die Kohlenstoff-Kontamination des daraus hergestellten *AlN* auswirken sollte.

Zur Synthese von *AlN* wurden die Präkursoren zuerst mehrere Stunden einem  $\text{NH}_3$ -Strom ausgesetzt und anschließend unter  $\text{NH}_3$ -Atmosphäre thermolysiert.

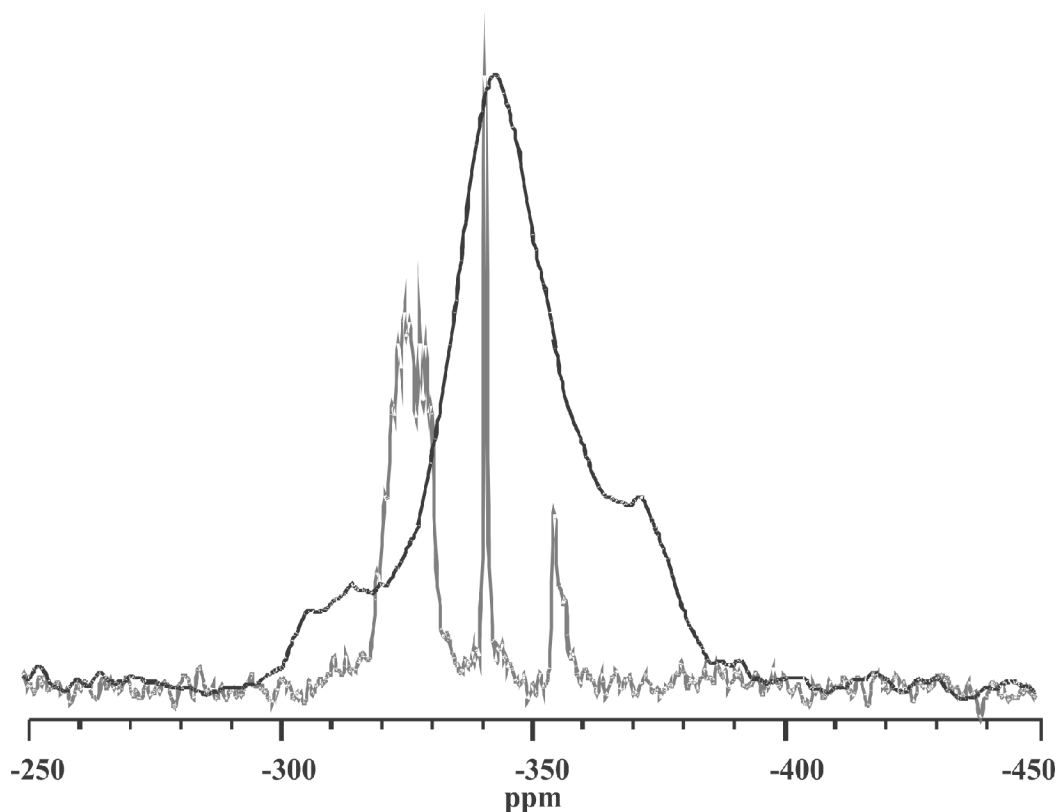
1 CVD: chemical vapor deposition

2 Für weitere Informationen zur Synthese von *Al* und *AlN* aus Präkursoren sei [22] empfohlen, ein neuerer Übersichtsartikel zu diesem Thema.



**Abbildung 5.2:** Ammonolyse und Thermolyse der potenziellen AlN-Präkursoren.

Die  $^{27}\text{Al}$ - und  $^{15}\text{N}$ -NMR-Signale der Ammonolyse-Produkte (farblose, amorphe Feststoffe) zeigen breite Signale, die nur wenig Aussagen über die Strukturen der in den Proben vorliegenden Spezies erlauben (Abbildung 5.3). Das Gleiche gilt für die NMR-Spektren nach der Thermolyse. Die hier beschriebenen theoretischen Untersuchungen sollten zu einer ersten Interpretation dieser Spektren beitragen.



**Abbildung 5.3:**  $^{15}\text{N}(^1\text{H})$ -NMR-Spektrum von sieben Stunden ammonolysiertem  $\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Al}(\text{NHDipp})_3$  (schwarzes Spektrum). Zum Vergleich das NMR-Spektrum vor der Ammonolyse (graues Spektrum; das Signal bei ca. -340 ppm stammt von Verunreinigungen durch  $\text{H}_3\text{AlN}(\text{CH}_3)_3$ ). Dipp=Diisopropylphenyl

Wie noch deutlich werden wird, brachte dieses Projekt bisher keine Resultate, in der sich experimentelle und theoretische Ergebnisse auf fruchtbare Weise verbinden. Dafür gibt es mehrere Gründe. Erstens bestand in dieser Zusammenarbeit mit experimentell arbeitenden Chemikern wie so häufig eine Diskrepanz zwischen dem (vom Experimentator) Wünschenswerten und dem (vom Theoretiker) Machbaren. Wünschenswert wären (möglichst schnelle) Antworten gewesen auf Fragen nach den optimalen Molekülen zur Erreichung eines bestimmten Syntheseziels oder nach der mikrosko-

pischen Struktur der amorphen  $AlN$ -Vorläufer-Festkörper. Aufgrund der Größe und Komplexität der Systeme waren von theoretischer Seite erstens keine schnellen Antworten möglich, und zweitens keine Antworten, die eindeutige und vollständige Erklärungen (etwa der  $NMR$ -Signale der  $AlN$ -Präkursoren-Polymere) lieferten. Man konnte jedoch hoffen, begründete Hypothesen über Struktureinheiten im  $AlN$ -Präkursor-Polymer aufzustellen. Eine detailliertere theoretische Behandlung (beispielsweise eine Simulation des Polymerisationsprozesses durch *Car-Parrinello-Moleküldynamik*, wie sie für die Synthese von  $Si, B, N, C$ -Keramiken von Silke Reinhardt durchgeführt wurde [162]) den Rahmen dieser Doktorarbeit gesprengt hätte. Das zweite Problem dieser Kooperation lag in einer Reihe experimenteller Schwierigkeiten bei der Synthese von  $AlN$  aus den Präkursoren, so dass auf Experimentatoreseite das Interesse an der Weiterverfolgung dieses Projekts abnahm.

## 5.1 Al-N-Bindungsenergien in Alan-Amin-Komplexen

Wie bereits in der Einleitung zu Kapitel 5 angedeutet, ist es zur Unterdrückung der Oligomerisation nötig, die Alane  $AlR_3$  mit einer Stickstoffbase koordinativ abzusättigen. Dabei stellte sich experimentell die Frage, welche Base dafür am besten geeignet ist und wie leicht sich die Basen gegenseitig austauschen lassen. Zur exakten Beantwortung der letzteren Frage wären Untersuchungen der Reaktionskinetiken der Verdrängungsreaktionen nötig gewesen, was mit einem hohen rechnerischen Aufwand verbunden gewesen wäre. Erste Hinweise auf die Austauschbarkeit der Basen lassen sich aber bereits durch eine (rechnerisch vergleichsweise simple) Untersuchung der Bindungsstärken der verschiedenen Basen erhalten. Zur weiteren Vereinfachung wurde das Aminoalan  $Al(NHR)_3$  durch  $AlH_3$  ersetzt. Damit werden zwar sterische Effekte der Diisopropylphenyl-Liganden auf die Bindungsstärke nicht erfasst, die Rechnungen werden jedoch in zweierlei Hinsicht deutlich vereinfacht: Erstens verringert sich die Zahl der zu berücksichtigenden Elektronen und damit die benötigte Rechenzeit. Zweitens vermeidet man Multi-Minima-Probleme durch die hohe Zahl der Freiheitsgrade im  $Al(NH-Dipp)_3$ .

Untersucht wurde die Stärke der  $Al-N$ -Bindung in den in Abbildung 5.1.1 gezeigten Komplexen. Theoretisch untersucht worden war zuvor nur die  $Al-N$ -Bindungsstärke eines dieser Komplexe (*Verbindung 1*) [165], so dass Bedarf nach weiteren rechnerischen Untersuchungen bestand.

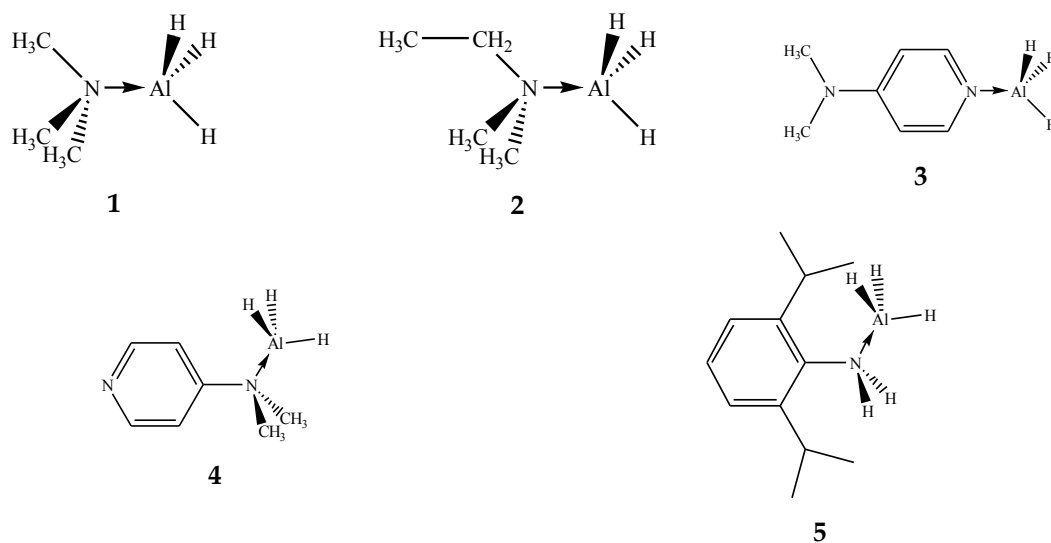


Abbildung 5.1.1: Alan-Amin-Komplexe, deren Al-N-Bindungsstärke untersucht wurde.

Zu Beginn der Rechnungen war nicht sicher, welche Methode zur Berechnung der Bindungsenergien brauchbar ist, deshalb wurden verschiedene Methoden-Kombinationen getestet. Da die Möglichkeit offen bleiben sollte, auch die Bindungsenergien größerer Komplexe zu berechnen, kamen nur möglichst effiziente Verfahren in Frage. Nahe liegend waren also *Dichtefunktional*-Methoden. Jedoch war auch bekannt, dass Dichtefunktionale Probleme bei der Beschreibung von Donor-Akzeptor-Bindungen haben [168]. Daher wurden ergänzend Rechnungen auf *MP2*-Niveau durchgeführt. Zur Verringerung des Rechenaufwandes wurde die *RI*-Näherung bei der Berechnung der Zweielektronen-Integrale angewandt. Damit schieden Hybrid-Dichtefunktionale wie das weit verbreitete *B3-LYP* aus. Lediglich die *BP86*-Funktional-Kombination in Verbindung mit dem *TZVP*-Basissatz aus der Turbomole Basissatz-Bibliothek wurde verwendet<sup>3</sup>.

Für die *BP86*-optimierten Strukturen wurden Berechnungen der Schwingungsfrequenzen durchgeführt, um sicherzustellen, dass die gefundenen stationären Punkte Minima auf der Potenzial-Hyperfläche sind und keine Sattelpunkte. Für die *MP2*-optimierten Strukturen wäre dies zu aufwändig gewesen. Da die *MP2*-Geometrie-Optimierungen von den *BP86*-optimierten Strukturen ausgingen, ist es aber sehr wahrscheinlich, dass auch diese Strukturen Minima auf der Potenzialfläche sind.

<sup>3</sup> In einer kurzen Serie von Rechnungen wurde zuvor die Geometrie von Verbindung 1 mit verschiedenen Dichtefunktionalen und Basissätzen optimiert und die Bindungslängen mit experimentell in der Gasphase ermittelten Werten verglichen [166]. Untersuchte Basissätze: SVP, TZVP und TZVPP (alle aus der Turbomole-Basissatz-Bibliothek). Untersuchte Funktionale: BP86, BLYP, HCTH (Arbeitskreis-interne Implementation von [167] in Turbomole), B3LYP (letzteres nur in Verbindung mit TZVP-Basissatz). Es zeigte sich, dass die mittlere quadratische Abweichung der Bindungslängen mit der Kombination BP86/TZVP nur minimal größer als mit der Kombination B3LYP/TZVP war. Vergrößerung der Basis auf TZVPP brachte vernachlässigbare Verbesserungen. Alle anderen Dichtefunktionale lieferten schlechtere Übereinstimmungen mit der experimentellen Geometrie.

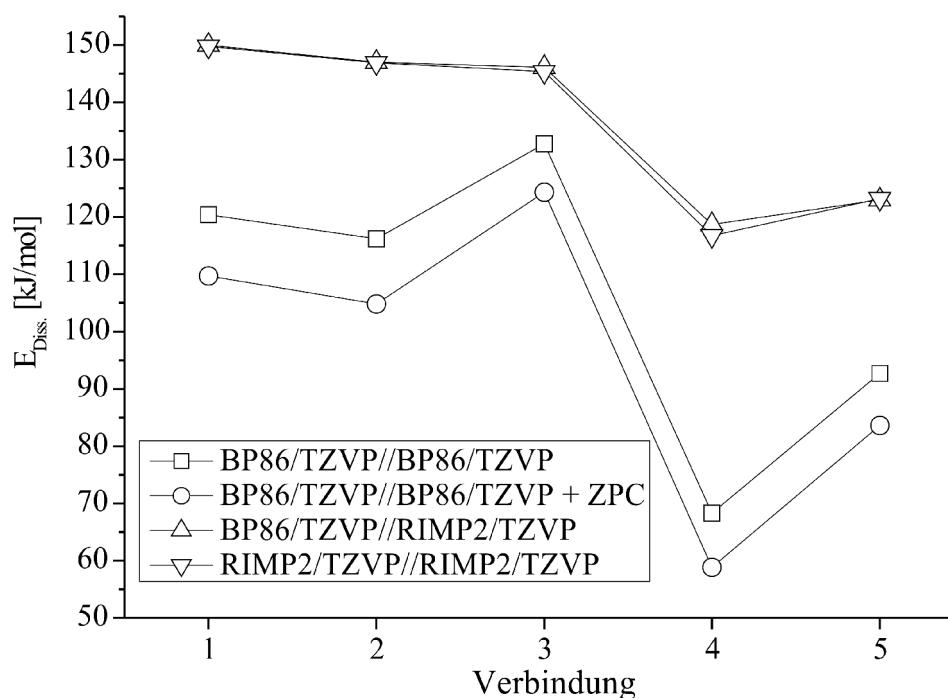
## 5.1 Al-N-Bindungsenergien in Alan-Amin-Komplexen

$r_{\text{Al-N}}^{\ddagger}$	$r_{\text{Al-N}}^{\ddagger}$	$r_{\text{Al-N}}^{\ddagger}$	$r_{\text{Al-N}}^{\ddagger}$	$r_{\text{Al-N}}^{\ddagger}$	
2,092/2,057	2,102/2,068	2,045/2,038	2,153/2,094	2,129/2,092	
$r_{\text{Al-H}}^{\ddagger}$	$r_{\text{Al-H}}^{\ddagger}$	$r_{\text{Al-H}}^{\ddagger}$	$r_{\text{Al-H}}^{\ddagger}$	$r_{\text{Al-H}}^{\ddagger}$	$r_{\text{Al-H}}^{\ddagger}$
1,617/1,600	1,616/1,600	1,620/1,602	1,613/1,598	1,614/1,599	1,598/1,579
$r_{\text{N-CH}_3}^{\ddagger}$	$r_{\text{N-CH}_3}^{\ddagger}$	$r_{\text{N-Carom}}^{\ddagger}$	$r_{\text{N-CH}_3}^{\ddagger}$	$r_{\text{N-H}}^{\ddagger}$	$r_{\text{N-C}}^{\ddagger}$
1,486/1,474	1,488/1,477	1,354/1,344	1,492/1,482	1,024/1,017	1,459/1,451
$\Sigma \angle_{\text{CNC}}^{\ddagger}$	$\Sigma \angle_{\text{CNC}}^{\ddagger}$	-/-	$\Sigma \angle_{\text{CNC}}^{\ddagger}$	$\Sigma \angle_{\text{RNR}}^{\ddagger}$	
329,9/328,3	328,5/326,9		336,5/333,2	327,1/325,6	
$\Sigma \angle_{\text{HAlH}}^{\ddagger}$	$\Sigma \angle_{\text{HAlH}}^{\ddagger}$	$\Sigma \angle_{\text{HAlH}}^{\ddagger}$	$\Sigma \angle_{\text{HAlH}}^{\ddagger}$	$\Sigma \angle_{\text{HAlH}}^{\ddagger}$	$\Sigma \angle_{\text{HAlH}}^{\ddagger}$
351,6/352,1	350,5/351,1	349,4/350,4	353,2/353,6	352,0/352,4	360,0/360,0
$r_{\text{N-CH}_3}^{\ddagger}$	$r_{\text{N-CH}_3}^{\ddagger}$	$r_{\text{N-Carom}}^{\ddagger}$	$r_{\text{N-CH}_3}^{\ddagger}$	$r_{\text{N-H}}^{\ddagger}$	$r_{\text{N-C}}^{\ddagger}$
1,458/1,450	1,460/1,452	1,345/1,340	1,456/1,446	1,015/1,009	1,406/1,409
$\Sigma \angle_{\text{CNC}}^{\ddagger}$	$\Sigma \angle_{\text{CNC}}^{\ddagger}$		$\Sigma \angle_{\text{CNC}}^{\ddagger}$	$\Sigma \angle_{\text{RNR}}^{\ddagger}$	
334,3/331,1	334,0/330,9		360,0/359,9	342,2/336,5	

**Tabelle 5.1.1:** Ausgewählte Strukturparameter der auf DFT- (jeweils linker Wert) und MP2-Niveau (jeweils rechter Wert) optimierten Strukturen. Alle Bindungslängen in Å, Winkel in °. Als Maß für die Pyramidalisierung ist die Summe der Bindungswinkel angegeben.

Die Berechnung von Bindungsstärken beinhaltet zwei Teilaufgaben: erstens die Berechnung der Minimums-Strukturen der Komplexe und isolierten Komplexpartner, zweitens die Berechnung der Energien der optimierten Strukturen. Gängige und häufig erfolgreiche Praxis ist es, die Strukturoptimierung auf einem geringeren methodischen Niveau durchzuführen als die Berechnung der Energien. Die Brauchbarkeit dieses Ansatzes wurde auch hier untersucht. Es zeigte sich (Tabelle 5.1.1), dass die auf DFT-Niveau optimierten Strukturen durchweg längere Bindungen haben als die MP2-optimierten Strukturen. Besonders stark (um 2 bis 3 %) wird die Länge der Al-N-Bindung auf DFT-Niveau unterschätzt, Al-H- und N-C-Bindungslängen sind etwa 1 % zu kurz. Beide Methoden sagen eine leicht zunehmende Pyramidalisierung des N-Atoms (gemessen an der Summe der Bindungswinkel am N) bei der Komplexbildung voraus.





**Abbildung 5.1.2:** Mit verschiedenen Methoden berechnete Bindungs-Dissoziationsenergien der Alan-Amin-Bindung. Alle Energien in kJ/mol. Die zuerst angegebene Methode ist die Methode, mit der die Geometrie optimiert wurde, danach steht die Methode zur Energie-Berechnung. ZPC: Korrektur um Nullpunktschwingungsenergie (berechnet auf BP86/TZVP-Niveau).

In Abbildung 5.1.2 sind die mit verschiedenen Methoden-Kombinationen berechneten Bindungs-Dissoziationsenergien der Komplexe zusammengestellt. Man erkennt, dass die *Dichtefunktional*-Methode nicht nur im Vergleich zu *MP2* absolut zu geringe Bindungsstärken voraussagt, sondern auch einen anderen Trend der Bindungsstärken liefert (die Berücksichtigung der Nullpunktschwingungsenergie ändert daran nichts, sondern verringert lediglich alle Bindungs-Dissoziationsenergien um einen nahezu konstanten Faktor). Beide Methoden (*DFT* und *MP2*) stimmen immerhin darin überein, dass die Bindung des *Dimethylaminopyridins* (*DMAP*) über das nicht aromatische Stickstoff-Atom deutlich schwächer ist als die Bindung über das aromatische Stickstoff-Atom. Auch *Diisopropylphenylamin* ( $\text{NH}_2$ -*Dipp*) wird von beiden Methoden als deutlich schwächer bindend vorausgesagt als die übrigen Verbindungen. Mit *DFT* wird jedoch die Bindungsenergie des *DMAP* relativ zu den beiden aliphatischen Aminen überschätzt. Das Gleiche gilt für die Bindungsenergie von  $\text{NH}_2$ *Dipp* gegenüber dem mit dem nicht-aromatischen *N* gebundenen *DMAP*. Insgesamt zeigt sich, dass die *Dichtefunktional*-Methode zur Beschreibung der Donor-Akzeptor-Bindung in diesen Komplexen nicht brauchbar ist. Allerdings ist es nicht nötig, die Rechnungen vollständig auf *MP2*-Niveau durchzuführen, da eine Geometrie-Optimierung auf *DFT*-Niveau, gefolgt von einer Energie-Berechnung auf *MP2*-Niveau nahezu die gleichen Resultate liefert wie eine vollständig auf *MP2*-Niveau durchgeführte Rechnung.

Die auf  $MP2$ -Niveau<sup>4</sup> berechneten Bindungs-Dissoziationsenergien ergeben folgendes Bild: *DMAP* bindet bevorzugt (um etwa 27 kJ/mol stärker) mit dem aromatischen Stickstoff-Atom an das Alan. Die Bindungsenergie des so gebundenen *DMAP* und der beiden aliphatischen Amine ist etwa gleich. Intuitiv hätte man ein anderes Resultat erwartet, da sich das aromatische *N*-Atom im *DMAP* in einer deutlich anderen elektronischen Umgebung befindet als die *N*-Atome der aliphatischen Amine 1 und 2. Deutlich schwächer (um etwa 20 kJ/mol) als die aliphatischen Amine und *DMAP* ist das *Diisopropylphenylamin* 5 gebunden. Diese Resultate stehen im Einklang mit zwischenzeitlich gemachter experimenteller Erfahrung:  $H_3AlDMAP$  geht keine Reaktion mit  $N(CH_3)_3$  ein [169], *Diisopropylphenylamin* reagiert mit  $H_3AlDMAP$  nicht unter Verdrängung des *DMAP* sondern unter  $H_2$ -Abstraktion zum *Aminoalan* [23].

Ein großer Reiz theoretischer Untersuchungen ist, dass sie über die schlichte Vorhersage von Daten hinaus die Möglichkeit eines tieferen Einblicks in die untersuchten Systeme bieten. Der berühmten Forderung C. A. Coulsons auf der Robert-A.-Welch-Konferenz 1973 »...give us insight, not numbers« [170] folgend erschien es reizvoll, nach einer Erklärung für die unterschiedlichen Bindungsstärken zu suchen. Interessant erschien vor allem, die der Intuition widersprechenden nahezu identischen Bindungsstärken von *DMAP* und den Aminen 1 und 2 zu erklären. Außerdem sollten Erklärungen gefunden werden, warum die *Al-N*-Bindungen in den Komplexen 4 und 5 schwächer sind als in den übrigen Komplexen. Die Natur der chemischen Bindung in Donor-Akzeptor-Komplexen wurde bereits in einer Reihe von Veröffentlichungen näher untersucht. Guerraze *et al* [171] analysierten die Bindungsverhältnisse in Donor-Akzeptor-Komplexen von  $(B,Al,Ga)H_3-(N,P,As)H_3$  im MO-Bild (die MOs wurden erhalten aus einer *B3LYP*-Rechnung). Angesichts des Versagens von *DFT* in den untersuchten Komplexen war dieser Analyseweg hier nicht sinnvoll. Horváth *et al* [172] führten Rechnungen an ähnlichen Komplexen auf  $MP2$ -Niveau durch und analysieren den Ladungstransfer (basierend auf *NBO*-Ladungen [173]) und die Variation der Geometrie in Abhängigkeit vom Donor-Akzeptor-Abstand. Von den weiteren theoretischen Studien sei hier noch Ref. [174] erwähnt, da hier die Donor-Akzeptor-Bindung (in  $H_3BNH_3$ ) nicht auf Basis von Ladungsverteilungen, sondern auf Basis einer Energie-Aufteilung im Rahmen des *SAPT*-Ansatzes (siehe Zitate 51-59 in [174]) analysiert wurde.

Die gerade erwähnten Arbeiten geben einen kleinen Einblick in die für die Analyse chemischer Bindungen gebräuchlichen Methoden. Obwohl eine ähnlich ausführliche und systematische Analyse der Bindungsverhältnisse im Rahmen dieser Doktorarbeit nicht möglich war, sei zumindest ansatzweise eine Analyse versucht. Dazu ist es sinnvoll, den Bindungsbruch in zwei Phasen zu zerlegen:

1. Trennung der Fragmente ohne Struktur-Relaxation. Die Energiedifferenz ist die elektronische Wechselwirkungsenergie  $E_{\text{elektr}}$ .

<sup>4</sup>  $MP2$ -Energie-Berechnung an *DFT*-optimierten Strukturen

2. Struktur-Relaxation der isolierten Fragmente. Die hierbei auftretende Energie-Differenz ist die Relaxationsenergie  $E_{rel}$ .

Üblicherweise ist  $E_{elektr}$  der dominierende Term der Dissoziationsenergie. Da die Unterschiede der Bindungsenergien hier jedoch vergleichsweise niedrig sind (etwa in der Größenordnung, in der man die Relaxationsenergien erwartet), erschien es auch möglich, dass die Relaxationsenergien einen signifikanten Einfluss auf die Bindungsstärken haben. Beispielsweise war denkbar, dass unterschiedliche elektronische Wechselwirkungsenergien in *DMAP* und *Trimethylamin* durch unterschiedliche Relaxationsenergien der Amine kompensiert werden, so dass die resultierenden Bindungsenergien gleich sind. Es zeigte sich jedoch, dass die beobachteten Bindungsstärken ein nahezu rein elektronischer Effekt sind (Abbildung 5.1.3). Trotz der unterschiedlichen elektronischen Umgebungen der Stickstoff-Atome sind die elektronischen Wechselwirkungsenergien in den Verbindungen 1 bis 3 nahezu gleich. Auch die Unterschiede der Bindungsenergien in den Komplexen 1 bis 3 gegenüber den Komplexen 4 und 5 können vornehmlich auf elektronische Effekte zurückgeführt werden. Die Relaxationsenergie ist in den Verbindungen 4 und 5 etwas geringer, was zu einer Stärkung der Bindung führen sollte, dies wird jedoch überkompensiert durch die deutlich geringere elektronische Wechselwirkungsenergie. Eine weitere Überraschung ist, dass die Relaxationsenergie nicht durch die Geometrie-Änderungen am Amin dominiert wird, sondern durch die Konformationsänderungen des Alans. Diese sind im *DMAP*-Komplex 3 sogar etwas geringer als in den Amin-Komplexen 1 und 2, anders als man aufgrund des sterischen Anspruchs der Liganden erwarten würde.

