

Technische Universität Bergakademie Freiberg  
Fakultät für Mathematik und Informatik  
Institut für Angewandte Analysis



Diplomarbeit

# Strukturbestimmung von ausgewählten Selten–Erd–Verbindungen unter Nutzung der DAFS–Methode

**Melanie Nentwich**

Angewandte Mathematik  
Vertiefung: Mathematische Methoden der Informatik

Matrikel: 48 865

02. März 2012

Betreuer/1. Korrektor:  
PD Dr. Swanhild Bernstein

2. Korrektor:  
Prof. Dr. Dirk C. Meyer  
Institut für Experimentelle Physik

Betreuer:  
Dipl.–Phys. Matthias Zschornak



## Kurzfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Anwendung der *Diffraction Anomalous Fine Structure* (DAFS) Methode auf modulierte und gemischtvalente Selten-Erd-Verbindungen. Diese neue Technik der Röntgendiffraktometrie (XRD) wird zur Erforschung der lokalen elektronischen Struktur genutzt. Im Vergleich zur bewährten Methode *X-Ray Absorption Fine Structure* (XAFS) bietet DAFS ähnliche Informationen, aber den Vorteil der Differenzierung zwischen Atomen des gleichen Elements aber unterschiedlicher Wyckoff-Lage.

Die DAFS-Methode wurde angewandt, um die Verbindung  $\text{Ho}_2\text{PdSi}_3$  auf die Ausprägung einer kommensurabel modulierten Überstruktur zu untersuchen [1]. Des Weiteren wurde theoretische Vorarbeit an dem gemischtvalenten System  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  geleistet. Hierbei lag das Interesse an der Positionsbestimmung der Fe-Atome, bei Substitution von Mn mit Fe zu gewissen Teilen  $\xi$  ( $\text{YMn}_{2-\xi}\text{Fe}_\xi\text{O}_5$ ) [2].

Anhand bestehender Strukturvorschläge soll einerseits die Leistungsfähigkeit der Methode gezeigt und andererseits die Richtigkeit der Modelle kontrolliert werden. Dafür wurden experimentelle Daten aufgenommen und anschließend mit ab initio modellierten Daten unter Nutzung der Finite Difference Methode im FDMNES-Code verglichen [3].

Weiterhin wird ein Einblick in die Bestimmung des Strukturfaktors von Quasikristallen und im Speziellen von modulierten Strukturen gegeben. Dabei wurde der Ansatz von van Smaalen [4] als Basis genutzt und erweitert. Zusätzlich wird die Darstellung von Kristallen als Patterson-Mengen beleuchtet und auf die Untersuchungsobjekte übertragen.

## Abstract

The present thesis deals with the application of the *Diffraction Anomalous Fine Structure* (DAFS) method to modulated and mixed valence rare earth compounds. This new technique of *X-Ray Diffraction* (XRD) is used for the exploration of the local electronic structure. Compared to the established method of *X-Ray Absorption Fine Structure* (XAFS) DAFS offers a similar kind of information but the advantage of distinction between atoms of the same element but different Wyckoff position.

DAFS-method was applied to study the commensurably modulated superstructure of  $\text{Ho}_2\text{PdSi}_3$  [1]. Furthermore theoretical preparatory work has been carried out for the mixed valence system  $\text{YMn}_2\text{O}_5$ . Here, it was the aim to determinate the position of the Fe atoms by substitution of Mn with Fe at certain content  $\xi$  ( $\text{YMn}_{2-\xi}\text{Fe}_\xi\text{O}_5$ ) [2].

On the basis of existing structure proposals the power of the method is going to be demonstrated. On the other hand the correctness of the models is going to be examined. Therefore experiments have been carried out and compared with ab initio modelled data, received from the finite differences methode of the FDMNES code [3].

Furthermore, an overview is given of determination of the structure factor of quasi crystals and especially of modulated structures. As a basis the approach of van Smaalen [4] has been used and extended afterwards. Additionally, the representation of crystals as patterson sets has been illuminated and applied to the subjects of investigation.