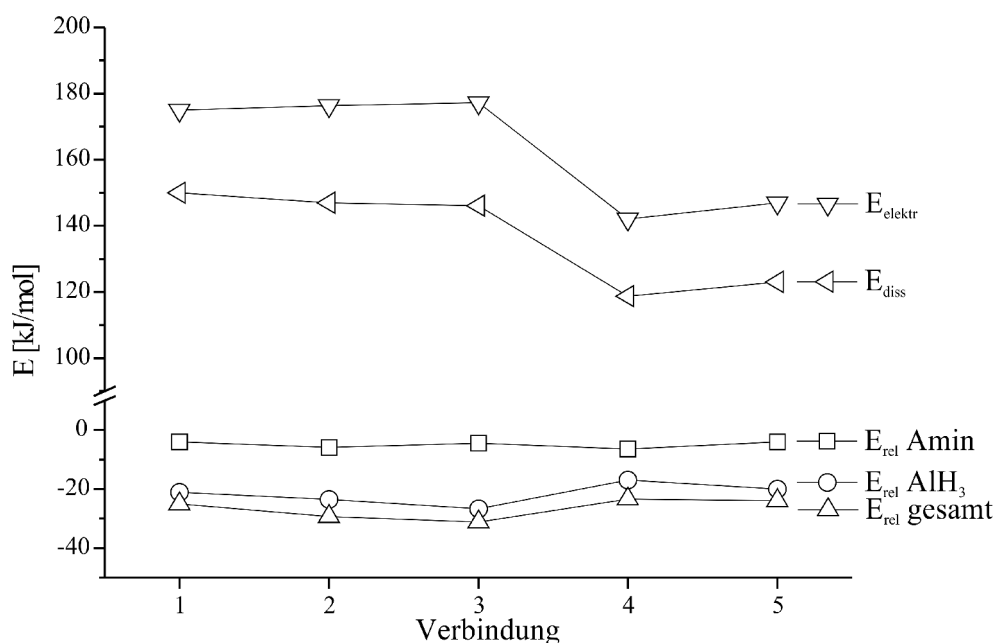


Abbildung 5.1.3: Energie-Komponenten der Dissoziationsenergien der untersuchten Alan-Amin-Komplexe.

Da die Bindungsstärke durch die elektronische Wechselwirkung der Fragmente in Komplexgeometrie dominiert wird, wäre der nächste Schritt der Analyse eine nähere Untersuchung dieser Wechselwirkung gewesen. Dies hätte jedoch im Rahmen dieser Arbeit zu weit geführt.

## 5.2 NMR-chemische Verschiebungen in molekularen Aluminium-Stickstoff-Verbindungen

Bei der Analyse der amorphen Ammonolyse- und Thermolyse-Produkte der *AlN*-Präkursoren sind *NMR*-Messungen ein wichtiges Hilfsmittel. Eine Voraussetzung zur Analyse der Spektren ist die Kenntnis der *NMR*-Signale der Edukte. Zum Zeitpunkt dieser Rechnungen waren für keine der untersuchten Verbindungen *NMR*-Daten gemessen worden. Bis heute sind die  $^{15}\text{N}$ - und  $^{27}\text{Al}$ -*NMR*-Spektren nur von einem Teil der Verbindungen bekannt. Daher war es naheliegend, die *NMR*-Signale der interessierenden Verbindungen zu berechnen. Berechnet wurden *NMR*-Signale für alle in den Proben vorhandenen Kerne, also für *Al*, *N*, *C* und *H*. Beim Vergleich mit später in Lösung gemessenen  $^{13}\text{C}$ - und  $^1\text{H}$ -Spektren zeigte sich jedoch, dass die Genauigkeit der berechneten *C*- und *H*-chemischen Verschiebungen nicht ausreicht, um die große Zahl der *NMR*-Signale dieser Kerne zu interpretieren. Auf eine Beschreibung dieser Resultate wird deshalb hier verzichtet. Vielversprechender aufgrund der etwas geringeren Anforderungen an die Genauigkeit war hingegen die Berechnung der *Al*- und *N*-chemischen Verschiebungen. Die Rechnungen der *Al*- und *N*-chemischen Verschiebungen gliedern sich in zwei Teile: Zuerst wurde in einer Serie von Testrechnungen an chemisch ähnlichen Verbindungen durch Vergleich mit experimentellen Daten eine geeignete rechnerische Methode ermittelt und deren zu erwartende Genauigkeit getestet. Dabei zeigte sich, dass nur wenig Literatur mit brauchbaren *N*-*NMR*-Daten existiert. Hier war hilfreich, dass von einem Teil der zu untersuchenden Substanzen zwischenzeitlich Festkörper-*N*-*NMR*-Spektren gemessen worden waren, die zur Methoden-Eichung herangezogen werden konnten. Im zweiten Schritt wurden die *N*- und *Al*-*NMR*-Spektren der übrigen untersuchten Verbindungen berechnet und auf strukturelle Trends der chemischen Verschiebungen untersucht.

### 5.2.1 Validierung der Methoden: NMR-Shifts kleiner Moleküle

#### 5.2.1.1 Al-chemische Verschiebungen

Zu Beginn dieses Projektes fokussierte sich das Interesse auf die chemischen Verschiebungen des Aluminium-Kerns. Aufgrund der Größe der zu berechnenden Systeme stand von vornherein fest, dass die Berechnung der chemischen Verschiebungen nur auf *coupled-perturbed Hartree-Fock*-Niveau er-

folgen kann<sup>5</sup>. Unklar waren jedoch zunächst noch die Wahl des Basissatzes sowie die Wahl der Referenz-Substanz zur Umrechnung der berechneten *Abschirmungen*  $\sigma$  in chemische Verschiebungen  $\delta$ . Daher wurden einige Testrechnungen an kleineren molekularen Verbindungen mit bekannten experimentellen <sup>27</sup>Al-chemischen Verschiebungen durchgeführt. Dabei wurden bevorzugt Verbindungen mit *N-Al*-Komplexbindungen ausgewählt. Da nur wenige Daten zu solchen Verbindungen in der Literatur gefunden wurden, wurde die Reihe noch um einige weitere Organoaluminium-Verbindungen mit vierfach koordiniertem Al erweitert. In allen ausgewählten Verbindungen liegt Aluminium vierfach koordiniert vor. Vor Berechnung der NMR-Shifts wurden die Strukturen der Moleküle wie in Kapitel 5.1 beschrieben optimiert. Um sicherzustellen, dass die erhaltenen Strukturen Minima auf der Potenzialfläche und keine Sattelpunkte sind, wurden für alle Moleküle harmonische Schwingungsfrequenzen berechnet.

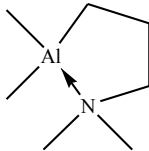
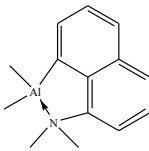
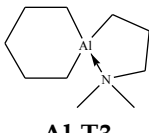
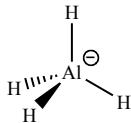
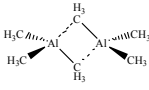
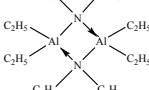
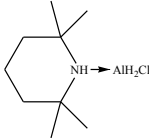
Drei verschiedene Basissätze von unterschiedlicher Qualität aus der TURBOMOLE-Basissatz-Sammlung wurden auf ihre Eignung zur Berechnung der NMR-chemischen Verschiebung untersucht: ein einfacher Valenz-Doppel-Zeta-Basissatz (*SVP*), ein Valenz-Tripel-Zeta-Basissatz mit erhöhter Flexibilität im Valenzbereich (*TZVP*) sowie ein Tripel-Zeta-Basissatz mit hoher Flexibilität sowohl im Valenz- als auch im Core-Bereich (*TZP*) [175] [132].

---

<sup>5</sup> Auf eine detaillierte Beschreibung der angewandten Methoden und Programme zur NMR-Berechnung wird hier verzichtet, da diese Details bereits in Kapitel 4.3.1 auf Seite 152 beschrieben wurden. Die hier durchgeführten Rechnungen unterscheiden sich lediglich in der Methode zur Geometrie-Optimierung, die in Kapitel 5.1 beschrieben wird und in der Wahl des Basissatzes zur Berechnung der NMR-chemischen Verschiebungen (beschrieben in diesem Kapitel).

Verbindung	$\delta_{\text{calc}}$	$\delta_{\text{calc}}$	$\delta_{\text{calc}}$	$\delta_{\text{exp}}$
	SVP-Basis	TZVP-Basis	TZP-Basis	
Al-T1	179 (-4)	199 (+16)	199 (+16)	183 [176]
Al-T2	176 (-4)	194 (+14)	194 (+14)	180 [176]
Al-T3	177 (-1)	196 (+18)	196 (+18)	178 [176]
Al-T4	158 (+5)	169 (+16)	170 (+17)	153 [177] <sup>1</sup>
Al-T5	156 (-4)	170 (+10)	172 (+12)	160 [177] <sup>1</sup>
Al-T6	135 (+12)	140 (+17)	142 (+19)	123 [178]
Standard 1	-	-	-	101 [179]
RMSD	6,14	15,49	16,29	

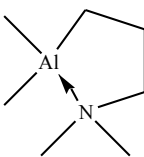
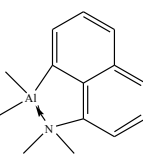
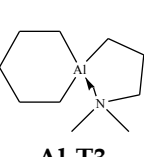
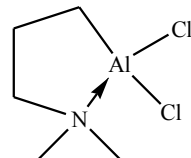
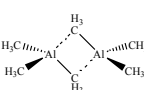
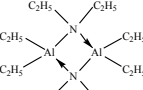
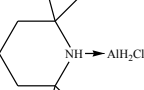
Struktur-Formeln				
				
	Al-T1	Al-T2	Al-T3	Standard 1
	Al-T4	Al-T5	Al-T6	

**Tabelle 5.2.1:** Berechnete und experimentelle  $^{27}\text{Al}$ -chemische Verschiebungen ([ppm], relativ zu  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ) einiger molekularer Substanzen. Die Umrechnung der berechneten Abschirmungen in chemische Verschiebungen erfolgte durch Vergleich mit dem Alanat-Ion  $\text{AlH}_4^-$  (hier als Standard 1 bezeichnet). In Klammern jeweils die Abweichungen zum experimentellen Wert. RMSD: Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung. <sup>1</sup> Gemessen gegen benzolische Lösung von  $\text{Al}(\text{acac})_3$ . Nach [180] hat Aluminium hier jedoch die gleiche chemische Verschiebung wie in  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ .

Die Umrechnung der berechneten Abschirmung  $\sigma$  in chemische Verschiebungen  $\delta$  erfolgt durch Vergleich mit einer Referenz-Substanz. Wie bereits in Kapitel 4.3.1 beschrieben wurde, ist es oft vorteilhaft, hierfür eine andere Referenz-Substanz zu verwenden als die, die den experimentellen Daten zugrunde liegt. Eine häufig verwendete Referenz-Substanz zur Berechnung von  $^{27}\text{Al}$ -chemischen Verschiebungen ist das Alanat-Ion  $\text{AlH}_4^-$  (Standard 1). Um zu untersuchen, ob sich die Qualität der berechneten Daten verbessert, wenn eine den untersuchten Systemen ähnlichere Referenzverbindung gewählt wird, wurde neben dem Alanat-Ion auch ein intramolekularer Basenkomplex als Referenz-Verbindung getestet (Standard 2 in Tabelle 5.2.2). Die mit diesen beiden Referenz-Verbindungen und unterschiedlichen Basissätzen erhaltenen Ergebnisse sind in den Tabellen 5.2.1 und 5.2.2 zusammengestellt.

Verbindung	$\delta_{\text{calc}}$ SVP-Basis	$\delta_{\text{calc}}$ TZVP-Basis	$\delta_{\text{calc}}$ TZP-Basis	$\delta_{\text{exp}}$
Al-T1	175 (-8)	186 (+3)	184 (+1)	183 [176]
Al-T2	172 (-8)	181 (+1)	179 (-1)	180 [176]
Al-T3	172 (-6)	182 (+4)	181 (+3)	178 [176]
Al-T4	154 (+1)	156 (+3)	155 (+2)	153 [177] <sup>1</sup>
Al-T5	151 (-9)	156 (-4)	157 (-3)	160 [177] <sup>1</sup>
Al-T6	131 (+8)	127 (+4)	127 (+4)	123 [178]
Standard 2	-	-	-	139 [176]
RMSD	7,15	3,28	2,63	

Struktur-Formeln				
				

**Tabelle 5.2.2:** Berechnete und experimentelle  $^{27}\text{Al}$ -chemische Verschiebungen ([ppm], relativ zu  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ) einiger molekularer Verbindungen. Die Umrechnung der berechneten Abschirmungen in chemische Verschiebungen erfolgte durch Vergleich mit dem einem intramolekularen Aluminium-Stickstoff-Komplex (Standard 2). In Klammern jeweils die Abweichungen vom experimentellen Wert. RMSD: Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung. <sup>1)</sup> Gemessen gegen benzolische Lösung von  $\text{Al}(\text{acac})_3$ . Die chemischen Verschiebungen des  $^{27}\text{Al}$ -Kerns in dieser Verbindung ist jedoch mit der realisierbaren Messgenauigkeit nicht von der chemischen Verschiebung in  $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$  unterscheidbar [180].

Man hätte erwartet, dass die besten Resultate mit einem großen Basissatz und dem intramolekularen Basenkomplex als Referenz-Verbindung erhalten werden. Diese Erwartung wird durch die Ergebnisse bestätigt. Doch überraschenderweise wurden mit dem kleinen SVP-Basissatz und  $\text{AlH}_4^-$  als Referenz ebenfalls durchaus brauchbare Resultate erhalten. Vermutlich hat man es hier mit einer Fehlerkompensation zu tun, denn bei Vergrößerung der Basis verschlechtern sich die Ergebnisse drastisch. Bei Verwendung von Standard 2 erhält man mit allen Basissätzen relativ gute Ergebnisse. Die besten Ergebnisse wurden mit dem größten Basissatz TZP in Verbindung mit Standard 2 erhalten. Die Abweichungen der berechneten chemischen Verschiebungen in Verbindungen mit vierfach koordiniertem Aluminium betragen mit dieser Kombination maximal etwa  $\pm 5$  ppm. In den weiteren Rechnungen wurde deshalb durchweg diese Kombination aus Referenzverbindung und Basissatz verwendet.

## 5.2.1.2 N-chemische Verschiebungen

Um den Rechenaufwand in Grenzen zu halten wurde für die Berechnung der *N*-chemischen Verschiebungen die gleiche Methode angewandt wie für die Berechnung der *Al*-chemischen Verschiebungen (Strukturoptimierung: *BP86/TZVP*, Berechnung der chemischen Verschiebungen: *CPHF/TZP*). Aufgrund der Größe der Komplexe und der beschränkten Computer-Ressourcen wurden Frequenzrechnungen hier nur für die kleineren Verbindungen *N-T4* bis *N-T7*, und  $N(CH_3)_2C_2H_5$  durchgeführt.

Bei der Umrechnung der aus der Rechnung erhaltenen *Abschirmungen*  $\sigma$  in chemische Verschiebungen  $\delta$  hatte sich bisher das *Ammonium*-Ion als Referenz-Substanz bewährt, dessen experimentelle chemische Verschiebung<sup>6</sup> von -353 ppm gegenüber *Nitromethan* benutzt wurde, um die rechnerisch erhaltenen Daten in die *Nitromethan*-Skala umzurechnen. Für weitere Details zum Vorgehen sei auch hier auf Kapitel 4.3.1 auf Seite 152 verwiesen.

Natürlich war auch hier zunächst zu klären, ob diese Methodik für die untersuchten Substanzen brauchbare Ergebnisse liefert. Dazu wurden die chemischen Verschiebungen in einer Reihe von Testmolekülen berechnet und mit den experimentellen Daten verglichen. Bedauerlicherweise war die Verfügbarkeit experimenteller Daten hier jedoch noch schlechter als im Fall der *Al*-chemischen Verschiebungen. In der Literatur wurden keinerlei experimentelle *N*-NMR-Daten (weder  $^{14}\text{N}$  noch  $^{15}\text{N}$ ) von geeigneten<sup>7</sup> Molekülen gefunden. Daher wurden als Testverbindungen Aluminium-Basen-Komplexe herangezogen, die im Arbeitskreis Schulz in Bonn synthetisiert worden waren und von denen experimentelle  $^{15}\text{N}$ -MAS-NMR-Daten vorlagen. Ergänzt wurde dieser Testsatz um einige organische *Amine*, Verbindungen also, in denen sich Stickstoff in ähnlichen Umgebungen befindet wie in den Aminliganden der zu untersuchenden Moleküle.

Selbstverständlich ist die Frage berechtigt, wie weit die berechneten chemischen Verschiebungen der großen Alan-Komplexe angesichts der hohen Zahl der Freiheitsgrade der Systeme mit den experimentellen Daten vergleichbar sind, da unsicher ist, ob bei der lokalen Optimierung der Geometrie die in der Realität vorliegende Konformation erhalten wurde. Diese Unsicherheit konnte zumindest teilweise durch Heranziehen experimenteller Kristallstrukturen beseitigt werden. Die Kristallstrukturen dienten als Startpunkt der lokalen Geometrie-Optimierungen und es zeigte sich, dass sich die Konformation der optimierten Strukturen nur sehr wenig von der experimentell bestimmten Konformation im Kristall unterscheidet. Das zweite Problem, das man bei einer hohen Anzahl von Freiheitsgraden prinzipiell hat, ist die Möglichkeit, dass die gemessenen Daten durch eine Überlagerung von chemischen Verschiebungen mehrerer energetisch ähnlicher Konformere zustande kommen. Das ist hier jedoch nicht von Bedeutung, da die experimentellen NMR-Daten der großen Alan-Komplexe

<sup>6</sup> Genauer: die chemische Verschiebung einer gesättigten wässrigen  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung.

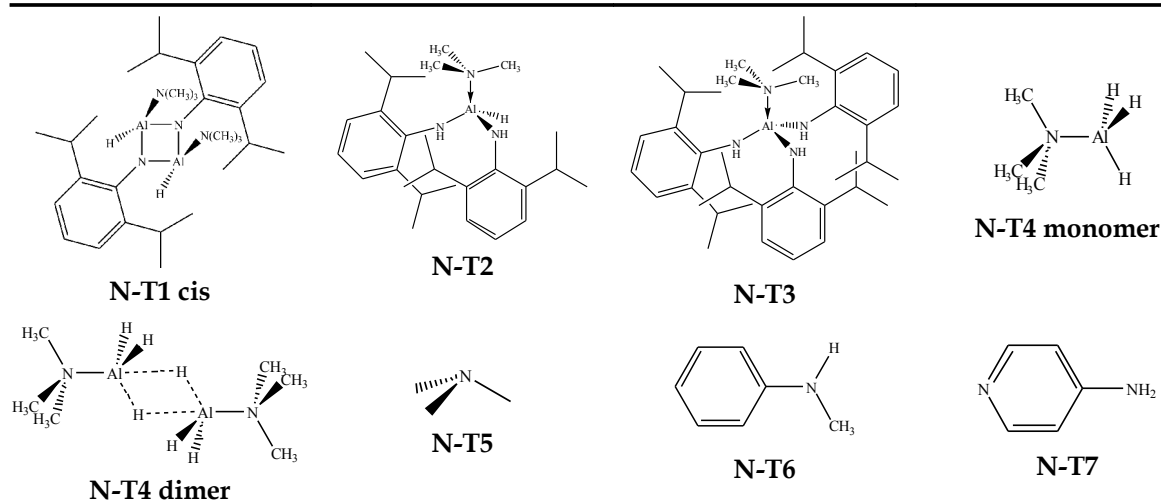
<sup>7</sup> Die Moleküle sollten an Al gebundenen dreibindigen Amin-Stickstoff und/oder an Al-koordinierenden vierfach gebundenen Stickstoff enthalten.



## 5.2 NMR-chemische Verschiebungen in molekularen Aluminium-Stickstoff-Verbindungen

im Festkörper gemessen wurden. Der Vergleich zwischen den berechneten und den experimentellen  $^{15}\text{N}$ -NMR-Daten ist also gerechtfertigt.

Verbindung	Position des Atoms	$\delta_{\text{calc}}$	$\delta_{\text{exp}}$
N-T1 cis <sup>1</sup>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-349 (+7)	-356 [169] <sup>6</sup>
	Al <sub>2</sub> C	-312 (-7)	-305 [169] <sup>6</sup>
N-T1 trans <sup>1</sup>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-349 (+7)	-356 [169] <sup>6</sup>
	Al <sub>2</sub> C	-311 (-6)	-305 [169] <sup>6</sup>
N-T2 <sup>2</sup>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-349 (+8)	-357 [169] <sup>6</sup>
	NHCAI	-315 (+11) / -314 (+2)	-326 / -316 [169] <sup>6</sup>
N-T3 <sup>2</sup>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-347 (+8)	-355 [169] <sup>6</sup>
	NHCAI	-320 (+6)	-326 [169] <sup>6</sup>
N-T4 monomer	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-354	-/-
N-T4 dimer <sup>7</sup>	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-350 (-9)	-341 [169]
N-T5	N(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-358 (+5)	-363 [181] <sup>3</sup>
N-T6	NHC <sub>2</sub>	-323 (+1)	-324 [182] <sup>4</sup>
N-T7	N <sub>arom</sub>	-46 (+58)	-104 [142]
	N <sub>amino</sub>	-315 (-3)	-312 [142]
RMSD ( $\delta_{\text{calc}} - \delta_{\text{exp}}$ )		7,6 <sup>5a</sup> / 6,8 <sup>5b</sup>	



**Tabelle 5.2.3:** Berechnete und experimentelle N-chemische Verschiebungen (ppm, relativ zu CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>) der Verbindungen des N-NMR-Testsatzes. In Klammern die Abweichung vom experimentellen Wert. <sup>1)</sup> cis und trans beziehen sich auf die Stellung der N(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>-Gruppen am Al<sub>2</sub>N<sub>2</sub>-Ring. <sup>2)</sup> Ausnutzung der experimentell ermittelten Kristallstruktur bei der Geometrie-Optimierung <sup>3)</sup> Gemessen gegen 1 M HNO<sub>3</sub> als externer Standard. Umgerechnet auf CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>-Standard mit Daten aus [141]. <sup>4)</sup> Gemessen gegen 2,9 M NH<sub>4</sub>Cl-Lösung als externer Standard. Umgerechnet auf CH<sub>3</sub>NO<sub>2</sub>-Standard mit Daten aus [141]. <sup>5a)</sup> nur N-T1 bis N-T4, ohne N-T1-trans <sup>5b)</sup> ohne N-T1 trans, ohne N<sub>arom</sub> in N-T7. <sup>6)</sup> Festkörper-NMR-Daten <sup>7)</sup> Liegt im Festkörper als über AlH<sub>3</sub> gekoppeltes Dimer vor [183]. RMSD: Wurzel aus der mittleren quadratischen Abweichung der berechneten Werte von den experimentellen Werten.

Da die chemischen Verschiebungen der hier erwähnten Aluminium-Basen-Komplexe weiter unten noch näher besprochen werden, sei auf eine detailliertere Beschreibung der Rechnungen verzichtet und stattdessen auf Kapitel 5.2.2 auf Seite 252 verwiesen.

In Tabelle 5.2.3 sind die Ergebnisse der Testrechnungen zusammengestellt. Die Abweichungen der berechneten chemischen Verschiebungen von den experimentellen Werten betragen (mit einer Ausnahme) durchweg weniger als  $\pm 10$  ppm (Standardabweichung der berechneten chemischen Verschiebungen in den Komplexverbindungen 7,6 ppm). Ein Ausreißer findet sich in *4-Aminopyridin* (Verbindung *N-T7*). Hier liegt die berechnete chemische Verschiebung des aromatischen Stickstoff-Atoms 58 ppm neben dem experimentellen Wert. Offenbar versagt die angewandte Methode bei der Beschreibung der elektronischen Struktur des aromatischen Systems. Die Berechnung der chemischen Verschiebung des nicht-aromatischen Stickstoff-Atoms in diesem Molekül gelingt hingegen interessanterweise problemlos. Eine weitere Besonderheit, die in Tabelle 5.2.3 auffällt, sind die chemischen Verschiebungen der Stickstoffatome der *Diisopropylphenylamin*-Liganden in Verbindung *N-T2*. Sowohl im Kristall als auch in der berechneten Struktur sind die Stickstoff-Atome der *Diisopropylphenylamin*-Liganden nicht äquivalent (vgl. Anhang, Kapitel A2). Das erklärt, warum im Experiment zwei um etwa 10 ppm verschiedene chemische Verschiebungen gemessen wurden. Trotz sehr ähnlicher Geometrien in Rechnung und Experiment lässt sich dieser Unterschied in der Rechnung nicht reproduzieren. Die Beeinflussung der chemischen Verschiebung durch Wechselwirkung mit im Festkörper benachbarten Molekülen kann ebenfalls ausgeschlossen werden.

Zusammenfassend ist festzustellen, dass die verwendete Methode zur groben Vorhersage *N*-chemischer Verschiebungen in der betrachteten Substanzklasse ausreichend genau ist. Die Abweichungen der *N*-chemischen Verschiebungen vom Experiment sind jedoch mit ca.  $\pm 8$  ppm höher als die der *Al*-chemischen Verschiebungen (hier betragen die Abweichungen nur etwa  $\pm 3$  ppm<sup>8</sup>). Diese Genauigkeit reicht für eine grobe Interpretation experimenteller *NMR*-Spektren aus, für tiefer gehende Analysen der Spektren und Unterscheidung subtiler struktureller Unterschiede ist dies jedoch zu ungenau.

## 5.2.2 *N*- und *Al*-chemische Verschiebungen in Amino- und Imino-Alanen

Ergänzend zu den bereits in Tabelle 5.2.3 gezeigten Amino-Alanen wurden die *NMR*-chemischen Verschiebungen einer Reihe weiterer Verbindungen dieses Typs berechnet. Bevor auf die Ergebnisse eingegangen wird, ein paar Worte zu grundsätzlichen Problemen dieser Rechnungen. Die Größe der untersuchten Verbindungen liegt teilweise an der Grenze dessen, was innerhalb vernünftiger Zeiten

---

<sup>8</sup> Allerdings ist auch zu berücksichtigen, dass die experimentellen Messungen der <sup>27</sup>Al-chemischen Verschiebungen aufgrund der großen Linienbreite mit einer größeren Unsicherheit behaftet sind als die Messungen <sup>15</sup>N-chemischer Verschiebungen.

## 5.2 NMR-chemische Verschiebungen in molekularen Aluminium-Stickstoff-Verbindungen

<b>1a</b>	<b>1b</b>	<b>2*</b>	<b>3*</b>
$N(CH_3)_3$ -349 ■	$N(CH_3)_3$ -349 ■	$N(CH_3)_3$ -349 ■	$NHAl_2C_{arom}$ -318, -319 ▼
$NAI_2C_{arom}$ -312 ▲	$NAI_2C_{arom}$ -311 ▲	$NHAlC_{arom}$ -314, -315 ►	$NHAlC_{arom}$ -313, -316 ►
$AlHN_3$ 114 □	$AlHN_3$ 112, 113 □	$AlHN_3$ 106 ▽	$AlHN_3$ 108 □
<b>4*</b>	<b>5</b>	<b>6a</b>	<b>6b</b>
$N(CH_3)_3$ -347 ■	$N(CH_3)_2Ar$ -312 ●	$N(CH_3)_2C_2H_5$ -338 ■	$N(CH_3)_2C_2H_5$ -339, -343 ■
$NHAlC_{arom}$ -320 ►	$NHAlC_{arom}$ -315...-320 ►	$NAI_2C_{arom}$ -307 ▲	$NAI_2C_{arom}$ -311 ▲
$AlN_4$ 91 ○	$(N_{arom,Pyridin})$ -144	$AlHN_3$ 113 □	$AlHN_3$ 109, 114 □
<b>7a</b>	<b>7b*</b>		
$N(CH_3)_2C_2H_5$ -339 ■	$N(CH_3)_2C_2H_5$ -338 ■		
$NHAlC_{arom}$ -309 ►	$NHAlC_{arom}$ -312 ►	$N(CH_3)_3$ -358	$N(CH_3)_2C_2H_5$ -346
$NHAl_2C_{arom}$ -320 ▼	$NHAl_2C_{arom}$ -318 ▼		
$NAI_2C_{arom}$ -311 ▲	$NAI_2C_{arom}$ -304 ▲		
$AlHN_2NR_3$ 118 □	$AlHN_2NR_3$ 118 □		
$AlHN_2NHDipp$ 109 □	$AlHN_2NHDipp$ 108 □		

**Tabelle 5.2.4:** N- und Al-chemische Verschiebungen der untersuchten Alane und zweier freier Amine. Von den mit \* markierten Verbindungen wurden die Kristallstrukturen experimentell bestimmt. Zum Zeitpunkt der Rechnungen war die Kristallstruktur von 7 noch nicht bekannt. Der Stern kennzeichnet hier die Struktur, deren Konformation mit der später ermittelten Kristallstruktur übereinstimmt. Klassifikation der Atome: ■ $NR_3Al$  ▼ $NAI_2C_{arom}H$  ► $NAIC_{arom}H$  ▲ $NAI_2C_{arom}$  □ $AlN_3H$  in Vierring ▽ $AlN_3H$  isoliert ○ $AlN_4$ .

rechnerisch handhabbar ist<sup>9</sup>. Ein zweiter kritischer Punkt ist die hohe Zahl der Freiheitsgrade der Verbindungen. Da immer nur lokal optimiert werden konnte, stellte sich die Frage, ob man das richtige lokale Minimum gefunden hat. In Lösung ist außerdem zu erwarten, dass einige an Al und N gebundene Liganden mehr oder weniger frei rotieren, so dass experimentell ein Mittelwert aus chemischen Verschiebungen unterschiedlicher Konformationen zu erwarten ist. Aufgrund der Größe der Verbindungen kam eine systematische Minimums-Suche (lokale Optimierungen, ausgehend von verschiedenen Strukturen) nicht in Frage. Allerdings existierten für eine Reihe der untersuchten Verbindungen experimentell bestimmte Kristall-Strukturen, die als Startpunkt der lokalen Optimierungen dienten. Es zeigte sich, dass sich die optimierten Strukturen dieser Verbindungen konformell jeweils nur wenig von der Kristallstruktur unterscheiden. Vergleicht man die berechneten und experimentellen Strukturen genauer, stellt man fest, dass Al-Bindungen mit der verwendeten Methode generell zu lang sind (Abweichungen bei kovalenten AlN-Bindungen etwa 2-3 %). Besonders schlecht werden mit den verwendeten Dichtefunktionalen koordinative Al-N-Bindungen beschrieben (vgl. auch Kapitel 5.1). Diese sind um bis zu etwa 5 % zu lang. Die übrigen Bindungen in den Komplexen werden von der Methode hingegen recht gut beschrieben, hier betragen die Abweichungen zwischen berechneten und experimentellen Bindungslängen meist weniger als 1 %, minimal größere Abweichungen finden sich bei aromatischen C-C-Bindungen.

Aufgrund der oben beschriebenen Probleme ist der Wert der berechneten NMR-Daten für in Lösung gemessene NMR-Spektren (zumindest in Fällen, in denen mehr oder weniger frei drehbare Liganden die chemische Verschiebung beeinflussen können) begrenzt. Es erschien jedoch interessant, die Trends der chemischen Verschiebungen zu untersuchen, die man in den verschiedenen chemischen Umgebungen in diesen Verbindungen findet. Solche Trends sollten nicht zuletzt hilfreich sein für die Analyse der NMR-Spektren der amorphen AlN-Vorläufer-Substanzen. Die berechneten N- und Al-chemischen Verschiebungen und Klassifikationen der chemischen Verschiebungen anhand der chemischen Umgebung sind in Tabelle 5.2.4 zusammengestellt. Räumliche Darstellungen der optimierten Verbindungen finden sich im Anhang auf Seite 290ff.

Zunächst einige Bemerkungen zu den Verbindungen 1, 3, 6 und 7. Hier gibt es verschiedene mögliche relative Anordnungen der an den Vierring gebundenen Liganden. Die Liganden jeweils zweier gegenüberliegender Atome können sich entweder auf der gleichen Seite des Vierrings befinden (im Folgenden als cis-ständig bezeichnet) oder auf unterschiedlichen Seiten (trans-ständig). Von Verbindung 3 (hier enthält der Vierring nicht nur zwei, sondern vier vierbindige Atome, wodurch sich die Zahl der möglichen Isomere weiter erhöht) war zum Zeitpunkt der Rechnungen die Kristallstruktur bekannt, deshalb wurden hier nur die chemischen Verschiebungen der im Kristall vorliegenden Kon-

---

<sup>9</sup> Die naheliegende und häufig praktizierte Entschärfung des Problems durch Vereinfachung der Moleküle (hier also beispielsweise durch Verzicht auf die Isopropylgruppen der Diisopropylphenyl-Reste) kam hier nicht in Frage, da die Isopropylgruppen aufgrund ihres sterischen Anspruchs die Struktur des Moleküls und damit die berechneten NMR-chemischen Verschiebungen beeinflussen.

figuration berechnet. Von *Verbindungen 1, 6 und 7* war zum Zeitpunkt der Rechnungen keine Kristallstruktur bekannt, hier wurden jeweils beide möglichen Konfigurationen untersucht. Ein auffälliger struktureller Unterschied, der sich in all diesen Strukturen findet, betrifft die Form des Vierrings. Stehen die Liganden trans zueinander, ist der Vierring nahezu planar. Stehen die Liganden hingegen in cis-Stellung, ist der Vierring um 20 bis 30° geknickt. Ein Grund mag sein, dass die sperrigen Liganden in trans-Stellung einen größeren Abstand voneinander haben. Entsprechend den nur recht subtilen Unterschieden zwischen den cis- und trans-Strukturen unterscheiden sich auch die *Al*- und *N*-chemischen Verschiebungen jeweils nur wenig. Energetisch sind die trans-Konformationen um 15 bis 30 kJ/mol günstiger (*BP86*-Energie).

Untersucht man die berechneten chemischen Verschiebungen näher und versucht eine Klassifikation nach der chemischen Umgebung (siehe Tabelle 5.2.4), zeigt sich, dass die chemischen Verschiebungen aliphatischer Amine  $NR_3$ , die an *Al*-koordinieren ( $NR_3Al$ , Symbol ■) etwa zwischen -340 und -350 ppm liegen. Interessanterweise verschiebt sich die chemische Verschiebung des freienamins durch die Koordination an *Al* zu tieferem Feld, anders als im *Bornitrid*, wo die Erhöhung der Koordinationszahl des Stickstoffs von drei auf vier (Übergang von hexagonalem zu kubischem *BN*) eine Hochfeldverschiebung bewirkt. Chemische Verschiebungen von Stickstoff in *NAICH*-Umgebungen, an die ein weiteres *Al*-Atom koordinativ gebunden ist ( $NAI_2C_{arom}H$ , Symbol ▼), liegen bei etwa -320 ppm. Koordiniert diese Struktureinheit nicht an *Al*, ist der Stickstoff also nur dreibindig ( $NAI-C_{arom}H$ , Symbol ►), liegt die chemische Verschiebung tendenziell bei etwas tieferem Feld zwischen -310 und -320 ppm. Bei nochmals etwas tieferem Feld (zwischen -305 und -312 ppm) liegt die chemische Verschiebung eines an zwei *Al*-Atome gebundenen Amin-Stickstoffatoms ( $NAI_2C_{arom}'$ , Symbol ▲). Diese kommen in den untersuchten Verbindungen lediglich in dreifach koordinierter Form vor.

*Al* befindet sich in den untersuchten Verbindungen nur in wenigen unterschiedlichen chemischen Umgebungen. Außerdem unterscheiden sich die *Al*-chemischen Verschiebungen auch weniger als die *N*-chemischen Verschiebungen in diesen Verbindungen. Chemische Verschiebungen von *Al*-Atomen, die in Vierringe eingebaut sind liegen zwischen 110 und 120 ppm ( $AIN_3H$ , Symbol □). Etwa in diesem Bereich (bei 106 ppm) liegt auch die chemische Verschiebung von  $AIN_3H$ , das nicht in Vierringe eingebettet ist (Symbol ▽). Bei deutlich höherem Feld (bei ca. 90 ppm) liegt die chemische Verschiebung von *Al*, das sich in  $AIN_4$ -Umgebungen befindet (Symbol ○). Dieser Wert liegt auch bei höherem Feld als die mit den *AIN*-Clustern berechneten chemischen Verschiebungen in diesen Umgebungen, die um 110 ppm liegen (siehe Tabellen 5.3.3 und 5.3.4 auf Seite 264ff). Die Präkursoren sollten sich also trotz gleicher Koordinationsumgebungen von in der Synthese gebildetem *AIN* unterscheiden lassen.

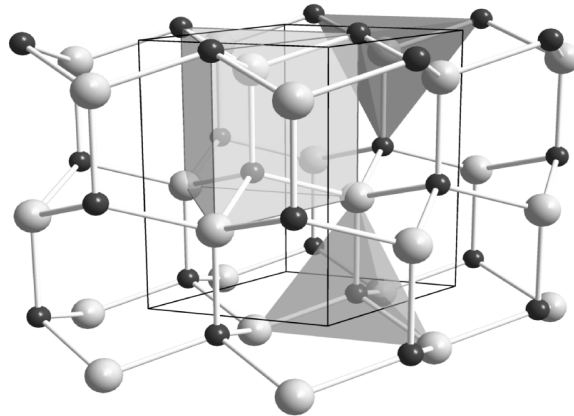
## 5.3 Al- und N-chemische Verschiebungen in festem AlN

Ergänzend zu den Rechnungen an den molekularen *AlN*-Präkursoren wurden Rechnungen an Modellen für festes *AlN* durchgeführt. Bildlich ausgedrückt also ein Herangehen vom anderen Ende der Synthese-Route. Nahe liegender Ausgangspunkt waren die chemischen Verschiebungen in kristallinem *Aluminiumnitrid*. Zunächst galt es, die Eignung der verwendeten Methoden zur Berechnung der chemischen Verschiebung im festem *Aluminiumnitrid* zu überprüfen. Dazu wurde ermittelt, wie gut sich die experimentell bekannten  $^{15}\text{N}$ - und  $^{27}\text{Al}$ -chemischen Verschiebungen im *Aluminiumnitrid* rechnerisch reproduzieren lassen. In einem ersten Schritt in Richtung zur Aufklärung der Strukturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen wurde dann untersucht, ob und wie sich die chemischen Verschiebungen in den strukturell eng verwandten Kristallmodifikationen Wurtzit- und Zinkblende-*AlN* unterscheiden. Von einer Behandlung der dritten *AlN*-Modifikation, Steinsalz-*AlN*, wurde abgesehen. Diese Modifikation liegt energetisch weit über der thermodynamisch stabilen Modifikation<sup>10</sup>, so dass nicht erwartet werden konnte, aus dieser Struktur brauchbare Aussagen über die interessierenden Systeme zu erhalten. Abschließend wurde in einer erweiterten Analyse der Modelle versucht, weitere Informationen über die Strukturabhängigkeit der chemischen Verschiebung in *AlN*-Umgebungen zu erhalten.

### 5.3.1 Kristallstrukturen der bekannten AlN-Modifikationen

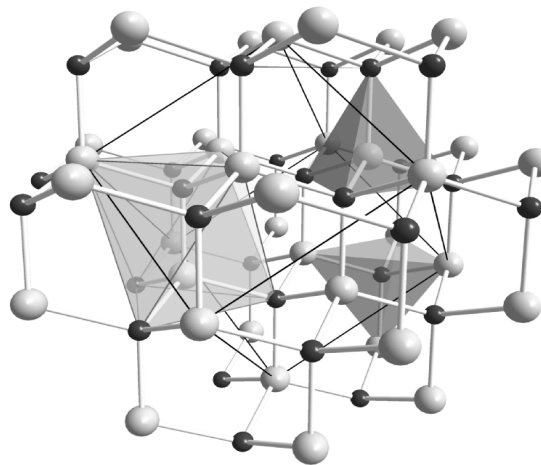
Von kristallinem *Aluminiumnitrid* sind drei Modifikationen bekannt: eine hexagonale Modifikation mit Wurtzit-Struktur (*w-AlN*) und zwei kubische Modifikationen mit Zinkblende- (*zb-AlN*) bzw. Steinsalz-Struktur (*B1-AlN*). Nur die hexagonale Modifikation ist bei Normalbedingungen thermodynamisch stabil.

<sup>10</sup> In einer theoretischen Behandlung der drei *AlN*-Modifikationen in [184] wird eine Energie-Differenz von 49 meV pro Formeleinheit zwischen *zb-AlN* und *w-AlN* vorausgesagt. Für *NaCl-AlN* beträgt diese Differenz 228 meV pro Formeleinheit.



**Abbildung 5.3.1:** Kristallstruktur von Wurtzit-AlN (*w*-AlN). Hervorgehoben sind die Koordinationsumgebungen von Al und N, sowie eine  $Al_3N$ - $AlN_3$ -Baueinheit. (●Al ● N)

Die Kristallstruktur von Wurtzit-AlN (Abbildung 5.3.1) wurde erstmals 1924 von Ott bestimmt [185], eine neuere Strukturbestimmung stammt von Schulz und Thiemann [186]. Die dort bestimmten Strukturparameter dienen als Grundlage der durchgeführten Rechnungen. In Wurtzit-AlN ist jedes Aluminium-Atom verzerrt tetraedrisch<sup>11</sup> von vier Stickstoff-Atomen umgeben. Die relative Anordnung einer  $AlN_3$ -Einheit und der damit entlang der  $C_3$ -Achse verbundenen  $NAI_3$ -Einheit ist so, dass die drei N- mit den drei Al-Atomen auf Deckung stehen.

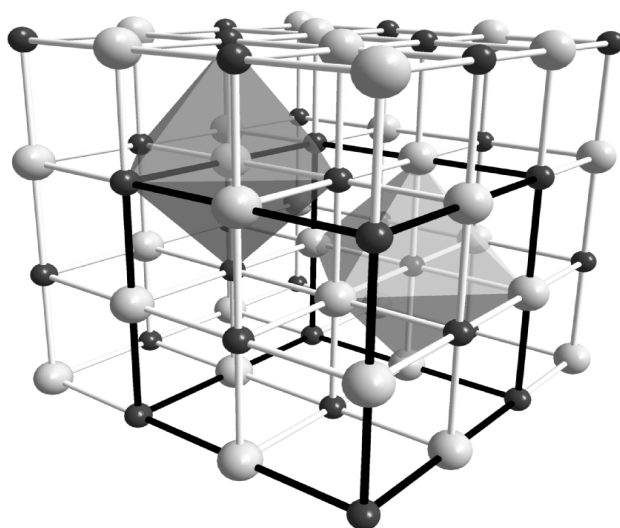


**Abbildung 5.3.2:** Kristallstruktur von Zinkblende-AlN (*zb*-AlN). Hervorgehoben sind die Koordinationsumgebungen von Al und N, sowie eine  $Al_3N$ - $AlN_3$ -Baueinheit. (●Al ● N)

Strukturell sehr ähnlich zur Wurtzit-Struktur ist die kubische Zinkblende-Modifikation des AlN (Abbildung 5.3.2). Die Synthese dieser Modifikation in Form einer dünnen Schicht gelang erstmals 1992 [187]. Zinkblende-AlN ist zwar unter Normalbedingungen thermodynamisch instabil, kann aber durch epitaktisches Aufwachsen auf geeignete Kristallflächen in Form von etwa 150 Å bis 200 Å di-

<sup>11</sup> Die Verzerrung entspricht einer Verrückung des zentralen Aluminium-Atoms entlang einer Al-N-Achse, so dass eine Al-N-Bindung verlängert ist und drei Al-N-Bindungen verkürzt. Entsprechend sind die Bindungswinkel zwischen den drei kürzer gebundenen Stickstoff-Atomen aufgeweitet, und der Bindungswinkel dieser drei Atome zum axialen Stickstoff-Atom gestaucht.

cken Schichten (siehe beispielsweise [188][189]) metastabil erhalten werden. Wie im Wurtzit-AlN ist Aluminium in der Zinkblende-Modifikation von vier Stickstoff-Atomen umgeben, die sich hier jedoch alle im gleichen Abstand befinden (unverzerrt tetraedrische Anordnung). Die  $AlN_3$ - und die  $NAl_3$ -Einheit sind um  $60^\circ$  verdreht angeordnet, so dass die drei Al- mit den drei N-Atomen auf Lücke stehen. Da *zb*-AlN bisher nur in Form dünner Schichten synthetisiert werden konnte, existieren lediglich experimentell bestimmte Gitterkonstanten. Zur Generierung der in den Rechnungen verwendeten Strukturen<sup>12</sup> wurden daher die Kristalldaten einer theoretischen Untersuchung [190] in Kombination mit den experimentell bestimmten Zellparametern aus [187] verwendet.



**Abbildung 5.3.3:** Kristallstruktur von Steinsalz-AlN (*B1*-AlN). Hervorgehoben sind die Koordinationsumgebungen von Al und N. (●Al ●N)

Außer den beiden gerade beschriebenen AlN-Modifikationen mit vierfach koordiniertem Aluminium ist noch eine weitere Modifikation bekannt, Steinsalz-AlN (*B1*-AlN), in der Aluminium sechsfach von Stickstoff koordiniert ist (Abbildung 5.3.3). Diese Modifikation lässt sich unter hohem Druck von etwa 21 GPa aus hexagonalem AlN herstellen [192][193]. Die so erzeugte Kristallstruktur bleibt auch unter Normaldruck metastabil erhalten. Außer durch Hochdruck-Synthese lassen sich sehr dünne<sup>13</sup> Schichten von *B1*-AlN auch in Form von Supergittern aus AlN und einem anderen Nitrid wie VN (siehe beispielsweise [191]) erzeugen. Auch für diese Modifikation existieren keine Kristallstrukturmessungen an Einkristallen. Die Abbildungen dieses Kristalls basieren deshalb auf theoretisch bestimmten Kristalldaten aus [194], in Kombination mit experimentell bestimmten Zellparametern aus [191].

<sup>12</sup> Mit Wasserstoff abgesättigte Ausschnitte dienen als Startpunkte der Geometrie-Optimierungen.

<sup>13</sup> Die bisher dickste erzeugte Schicht hat einen Durchmesser von  $40 \text{ \AA}$  [191].



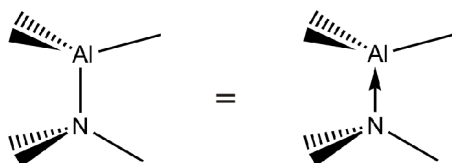
## 5.3.2 Methodik

Die Berechnung der *NMR*-chemischen Verschiebungen im Festkörper erfolgte mit dem Cluster-Ansatz. Dieser wurde bereits in Kapitel 4.3.1 ausführlich beschrieben, deshalb sei die Methode hier nur grob skizziert: Man erstellt Ausschnitte aus der Festkörper-Struktur um das interessierende Atom herum. Die ungesättigten Bindungen auf der Oberfläche dieser Ausschnitte werden mit Wasserstoff-Atomen abgesättigt. Falls im so erhaltenen Cluster Molekülorbitale nur teilweise besetzt sind, lädt man das System entsprechend. Mit diesen Clustern wird nach Geometrie-Optimierung die chemische Verschiebung des Zentralatoms berechnet. Um sicherzugehen, dass die Cluster groß genug sind um sich als Modell für den Festkörper zu eignen, erstellt man mehrere, systematisch vergrößerte Cluster. Die chemische Verschiebung der Zentralatome dieser Cluster sollte mit zunehmender Größe gegen die chemische Verschiebung im Festkörper konvergieren. Aufgrund der Symmetrie der untersuchten Systeme bot sich hier außerdem an, die Strukturoptimierungen unter Symmetrie-Restriktionen durchzuführen. Dies verringerte erstens den rechnerischen Aufwand, zweitens wurde so verhindert, dass die lokale Struktur um das Zentralatom herum bei der Optimierung zu stark gegenüber der Kristallstruktur verzerrt wird.

Die angewandten quantenchemischen Methoden wurden in Kapitel 5.2.1 detailliert beschrieben, daher seien hier nur die wichtigsten Details genannt. Die Struktur der Cluster wurden mit *DFT*-Methoden (*BP86*-Funktional in Kombination mit einem *TZVP*-Basissatz) optimiert. Die Berechnung der *N*- und *Al*-chemischen Verschiebungen erfolgte auf *coupled-perturbed-Hartree-Fock*-Niveau unter Verwendung einer *TZP*-Basis. Die Konvertierung der berechneten *Abschirmungen*  $\sigma$  in chemische Verschiebungen  $\delta$  erfolgte durch Vergleich mit den berechneten *Abschirmungen* einer Referenzsubstanz. Im Falle der *N*-chemischen Verschiebungen war dies das *Ammonium*-Ion (zu Details siehe Kapitel 5.2.1.2 auf Seite 250), die *Al*-chemischen Verschiebungen wurden durch Vergleich mit *Standard 2* (Tabelle 5.2.2 auf Seite 249) umgerechnet.

## 5.3.3 Konvergenz der chemischen Verschiebungen - Aufbau der Cluster

Der Cluster-Ansatz brachte hier einige unerwartete Schwierigkeiten mit sich. Diese Schwierigkeiten standen letztlich im Zusammenhang mit der Elektronenkonfiguration des Clusters, die durch das Absättigungsschema der ungesättigten Bindungen auf der Cluster-Oberfläche beeinflusst wurde. Die Frage, die sich stellte war: Was ist eine ungesättigte Bindung? Formal lassen sich die Bindungen eines Aluminium- oder Stickstoffatoms im *AlN* zu seinen vier Nachbarn auffassen als drei kovalente Bindungen und eine Donor-Akzeptor-Bindung.



**Abbildung 5.3.4:** Formale Zerlegung der Bindungen in festem AlN in drei kovalente Bindungen und eine Donor-Akzeptor-Bindung.

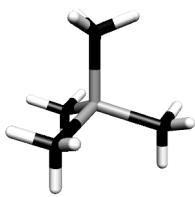
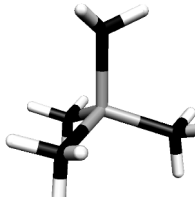
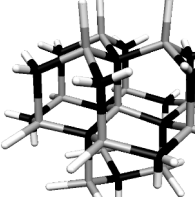
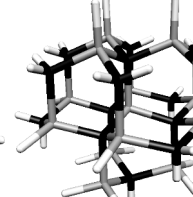

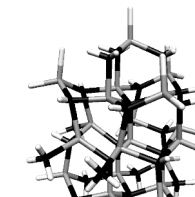
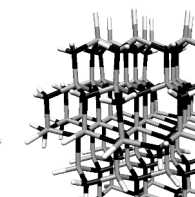
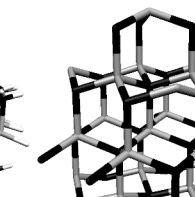
Die Aufteilung der Bindungen in kovalente und Donor-Akzeptor-Bindungen kann beliebig erfolgen, so lange die Aufteilung konsistent ist. Man kann also beispielsweise alle Bindungen in eine bestimmte Richtung als Donor-Akzeptor-Bindungen auffassen, alle anderen Bindungen als kovalent.

Modell					
	$\text{Al}_3\text{N}_1\text{H}_9$	$\text{Al}_4\text{N}_{13}\text{H}_{27}$	$\text{Al}_{14}\text{N}_{17}\text{H}_{27}$	$\text{Al}_{30}\text{N}_{21}\text{H}_{45}$	(exp.)
$\delta \text{ N [ppm] vs. CH}_3\text{NO}_2$	-359 (322 / -76)	-323 (328 / -118)	-282 (336 / -167)	-275 (330 / -168)	-293 <sup>1)</sup> [195]
Modell					
	$\text{Al}_1\text{N}_4\text{H}_9$	$\text{Al}_{14}\text{N}_8\text{H}_{24}$	$\text{Al}_{13}\text{N}_{14}\text{H}_{27}$	$\text{Al}_{20}\text{N}_{29}\text{H}_{39}$	(exp.)
$\delta \text{ Al [ppm] vs. Al(H}_2\text{O)}_6^{3+}$	113 (787 / -292)	65 (782 / -238)	75 (783 / -250)	52 (780 / -224)	113 [195]

**Tabelle 5.3.1:** Berechnete Al- und N-chemische Verschiebungen in Wurtzit-AlN-Clustern. In Klammern jeweils die diamagnetischen und paramagnetischen Abschirmungen  $\sigma_{\text{dia}}$  (links) und  $\sigma_{\text{para}}$  (rechts). Ungesättigte Donor-Akzeptor-Bindungen an der Oberfläche der Cluster wurden nicht abgesättigt (Absättigungsschema 1). Alle Cluster wurden unter Erhalt der  $C_{3v}$ -Symmetrie Geometrie-optimiert. <sup>1)</sup> Gemessen gegen wässrige  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung unbekannter Konzentration. Umgerechnet auf  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ -Standard unter Verwendung der chemischen Verschiebung einer gesättigten  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung aus [196].

Im ersten Ansatz der Cluster-Erzeugung wurden nur ungesättigte kovalente Bindungen an der Cluster-Oberfläche mit Wasserstoff-Atomen abgesättigt (im Folgenden als ABSÄTTIGUNGSSCHEMA 1 bezeichnet). Das brachte mit sich, dass die Modelle neben vierfach koordinierten Al- und N-Atomen an der Oberfläche auch dreifach koordinierte Al- und N-Atome enthielten. Die Cluster wurden außerdem so gewählt, dass sie  $C_{3v}$ -symmetrisch waren. Neben der Verringerung des rechnerischen Aufwandes sollte die Symmetrie einen möglichst guten Erhalt der Struktur bei der Geometrie-Optimierung sicher stellen. Aufgrund des gewählten Absättigungsschemas war keinerlei Ladung der Cluster nötig. Die mit diesem Absättigungsschema erhaltenen Resultate sind in Tabelle 5.3.1 zusammengestellt. Die Ergebnisse sind erkennbar vollkommen unbrauchbar. Erstens ge-

hen wichtige strukturelle Eigenschaften bei der Geometrie-Optimierung verloren: Infolge der nur dreifach koordinierten Al- und N-Atome am Rand der Cluster bilden sich zusätzliche Donor-Akzeptor-Bindungen aus, die eine Abflachung der  $AB_3$ -Einheiten und eine Ausbildung planarer Schichten bewirken. Zweitens zeigen die mit diesen Modellen berechneten chemischen Verschiebungen keinerlei Trend in Richtung auf den experimentellen Wert. Während die N-chemischen Verschiebungen mit zunehmender Cluster-Größe immerhin noch auf einen Grenzwert<sup>14</sup> hin zu konvergieren scheinen, schwanken die Al-chemischen Verschiebungen mit zunehmender Cluster-Größe vollkommen regellos.