# Glossar

## Formelzeichen

Die folgenden Symbole gelten global für die gesamte Arbeit und haben in diesem Dokument im Allgemeinen keine weitere Bedeutung. Ausnahmen werden explizit angekündigt und nur lokal verwendet.

Mehrdimensionale Variablen (Matrizen und Vektoren) erscheinen immer fett gedruckt, daher sind scheinbare Doppelbelegungen möglich (z. B.  $a_i$  als Skalar,  $\mathbf{a}_i$  als Vektor).

Symbol	Beschreibung
DIREKTER UND REZIPROKER RAUM	
$\Lambda$	Gitter im direkten Raum
$\Lambda^*$	Gitter im reziproken Raum
$\{\mathbf{a}_i\} = \mathbf{A}$	Basis des direkten Raums
$\{\mathbf{a}_i^*\} = \mathbf{A}^*$	Basis des reziproken Raums, $(3 + d)$ -dimensional
$d$	Anzahl der Modulationsvektoren
$\{\mathbf{a}_{3+i}^*\} = \mathbf{A}_e^*$	Basis des erweiterten reziproken Raums, $d$ -dimensional
$a_i$	Längen der Vektoren im direkten Raum
$a_i^*$	Längen der Vektoren im reziproken Raum
$\alpha, \beta, \gamma$	Winkel zwischen den Basisvektoren des direkten Raums
$(u_1, u_2, u_3) = \mathbf{u}$	Tupel der Indizes des direkten Raums
$(h_1, \dots, h_{3+d}) = \mathbf{h}$	Tupel der Miller'schen Indizes
$(h_4, \dots, h_{3+d}) = \mathbf{h}_e$	Tupel der erweiterten Miller'schen Indizes
$\mathbf{A} \cdot \mathbf{u} = \sum_{i=1}^3 u_i \mathbf{a}_i = \mathbf{r}$	Gitterpunkt im direkten Raum
$\mathbf{A}^* \cdot \mathbf{h} = \sum_{i=1}^{3+d} h_i \mathbf{a}_i^* = \mathbf{H}$	Gitterpunkt im reziproken Raum, $d$ Modulationsvektoren
STRUKTURFAKTORBERECHNUNG	
$f_0 + f' + if'' = f$	Atomformfaktor
$f_0(\mathbf{q})$	Thomsonstreuamplitude
$f'(E)$	Dispersionskorrekturterm zu $f_0$
$f''(E)$	Absorptionskorrekturterm zu $f_0$
$\mathbf{k}' - \mathbf{k} = \mathbf{q}$	Streuvektor, Differenz aus ein- und ausfallendem Wellenvektor
$E$	Energie des Röntgenstrahls in eV
$\lambda$	Wellenlänge des Röntgenstrahls in Å
$E(\mathbf{q})$	Streuamplitude
$F(\mathbf{q}, E)$	Strukturamplitude
$ F ^2$	Strukturfaktor
$\theta$	Streuwinkel

Symbol	Beschreibung
MASSEINHEITEN	
$10^{-10} \text{ m} = 1 \text{ \AA}$	Ångström, typische Längeneinheit der Kristallographie
$1,602 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 1 \text{ eV}$	Elektronenvolt, Energieeinheit der Teilchenphysik
MODULATION BEI $\text{YMn}_{2-\xi}\text{Fe}_\xi\text{O}_5$	
$D$	Dimension des Gitters im Realraum
$d$	zusätzliche Dimensionen durch die Modulation
Fe	chem. Element Eisen, $Z = 26$
$g$	Modulationsanteil des Struktur faktors
$\mathbf{L}$	Gittertranslation, Vektor im direkten Raum
$\mathbf{m}(\bar{x}_4)$	Modulationsfunktion (evtl. mit mehr als einem Parameter)
Mn	chem. Element Mangan, $Z = 25$
$N$	Anzahl der Atome in der Elementarzelle
$(n_1 \times n_2 \times n_3)$	Ausdehnung der Superzelle
O	chem. Element Sauerstoff, $Z = 8$
Y	chem. Element Yttrium, $Z = 39$
$t_i, t$	Startphase der Modulation
SELTEN-ERD-VERBINDUNG $\text{Ho}_2\text{PdSi}_3$	
$A, B, C, D$	$(2 \times 2 \times 1)$ -Überstrukturen (Schichten)
$D_1, \dots, D_6$	$(2 \times 2 \times 8)$ -Überstrukturen
SELTEN-ERD-VERBINDUNG $\text{YMn}_{2-\xi}\text{Fe}_\xi\text{O}_5$	
Ho	chem. Element Holmium, $Z = 67$
Pd	chem. Element Palladium, $Z = 46$
Si	chem. Element Silizium, $Z = 14$
$\delta$	Besetzungswahrscheinlichkeit der Position $4h$ mit Eisen
$\xi$	Eisenanteil