Modell				
	<sup>1)</sup> $Al_1N_4H_{12}^+$	<sup>1)</sup> $Al_1N_4H_{12}^{3+}$	$Al_{13}N_{14}H_{34}^+$	$Al_{13}N_{14}H_{34}^-$
$\delta$ Al [ppm] vs. $Al(H_2O)_6^{3+}$	102 (787 / -281)	113 (785 / -291)	116 (784 / -292)	107 (784 / -283)
Modell				
	$Al_{20}N_{29}H_{56}^{3+}$	$Al_{20}N_{29}H_{56}^{3-}$	$Al_{57}N_{65}H_{94}$	exp.
$\delta$ Al [ppm] vs. $Al(H_2O)_6^{3+}$	98 (785 / -274)	119 (783 / -294)	115 (784 / -291)	113 [195]

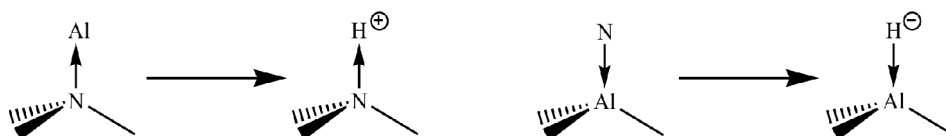
**Tabelle 5.3.2:** Berechnete Al-chemische Verschiebungen in Wurtzit-AlN-Clustern. In Klammern jeweils die diamagnetischen und paramagnetischen Abschirmungen  $\sigma_{dia}$  (links) und  $\sigma_{para}$  (rechts). Die Absättigung von Bindungen an der Oberfläche erfolgte nach Absättigungsschema 2. <sup>1)</sup> Um die Abspaltung von  $NH_3$  zu unterdrücken wurden hier nur die Positionen der H-Atome geometrie-optimiert.

Da das Problem der gerade beschriebenen Rechnungen offensichtlich mit der Existenz dreifach koordinierter Atome zusammenhing, wurden in einer weiteren Serie von Rechnungen alle randständigen Atome bis zur Vierbindigkeit mit Wasserstoff-Atomen abgesättigt (ABSÄTTIGUNGSSCHEMA 2). Das brachte mit sich, dass in einigen Modellen entartete Molekülorbitale nur teilweise besetzt waren. Da eine technische Voraussetzung für die Berechnung der chemischen Verschiebungen das Vorliegen eines *closed-shell*-Systems war, mussten Elektronen hinzugefügt oder entfernt werden. Es war natürlich zu befürchten, dass die Ladung der Cluster die berechnete chemische Verschiebung beeinflusst, jedoch bestand nach Erfahrungen an BN-Systemen [20] die Hoff-

<sup>14</sup> Dieser Grenzwert liegt jedoch gut 20 ppm neben dem experimentellen Wert.

nung, dass der Einfluss der Ladung vernachlässigbar klein ist. Um den Einfluss der Ladung auf die chemischen Verschiebungen zu untersuchen wurden jeweils Rechnungen mit unterschiedlich geladenen, sonst jedoch identischen Clustern durchgeführt. Zum Testen dieses Schemas zur Clusterskonstruktion wurde zunächst nur eine Serie von Rechnungen für die Al-chemischen Verschiebungen durchgeführt. Um mit diesem Absättigungsschema möglichst keine randständigen  $NH_3$ -Gruppen zu erzeugen (die sich bei der Geometrie-Optimierung häufig vom Cluster abspalten), musste der Aufbau der Cluster hier etwas modifiziert werden. Das erklärt die gegenüber den Clustern in Tabelle 5.3.1 teilweise deutlich anderen Zusammensetzungen der Cluster.

Wie in Tabelle 5.3.2 zu erkennen ist, bleiben die Strukturen der Cluster mit diesem Absättigungsschema weitaus besser erhalten. Die berechneten chemischen Verschiebungen und die Strukturen der Cluster zeigen jedoch eine starke Abhängigkeit von der Ladung. Generell sind die Al-N-Bindungen in negativ geladenen Clustern länger als in positiv geladenen Clustern gleicher chemischer Zusammensetzung. Die Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Cluster-Ladung ist vollkommen unsystematisch. Das Zentralatom ist bei positiver Ladung des Clusters mal stärker, mal schwächer abgeschirmt als bei negativer Ladung. Man erkennt keinen Trend hin zur experimentellen chemischen Verschiebung mit zunehmender Clustergröße. Festzustellen ist lediglich, dass der größte (und ungeladene) Cluster eine chemische Verschiebung liefert, die mit 115 ppm dem experimentellen Wert von 113 ppm bereits sehr nahe kommt.



**Abbildung 5.3.5:** Absättigungsschema ungesättigter Donor-Akzeptor-Bindungen am Rande der AlN-Cluster nach ABSÄTTIGUNGSSCHEMA 3. Je nach Bindungspartner erfolgt die Absättigung durch ein Proton oder ein Hydrid-Ion.

Das zuletzt beschriebene Absättigungsschema brachte Verbesserungen hinsichtlich der Struktur, problematisch war jedoch die Ladung der Cluster, die erstens die chemischen Verschiebungen deutlich beeinflusste und zweitens mit einer gewissen Willkür behaftet war<sup>15</sup>. Das Hauptproblem war jedoch, dass kein Trend der berechneten chemischen Verschiebungen hin experimentellen Wert erkennbar war, wenn die Cluster vergrößert wurden. Offenbar war auch dieses Absättigungsschema noch untauglich.

Die Lösung brachten weitere Überlegungen zur Elektronenbilanz der Cluster, die in Abbildung 5.3.5 skizziert sind. Ein Wasserstoffatom, das an Stelle eines Aluminiumatoms tritt, das durch eine Donor-Akzeptor-Bindung gebunden ist, sollte selbst nicht mit einem Elektron zur Elektronenbilanz beitragen. Umgekehrt sollte ein Wasserstoff-Atom, das ein durch eine Donor-Akzeptor-Bindung gebundenes Stickstoff-Atom ersetzt, zwei Elektronen liefern. Bei Anwendung dieses Absättigungssche-

<sup>15</sup> Das einzige Kriterium zur Einführung der Ladungen ist die Erstellung eines geschlossen-schaligen Systems.

mas (ABSÄTTIGUNGSSCHEMA 3) ist die Elektronenbilanz des Clusters bei gegebener Form eindeutig festgelegt. Selbstverständlich hängt die Ladung des Clusters nun davon ab, wie viele ungesättigte Al- und N-Donor-Akzeptor-Bindungen es an der Oberfläche gibt. Um die Ladung der Cluster möglichst gering zu halten wurde die Form der Cluster deshalb so gewählt, dass die Zahl der mit  $H$  abgesättigten Donor- und Akzeptor-Bindungen möglichst gleich groß war. Das führte neben der zu erhaltenen Symmetrie zu einer weiteren einzuhaltenden Nebenbedingung beim Bau der Cluster.

Nach ABSÄTTIGUNGSSCHEMA 3 wurden zunächst Cluster zur Berechnung der Al- und N-chemischen Verschiebungen in  $w$ -AlN aufgebaut. Als sich gezeigt hatte, dass die berechneten chemischen Verschiebungen den erstrebten Trend aufwiesen und sich die experimentellen chemischen Verschiebungen damit gut reproduzieren ließen, wurde das Konzept auch auf Cluster zur Berechnung der N- und Al-chemischen Verschiebungen in  $zb$ -AlN angewendet.

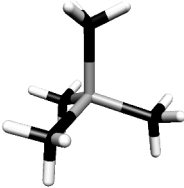
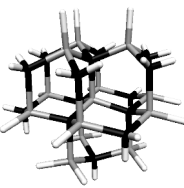
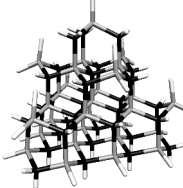
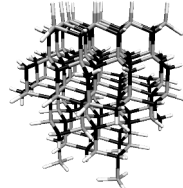
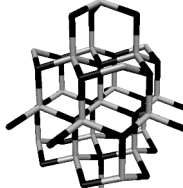
## 5.3.4 Chemische Verschiebungen in Wurtzit- und Zinkblende-AlN

Die hier beschriebenen Rechnungen hatten drei Zielsetzungen: Zuerst galt es zu klären, ob der verwendete Cluster-Ansatz dazu geeignet ist, chemische Verschiebungen in festem AlN zu berechnen. Dazu wurde versucht, die experimentell bekannten Al- und N-chemischen Verschiebungen in  $w$ -AlN zu reproduzieren. Nachdem dies erfolgreich gelungen war, wurden in einem zweiten Schritt mit diesem Ansatz die experimentell nicht bekannten chemischen Verschiebungen in  $zb$ -AlN berechnet. Damit sollte geklärt werden, wie empfindlich die chemischen Verschiebungen gegenüber den recht subtilen strukturellen Unterschieden zwischen diesen beiden Kristall-Formen sind - ein erster Schritt zur Ermittlung von Struktur-Verschiebungs-Relationen. Die beiden gerade beschriebenen Untersuchungen beschränkten sich jeweils auf die Betrachtung der Zentral-Atome der Cluster. Im dritten Schritt der Analysen wurden auch außerhalb des Zentrums gelegene Atome in die Analyse einbezogen um mehr Informationen über die Abhängigkeiten der chemischen Verschiebungen von der Struktur zu erhalten. Im Folgenden werden zunächst die berechneten Al-chemischen Verschiebungen in Wurtzit- und Zinkblende-AlN beschrieben. Daran anschließend folgt eine Beschreibung der N-chemischen Verschiebungen in Wurtzit- und Zinkblende-AlN, beschränkt auf die Zentralatome der Cluster. Abschließend werden Trends beschrieben, die durch Analyse der chemischen Verschiebungen weiterer, nicht im Cluster-Zentrum gelegener Atome gefunden wurden.

### 5.3.4.1 Al-chemische Verschiebungen

Bei der Berechnung der Al-chemischen Verschiebungen mit nach ABSÄTTIGUNGSSCHEMA 3 generierten Clustern zeigte sich, dass die Al-chemische Verschiebung ziemlich unempfindlich gegenüber der Cluster-Größe ist (Tabellen 5.3.3 und 5.3.4). Obwohl sich die verschiedenen Cluster deutlich

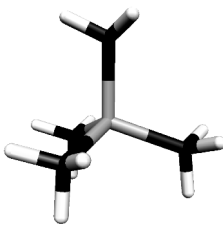
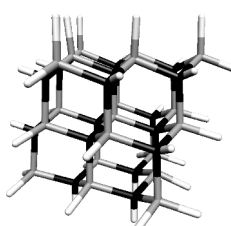
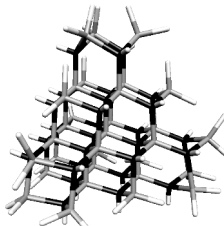
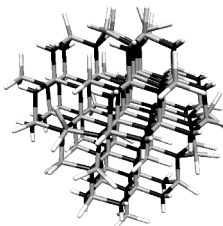
in der Größe unterscheiden, variiert die Al-chemische Verschiebung nur um etwa 6 ppm<sup>16</sup>. Trotz der geringen Variationen lässt sich in den Al-chemischen Verschiebungen in den Wurtzit-AlN-Clustern der gleiche Trend erkennen, den auch die berechneten N-chemischen Verschiebungen in Wurtzit- und Zinkblende-AlN-Clustern (s. u.) zeigen: Mit zunehmender Cluster-Größe verschiebt sich der Shift zu tieferem Feld, beim Übergang zum jeweils größten Cluster kehrt sich dieser Trend um. Eine Korrelation dieses Trends mit einfachen strukturellen oder elektronischen Veränderungen konnte nicht gefunden werden, weder für die nur sehr leicht variierenden Al-chemischen Verschiebungen, noch für die stärker variierenden N-chemischen Verschiebungen.

Modell					
	<sup>1)</sup> AlN <sub>4</sub> H <sub>12</sub> <sup>3+</sup>	Al <sub>13</sub> N <sub>14</sub> H <sub>34</sub> <sup>+</sup>	Al <sub>29</sub> N <sub>32</sub> H <sub>56</sub> <sup>3+</sup>	Al <sub>63</sub> N <sub>65</sub> H <sub>100</sub> <sup>2+</sup>	exp.
$\delta$ Al vs. Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup> [ppm]	113 (785 / -291)	116 (784 / -292)	119 (781 / -292)	114 (777 / -282)	113 [195]

**Tabelle 5.3.3:** Berechnete Al-chemische Verschiebungen in Wurtzit-AlN-Clustern. Der Aufbau der Cluster erfolgte nach Absättigungsschema 3. In Klammern jeweils die diamagnetischen und paramagnetischen Abschirmungen  $\sigma_{\text{dia}}$  (links) und  $\sigma_{\text{para}}$  (rechts). <sup>1)</sup> Keine vollständige Geometrie-Optimierung. Nur Relaxation der H-Atome.

Die Al-chemischen Verschiebungen in *zb*-AlN-Clustern variieren unsystematisch mit der Clustergröße (der Bereich der chemischen Verschiebungen ist mit ca. 6 ppm genau so klein wie in den *w*-AlN-Clustern). Es ist deshalb schwierig, basierend auf diesen Daten exakte Vorhersagen über die chemischen Verschiebungen in *w*-AlN und *zb*-AlN zu machen. Betrachtet man nur die jeweils größten Cluster, erwartet man, dass sich die chemischen Verschiebungen in diesen beiden Umgebungen nicht unterscheiden (Differenz etwa 1 ppm). Zu dem gleichen Resultat kommt man, wenn man die Mittelwerte der Al-chemischen Verschiebungen in allen Clustern betrachtet (115,3±2,5 ppm in *w*-AlN, 115,2±2,7 ppm in *zb*-AlN).

<sup>16</sup> Man vergleiche das mit dem Bereich der experimentellen Al-chemischen Verschiebungen in Tabelle 5.2.2 von ca. 60 ppm.

Modell				
	<sup>1)</sup> AlN <sub>4</sub> H <sub>12</sub> <sup>3+</sup>	Al <sub>19</sub> N <sub>16</sub> H <sub>36</sub> <sup>3-</sup>	Al <sub>31</sub> N <sub>28</sub> H <sub>60</sub> <sup>3-</sup>	Al <sub>59</sub> N <sub>56</sub> H <sub>108</sub> <sup>3-</sup>
$\delta$ Al vs. Al(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup>	117	119	114	113
[ppm]	(786 / -294)	(784 / -294)	(780 / -286)	(777 / -282)

**Tabelle 5.3.4:** Berechnete Al-chemische Verschiebungen in Zinkblende-AlN-Clustern. Der Aufbau der Cluster erfolgte nach Absättigungsschema 3. In Klammern jeweils die diamagnetischen und paramagnetischen Abschirmungen  $\sigma_{dia}$  (links) und  $\sigma_{para}$  (rechts). <sup>1)</sup> Keine vollständige Geometrie-Optimierung. Nur Relaxation der H-Atome.

Die Unempfindlichkeit der Al-chemischen Verschiebungen gegenüber strukturellen Änderungen steht im Einklang mit Resultaten zur B-chemischen Verschiebung in Bornitrid [20]. Dort hatte man gefunden, dass die B-chemische Verschiebung im Gegensatz zur N-chemischen Verschiebung nur sehr wenig durch strukturelle Änderungen beeinflusst wird.

Aus experimenteller Sicht ist die relative Unempfindlichkeit des Al-Kerns im Vergleich zum N-Kern natürlich unerfreulich, da die Messung eines <sup>27</sup>Al-NMR-Spektrums aufgrund der größeren Empfindlichkeit weniger Probleme bereitet als die Messung eines <sup>15</sup>N-NMR-Spektrums. Auch aufgrund der geringeren Messgenauigkeit der <sup>27</sup>Al-NMR-Spektroskopie (Quadrupol-Linienverbreiterung) wäre eine höhere Struktursensitivität der Al-chemischen Verschiebungen wünschenswert.

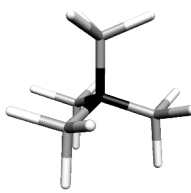
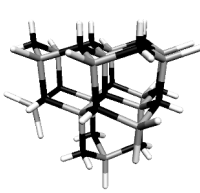

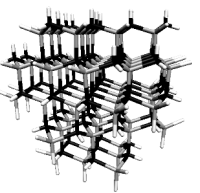

## 5.3.4.2 N-chemische Verschiebungen

### Wurtzit- und Zinkblende-AlN

Anders als die Al-chemischen Verschiebungen erwiesen sich die N-chemischen Verschiebungen weitaus empfindlicher gegenüber der Cluster-Größe. Die berechneten N-chemischen Verschiebungen des Zentralatoms nähern sich mit zunehmender Cluster-Größe immer mehr dem experimentellen Wert an (Tabelle 5.3.5). Auch hier findet man jedoch beim Übergang zum größten Cluster eine Trend-Umkehr der chemischen Verschiebungen. Während die chemischen Verschiebungen mit zunehmender Cluster-Größe bei immer tieferem Feld erscheinen, erscheint die chemische Verschiebung im größten Cluster wieder bei etwas höherem Feld<sup>17</sup>. Die geringste Abweichung zwischen berechneter und experimenteller chemischer Verschiebung findet man im zweitgrößten Cluster mit -8 ppm. Die mit dem größten Modell berechnete N-chemische Verschiebung weicht hingegen mit -309 ppm um -16 ppm vom experimentellen Wert ab. Es wäre interessant gewesen, Rechnungen an

<sup>17</sup> Interessanterweise weisen nicht nur die N-chemischen Verschiebungen in w-AlN diesen Trend auf, sondern auch die N-chemischen Verschiebungen in zb-AlN und die Al-chemischen Verschiebungen in w-AlN (hier ist der Trend jedoch aufgrund der insgesamt geringen Variation der Al-chemischen Verschiebungen nur schwach).

einem noch größeren Modell durchzuführen, um zu untersuchen wie sich die chemische Verschiebung mit weiter zunehmender Cluster-Größe entwickelt. Das war jedoch mit den zur Verfügung stehenden Computer-Ressourcen nicht möglich. Für die hier interessierenden Fragestellungen genügte die Qualität der erhaltenen Ergebnisse. Da der Trend der berechneten chemischen Verschiebungen in den *w-AlN*- und *zb-AlN*-Clustern parallel verläuft, lassen sich Aussagen über die Differenz der chemischen Verschiebungen ohne Kenntnis des konvergierten Wertes der chemischen Verschiebungen durch Vergleich jeweils zweier etwa gleich großer Cluster gewinnen.

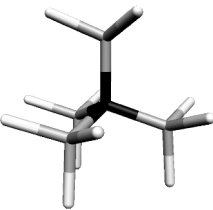
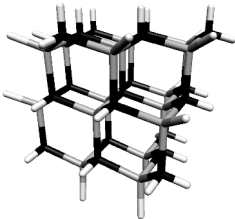
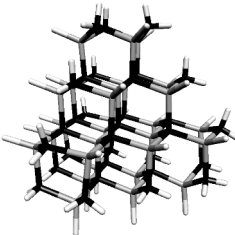
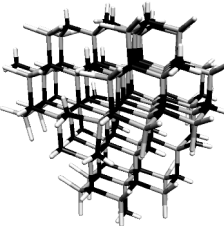
Modell					
	${}^1\text{Al}_4\text{N}_1\text{H}_{12}^{3-}$	$\text{Al}_{14}\text{N}_{16}\text{H}_{34}^{2+}$	$\text{Al}_{29}\text{N}_{29}\text{H}_{56}$	$\text{Al}_{65}\text{N}_{66}\text{H}_{94}^+$	exp.
$\delta \text{ N vs. CH}_3\text{NO}_2$ [ppm]	-405 (319 / -27)	-325 (324 / -112)	-301 (322 / -135)	-309 (321 / -125)	-293 [195]

**Tabelle 5.3.5:** Berechnete N-chemische Verschiebungen in Wurtzit-AlN-Clustern. In Klammern jeweils die diamagnetischen und paramagnetischen Abschirmungen  $\sigma_{\text{dia}}$  (links) und  $\sigma_{\text{para}}$  (rechts). Der Aufbau der Cluster erfolgte nach Absättigungsschema 3. <sup>1)</sup> Keine vollständige Geometrie-Optimierung. Nur Relaxation der H-Atome.

Man erkennt, dass die Variation der chemischen Verschiebungen vor allem auf Änderungen der paramagnetischen Abschirmungen zurückzuführen ist. Es lag deshalb nahe, eine Erklärung für die Trendumkehr zwischen den beiden größten Clustern in der MO-Struktur zu suchen. Bei Untersuchungen der chemischen Verschiebung in hexagonalem Bornitrid [18] ließ sich die Variation der chemischen Verschiebung auf die variierende energetische Lage eines der energetisch höchsten besetzten Molekül-Orbitale zurückführen, während die energetische Lage der anderen Molekülorbitale weitgehend konstant blieb<sup>18</sup>. Eine solche einfache Interpretation gelang hier jedoch nicht. Infolge der hohen (und von Modell zu Modell variierenden) Zahl der der MOs war kein Trend zu erkennen. Auch eine zusätzliche Betrachtung der Mulliken-Populationen der MOs an den interessierenden N-Atomen (das sollte eine »Herausfilterung« der für die chemische Verschiebung dieses Atoms relevanten MOs erlauben) führte zu keiner Erklärung.

<sup>18</sup> Diese Untersuchungen unterscheiden sich von den hier beschriebenen Rechnungen, denn dort wurde die Variation der chemischen Verschiebung bei Manipulation der Struktur eines Modells untersucht, während hier die chemischen Verschiebungen in verschiedenen Modellen betrachtet wurden.



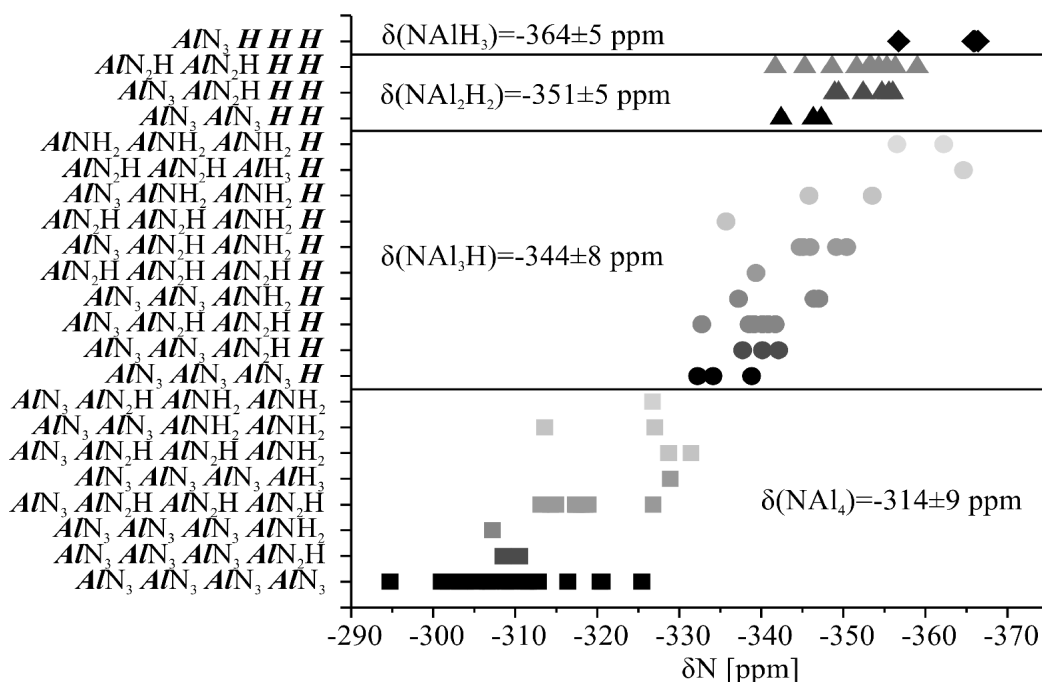
Modell				
	<sup>1)</sup> Al <sub>4</sub> N <sub>1</sub> H <sub>12</sub> <sup>3-</sup>	Al <sub>16</sub> N <sub>19</sub> H <sub>36</sub> <sup>3+</sup>	Al <sub>28</sub> N <sub>31</sub> H <sub>60</sub> <sup>3+</sup>	Al <sub>56</sub> N <sub>59</sub> H <sub>108</sub> <sup>3+</sup>
$\delta$ N vs. CH <sub>3</sub> NO <sub>2</sub>	-395	-320	-295	-304
[ppm]	(318 / -37)	(324 / -117)	(327 / -145)	(330 / -140)

**Tabelle 5.3.6:** Berechnete N-chemische Verschiebungen in Zinkblende-AlN-Clustern. Der Aufbau der Cluster erfolgte nach Absättigungsschema 3. In Klammern jeweils die diamagnetischen und paramagnetischen Abschirmungen  $\sigma_{dia}$  (links) und  $\sigma_{para}$  (rechts). <sup>1)</sup> Keine vollständige Geometrie-Optimierung. Nur Relaxation der H-Atome.

Die Rechnungen zeigen, dass sich die enge strukturelle Verwandtschaft von *w*- und *zb*-AlN auch in den N-chemischen Verschiebungen widerspiegelt. Die chemische Verschiebung in einer strukturellen Umgebung wie in *zb*-AlN ist gegenüber der N-chemischen Verschiebung in *w*-AlN um etwa 5 ppm zu tieferem Feld verschoben. Sollte es einmal gelingen, metastabiles *zb*-AlN in Mengen zu synthetisieren, die für die Messung eines N-NMR-Spektrums ausreichen, wird man die beiden Kristallmodifikationen allein anhand ihres NMR-Spektrums also nur schwer unterscheiden können.

## Zusammenhänge zwischen chemischer Verschiebung und Struktur

Die bisher gemachten Aussagen über die Strukturabhängigkeit der chemischen Verschiebungen in AlN basierten lediglich auf Daten der Zentralatome der Cluster. Die daraus gewinnbaren Informationen waren jedoch sehr begrenzt. Zur Gewinnung tieferer Einsichten in die Strukturabhängigkeit der N-chemischen Verschiebungen boten sich zwei Wege an:

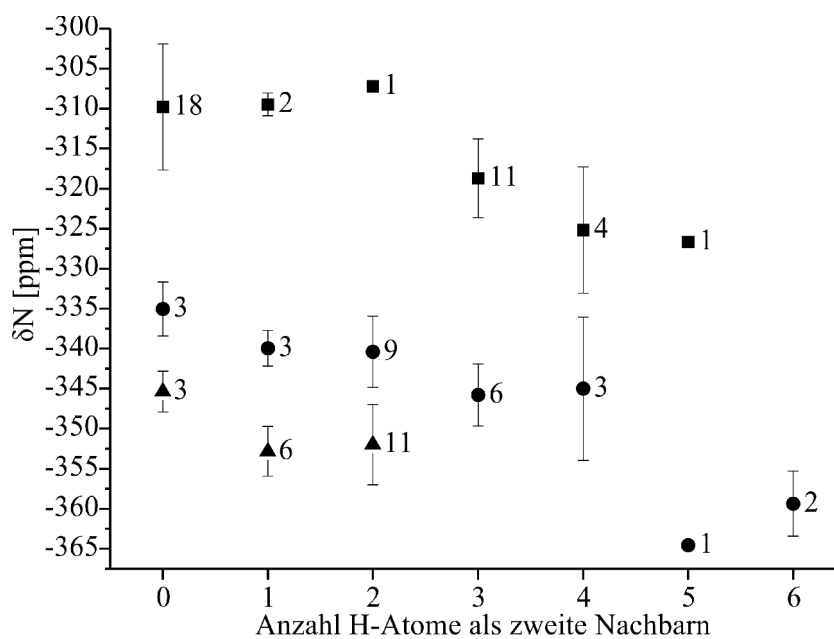


**Abbildung 5.3.6:** N-chemische Verschiebungen in Abhängigkeit von der chemischen Umgebung (erste und zweite Nachbarn) aller N-Atome der zb-AlN- und w-AlN-Cluster. Die Form der Punkte beschreibt unterschiedliche Erstnachbar-Umgebungen (Zahl der H-Atome in der ersten Koordinationssphäre). Die Anzahl der H-Atome in der zweiten Koordinationssphäre wird durch die Farbe der Datenpunkte beschrieben. Für jede Erstnachbar-Umgebung ist außerdem der Mittelwert der chemischen Verschiebung (mit Standard-Abweichung) angegeben. Zur Nomenklatur der Y-Achsenbeschriftung: Atome der ersten Koordinationssphäre sind fett und kursiv gedruckt, normal gedruckte Atome befinden sich in der zweiten Koordinationssphäre. Beispielsweise bezeichnet  $\text{AlN}_3 \text{AlN}_2\text{H} \text{H} \text{H}$  ein N-Atom an das eine  $\text{AlN}_3$ -Gruppe, eine  $\text{AlN}_2\text{H}$ -Gruppe und zwei H-Atome gebunden sind.

1. Die Untersuchung der Veränderungen der chemischen Verschiebung des Zentralatoms eines hinreichend großen Clusters, dessen Struktur systematisch variiert wird. Dieser Ansatz war von Marian und Gastreich [20] für hexagonales und kubisches *Bornitrid* verfolgt worden. Ziel dieser Arbeiten war, quantitative Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zur Verwendung von NMR-Daten in einer *Reverse-Monte-Carlo*-Modellierung von amorphem  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  zu entwickeln. Aufgrund der strukturellen Ähnlichkeit von AlN und BN (hohe Symmetrie, unkomplizierte lokale Umgebungen) hätte man ähnliche Schemata zur Strukturvariation wie in [20] auch hier (mit vermutlich ähnlichen Ergebnissen) anwenden können. Die Entwicklung quantitativer Struktur-Eigenschafts-Beziehungen wurde hier jedoch nicht angestrebt, stattdessen ging es zunächst um eine grobe Interpretation der gemessenen NMR-Spektren der amorphen AlN-Vorläufermaterialien. Deshalb wurde dieser Weg hier nicht beschrritten.

2. Die Heranziehung weiterer Atome der Cluster für Untersuchungen der Abhängigkeit der chemischen Verschiebung von der Struktur. Marian und Gastreich hatten nach solchen Analysen festgestellt, dass sich die N-chemischen Verschiebungen in BN-Umgebungen anhand ihrer Koordinationsumgebungen klassifizieren lassen [21]. Der Vorteil dieses Vorgehens war, dass man so ohne zusätzlichen Rechenaufwand einen breiteren Überblick über die chemischen Verschiebungen in verschiedenen strukturellen Umgebungen erhielt.

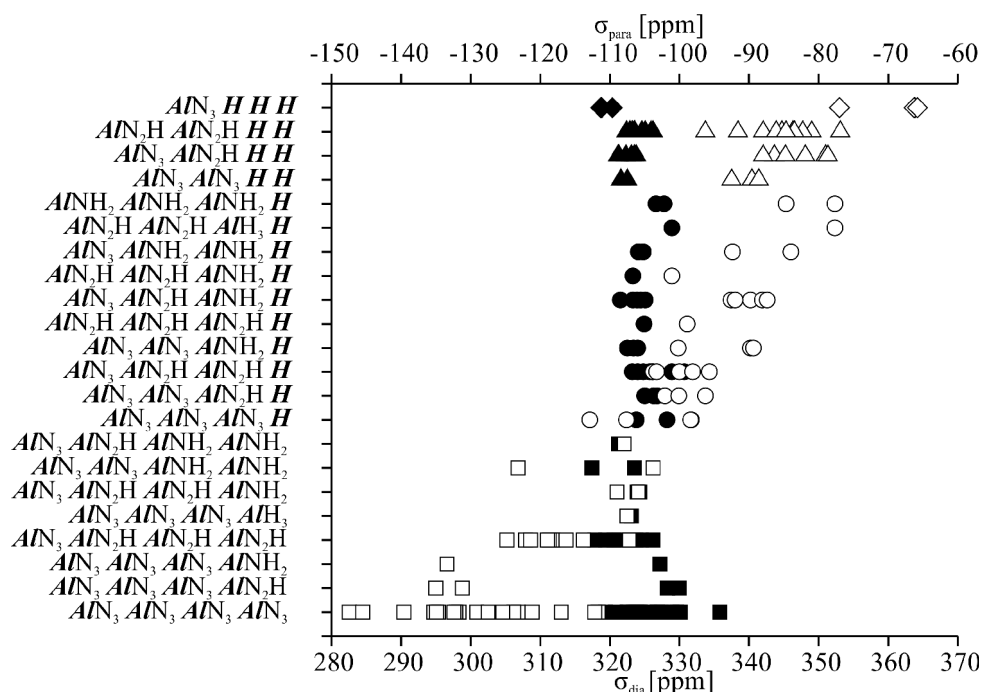
Es zeigte sich (Abbildung 5.3.6), dass sich die N-chemischen Verschiebungen anhand der chemischen Umgebung des Stickstoffs klassifizieren lassen. Den stärksten Einfluss hat naturgemäß die Erstnachbar-Umgebung. Bei tiefstem Feld (um  $-314 \pm 9$  ppm) liegt die chemische Verschiebung von  $Al_4$ -Stickstoff. Zunehmender H-Gehalt der ersten Nachbar-Sphäre verschiebt den Shift zu höherem Feld. Die chemische Verschiebung von  $NH_3Al$ -Stickstoff (hier ist der H-Gehalt der Erstnachbar-Sphäre am größten) liegt um  $-364 \pm 5$  ppm, also im Bereich der chemischen Verschiebungen von koordinativ an Al gebundenen tertiären Aminen (vgl. Tabelle 5.2.3). Man beachte jedoch, dass dieser Mittelwert aus lediglich drei Datenpunkten berechnet wurde, also weniger verlässlich ist als die Mittelwerte der anderen chemischen Verschiebungen in Abbildung 5.3.6. Die hier angeführten Mittelwerte der chemischen Verschiebungen sollten auch nicht vergessen lassen, dass die chemischen Verschiebungen erstens über einen recht breiten Bereich streuen und dass zweitens die Bereiche der chemischen Verschiebungen in den unterschiedlichen Umgebungen mehr oder weniger weit überlappen. Lediglich der Bereich der Shifts in  $Al_4$ -Umgebungen ist klar abgegrenzt. Mit zunehmendem H-Gehalt in der ersten Koordinationssphäre überlappen die Bereiche immer mehr, so dass eine eindeutige Unterscheidung der verschiedenen Umgebungen schwieriger wird. Ein weiterer Punkt, der zu berücksichtigen ist, ist die geringere Zahl der verfügbaren Daten für Umgebungen mit höherem H-Gehalt.



**Abbildung 5.3.7:** Mittelwerte der chemischen Verschiebungen in Abhängigkeit von der Zahl der H-Atome in der ersten (angezeigt durch unterschiedliche Symbole) und zweiten Koordinationssphäre (x-Achse). Die Fehlerbalken zeigen die Standardabweichungen der Mittelwerte an. Neben jedem Wert ist außerdem die Zahl der zugrunde liegenden Datenpunkte angegeben. Datenbasis sind alle N-Atome der zb-AlN- und w-AlN-Modelle. ■  $Al_4$ -Umgebungen ●  $Al_3H$ -Umgebungen ▲  $Al_2H_2$ -Umgebungen. Daten für  $AlH_3$ -Umgebungen sind nicht enthalten, da hier nur eine Zweitnachbarumgebung existiert.

Bei visueller Analyse von Abbildung 5.3.6 könnte man vermuten, dass auch die zweite Koordinationssphäre noch einen Einfluss auf die chemische Verschiebung hat. Der Einfluss ist hier weniger

ausgeprägt als der Einfluss der ersten Nachbarn, aber dennoch erkennbar. Eine genauere Analyse (Abbildung 5.3.7) zeigt, dass auch in der zweiten Koordinationssphäre zunehmender *H*-Gehalt die *N*-chemische Verschiebung tendenziell zu höherem Feld verschiebt. Dieser Trend ist jedoch nur schwach zu erkennen, offenbar wird er durch weitere Einflüsse überlagert.



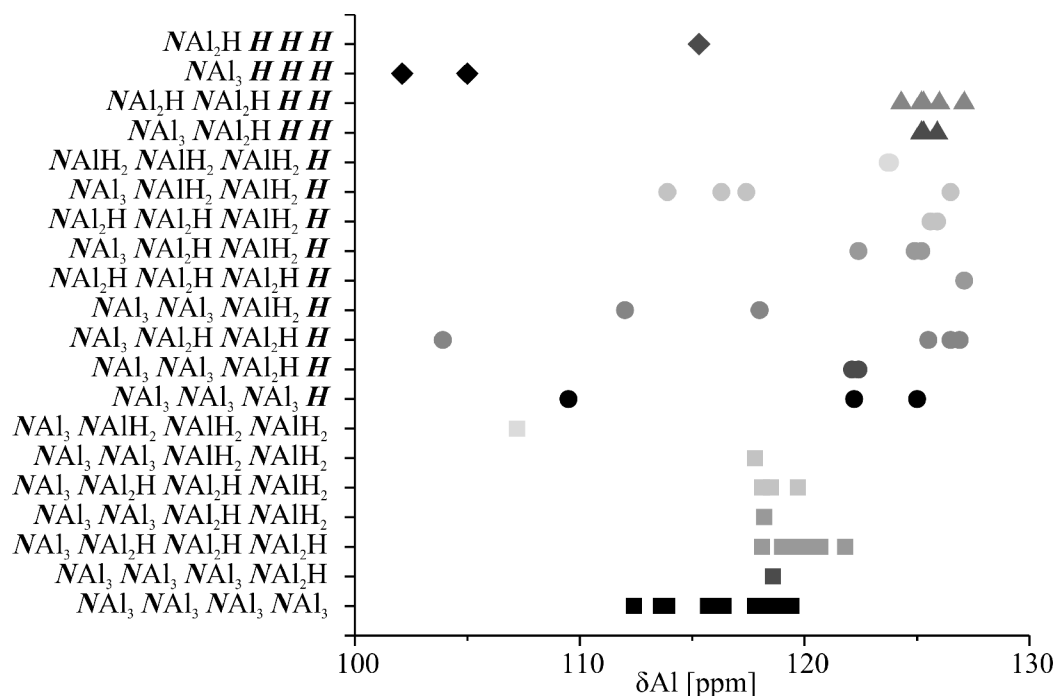
**Abbildung 5.3.8:** Diamagnetische (ausgefüllte Symbole) und paramagnetische (offene Symbole) Abschirmungen aller *N*-Atome der *zb*-AlN und *w*-AlN-Cluster. Zur Erläuterung der *Y*-Achsenbeschriftung siehe Abbildung 5.3.6.

Bereits bei der Analyse der berechneten *N*-chemischen Verschiebungen in  $Si_3B_3N_7$  (Kapitel 4.3) hatte sich gezeigt, dass die Unterschiede der chemischen Verschiebungen fast ausschließlich durch Variationen des paramagnetischen Anteils der Shifts zustande kommen. Es zeigte sich, dass es auch in diesem System der paramagnetische Anteil ist, der die beobachtete Bandbreite der chemischen Verschiebungen bewirkt (Abbildung 5.3.8). Wie in Kapitel 2.3.7 beschrieben gehen in die paramagnetische chemische Verschiebung Matrix-Elemente zwischen besetzten und unbesetzten Molekülorbitalen ein, sowie deren Energie-Differenz. Damit eröffnet sich prinzipiell die Möglichkeit, die berechneten chemischen Verschiebungen durch MO-Betrachtungen zu interpretieren. Eine solche Interpretation war in [18] für die strukturabhängigen chemischen Verschiebungen in hexagonalem *Bornitrid* gelungen. Hier scheiterte eine vergleichbare Analyse aus den bereits auf Seite 266 skizzierten Gründen.

### 5.3.4.3 Al-chemische Verschiebungen

Nachdem es gelungen war, die *N*-chemischen Verschiebungen mit der Zahl der gebundenen *H*-Atome zu korrelieren, stellte sich die Frage, ob sich ähnliche Beziehungen auch für die *Al*-chemischen Verschiebungen finden lassen. Angesichts der Tatsache, dass die chemische Verschiebung des Zentralatoms

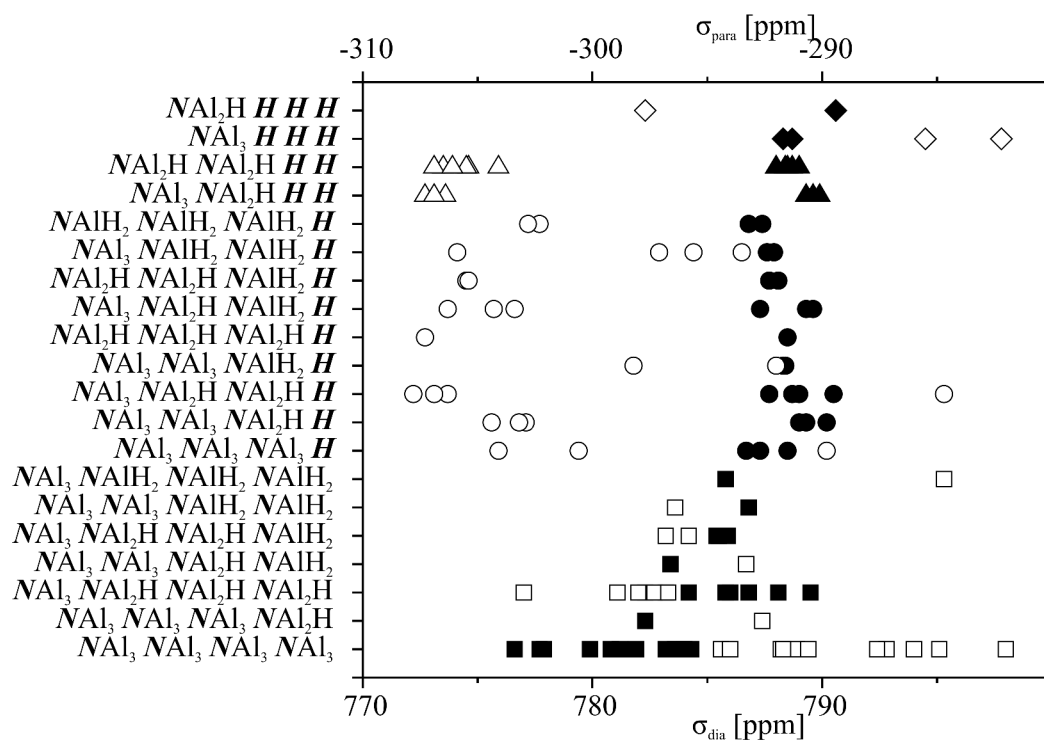
bei variierender Cluster-Größe nahezu konstant bleibt (Tabellen 5.3.3 und 5.3.4), die Al-chemische Verschiebung also sehr unempfindlich gegenüber Variationen der Umgebung ist, war nicht zu erwarten, für die Al-chemische ähnliche Struktur-Verschiebungs-Beziehungen zu finden. Deshalb wurden zunächst nur alle Al-Atome der *w*-AlN-Cluster näher untersucht.



**Abbildung 5.3.9:** Al-chemische Verschiebungen aller Al-Atome der *w*-AlN-Cluster in verschiedenen Koordinationsumgebungen. Die Form der Datenpunkte beschreibt verschiedene Erstnachbar-Umgebungen. Die Zahl der Zweitnachbar-H-Atome wird durch die Farbe der Datenpunkte kodiert. Zur Erläuterung der Y-Achsenbeschriftung siehe Abbildung 5.3.6.

Überraschenderweise überstreichen die chemischen Verschiebungen dieser Atome einen Bereich von etwa 30 ppm (Abbildung 5.3.9). Dieser Bereich ist zwar schmaler als der Bereich der N-chemischen Verschiebungen von etwa 80 ppm (Abbildung 5.3.6), aber dennoch deutlich breiter als der Bereich der chemischen Verschiebungen der Zentralatome in den verschiedenen großen Clustern von etwa 5 ppm (Tabellen 5.3.3 und 5.3.4). Im Gegensatz zu den N-chemischen Verschiebungen in diesen Systemen findet man hier keinen Zusammenhang zwischen der chemischen Umgebung (Anzahl der Erstnachbar- und/oder Zweitnachbar-H-Atome) und der chemischen Verschiebung. Man erkennt eine leichte Häufung der Datenpunkte, die eine Tieffeld-Verschiebung der chemischen Verschiebung mit zunehmender Zahl der H-Atome andeuten<sup>19</sup>. Die Zahl der Ausreißer, die nicht in diesen Häufungsbereich fallen ist jedoch zu groß, um daraus einen allgemeinen Trend abzuleiten.

<sup>19</sup> Die N-chemischen Verschiebungen wiesen genau den gegenläufigen Trend auf: zunehmende Hochfeld-Verschiebung mit zunehmender Zahl der H-Atome.



**Abbildung 5.3.10:** Diamagnetische (ausgefüllte Symbole) und paramagnetische (offene Symbole) Abschirmungen aller Al-Atome der  $w$ -AlN-Cluster, geordnet nach Koordinationsumgebung. Zur Erläuterung der Y-Achsenbeschriftung siehe Abbildung 5.3.6.

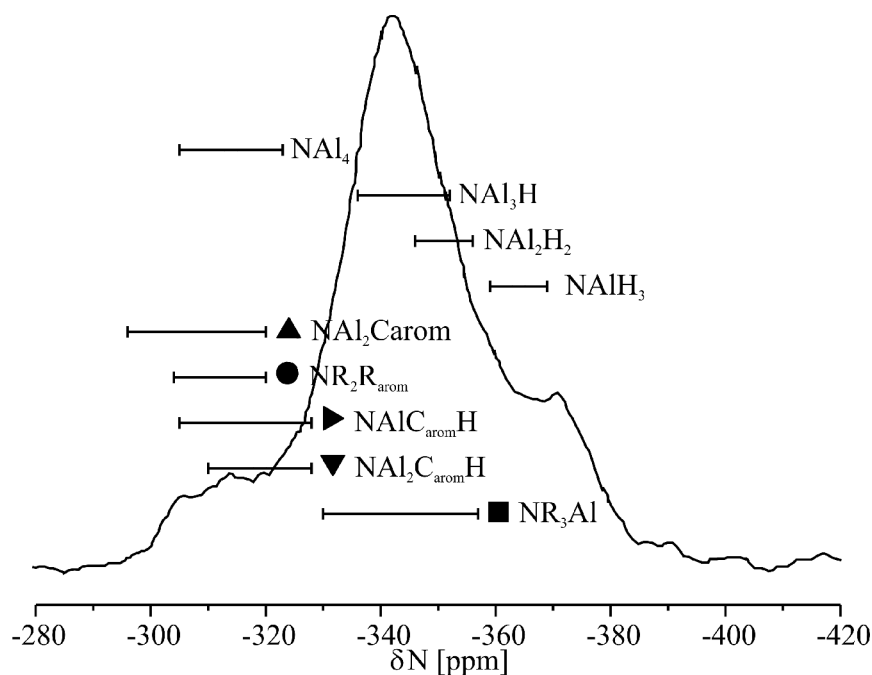
Da die chemischen Verschiebungen keine erkennbare einfache Strukturabhängigkeit zeigten, wurden auch die dia- und paramagnetischen Anteile der chemischen *Abschirmungen* untersucht. Die Hoffnung war, dort vielleicht Trends zu erkennen, die zum besseren Verständnis der Al-chemischen Verschiebungen beitragen. Wie in Abbildung 5.3.10 zu erkennen ist, erstreckt sich der Bereich der dia- und paramagnetischen *Abschirmungen* über einen ähnlich breiten Bereich ( $\sigma_{\text{dia}}$  etwa 15 ppm,  $\sigma_{\text{para}}$  knapp 30 ppm), die chemischen Verschiebungen lassen sich also hier nicht mehr als Folge der Schwankungen lediglich der paramagnetischen *Abschirmungen* erklären. Die diamagnetischen *Abschirmungen* werden mit zunehmender Zahl H-Atome in der Nachbarschaft tendenziell stärker, die paramagnetischen *Abschirmungen* weisen hingegen keinen erkennbaren Trend auf. Auch durch Betrachtung der dia- und paramagnetischen Anteile der chemischen Verschiebungen lässt sich also keine einfache Relation zwischen Struktur und chemischer Verschiebung finden.

Der letzte Versuch, Struktur-Verschiebungs-Relationen für die Al-chemische Verschiebung zu finden, setzte bei der Untersuchung einiger Al-Atome an, die sich in chemisch sehr ähnlichen Umgebungen befinden, deren Shifts jedoch deutlich differieren. Die Untersuchung einiger ausgewählter Atome zeigte, dass die chemische Verschiebung mit der Planarität der  $AlN_3$ -Gruppierung (ausgedrückt durch den mittleren Winkel zwischen dem axialen<sup>20</sup> N-Atom und den äquatorialen N-Atomen) zu korrelieren schien. Bei Analyse aller Al-Atome ließ sich diese Vermutung jedoch nicht bestätigen.

<sup>20</sup> bezogen auf die  $C_3$ -Symmetrie-Achse

## 5.4 Chemische Verschiebungen in Al-N-Verbindungen - Zusammenfassung und Ausblick

Die hier vorgestellten Berechnungen der Al- und N-chemischen Verschiebungen lieferten potenziell nützliche Resultate vor allem für die N-chemischen Verschiebungen, ein Vergleich mit experimentellen *NMR*-Daten der ammonolysierten und pyrolysierten *AlN*-Vorläufer erscheint hier deshalb besonders angebracht. Leider sind bisher nur wenige experimentelle *N-NMR*-Daten verfügbar. Geplant war eine Serie von *NMR*-Messungen an unterschiedlich lange ammonolysierten und pyrolysierten *AlN*-Präkursoren. Die bisher gemessenen  $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -*NMR*-Spektren leiden jedoch an einem sehr ungünstigen Signal-Rausch-Verhältnis (vermutlich war der *H*-Gehalt dieser Proben zu gering) und sind daher für eine Analyse unbrauchbar. Für eine erste Bewertung der Ergebnisse in Bezug auf ihre potenzielle Nützlichkeit genügt jedoch das bereits in Abbildung 5.3 gezeigte  $^{15}\text{N}\{^1\text{H}\}$ -*NMR*-Spektrum eines ammonolysierten *AlN*-Vorläufers. In Abbildung 5.4.1 ist dieses Spektrum nochmals gezeigt, überlagert mit den Bereichen der chemischen Verschiebungen in verschiedenen Erstnachbar-Umgebungen in den molekularen *Al-N*-Verbindungen sowie in den *AlN*-Festkörper-Modellen. Die für die molekularen chemischen Verschiebungen angegebenen Bereiche entsprechen den in den untersuchten Verbindungen gefundenen Bereichen zuzüglich der in den Benchmark-Rechnungen (siehe Tabelle 5.2.3 auf Seite 251) ermittelten Unsicherheit von  $\pm 8$  ppm. Die Bereiche der chemischen Verschiebungen in den *AlN*-Festkörper-Modellen sind die Mittelwerte der chemischen Verschiebungen in  $\text{AlN}_x\text{H}_{4-x}$ -Umgebungen zuzüglich der Standardabweichung dieser Mittelwerte. Die Wahl der angegebenen Bereiche ist also mit einer gewissen Willkür behaftet und sollte lediglich als grobe Einordnung der chemischen Verschiebungen verstanden werden. Außerdem sei daran erinnert, dass die für die chemischen Verschiebungen in den molekularen Verbindungen angegebenen Bereiche nur auf einer ziemlich kleinen Datenbasis beruhen. Gleiches gilt für die chemischen Verschiebungen in  $\text{AlH}_3\text{N}$ -Umgebungen.



**Abbildung 5.4.1:** N-NMR von  $N(\text{CH}_3)_3\text{Al}(\text{NHDipp})_3$  nach siebenstündiger Pyrolyse (s. auch Abbildung 5.3, S. 239). Eingezeichnet sind die Bereiche der berechneten chemischen Verschiebungen in den molekularen Al-N-Verbindungen (Tabelle 5.2.4, S. 253) und den AlN-Festkörper-Modellen (Abbildung 5.3.6, S. 268).

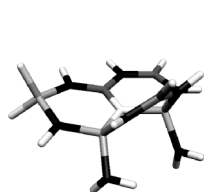
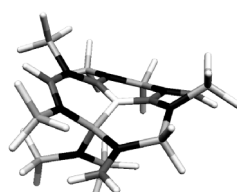
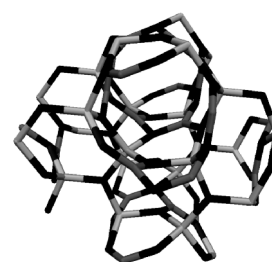
Man erkennt, dass die Resultate der theoretischen Untersuchungen erste Hinweis darauf geben, welche Struktureinheiten sich unter dem größten Teil des breiten Peaks des NMR-Spektrums verbergen. Lediglich für den bei sehr hohem Feld liegenden Teil des Signals liefern die Rechnungen noch keine Erklärung. Die Zuordnung von Struktureinheiten zu verschiedenen Bereichen des Peaks ist selbstverständlich weit davon entfernt, eindeutig zu sein: die chemischen Verschiebungen fallen nicht in klar getrennte Bereiche, sondern überlappen. Wie immer bei der Strukturaufklärung amorpher Festkörper ist es also auch hier nötig, weitere experimentelle oder theoretische Resultate heranzuziehen. Die hier vorgestellten Resultate können als ein Teil des Puzzles zu einem besseren Bild der Struktur der amorphen AlN-Vorläufer beitragen.



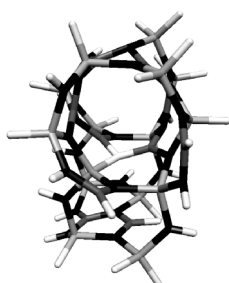
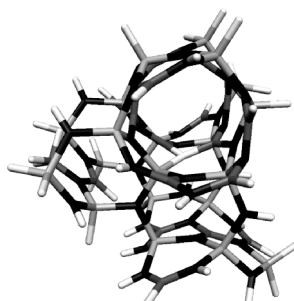
# Anhang



## A1 Cluster zur Berechnung chemischer Verschiebungen in Siliziumbornitrid-Modifikationen

Hier finden sich Abbildungen und kartesische Koordinaten der in Kapitel 4.3 beschriebenen Cluster. Der Vollständigkeit halber sind auch die bereits in den Tabellen 4.3.2 und 4.3.3 gezeigten Cluster aufgelistet.