---

## Abkürzungen

---

Abkürzung	Beschreibung
DAFS	Diffraction Anomalous Fine Structure
DANES	Diffraction Anomalous Near-Edge Structure
DESY/HASYLAB	Deutsches Elektronen-Synchrotron/ Hamburger Synchrotronstrahlungslabor
DFT	Density-functional Theory (Dichtefunktionaltheorie)
DOS	Density of State (Zustandsdichte)
EDAFS	Extended DAFS (erweiterte DAFS)
EXAFS	Extended XAFS (erweiterte XAFS)
NPD	Neutronendiffraktometrie
XAFS	X-ray Absorption Fine Structure (Feinstrukturanalyse an den Absorptionskanten)
XANES	X-ray Absorption Near-Edge Structure

---



# Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung/Abstract . . . . .	iii
Glossar . . . . .	v
Inhaltsverzeichnis . . . . .	ix
<b>1. Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen</b>	<b>3</b>
2.1. Metalle der Seltenen Erden und deren Verbindungen . . . . .	3
2.1.1. Geschichte der Metalle der Seltenen Erden . . . . .	3
2.1.2. Selten–Erd–Übergangsmetall–Verbindungen . . . . .	4
2.2. Diffraction Anomalous Fine Structure – DAFS . . . . .	5
2.3. Kristallstrukturen . . . . .	9
2.3.1. Kristalle mit Gitterperiodizität . . . . .	9
2.3.2. Kristalle ohne Gitterperiodizität . . . . .	11
<b>3. Mathematische Überlegungen</b>	<b>15</b>
3.1. Mathematische Streutheorie . . . . .	15
3.1.1. Definitionen zu Distributionen und Fouriertransformationen . . . . .	15
3.1.2. Die Delta–Distribution . . . . .	23
3.1.3. Patterson–Mengen zur Modellierung reiner Punktbeugungsspektren . . . . .	23
3.1.4. Nutzung von fastperiodische Mengen . . . . .	29
3.2. Herleitung der Strukturamplitude in höherdimensionalen Räumen . . . . .	30
3.2.1. $n = 1$ Modulationsvektoren . . . . .	30
3.2.2. $n > 1$ Modulationsvektoren . . . . .	35
<b>4. Struktureller Aufbau der Selten–Erd–Verbindungen</b>	<b>39</b>
4.1. Besetzungsmodulation bei $\text{Ho}_2\text{PdSi}_3$ . . . . .	39
4.1.1. Vermutlicher Aufbau von $\text{Ho}_2\text{PdSi}_3$ . . . . .	40
4.1.2. Berechnung der Strukturamplitude bei modulierten Strukturen . . . . .	41
4.2. Aufbau und Eigenschaften von $\text{YMn}_{2-\xi}\text{Fe}_\xi\text{O}_5$ . . . . .	49
4.2.1. Vermutlicher Aufbau von $\text{YMn}_{2-\xi}\text{Fe}_\xi\text{O}_5$ . . . . .	50
4.2.2. Berechnung des Strukturfaktors bei Mischpositionen . . . . .	50
4.3. Anwendung der mathematischen Theorie . . . . .	53
4.3.1. Anwendung der Theorie auf HPS . . . . .	53
4.3.2. Anwendung der Theorie auf YMFO . . . . .	53
<b>5. Simulation</b>	<b>55</b>
5.1. Python–Skripte . . . . .	55
5.1.1. Die Module <code>Ho2PdSi3</code> und <code>YMnFeO5</code> . . . . .	55
5.1.2. Die Routine <code>multHo2PdSi3.py</code> für HPS und YMFO . . . . .	56