 $\beta$ 2-N1-C1 $\beta$ 2-N1-C2

Kristall-Ausschnitt

 $\beta$ 2-N1-C3 $\beta$ 2-N1-C4

**Tabelle A1.1:** Cluster zur Berechnung der chemischen Verschiebung von  $N(NB_2Si)$  in  $\beta$ -2- $Si_3B_3N_7$ .  

 N   $N_{\text{zentral}}$

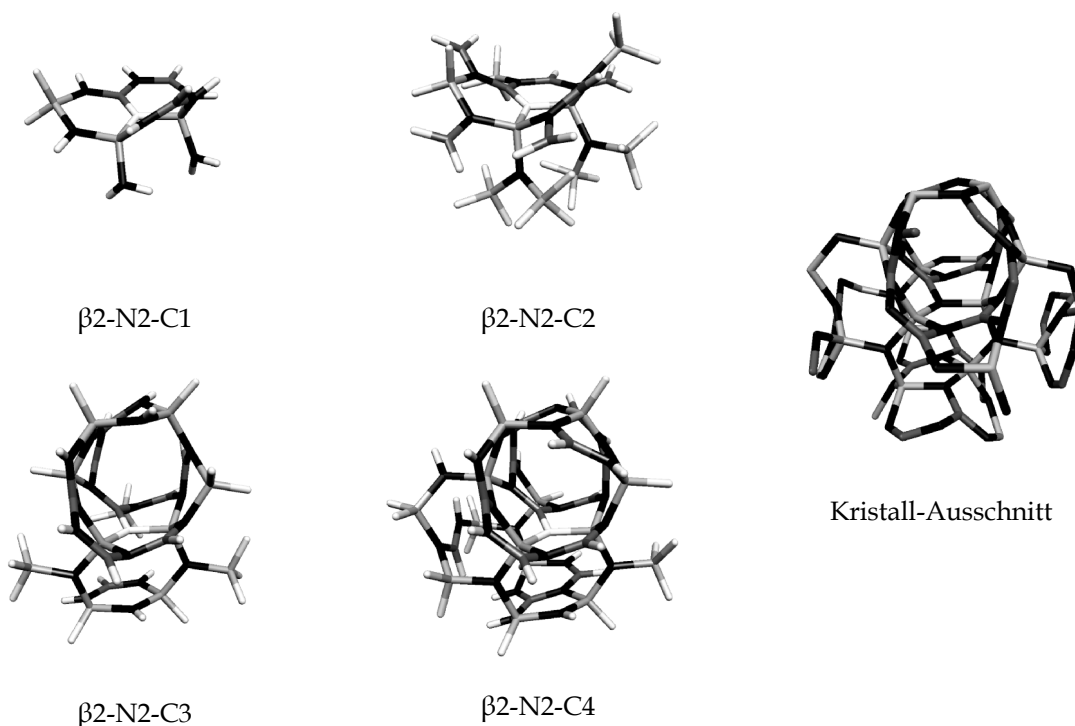


Tabelle A1.2: Cluster zur Berechnung der chemischen Verschiebung von  $N(\text{NBSi}_2)$  in  $\beta\text{-2-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ . ● Si ● B  
 ● N ●  $N_{\text{zentral}}$

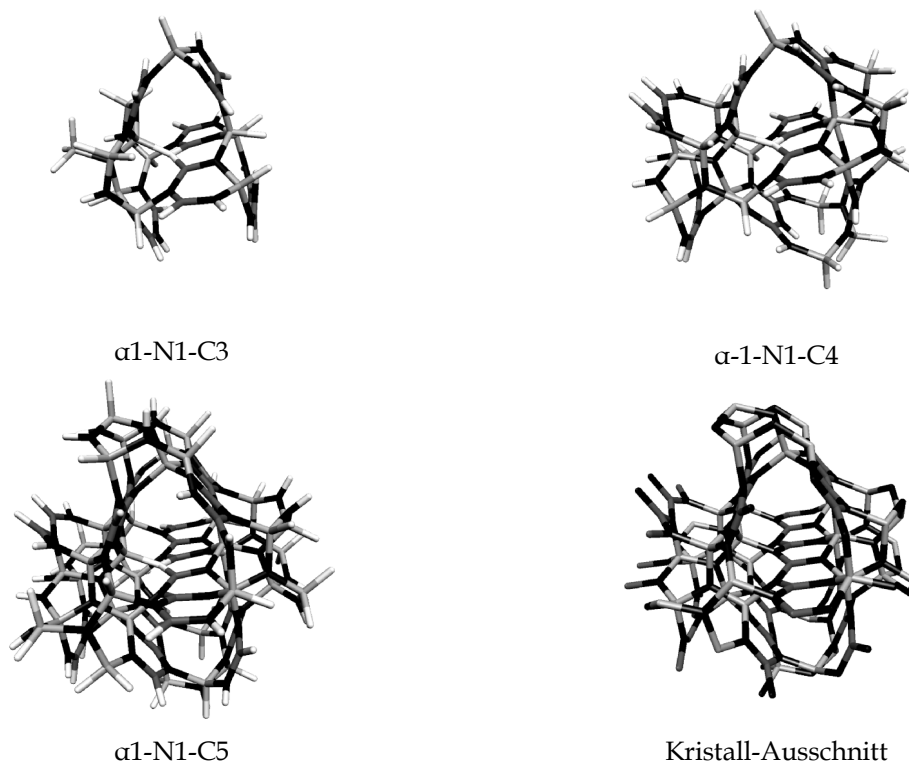
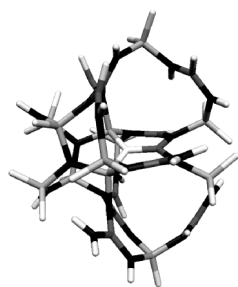
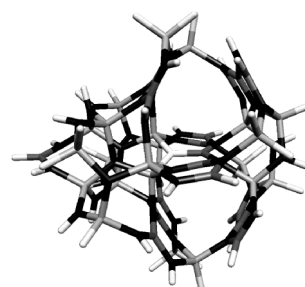


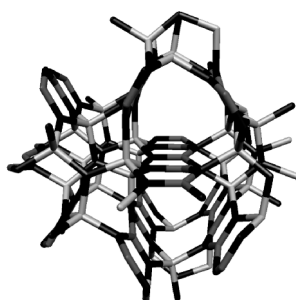
Tabelle A1.3: Cluster zur Berechnung der chemischen Verschiebung von  $N(\text{NB}_2\text{Si})$  in  $\alpha\text{-1-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ . ● Si ● B  
 ● N ●  $N_{\text{zentral}}$



$\alpha 1\text{-N}2\text{-C}3$







$\alpha 1\text{-N}2\text{-C}4$

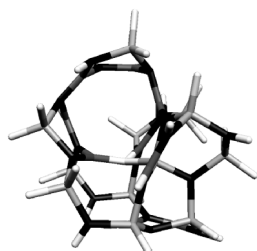


Kristall-Ausschnitt

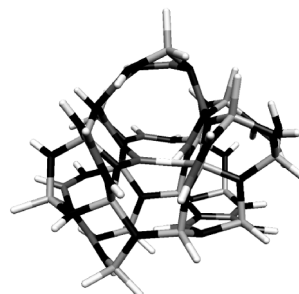
---

**Tabelle A1.4:** Cluster zur Berechnung der chemischen Verschiebung von  $N(\text{NBSi}_3)$  in  $\alpha\text{-1-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ .  Si  B  
 N   $N_{\text{zentral}}$

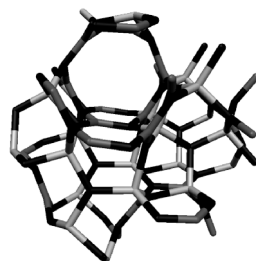
---



$\alpha 4\text{-N}1\text{-C}3$





$\alpha 4\text{-N}1\text{-C}4$

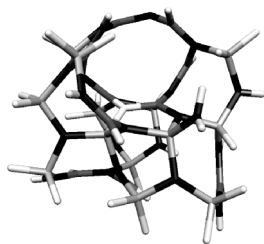


Kristall-Ausschnitt

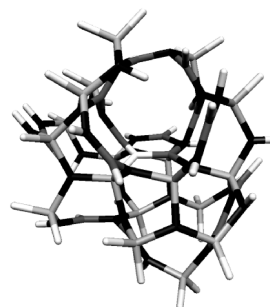
---

**Tabelle A1.5:** Cluster zur Berechnung der chemischen Verschiebung von  $N(\text{NB}_2\text{Si})$  in  $\alpha\text{-4-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ .  Si  B

---



$\alpha 4\text{-N}2\text{-C}3$



$\alpha 4\text{-N}2\text{-C}4$

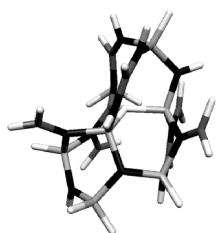


Kristall-Auschnitt

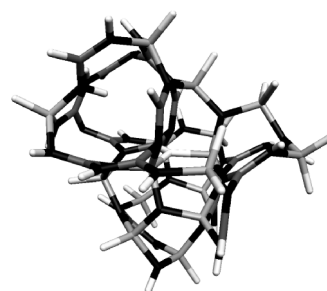
---

**Tabelle A1.6:** Cluster zur Berechnung der chemischen Verschiebung von  $N(\text{NB}_2\text{Si})^{\dagger}$  in  $\alpha\text{-}4\text{-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ . ●Si ●B

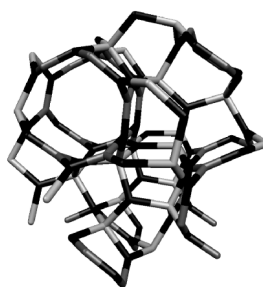




$\alpha 4\text{-N}3\text{-C}3$







$\alpha 4\text{-N}3\text{-C}4$

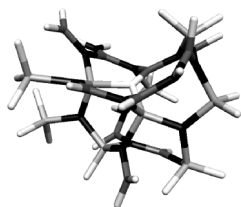


Kristall-Ausschnitt

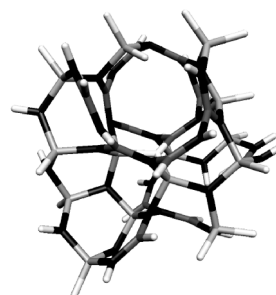
---

**Tabelle A1.7:** Cluster zur Berechnung der chemischen Verschiebung von  $N(NBSi_2)$  in  $\alpha\text{-}4\text{-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ .    
   $N_{\text{zentral}}$

---



$\alpha 4\text{-N}4\text{-C}3$







$\alpha 4\text{-N}4\text{-C}4$



Kristall-Ausschnitt

---

**Tabelle A1.8:** Cluster zur Berechnung der chemischen Verschiebung von  $N(NBSi_2)'$  in  $\alpha\text{-}4\text{-Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ .    
   $N_{\text{zentral}}$

---

















A1 Cluster zur Berechnung chemischer Verschiebungen in Siliziumbornitrid-Modifikationen

Ni	-3.62657835262612	-3.61044602005397	-1.51581410292134
N	-1.91842704347349	-3.90454029764923	-1.50023229767659
Si	0.63981547194186	2.17637386135177	-3.05724453736520
Ni	1.46664607778373	-3.74571432265896	-2.20766545852102
N	-1.34666728703956	-1.36559703239891	-2.49851668953296
N	-3.74762836155194	-2.19663391026804	-2.51501787010614
N	3.15144351955755	-3.36951702960139	-2.24363773616830
Si	-2.22825810718001	1.34954042930190	-3.25738025237110
N	-0.53005683129875	0.89236716533879	-3.30085241246744
N	3.31949374531871	-1.12331126727308	-3.17891241262169
B	-2.74627392771091	-1.23945708664472	-2.89548332040339
Si	3.22278112919651	0.53427298095216	-3.71624267470764
N	-0.29117237917502	-0.43715978334279	-2.81434668062924
N	-3.11568214471677	-0.07502120443323	-3.64614494441624
H	0.39138027647789	-0.38620348575371	4.57535713922727
H	-0.60149965420606	4.62714870563636	3.05363240934044
H	-0.70472225401136	3.59126638515809	5.28301637391426
H	1.81148140382466	3.18296972264747	2.89462309169995
H	-2.04735170382348	0.01893971279131	4.34700850147235
H	2.61169483828432	-1.53343774992761	4.32488449786699
H	0.82578007081302	-3.95247084565385	4.67384790915584
H	2.84859589907976	-4.39582934688047	3.38855811929149
H	3.98510847144723	3.19931783817140	2.58573762061744
H	3.69541256237950	5.03368946543854	0.97405394214318
H	-2.85648797614896	-2.15311678445428	3.45311952620050
H	-4.141919191621505	0.51814684561535	3.29955019506824
H	5.12682283426873	-0.20668251487167	2.10876017493516
H	-0.4079625943152	-5.47287328518291	2.93586975738285
H	-2.05569713259070	5.32747604767265	1.72070092103987
H	-0.21214381207155	6.04626899081510	-0.24708819740182
H	-2.47380864078435	-5.03933310129622	1.86032457317111
H	2.95194329563168	4.30790380246282	-1.30889286600676
H	-4.89945892661935	-1.41691522083046	0.50957179541474
H	-4.52361859841183	2.24099941032376	1.11534611842048
H	3.1364242051551	-3.96471268092855	1.45610938421186
H	6.50167589790342	-0.34038676896356	-0.44631953114552
H	5.14969691917913	-2.72386637708258	0.98465837516848
H	1.05597438503001	4.95956605786119	-2.05314555454016
H	-3.75074451926881	5.17351871184427	-0.69779798838062
H	-5.25957111261763	0.27103231195129	-1.28308742486862
H	5.21850796330912	1.73343412598242	-1.71567748016784
H	-4.88859313088342	-3.64512654635395	0.61027798558486
H	-4.65162032510552	3.03498734574668	-2.28399515812079
H	-4.51160251566977	-4.71011617940272	-2.02663340897586
H	-1.61200245062544	-4.69447005258909	-0.91370131220526
H	0.56295171134668	3.15932221926376	-4.18677771595156
H	0.742339955108542	-3.31049439047656	-3.45022794552725
H	1.35107537245482	-5.23651452028381	-2.02856994457779
H	-4.70523014305284	-1.86589615289885	-2.68764174725664
H	3.64529757982208	-4.00515083134382	-1.60127997762954
H	-2.57222605255874	2.456627166804341	-4.21166561862997
H	2.97292710213090	-1.71810565682206	-3.94771563444651
H	4.55654684633742	1.14801319341477	-4.02840484826988
H	2.46336416264495	0.42530144674771	-5.01856571929385
H	0.86214388441986	-0.78620534688408	-2.62881666285244
H	-4.07508354240588	0.00829106058683	-3.99566646335513

H	-0.84550690334387	1.60418310127661	-4.04088820683989
N	0.56029617336165	-0.57989198367765	-3.20442572764191
H	1.55000379211890	-0.52128223685047	-2.90892807076705
Si	-0.19161613460173	-1.17912908565655	1.14345928248842
N	-1.51648015471664	-2.10334457374709	1.73214881325132
Ni	-1.52522504713431	-3.82180483898976	1.39927098191338
N	-1.93550964181338	-4.17076735510171	-0.26177049699518
B	-1.57963482562578	-3.62068728455644	-1.52164496469976
N	-0.42878545316998	-2.81911777940712	-1.81226583233605
Si	-0.25537134692440	-2.10244598850992	-3.41971740489389
N	-1.82982520255722	-1.70021184459854	-4.03368236734626
N	0.88067389070844	-0.50432767880812	2.34269292094173
B	0.81633836603147	-0.55313041041606	3.78051988059043
N	-0.34685145668246	-0.18827473823308	4.50176705718818
Si	-2.84815613344563	-1.35856666669420	2.57896534140402
H	-4.79664160176656	0.60867623408540	-1.93102656377365
H	-0.30661049865271	-0.35804662143075	5.51380953187372
H	1.80828946641972	-0.89164087639767	4.42417453025790
H	-2.44517596844385	1.13037639209858	5.23248587358273
H	-2.32322078080801	3.03122952962840	2.15799443585781
H	-1.00079809645697	2.27500263006796	3.60022659529327
H	-1.87460798179265	4.44214181673737	-1.27770347780135
H	-0.43015523788419	4.45591188585385	1.53428903882743
H	2.33874130393801	3.89307908093592	1.49406668946948
H	2.7243381260037	5.58790122032666	-0.23067108291108
H	2.89680206327525	2.22920469103829	2.66084909127185
H	3.82906486741683	0.966496506264751	3.361210164635298
H	-3.91811489766547	3.24993966581528	-1.73687184768572
H	-4.16467707781630	-1.62762171432146	1.91151903763704
H	-2.90754737065417	-1.84101533039252	4.006489944277113
H	-5.60314248603204	1.07613248375930	0.34126352612562
H	-3.89742289596072	-0.09042846367153	-4.02980898872723
H	3.82655655796116	3.58835021713959	-1.548913131048824
H	4.39830360504692	1.01264658898706	0.06135825632149
H	3.05128053516429	0.95107719138909	-3.11625443054271
H	4.30450501637695	-1.12099237297237	-3.48574786081297
H	5.27979179274060	-2.18700699172052	-1.62937509151712
H	5.78755141165923	-0.22026849055886	1.02073396930101
H	5.53308163586948	-2.63307335360156	7.08896210381720
H	3.13259286275920	-3.72502394172171	0.38417440804708
H	2.03365882007078	-3.23652270761052	2.53936645970092
H	-2.67795435718618	-4.37592768149773	2.20372684877644
H	-0.25374769017951	-4.47286623321188	1.85958893404599
H	-2.77675178186788	-4.7587689453071	-0.32578823508839
H	-2.31707520554064	-3.893070507593560	-4.26226501973030
H	-2.10510643744966	-2.06745923313004	-4.95066746577048
H	0.46675666278053	-3.00641457287594	-4.37502089048521

alpha4-N2-C4:

112			
Si	1.85223635473095	1.70137567011142	4.46318115469008
B	2.14084645065333	-3.06404422408199	3.33036977931992
N	0.76884222394162	0.41993064930124	3.99558890933543
N	0.88667112223785	-2.38480100055402	3.19864324533349
N	3.02976148578636	-3.24853354669579	2.23316506896825
N	1.92677067699961	2.74292958767768	3.05590638427643
N	-2.45482369346463	-2.81207470591730	3.37508468057004
N	3.81561393268419	1.37529534495801	2.04218563607478
B	-0.12448259944293	0.75577895601753	2.93863552685694
B	-3.02009660721822	-1.51983508060480	3.21171951588399
N	4.79500676969849	-1.02967469659730	0.89136439833454
B	2.79443520988794	2.36290018554813	1.94235865009382
B	0.62258947221006	3.12548702920081	2.65442560874798
N	-0.44647630800147	2.19434501090811	2.74928978378431
Si	1.7676414347600	-1.77918904030460	1.71366423995130
Si	2.52501499225744	-3.04554602464515	0.56230341425651
N	-0.54522061871751	-0.20702507760166	1.94738285975759
Si	-2.04008105598838	2.93854152630707	2.73810751094995
Si	-1.80680301367172	-3.92252470922663	2.17937379818917
Si	4.12390181816837	0.52351848780833	0.55867249801461
N	-3.28225048142926	1.73776853930961	2.83013500396494
N	1.5299787726326	-1.60960255841183	0.60957098410114
N	1.39152456655956	-4.25355712500728	0.06163981512026
Si	5.17110635156282	-2.04361711045422	-0.47424864361494
N	3.89813663025084	-3.20871477267016	-0.46415342943523
N	-0.92584902058431	-2.95047535877458	1.01673216908416
N	-3.56707315750411	-1.05475786777238	1.964314408297840
N	2.47424645577813	2.87970439204100	0.59734879981556
B	1.45011095008280	-0.32227901613990	-0.06286987495299
N	2.55211233514240	0.55960765102214	-0.26574102722036
Si	-3.53002259394462	0.63367651570129	1.55188632747865
B	-0.90771152342675	0.33402111217815	0.62021502333338
Si	2.27399771817221	4.60760064952095	0.29454043852182
N	-2.23376762350806	4.13277864151519	1.466526769757830
Si	-0.23188404297534	-3.81574178144950	-0.34954514000004
B	-3.98761449137423	-1.95421877201831	0.93687728738650
B	2.27193869416663	1.98801305660322	-0.52096035040974
N	5.07644791975514	-1.05088493878735	-0.190106254055360
N	-2.19934973350080	0.95507318709147	4.34262903301422
N	0.08055428136610	0.1577171582924	-0.41274535450225
N	-4.99874997815916	0.92211960515356	0.66648858758180
N	0.87873980680629	4.80814259506366	-0.72794611750045
N	-2.94543404804363	4.32573302597424	0.24943918706973
B	-0.28925803866439	-2.86616779917394	-1.82846224886272
N	-4.53658048457999	-1.58936596344751	-0.33815300772114



A1 Cluster zur Berechnung chemischer Verschiebungen in Siliziumbornitrid-Modifikationen

Table with 4 columns of numerical data and chemical symbols (N, Si, H, B) in the first column. It lists various isotopes and their corresponding chemical shifts across different conditions.

4-N4-C4: 98

Table with 4 columns of numerical data and chemical symbols (N, Si, H, B) in the first column. It lists various isotopes and their corresponding chemical shifts across different conditions.

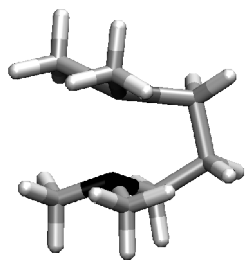
4-N4-C3: 65

Table with 4 columns of numerical data and chemical symbols (N, B, Si) in the first column. It lists various isotopes and their corresponding chemical shifts across different conditions.

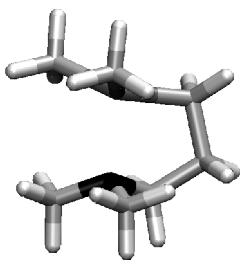
H	-1.43781880571342	3.16813722438533	3.25996272257463	H	4.50925851273593	-1.07703455610823	1.08252252602289
H	3.74264642696999	-2.99438976207310	2.60212987392815	H	4.19504645023827	-4.60228310353467	-2.40529015888841
H	1.37833064771879	-3.24091711263850	0.51670401022215	H	0.03942676212009	-0.03525488131952	-4.24134545400650
H	-4.04839879465437	3.17668814719341	0.62028365220282	H	-0.46213959796291	5.96604152213258	-1.69935007947264
H	-3.54485672208869	2.36677973698290	-2.69103685753533	H	5.38029271039478	1.90755527486929	2.35598496243456
H	-1.14803750483221	-3.24937056087190	-4.28314335688130	H	4.30730495862746	3.85907765821128	1.33858873952347
H	-0.69639070960767	5.34844352593189	2.96125934392001	H	4.42788805348811	-2.00216933851229	-3.03141274288001
H	0.98099838383443	-4.45775004550310	-1.63979299657369	H	4.36032066091114	0.62255618996680	-2.77015392519086
H	4.45989333882050	-3.95655324336253	0.34347956985023	H	2.05974205431824	3.49569316130502	0.73464237152144
H	-2.96126335066917	5.02267035468657	-1.50004261669500	H	2.35125857675794	5.28029450363207	-0.92495823944192
H	2.45263856500493	3.11413159398665	3.38226704606351	H	1.24705363936276	1.98276364795922	-4.29808029060785
H	1.37491416108274	-2.41939152700323	-4.43249370329052	H	3.68103537504582	2.36731529290438	-3.86297565694385
H	-0.02160427010356	6.10213471519460	0.82009497696429				

## A2 Strukturen der Alan-Amin-Komplexe

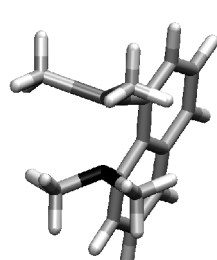
In diesem Kapitel sind die Strukturen der in Kapitel 5.2 beschriebenen Aluminium-Stickstoff-Basenkomplexe zusammengestellt. Um einen besseren Einblick in die räumliche Anordnung der Strukturen zu gewinnen erfolgt die Darstellung in Form von Stereobildern. Ergänzend dazu findet sich auch eine Liste mit den kartesischen Koordinaten der Komplexe.



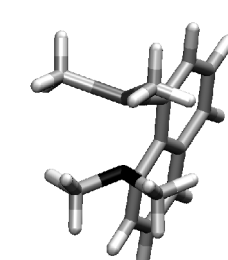
Al-T1



Al-T2

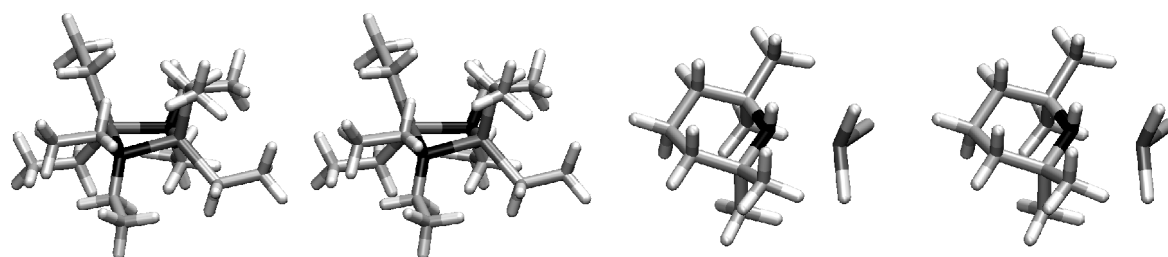


Al-T3



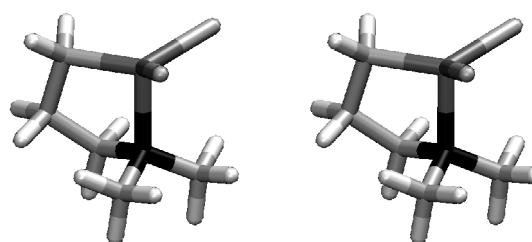
Al-T4





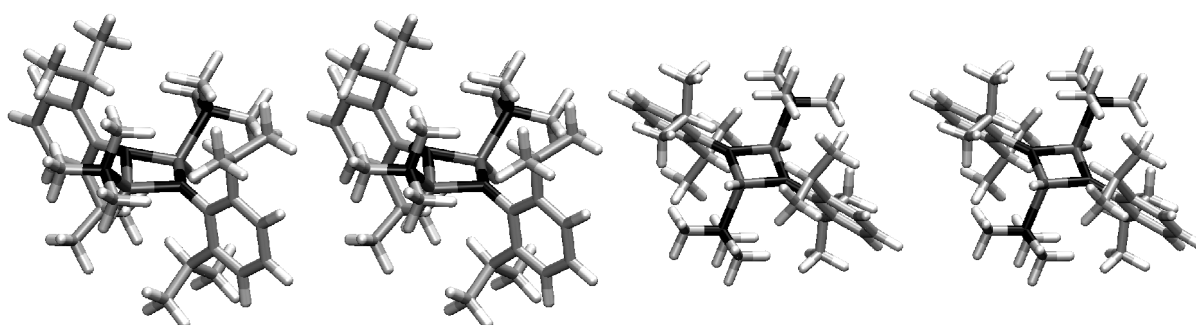
Al-T5

Al-T6



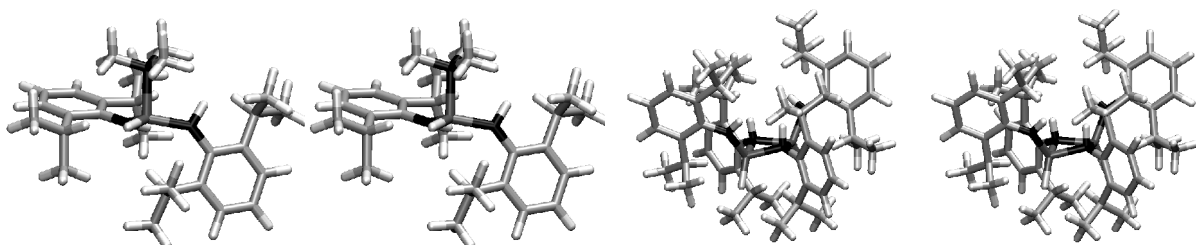
Standard 2

**Tabelle A2.1:** Testverbindungen zur Berechnung der Al-chemischen Verschiebungen. (Tabellen 5.2.1 und 5.2.2 auf Seite 248f). ●Al ●C ●Cl ●H ●N



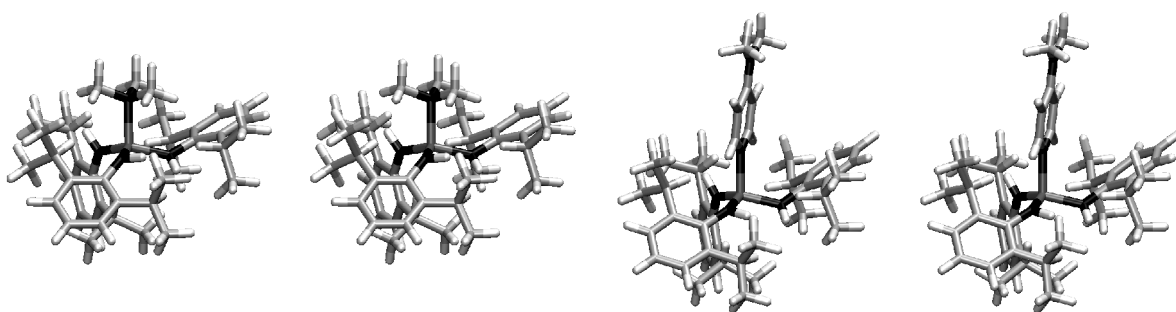
N-T1 cis / 1a

N-T1 trans / 1b



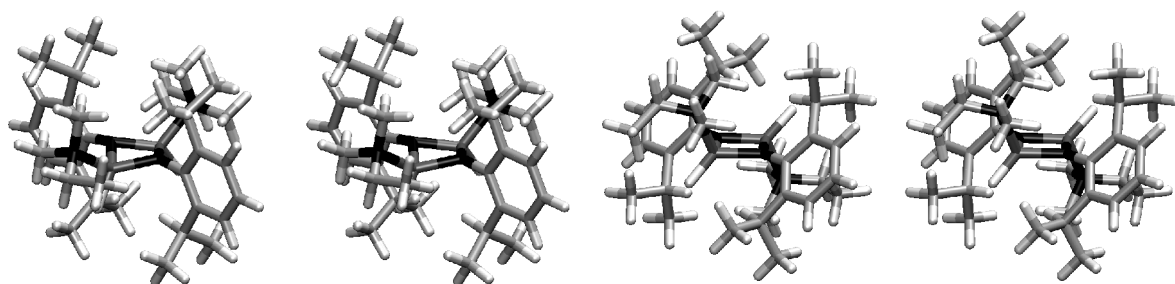
N-T2 / 2

3



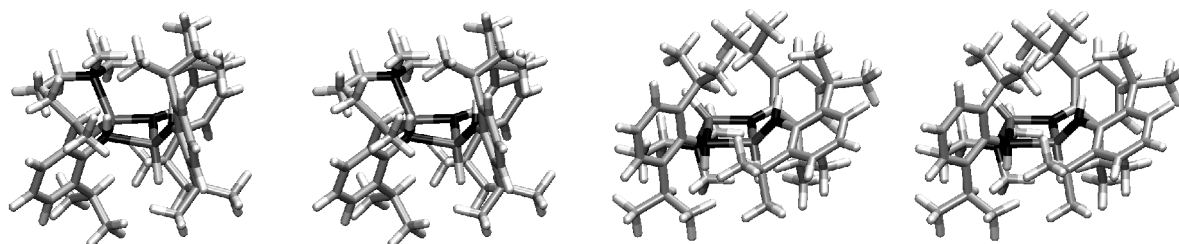
N-T3 / 4

5



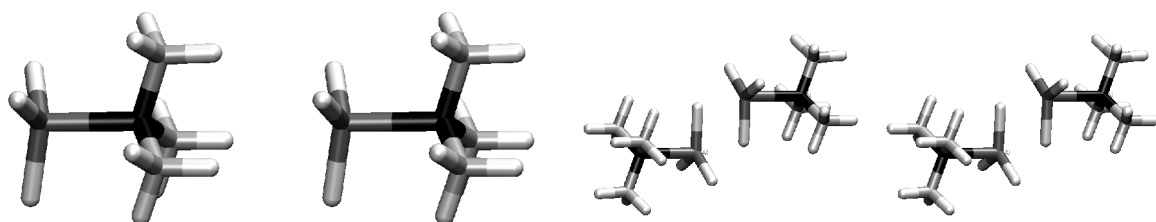
6a

6b



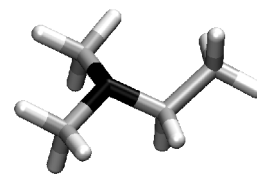
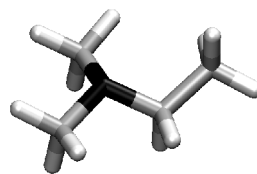
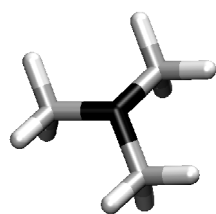
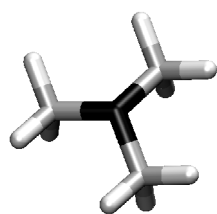
7a

7b



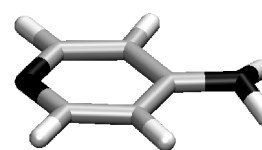
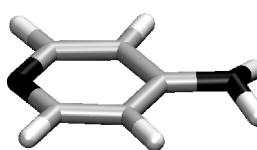
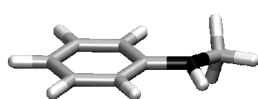
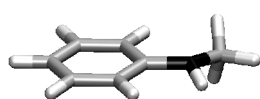
N-T4 monomer

N-T4 dimer



N-T5

Dimethyl-Ethylamin



N-T6

N-T7

Tabelle A2.2: Verbindungen aus Tabelle 5.2.3 und 5.2.4 auf Seite 251ff. ●Al ●C ●Cl ●H ●N

Kartesische Koordinaten

Al-T1:  
27

Al	1.07277100120140	0.23436795300149	-0.01335452590601
C	1.97589998411160	-0.40796703764211	1.65685774106483
C	1.94444822818156	-0.32488162451265	-1.72793486628116
C	0.13982866957722	2.02763887332739	0.10616562148166
C	-1.37359974571083	1.75720919230808	-0.04062203901296
C	-1.73384623379924	0.39939411920368	0.57249071498192
N	-0.86740379691008	-0.69141261039159	0.00617093490727
H	1.39610032057923	-0.03013011441198	-2.63725563295950
H	2.93678842848094	0.15344924056690	-1.79779788480431
H	2.12786844170206	-1.41091197054930	-1.79109190264978
H	1.42983953815402	-0.16845675447260	2.58480514502708
H	2.17915102704718	-1.49188851700540	1.66409265704255
H	2.95927012455513	0.08583937576030	1.74652028994862
H	0.33882899361583	2.47454508814154	1.09594996900156
H	0.47164301557017	2.77055823276977	-0.63503604741812
H	-2.00641181896622	2.52117554546668	0.44518415545455
H	-1.66729554045975	1.76815626664266	-1.10324638609214
H	-1.53431749384361	0.42506824070323	1.65516669861638
H	-2.79775991207966	0.13110358081554	0.43141764272404
C	-0.94455821514421	-1.90515745680382	0.85342697862540
C	-1.30127280940516	-1.03355418573704	-1.37184708281413
H	-1.23587988334113	-0.15110721486076	-2.01711425977366
H	-0.63959285278832	-1.80618468169328	-1.78076653652327
H	-2.34182588272919	-1.40425569522282	-1.36876358046896
H	-0.59444935600601	-1.66883167435307	1.86497512960068
H	-1.97951413829260	-2.28754303818998	0.90195275994618
H	-0.29633595851201	-2.68555825910960	0.43435649600012

Al-T2:  
34

C	0.88260460956270	-0.03506981168183	0.13141309396097
C	0.05845477724818	-0.08842916294408	1.30267349657110
C	2.31917662542342	0.00877242520513	0.20885609913674
C	2.91580556884796	-0.05903744465009	1.49678302945646
C	2.12863521395208	-0.15181276203035	2.62622361520451
C	0.71244019444642	-0.15313574979529	2.52653197643265
C	3.07580432394141	0.13273080481021	-0.98679468481927
C	2.45111817032459	0.19970819413345	-2.21575020497170
C	1.04055307997133	0.11310738563010	-2.31057002961402
C	0.28215080855310	-0.00817109264382	-1.16276193214556

N	-1.18510354132868	-0.19654546945446	-1.20289018577366
Al	-1.86321612080890	0.16135742218619	0.79824023518104
C	-1.48142247512929	-1.61910548947002	-1.55961254431381
C	-1.86321529219611	0.70753395160091	-2.17044720313255
C	-2.49123688567560	2.05718288654256	0.83693272497405
C	-3.22843463372734	-1.23037462888105	1.23562716388263
H	-2.85325369406133	-2.26430954745239	1.19361110298547
H	-1.74045403614347	2.77454967338889	0.46917130935399
H	-3.58412367047421	-1.06715247797992	2.26752554514609
H	-4.12716199865099	-1.17570464525837	0.59837908013276
H	-3.42188815551678	2.22598743067868	0.27063969993325
H	-2.70929709453568	2.34668513784923	1.87916812010053
H	-2.94937617390293	0.59036423328528	-2.06003889044015
H	-1.59465472908105	1.74567238149390	-1.94953513372061
H	-1.59058628669214	0.46840590257536	-3.21072810229269
H	-0.98935749881278	-2.28017840249834	-0.83755406361489
H	-2.56483017763283	-1.78548321879868	-1.51521459589597
H	-1.10995388535410	-1.84721605571670	-2.57131001066943
H	0.57003427064327	0.13358809054161	-3.29474938720558
H	3.04177228080305	0.30098122814837	-3.12783001779094
H	4.16584608680950	0.17791745622488	-0.92037398255021
H	4.00512672824306	-0.03293892298329	1.57779636635451
H	2.59979298532127	-0.20494959663469	3.61079272512494
H	0.13635104997603	-0.19163780704552	3.45544754823797

Al-T3:  
34

C	1.60391220505862	0.57886546553769	1.24452412686650
C	1.31688796547658	-0.33092343337736	2.46272529148470
H	1.82042086508299	1.59907819668607	1.61805975212783
C	0.02164139451714	0.00817198753556	3.22988084365222
H	1.25242382097194	-1.38844807148014	2.13883026219473
H	2.15934438664173	-0.30031061029863	3.17878359143951
C	-1.29461371018826	-0.31840134836740	2.49473541916795
H	0.03009958268990	-0.53923233973831	4.18770400939576
C	0.03143834211169	1.08175354438567	3.49484984817139
C	-1.58883678820562	0.57161329581344	1.26438343795637
H	-1.25633262654776	-1.38178529804319	2.18969117089872
H	-2.12175446596301	-0.25877846411011	3.22673897287266
Al	0.00039008364706	0.74629542091118	0.05317991468095
H	-2.52352579063703	0.24447918645123	0.77404016985884
H	-1.81052680690273	1.59705147889020	1.62121858950199
C	-0.07739034633847	1.96345411077008	-1.56004369433499
C	0.09003475750011	1.07026398730867	-2.80844486354969
C	-0.54527669819414	-0.30301101954759	-2.58576596289416
N	-0.01799929663503	-0.92387669958169	-1.30229669181009





A2 Strukturen der Alan-Amin-Komplexe

Table with columns for complex identifiers and their corresponding numerical coordinates in the left column of the data.

Table with columns for complex identifiers and their corresponding numerical coordinates in the right column of the data.

3:  
128

Table with columns for complex identifiers and their corresponding numerical coordinates in the left column of the data.

Table with columns for complex identifiers and their corresponding numerical coordinates in the right column of the data.

N-T3 / 4:  
107











C	-2.87760848012447	0.11083691446136	-0.40668994202412	C	0.23465932623707	0.00331323413468	1.20044365257080
H	-2.06639643673124	0.16623919630196	1.52718085595819	C	0.97280074001623	0.00585217342557	0.00015992561048
H	-3.85212255377217	0.09539585965382	0.09656883160466	C	0.23487476558121	0.00287141642620	-1.20034678390277
H	-2.76924999121756	1.07877844866545	-0.93277366160880	C	-1.15636144354293	0.00004792998681	-1.13914776778815
H	-2.88545476387628	-0.68897299639425	-1.16380924162682	H	-1.73682337158419	0.00040219401895	2.06684737312416
<b>N-T7:</b>				H	0.74275704281485	0.00178477300643	2.16762625701809
13				N	2.35533205658567	-0.04364253493076	-0.00016119558130
N	-1.87317260387958	-0.00038544492341	-0.00011464122418	H	0.74318686030575	-0.00042317495575	-2.16736761236293
C	-1.15662958347236	-0.00035443766038	1.13900961290373	H	-1.73641841417911	0.00058348524875	-2.06707894710949
				H	2.83070410490804	0.23135234730507	0.85307826200237
				H	2.83142472759158	0.23833041262172	-0.85068604655734

## A3 Index

Abschirmung.....	34, 78	Fock-Operator.....	58
Abschirmungstensor $\sigma$ .....	34	Formfaktor.....	22
Akzeptanz-Kriterium.....	43	Fourier-Transformation.....	31
Anisotropie der chemischen Verschiebung.....	35	Freies Volumen.....	51
anomale Dispersion.....	22, 29	G(r).....	26
atomares Einheiten-System.....	55	gauge function.....	79
Atomformfaktor.....	22	generalized gradient approximation.....	70
Austausch-Korrelationsenergie.....	68	Gewichtungs-Parameter.....	44
Austausch-Operator.....	59	GGA.....	70
B-P86.....	70	Gradient.....	74
Beugungsexperimente.....	20	gyromagnetische Konstante.....	35
Beugungsintensität.....	22	Hamilton-Operator.....	54
Bewertungsfunktion CF.....	39, 42	Hartree-Fock.....	58
BFGS.....	77	Hartree-Fock-Hamilton-Operator.....	65
Boltzmann-Verteilung.....	40	Hesse-Matrix.....	74
BP86.....	70	Hohenberg-Kohn-Theorem.....	67
cgs-Einheitensystem.....	55	Hybrid-Funktionale.....	71
chemische Verschiebung $\delta$ .....	34f.	i(Q).....	25
Coulomb-Operator.....	59	I(Q).....	23
CP.....	39	inelastische Streuung.....	30
cross polarization CP.....	39	Isotopensubstitution.....	30
Dämpfungsfunktion.....	27f.	kanonischer Impuls.....	79
Debye-Formel.....	23	Kernspin.....	34
DFP.....	77	Kleinwinkelstreuung.....	24
diamagnetische Verschiebung.....	82	Kohn-Sham-Gleichung.....	69
diamagnetischer Spin-Bahn-Operator.....	80	Kohn-Sham-Orbitale.....	69
Dichtefunktionaltheorie.....	67	Kontrollparameter T.....	41
Dichtematrix.....	60	Koordinationsumgebungen.....	47
DIIS.....	77	Koordinationszahl-Nebenbedingungen.....	45
dipolare Kopplung.....	35	Korrelationsenergie.....	61
direct inversion in the iterative subspace.....	77	Kostenfunktion.....	43
Eich-Funktion.....	79	Kühlprogramm.....	42
Elektronen-Dichte.....	56	LDA.....	70
Elektronenbeugung.....	20	local density approximation.....	70
Elektronenstreuung.....	30	Lokale Optimierung.....	73
elektronische Schrödinger-Gleichung.....	55	Lorch-Funktion.....	29
Energie-Hyperfläche.....	74	Magic-Angle-Spinning MAS.....	36
Energiefläche.....	74	MAS.....	36
Erwartungswert.....	54	Mehrfachstreuung.....	30
Fast Fourier Transformation.....	31	Metropolis.....	40
Festkörper-NMR-Spektroskopie.....	35	Monte-Carlo.....	41
FFT.....	31	move class.....	41

Møller-Plesset-Störungstheorie.....	62, 65	Ringstatistik.....	49
$\delta$ MP2.....	62	RMC.....	42
MQMAS.....	37	Röntgenbeugung.....	20
Neutronenbeugung.....	20	Röntgenstreuung.....	29
Neutronenstreuung.....	30	S-VWN.....	70
Newton-Raphson.....	76	Schrittvektor.....	75
Observable.....	54	Schrödinger-Gleichung.....	54
Paarverteilungsfunktion $g(r)$ .....	28	SI-System.....	55
paramagnetische Verschiebung.....	82	simulated annealing.....	39
PES.....	74	Slater-Determinante.....	58
Porengrößenverteilung.....	51	Spin-Orbital.....	58
potential energy surface.....	74	Störungstheorie.....	62
Potenzialfläche.....	74	Streufaktor.....	21
Q.....	22	Streuintensität.....	22
Quadrupolmoment.....	37	Streuvektor.....	22
Quasi-Newton-Raphson.....	76	Strukturfaktor nach Faber und Zimann $S(Q)$ .....	26
radiale Dichte.....	23	Strukturfaktor $S(Q)$ .....	26
radiale Korrelationsfunktion $T(r)$ .....	26	$T(r)$ .....	26
REAPDOR.....	38	Temperaturfaktor nach Bragg und West.....	29
REDOR.....	38	Vektor-Potenzial.....	79
reduzierte Interferenzfunktion $i(Q)$ .....	25	Wahrscheinlichkeitsdichte.....	56
reduzierte radiale Verteilungsfunktion $G(r)$ .....	26	Wellenfunktion.....	54
reduzierte Streuintensität.....	26	Zustandsfunktion.....	54
resolution of the identity.....	72	$\delta$ .....	34
Reverse-Monte-Carlo.....	42	$\Pi$ .....	79
RI.....	72	$\sigma$ .....	34, 78
Ringe.....	49		

## A4 Literaturverzeichnis

- [1] »Precursor-derived ceramics«, J. Bill, F. Wakai, F. Aldinger (Ed.), Wiley-VCH, Weinheim 1999
- [2] »Structure and bonding - high performance non-oxide ceramics I«, M. Jansen (Ed.), Springer-Verlag 2002
- [3] »Structure and bonding - high performance non-oxide ceramics II«, M. Jansen (Ed.), Springer-Verlag 2002
- [4] »Special Ceramics«, E. P. Popper (Ed.), Academic Press, New York 1964
- [5] G. Winter, W. Verbeek, M. Mansmann, Patent DE3892583, 1975
- [6] H. Lange, G. Wötting, G. Winter, »Silicon-nitride - from powder synthesis to ceramic materials«, Angewandte Chemie International Edition 103 (1991) S. 1606
- [7] S. Yajima, J. Hyashi, M. Omori, »Continuous silicon-carbide fiber of high-tensile strength«, Chemistry Letters 9 (1975) S. 931
- [8] S. Yajima, J. Hyashi, M. Omori, K. Okamura, »Development of a silicon-carbide fiber with high-tensile strength«, Nature 261 (1976) S. 683
- [9] D. Seyferth, G. H. Wismann, C. Prud'Homme, »A liquid silazane precursor to silicon nitride«, Journal of the American Ceramic Society C13 (1983) S. 66
- [10] Utz Müller, Amorphe Keramiken im System Si/B/N/(C), 2000
- [11] H.-P. Baldus, O. Wagner, M. Jansen, »Synthesis of advanced ceramics in the system Si-B-N and Si-B-N-C employing novel precursor compounds«, Materials Research Society Symposium Proceedings 271 (1992) S. 821

- [12] H.-P. Baldus, M. Jansen, »Moderne Hochleistungskeramiken - amorphe anorganische Netzwerke aus molekularen Vorläufern«, *Angewandte Chemie* 109 (1997) S. 339
- [13] G. Jeschke, M. Kroschel, M. Jansen, »A magnetic resonance study on the structure of amorphous networks in the Si-B-N-(C) system«, *Journal of Non-Crystalline Solids* 260 (1999) S. 216
- [14] U. Müller, W. Hoffbauer, M. Jansen, »Short-range ordering in amorphous  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  as determined by multinuclear NMR spectroscopy«, *Chemistry of Materials* 12 (2000) S. 2341
- [15] L. v. Wüllen, U. Müller, M. Jansen, »Understanding intermediate-range order in amorphous nitridic ceramics: A  $^{29}\text{Si}\{^{11}\text{B}\}$  REDOR/REAPDOR and  $^{11}\text{B}\{^{29}\text{Si}\}$  REDOR study«, *Chemistry of Materials* 12 (2000) S. 2347
- [16] D. Heinemann, W. Assenmacher, W. Mader, M. Kroschel, M. Jansen, »Structural characterization of amorphous ceramics in the system Si-B-N-(C) by means of transmission electron microscopy methods«, *Journal of Materials Research* 9 (1999) S. 3746
- [17] S. Chang, D. van Engen, E. Fan, A. D. Hamilton, »Hydrogen bonding and molecular recognition: Synthetic, complexation, and structural studies on barbiturate binding to an artificial receptor«, *Journal of Materials Chemistry* 9 (1999) S. 2865
- [18] M. Gastreich, *Tools zur Modellierung von Siliciumbornitridkeramiken: Entwicklung von Mehrkörperpotenzialen und Berechnungen zur NMR-chemischen Verschiebung*, 2002
- [19] M. Gastreich, C. M. Marian, in Vorbereitung
- [20] C. M. Marian, M. Gastreich, »Quantitative structure-property relationships in boron nitrides: The  $^{15}\text{N}$ - and  $^{11}\text{B}$  chemical shift«, *Solid State NMR* 19 (2001) S. 29
- [21] M. Marian, C. M. Marian, »Ab initio prediction of  $^{15}\text{N}$ -NMR chemical shift in  $\alpha$ -boron nitride based on an analysis of connectivities«, *Journal of Computational Chemistry* 19 (1998) S. 716
- [22] J. A. Jegier, W. L. Gladfelter, »The use of aluminum and gallium hydrides in materials science«, *Coordination Chemistry Reviews* 206-207 (2000) S. 631
- [23] T. Bauer, S. Schulz, H. Hupfer, M. Nieger, »Reactions between base-stabilized  $\text{AlH}_3$  and diisopropylphenylamine: syntheses and X-ray structures of amino- and iminoalanes«, *Organometallics* 21 (2002) S. 2931
- [24] S. R. Elliot, »Physics of amorphous materials«, Longman Scientific & Technical 1984
- [25] Y. Waseda, »The structure of non-crystalline materials«, McGraw-Hill 1980
- [26] D. Waasmeier, A. Kirfel, »New analytical scattering factor functions for free atoms and ions«, *Acta Crystallographica, Section A: Foundations of Crystallography* 51 (1995) S. 416
- [27] W. L. Bragg, J. West, »A note on the representation of crystal structure by Fourier series«, *Philosophical Magazine and Journal of Science* 10 (1930) S. 823
- [28] E. A. Lorch, »Neutron diffraction by germania silica and radiation-damaged silica glasses«, *Journal of Physical Chemistry* 73 (1969) S. 229
- [29] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, »Numerical Recipes in C, Second Edition«, »Chapter 12. Fast Fourier Transform«, Cambridge University Press 1999
- [30] D. D. Laws, H.-M. L. Bitter, A. Jerschow, »Methoden der Festkörper-NMR-Spektroskopie in der Chemie«, *Angewandte Chemie* 114 (2002) S. 3224
- [31] D. Freude: »Quadrupolar nuclei in solid-state nuclear magnetic resonance« in »Encyclopedia of Analytical Chemistry«, R. A. Meyers (Ed.), John Wiley and Sons 2000
- [32] S. Nakata, Y. Tanaka, S. Asaoka, M. Nakamura, »Recent advances in applications of multinuclear solid-state NMR to heterogeneous catalysis and inorganic materials«, *Journal of Molecular Structure* 441 (1998) S. 267
- [33] H. Eckert, »Solid state NMR as a tool of structure and dynamics in solid state chemistry and materials science: recent progress and challenges«, *Current Opinion in Solid State & Materials Science* 1 (1996) S. 465
- [34] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, »NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen - Grundlagen,  $^{17}\text{O}$ ,  $^{33}\text{S}$ - und  $^{129}\text{Xe}$ -NMR-Spektroskopie«, Georg Thieme Verlag

- [35] E. R. Andrew, A. Bradbury, R. G. Eages, »Nuclear magnetic resonance spectra from a crystal rotated at high speed«, *Nature* 182 (1958) S. 1659
- [36] I. J. Lowe, »Free induction decays of rotating solids«, *Physical Review Letters* 2 (1959) S. 285
- [37] C. Gervais, F. Babonneau, L. Ruwisch, R. Hauser, R. Riedel, »Solid-state NMR investigations of the polymer route to SiBNC ceramics«, *Canadian Journal of Chemistry* 81 (2003) S. 1359
- [38] C. Gervais, J. Maquet, F. Babonneau, C. Duriez, E. Framery, M. Vaultier, P. Florian, D. Massiot, »Chemically derived BN ceramics: extensive  $^{11}\text{B}$  and  $^{15}\text{N}$  solid-state NMR study of a preceramic polyborazilene«, *Chemistry of Materials* 13 (2001) S. 1700
- [39] A. Medek, J. S. Harwood, L. Frydman, »Multiple-quantum magic-angle spinning NMR: A new method for the study of quadrupolar nuclei in solids«, *Journal of the American Chemical Society* 117 (1995) S. 12779
- [40] L. Frydman, J. S. Harwood, »Isotropic spectra of half-integer quadrupolar spins from bidimensional magic-angle spinning NMR«, *Journal of the American Chemical Society* 117 (1995) S. 5367
- [41] T. Gullion, J. Schaefer, »Rotational echo double resonance NMR«, *Journal of Magnetic Resonance* 81 (1989) S. 196
- [42] T. Gullion, » Detecting  $^{13}\text{C}$ - $^{17}\text{O}$  dipolar interactions by rotational-echo, adiabatic-passage, double-resonance NMR«, *Journal of Magnetic resonance A* 117 (1998) S. 326
- [43] D. Franke, C. Hudalla, H. Eckert, »Dipolar  $^{31}\text{P}$  NMR spectroscopy of crystalline inorganic phosphorus compounds«, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 1 (1992) S. 73
- [44] B. Gee, H. Eckert, » $^{23}\text{Na}$  nuclear magnetic resonance spin echo decay spectroscopy of sodium silicate glasses and crystalline model compounds«, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 5 (1995) S. 113
- [45] S. Berger, S. Braun, H.-O. Kalinowski, »NMR-Spektroskopie von Nichtmetallen -  $^{15}\text{N}$ -NMR-Spektroskopie«, Georg Thieme Verlag 1992
- [46] J. J. Delpuech: »Aluminum-27« in »NMR of newly accessible nuclei - Volume 2«, P. Laszlo (Ed.), Academic Press, New York 1983
- [47] A. Pines, M. G. Gibby, J. Waugh, »Proton-enhanced NMR of dilute spins in solids«, *Journal of Chemical Physics* 59 (1973) S. 569
- [48] W. H. Press, S. A. Teukolsky, W. T. Vetterling, B. P. Flannery, »Numerical Recipes in C, Second Edition«, »Chapter 10. Minimization or Maximization of Functions«, Cambridge University Press 1999
- [49] D. Fouskakis, D. Draper, »Stochastic optimization: a review«, *International Statistical Review* 70 (2002) S. 315
- [50] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, M. P. Vecchi, »Optimization by simulated annealing«, *Science* 220 (1983) S. 671
- [51] N. Metropolis, A. Rosenbluth, M. Rosenbluth, A. Teller, E. Teller, »Equation of state calculations by fast computing machines«, *Journal of Chemical Physics* 21 (1953) S. 1087
- [52] R. L. McGreevy, L. Pusztai, »Reverse Monte Carlo simulation: A new technique for the determination of disordered structures«, *Molecular Simulation* 1 (1988) S. 359
- [53] R. Kaplow, T. A. Rowe, B. L. Averbach, »Atomic arrangement in vitreous selenium«, *Physical Reviews* 168 (1968) S. 1068
- [54] A. L. Renninger, M. D. Rehtin, B. L. Averbach, »Monte-Carlo models of atomic arrangements in arsenic-selenium glasses«, *Journal of Non-Crystalline Solids* 16 (1974) S. 1
- [55] R. L. McGreevy, »RMC: progress, problems and prospects«, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 354 (1995) S. 1
- [56] R. L. McGreevy, »Reverse Monte Carlo modelling«, *Journal of Physics: Condensed Matter* 13 (2001) S. R877
- [57] R. L. McGreevy, P. Zetterström, »To RMC or not to RMC? The use of reverse Monte Carlo modelling«, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 7 (2003) S. 41

- [58] G. Opletal, T. Petersen, B. O'Malley, I. Snook, D. G. McCulloch, N. A. Marks, I. Yarovsky, »Hybrid approach for generating realistic amorphous carbon structure using metropolis and reverse Monte Carlo«, *Molecular Simulation* 28 (2002) S. 927
- [59] J. Pikunic, C. Clinard, N. Cohaut, K. E. Gubbins, J.-M. Guet, R. J.-M. Pellenq, I. Rannou, J.-N. Rouzaud, »Structural modeling of porous carbons: Constrained reverse Monte Carlo method«, *Langmuir* 19 (2003) S. 8565
- [60] P. Flükiger, H.P. Lüthi, S. Portmann, J. Weber, MOLEKEL 4.3, Swiss Center for Scientific Computing, Manno (Schweiz), 2000
- [61] D. S. Franzblau, »Computation of ring statistics for network models of solids«, *Physical Review B* 44 (1991) S. 4925
- [62] C. S. Marians, L. W. Hobbs, »Network properties of crystalline polymorphs of silica«, *Journal of Non-Crystalline Solids* 124 (1990) S. 242
- [63] L. D. Gelb, K. E. Gubbins, »Characterization of porous glasses: Simulation models, adsorption isotherms, and the Brunauer-Emmett-Teller analysis method«, *Langmuir* 14 (1998) S. 2097
- [64] L. D. Gelb, K. E. Gubbins, »Pore size distributions in porous glasses: a computer simulation study«, *Langmuir* 15 (1999) S. 305
- [65] D. Dutta, S. Chatterjee, B. N. Ganguly, K. T. Pillai, »Structural aspects of synthetic zeolite: A comparative assay through positron annihilation and gas adsorption methods«, *Journal of Applied Physics* 98 (2005) S. 033509
- [66] E. Schrödinger, »Quantisierung als Eigenwertproblem«, *Annalen der Physik* 79 (1926) S. 361
- [67] M. Born, R. Oppenheimer, »Zur Quantentheorie der Molekeln«, *Annalen der Physik* 84 (1927) S. 457
- [68] D. R. Hartree, »The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field«, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 24 (1927) S. 89
- [69] V. Fock, »Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems«, *Zeitschrift für Physik* 61 (1930) S. 126
- [70] J. C. Slater, »Note on Hartree's method«, *Physical Review* 35 (1930) S. 210
- [71] C. C. J. Roothaan, »New developments in molecular orbital theory«, *Reviews of Modern Physics* 23 (1951) S. 69
- [72] G. G. Hall, »The molecular orbital theory of chemical valency. 8. A method of calculating ionization potentials«, *Proceedings of the Royal Society of London A* 1082 (1951) S. 541
- [73] C. Møller, M. S. Plesset, »Note on an approximation treatment for many-electron systems«, *Physical Reviews* 46 (1934) S. 618
- [74] A. Szabo, N. S. Ostlund, »Modern quantum chemistry - Introduction to advanced electronic structure theory«, Mc Graw-Hill 1989
- [75] D. Cremer, Z. He, »Sixth order Møller-Plesset perturbation theory - on the convergence of the MPn series«, *Journal of Physical Chemistry* 100 (1996) S. 6173
- [76] P. Hohenberg, W. Kohn, »Inhomogeneous electron gas«, *Physical Review B* 136 (1964) S. 864
- [77] W. Kohn, L. J. Sham, »Self-consistent equations including exchange and correlation effects«, *Physical Reviews A* 140 (1965) S. 1133
- [78] J. C. Slater, »A simplification of the Hartree-Fock method«, *Physical Review* 81 (1951) S. 385
- [79] P. A. M. Dirac, »Note on exchange phenomena in the Thomas atom«, *Proceedings of the Cambridge Philosophical Society* 26 (1930) S. 376
- [80] D. M. Ceperley, B. J. Alder, »Ground state of the electron gas by a stochastic method«, *Physical Review Letters* 45 (1980) S. 566
- [81] S. J. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, »Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis«, *Canadian Journal of Physics* 58 (1980) S. 1200
- [82] F. Jensen, »Introduction to Computational Chemistry«, John Wiley & Sons

- [83] A. D. Becke, »Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior«, *Physical Review B* 38 (1988) S. 3098
- [84] J. P. Perdew, »Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas«, *Physical Review B* 33 (1986) S. 8822
- [85] J. P. Perdew, »Erratum: Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas«, *Physical Review B* 34 (1986) S. 7406
- [86] O. Treutler, R. Ahlrichs, »Efficient molecular numerical integration schemes«, *Journal of Chemical Physics* 102 (1994) S. 346
- [87] O. Vahtras, J. Almlöf, M. W. Feyereisen, »Integral approximations for LCAO-SCF calculations«, *Chemical Physics Letters* 213 (1993) S. 514
- [88] F. Weigend, M. Häser, »RI-MP2: first derivatives and global consistency«, *Theoretical Chemistry Accounts* 97 (1997) S. 331
- [89] H. B. Schlegel, »Exploring potential energy surfaces for chemical reactions: An overview of some practical methods«, *Journal of Computational Chemistry* 24 (2003) S. 1514
- [90] R. Fletcher, »Practical methods of optimization - Second Edition«, John Wiley & Sons, 2001
- [91] R. Fletcher, M. J. D. Powell, »A rapidly convergent descent method for minimization«, *Computational Journal* 6 (1963) S. 163
- [92] C. G. Broyden, »The convergence of a class of double-rank minimization algorithms«, *Journal of the Institute of Mathematics and its Applications* 6 (1970) S. 76
- [93] R. Fletcher, »A new approach to variable metric algorithms«, *Computational Journal* 13 (1970) S. 317
- [94] D. Goldfarb, »A family of variable metric updates derived by variational means«, *Mathematics of Computing* 24 (1970) S. 23
- [95] D. F. Shanno, »Conditioning of Quasi-Newton methods for function minimization«, *Mathematics of Computing* 24 (1970) S. 647
- [96] P. Császár, Péter Pulay, »Geometry optimization by direct inversion in the iterative subspace«, *Journal of Molecular Structure* 114 (1984) S. 31
- [97] W. Kutzelnigg: »Fundamentals of Nonrelativistic and Relativistic Theory of NMR and EPR Parameters« in »Calculation of NMR and EPR Parameters«, M. Kaupp, M. Bühl, V. G. Malkin (Ed.), Wiley VCH, Weinheim 2004
- [98] L. van Wüllen: »Chemical Shifts with Hartree-Fock and Density Functional Methods« in »Calculation of NMR and EPR Parameters«, M. Kaupp, M. Bühl, V. G. Malkin (Ed.), Wiley VCH, Weinheim 2004
- [99] »Calculation of NMR and EPR Parameters«, M. Kaupp, M. Bühl, V. G. Malkin (Ed.), Wiley VCH, Weinheim 2004
- [100] J. Gauss, Molecular properties, in *Lecture Notes, European Summerschool in Quantum Chemistry*, B. O. Roos, P. O. Widmark (Ed.), 2005
- [101] J. Gerratt, I. M. Mills, »Force constants and dipole-moment derivatives of molecules from perturbed Hartree-Fock calculations«, *Journal of Chemical Physics* 49 (1968) S. 1719
- [102] W. Kutzelnigg, »Theory of magnetic-susceptibilities and NMR chemical-shifts in terms of localized quantities«, *Israel Journal of Chemistry* 19 (1980) S. 193
- [103] M. Schindler, W. Kutzelnigg, »Theory of magnetic susceptibilities and NMR chemical shifts in terms of localized quantities. II. Application to some simple molecules«, *Journal of Chemical Physics* 76 (1982) S. 1919
- [104] A. E. Hansen, T. D. Bouman, »Localized orbital/local origin method for calculation and analysis of NMR shieldings. Applications to  $^{13}\text{C}$  shielding tensors«, *Journal of Chemical Physics* 82 (1985) S. 5035
- [105] F. London, »«, *Journal de Physique et de le Radium* 8 (1937) S. 397



- [106] H. F. Hameka, »On the nuclear magnetic shielding in the hydrogen molecule«, *Molecular Physics* 1 (1958) S. 203
- [107] H. F. Hameka, »Relationship between proton shielding constants and electric dipole moments in the hydrogen halides«, *Molecular Physics* 2 (1959) S. 64
- [108] R. Ditchfield, »Self-consistent perturbation theory of diamagnetism - I. A gauge-invariant LCAO method for N.M.R. chemical shifts«, *Molecular Physics* 27 (1974) S. 789
- [109] K. Wolinski, J. F. Hinton, P. Pulay, »Efficient implementation of the gauge-independent atomic orbital method for NMR chemical shift calculations«, *Journal of the American Chemical Society* 112 (1990) S. 8251
- [110] H. Putz, RMC, GMD, St. Augustin, 2000
- [111] M. Doerr, JARMP : Just Another Reverse Monte Carlo Program, Fraunhofer Gesellschaft, St. Augustin, 2003
- [112] R. L. McGreevy, M. A. Howe, J. D. Wicks, RMCA, Version 3, URL: <http://www.studsvik.uu.se>, 1993
- [113] G. Evrard, L. Pusztai, »Reverse Monte Carlo modelling of the structure of disordered materials with RMC++: a new implementation of the algorithm in C++«, *Journal of Physics: Condensed Matter* 17 (2005) S. S1
- [114] J. C. McLaughlin et al., IURMCA, RMCA modified for NMR data, <http://www.indiana.edu/~iunmrrmc/>, 2000
- [115] J. C. McLaughlin, S. L. Tagg, J. W. Zwanziger, D. R. Haeffner, S. D. Shastri, »The structure of tellurite glass: a combined NMR, neutron diffraction, and X-ray diffraction study«, *Journal of Non-Crystalline Solids* 274 (2000) S. 1
- [116] J. Pikunic, K. E. Gubbins, R. J.-M. Pellenq, N. Cohaut, I. Rannou, J.-M. Guet, C. Clinard, J.-N. Rouzaud, »Realistic molecular models for saccharose-based carbons«, *Applied Surface Science* 196 (2002) S. 98
- [117] M. Frigo, S. G. Johnson, FFTW - fastest Fourier Transformation in the west, MIT Laboratory for Computer Science, , 2003
- [118] R. Pielaszek, S. Gierlotka, S. Stelmakh, E. Grzanka, B. Palosz, »X-Ray characterization of nanostructured materials«, *Defect and Diffusion Forum* 208 (2002) S. 187
- [119] C. M. Marian, M. Gastreich, J. Gale, »Empirical two-body potential for solid silicon nitride, boron nitride, and borosilazane modifications«, *Physical Review B* 62 (2000) S. 3117
- [120] G. Jeschke, W. Hoffbauer, M. Jansen, »A comprehensive NMR study of cubic and hexagonal boron nitride«, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 12 (1998) S. 1
- [121] C. M. Marian, M. Gastreich, »Quantitative structure-property relationships in boron nitrides: The <sup>15</sup>N- and <sup>11</sup>B chemical shift«, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 19 (2001) S. 1
- [122] R. Grabinski, cluscat2000, Universität Bonn, Bonn, 2000
- [123] C. M. Marian, M. Gastreich, J. D. Gale, »Empirical two-body potential for solid silicon nitride, boron nitride, and borosilazane modifications«, *Physical Review B* 62 (2000) S. 3117
- [124] S. Wefing, »Modeling of continuous random networks: a case study for vitreous GeO<sub>2</sub>. I Model generation«, *Journal of Non-Crystalline Solids* 244 (1999) S. 89
- [125] S. Wefing, »Modeling of continuous random networks: a case study for vitreous GeO<sub>2</sub>. II Topological analysis and refinement«, *Journal of Non-Crystalline Solids* 244 (1999) S. 112
- [126] C. Oligschleger, persönliche Mitteilung
- [127] P. Kroll, R. Hoffmann, »Silicon boron nitrides: Hypothetical polymorphs of Si<sub>3</sub>B<sub>3</sub>N<sub>7</sub>«, *Angew. Chem. Int. Ed.* 37 (1998) S. 2527
- [128] T. Petersen, I. Yarovsky, I. Snook, D. G. McCulloch, G. Opletal, »Structural analysis of carbonaceous solids using an adapted reverse Monte Carlo algorithm«, *Carbon* 41 (2003) S. 2403

- [129] R. K. Harris, M. J. Leach, D. P. Thompson, »Synthesis and magic-angle spinning nuclear magnetic resonance of  $^{15}\text{N}$ -enriched silicon nitrides«, *Chemistry of Materials* 2 (1990) S. 320
- [130] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, »Electronic structure calculations on workstation computers: the program system turbomole«, *Chemical Physics Letters* 162 (1989) S. 165
- [131] M. von Arnim, R. Ahlrichs, »Geometry optimization in generalized natural internal coordinates«, *Journal of Chemical Physics* 111 (1999) S. 9183
- [132] A. Schäfer, H. Horn, R. Ahlrichs, »Fully optimized contracted Gaussian basis sets for atoms Li to Kr«, *Journal of Chemical Physics* 97 (1992) S. 2571
- [133] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, »Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials«, *Theoretical Chemistry Accounts* 79 (1997) S. 119
- [134] H. Horn, H. Weiß, M. Häser, M. Ehrig, R. Ahlrichs, »Prescreening of two-electron integral derivatives in SCF gradient and Hessian calculations«, *Journal of Computational Chemistry* 12 (1991) S. 1058
- [135] P. Deglmann, F. Furche, »Efficient characterization of stationary points on potential energy surfaces«, *Journal of Chemical Physics* 117 (2002) S. 9535
- [136] P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs, »An efficient implementation of second analytical derivatives for density functional methods«, *Chemical Physics Letters* 362 (2002) S. 511
- [137] M. Häser, R. Ahlrichs, »Improvements on the direct SCF method«, *Journal of Computational Chemistry* 10 (1989) S. 104
- [138] M. Häser, R. Ahlrichs, H. P. Baron, P. Weis, H. Horn, »Direct computation of second-order SCF properties of large molecules on workstation computers with an application to large carbon clusters«, *Theoretica Chimica Acta* 83 (1992) S. 455
- [139] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, »Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions«, *Journal of Chemical Physics* 72 (1980) S. 650
- [140] A. D. McLean, G. S. Chandler, »Contracted gaussian basis sets for molecular calculations. I. Second row atoms,  $Z=11-18$ «, *Journal of Chemical Physics* 72 (1980) S. 5639
- [141] M. Witanowski, L. Stefaniak, S. Szymanski, H. Januszewski, »External neat nitromethane scale for nitrogen chemical shifts«, *Journal of Magnetic Resonance* 28 (1977) S. 217
- [142] W. Städeli, W. von Philipsborn, A. Wick, I. Kompis, » $^{15}\text{N}$ -NMR. Studies of aminopyridines, aminopyrimidines and of some diazine N-oxides«, *Helvetica Chimica Acta* 63 (1980) S. 504
- [143] B. Wrackmeyer, B. Schwarze, »Reaction of hexamethyldisilazane with borane in tetrahydrofuran«, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 622 (1996) S. 2048
- [144] B. Wrackmeyer, B. Schwarze, W. Milius, »Reactions between tetraalkyldiboranes(6) and disilazanes - A convenient route to N-silylamino-dialkylboranes«, *Journal of Organometallic Chemistry* 489 (1995) S. 201
- [145] B. Wrackmeyer, B. Schwarze, »Reaction of borane in tetrahydrofuran with 1,1,3,3-tetramethyldisilazane and cyclic disilanes - competition between N-Si and N-H bond cleavage«, *Zeitschrift für Naturforschung* 51 (1996) S. 1707
- [146] H. Nöth, W. Tinhof, B. Wrackmeyer, » $^{14}\text{N}$ - und  $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzstudien an Silylaminen und Silylaminoboranen«, *Chemische Berichte* 107 (1974) S. 518-528
- [147] B. Wrackmeyer, B. Schwarze, D. M. Durran, G. A. Webb, »Multinuclear magnetic resonance study of  $\text{N,N',N''}$ -tris(trimethylsilyl)borazine«, *Magnetic Resonance in Chemistry* 33 (1995) S. 557
- [148] B. Wrackmeyer, E. Kupce, R. Köster, G. Seidel, »2,5-dihydro-1,2,5-azasilaborole derivatives studied by  $^{15}\text{N}$  and  $^{29}\text{Si}$  NMR using Hahn-echo and pseudo-BIRD experiments«, *Magnetic Resonance in Chemistry* 33 (1995) S. 812
- [149] H. Nöth, P. Otto, W. Storch, »Zur Synthese Bor-funktioneller Diborylamine über (Stannylamino)borane«, *Chemische Berichte* 119 (1986) S. 2517

- [150] M. Witanowski, L. Stefaniak, G. A. Webb, »Nitrogen NMR spectroscopy«, Annual Reports on NMR Spectroscopy 25 (1993) S. 1
- [151] M. Benoit, M. Profeta, F. Mauri, C. J. Pickard, M. E. Tuckerman, »First-principles calculation of the  $^{17}\text{O}$  NMR parameters of a calcium aluminosilicate glass«, Journal of Physical Chemistry B 109 (2005) S. 6052
- [152] J. V. Smith, C. S. Blackwell, »Nuclear magnetic resonance of silica polymorphs«, Nature 303 (1983) S. 223
- [153] K. R. Carduner, C. S. Blackwell, W. B. Hammond, F. Reidinger, G. R. Hatfield, » $^{29}\text{Si}$  NMR characterization of  $\alpha$ - and  $\beta$ -silicon nitride«, Journal of the American Chemical Society 112 (1990) S. 4676
- [154] H. Nöth, W. Storch, »Stabilisierung von Diborylaminen: (Borolanylamino)borane und (Diaza-borolidinylamino)borane«, Chemische Berichte 109 (1976) S. 884-895
- [155] G. Elter, M. Neuhaus, A. Meller, D. Schmidt-Bäse, »2,4,6-tri-*t*-butylphenyl-substituted iminoborane«, Journal of Organometallic Chemistry 381 (1990) S. 299
- [156] G. Jeschke, M. Jansen, »Hochauflösende  $^{14}\text{N}$ -Festkörper-NMR-Spektroskopie«, Angewandte Chemie 110 (1998) S. 1342
- [157] G. Jeschke, W. Hoffbauer, M. Jansen, »A comprehensive NMR study of cubic and hexagonal boron nitride«, Solid State Nuclear Magnetic Resonance 12 (1998) S. 1
- [158] W. Hoffbauer, persönliche Mitteilung
- [159] J. C. Schön, A. Hannemann, M. Jansen, »Modeling the synthesis of amorphous  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$  via a sequence of dynamically well-separated steps«, Journal of Physical Chemistry B 108 (2004) S. 2210
- [160] A. Hannemann, J. C. Schön, M. Jansen, H. Putz, T. Lengauer, »Modelling amorphous  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ : Structure and elastic properties«, Physical Review B 70 (2004) S. 144201
- [161] A. Hannemann, J. C. Schön, M. Jansen, »Modeling the sol-gel synthesis route of amorphous  $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ «, Journal of Materials Chemistry 15 (2005) S. 1167
- [162] S. Reinhardt, Atomare Verknüpfungen in (Carbo)-Borosilazan-Hochleistungskeramiken: Neue Erkenntnisse aus quantenchemischen Untersuchungen von Polymerisierungsreaktionen molekularer Vorläufer mit ab-initio-Verfahren und Car-Parrinello-Moleküldynamik, 2002
- [163] E. Wiberg, A. May, »Versuche zur Darstellung eines Borazol-homologen "Alazols"  $\text{Al}_3\text{N}_3\text{H}_6$ «, Zeitschrift für Naturforschung B 10 (1955) S. 229
- [164] E. Wiberg, A. May, »Zur Kenntnis eines Aluminiumtriamids«, Zeitschrift für Naturforschung B 10 (1955) S. 230
- [165] A. Boutalib, A. Jarid, I. Nebot-Gil, F. Tomas, »G2(MP2) investigation of alane- $[\text{X}(\text{CH}_3)_3]$ - ( $\text{X}=\text{C}$ , Si and Ge) and alane- $\text{Y}(\text{CH}_3)_3$  ( $\text{Y}=\text{N}$ , P and As) interactions«, Journal of Physical Chemistry A 105 (2001) S. 6526
- [166] A. Almenningen, G. Gundersen, T. Haugen, A. Haaland, »On the molecular structure of trimethylamine alane,  $\text{H}_3\text{AlN}(\text{CH}_3)_3$ «, Acta Chemica Scandinavica 26 (1972) S. 3928
- [167] F. A. Hamprecht, A. J. Cohen, D. J. Tozer, N. C. Handy, »Development and assessment of new exchange-correlation functionals«, Journal of Chemical Physics 109 (1998) S. 6264
- [168] R. Ahlrichs, F. Furche, S. Grimme, »Comment on "Assessment of exchange correlation functionals" [A. J. Cohen, N. C. Handy, Chem. Phys. Lett. 316 (2000) 160-166]«, Chemical Physics Letters 325 (2000) S. 317
- [169] S. Schulz, persönliche Mitteilung
- [170] C. A. Coulson, »«, Proceedings of the Robert A. Welch Foundation Conference on Chemical Research 16 (1973) S. 61
- [171] A. El Guerraze, H. Anane, C. Serrar, A. Es-Sofi, A. M. Lamsabhi, A. Jarid, »Is the Lewis-acid behavior of  $\text{GaH}_3$  comparable to that of  $\text{BH}_3$  and  $\text{AlH}_3$ ? A DFT comparison study of  $\text{H}(3)\text{AXH}(3)$  ( $\text{A} = \text{B}$ , Al, Ga and  $\text{X} = \text{N}$ , P, As) donor-acceptor complexes«, Journal of Molecular Structure THEOCHEM 709 (2004) S. 117

- [172] V. Horvath, A. Kovacs, I. Hargittai, »Structural aspects of donor-acceptor-interactions«, *Journal of Physical Chemistry A* 107 (2003) S. 1197
- [173] A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, »Intermolecular interactions from a natural bond orbital, donor-acceptor viewpoint«, *Chemical Reviews* 1988 88 (1988) S. 899
- [174] A. Jagielska, R. Moszynski, L. Piela, »Ab initio study of interactions in borazane molecule«, *Journal of Chemical Physics* 110 (1999) S. 947
- [175] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, »Fully optimized contracted Gaussian basis sets of triple zeta valence quality for atoms Li to K«, *Journal of Chemical Physics* 100 (1994) S. 5829
- [176] H. Schumann, B. C. Wassermann, S. Schutte, B. Heymer, S. Nickel, T. D. Seuß, S. Wernik, J. Demtschuk, F. Girgsdies, R. Weimann, »Synthese, Röntgenstrukturanalyse und Multikern-NMR-spektroskopische Untersuchung einiger intramolekular stickstoffstabilisierter Bor- Aluminium- und Galliumorganyle«, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie* 626 (2000) S. 2081
- [177] R. Benn, E. Janssen, H. Lehmkuhl, A. Rufinska, »<sup>27</sup>Al-NMR-Spektroskopie zur Charakterisierung von Organoaluminium Verbindungen«, *Journal of Organometallic Chemistry* 333 (1987) S. 155
- [178] I. Krossing, H. Nöth, H. Schwenk-Kircher, T. Seifert, C. Tacke, »Tetramethylpiperidine-alane adducts tmpH.AIX<sub>3</sub> (X = Cl, Br, I) and tmpH.AIH<sub>2</sub>Cl: Synthesis, solution behavior and x-ray crystal structures«, *European Journal of Inorganic Chemistry* 1998 (1998) S. 1925
- [179] H. Nöth, »Lithium-tetrahydroaluminat in ether: an NMR study«, *Zeitschrift für Naturforschung* 35b (1980) S. 119
- [180] H. Haraguchi, S. Fujiwara, »Aluminum complexes in solution as studied by aluminum-27 nuclear magnetic resonance«, *Journal of Physical Chemistry* 73 (1969) S. 3467
- [181] R. O. Duthaler, J. D. Roberts, »Steric and electronic effects on <sup>15</sup>N chemical shifts of saturated aliphatic amones and their hydrochlorides«, *Journal of the American Chemical Society* 100 (1978) S. 3889
- [182] M. P. Sibi, R. L. Lichter, »Nitrogen-15 nuclear magnetic resonance spectroscopy. Natural-abundance nitrogen-15 chemical shifts of ring-methylated N,N-dimethylanilines. Effect of inhibition of conjugation«, *Journal of Organic Chemistry* 42 (1977) S. 2999
- [183] J. L. Atwood, F. L. Bennett, F. M. Elms, C. Jones, C. L. Raston, K. D. Robinson, »Tertiary amine stabilized dialane«, *Journal of the American Chemical Society* 113 (1991) S. 8183
- [184] J. Serrano, A. Rubio, E. Hernandez, A. Munoz, A. Mujica, »Theoretical study on the relative stability of structural phases in group-III nitrides at high pressures«, *Physical Review B* 62 (2000) S. 16612
- [185] H. Ott, »Das Gitter des Aluminiumnitrids (AlN)«, *Zeitschrift für Physik* 22 (1924) S. 201
- [186] H. Schulz, K. H. Thiemann, »Crystal structure refinement of AlN and GaN«, *Solid State Communications* 1977 (1977) S. 815
- [187] I. Petrov, E. Mojab, R. C. Powell, J. E. Greene, »Synthesis of metastable epitaxial zinc-blende-structure AlN«, *Applied Physics Letters* 60 (1992) S. 2491
- [188] D. Gerthsen, B. Neubauer, C. Dieker, R. Lantier, A. Rizzi, H. Lüth, »Molecular beam epitaxy (MBE) growth and structural properties of GaN and AlN on 3C-SiC(001) substrates«, *Journal of Crystal Growth* 200 (1999) S. 353
- [189] M. P. Thompson, G. W. Auner, A. R. Drews, »Epitaxial growth of zinc-blende AlN on Si(100) substrates by plasma source molecular beam epitaxy«, *Journal of Electronic Materials* 28 (1999) S. L17
- [190] A. F. Wright, J. S. Nelson, »Consistent structural properties for AlN, GaN and InN«, *Physical Review B* 51 (1995) S. 7866
- [191] I. W. Kim, Quan Li, L. D. Marks, S. A. Barnett, »Critical thickness for transformation of epitaxially stabilized cubic AlN in superlattices«, *Applied Physics Letters* 78 (2001) S. 892
- [192] M. Ueno, A. Onodera, O. Shimomura, K. Takemura, »X-ray observation of the structural phase transition of aluminum nitride under high pressure«, *Physical Review B* 45 (1992) S. 10123
- [193] Q. Xia, H. Xia, A. L. Ruoff, »Pressure induced rocksalt phase of aluminum nitride: A metastable structure at ambient condition«, *Journal of Applied Physics* 73 (1993) S. 8198

- [194] N. E. Christensen, I. Gorczyca, »Calculated structural phase transitions of aluminum nitride under pressure«, *Physical Review B* 47 (1993) S. 4307
- [195] T. Bräuniger, P. Kempgens, R. K. Harris, A. P. Howes, K. Liddell, D. P. Thompson, »A combined  $^{14}\text{N}/^{27}\text{Al}$  nuclear magnetic resonance and powder X-ray diffraction study of impurity phases in  $\beta$ -Sialon ceramics«, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* 23 (2003) S. 62
- [196] M. Witanowski, C. Stefaniak, G. A. Webb, »Nitrogen NMR spectroscopy«, *Annual Reports on NMR Spectroscopy* 18 (1986) S. 1

Die hier vorgelegte Dissertation habe ich eigenständig und ohne unerlaubte Hilfe angefertigt. Die Dissertation wurde in der vorgelegten oder in ähnlicher Form noch bei keiner anderen Institution eingereicht. Ich habe bisher keine erfolglosen Promotionsversuche unternommen.