5.1.3. Die Routine <code>sortReflexe.py</code> für HPS und YMFO . . . . .	56
5.1.4. Die Routine <code>cif.py</code> für HPS und YMFO . . . . .	57
5.1.5. Die Routine <code>KristGewicht.py</code> für HPS und YMFO . . . . .	57
5.2. FDMNES-Simulation . . . . .	58
<b>6. Messbedingungen</b>	<b>61</b>
6.1. Versuchsaufbau . . . . .	61
6.2. Identifikation interessanter Reflexe . . . . .	63
6.2.1. Reflexe für $\text{Ho}_2\text{PdSi}_3$ . . . . .	63
6.2.2. Reflexe für $\text{YMn}_{2-\xi}\text{Fe}_\xi\text{O}_5$ . . . . .	63
<b>7. Auswertung</b>	<b>65</b>
7.1. Messungen an HPS . . . . .	65
7.2. Vergleich von Simulation und Messung für HPS . . . . .	67
7.2.1. Vergleiche an der Pd-K-Kante . . . . .	67
7.2.2. Vergleiche an der Ho-L <sub>1</sub> -Kante . . . . .	71
7.2.3. Intepretation der Oszillationen . . . . .	75
7.3. Auswertung der Simulationen von YMFO . . . . .	77
<b>8. Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>81</b>
<b>A. Absorptionskanten</b>	<b>83</b>
<b>B. Cromer–Mann–Parameter</b>	<b>85</b>
<b>C. Tabellen zur Auswertung der Reflexe</b>	<b>87</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>91</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>92</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>93</b>
<b>Danksagung</b>	<b>97</b>
<b>Eidesstattliche Erklärung</b>	<b>99</b>

# 1. Einleitung

Die Strukturbestimmung von Festkörpern wird häufig mittels Streuexperimenten vorgenommen. Dabei wird die Wechselwirkung von atomarem Aufbau und der verwendeten Strahlung (Photonen, Elektronen, Neutronen, ...) genutzt, da die gestreute Strahlung beeinflusst wird.

Aus dem charakteristischen Verlauf der erhaltenen Messkurve des gebeugten Strahls können Informationen über die Struktur erhalten werden. Eine der Streumethoden ist die Analyse der DAFS-Kurve, in ihr findet sich die kombinierte Information aus Beugung sowie der Bestimmung von Nah- und Fernordnung.

Bei den untersuchten Proben handelt es sich um Selten-Erd-Verbindungen. Diese können je nach Struktur und Zusammensetzung unterschiedlichste elektronische, magnetische und Transporteigenschaften aufweisen. Die wichtigsten Eigenschaften sind hierbei die Supraleitung, die Ausprägung verschiedener magnetischer Ordnungen und die Wechselwirkung dieser beiden Phänomene. Im Abschnitt 2.1 werden die Metalle der Seltenen Erden und deren Verbindungen charakterisiert. In Kapitel 4 wird die koinzident moduliert Verbindung Holmium-Palladium-Silizium und die gemischtvalente Struktur Yttrium-Mangan-Eisen-Oxid vorgestellt.

Im Abschnitt 2.3 wird kurz die theoretische Beschreibung von periodischen Kristallen erklärt und auf aperiodische Strukturen, wie Quasikristalle, Komposite und modulierte Phasen, erweitert. Anschließend wird in Abschnitt 3.1 die Möglichkeit der mathematischen Modellierung von Kristallen und Beugungsspektren mittels Patterson-Mengen dargestellt.

Im Kapitel 5 werden die Programme vorgestellt, die zur Simulation geschrieben wurden. Darunter die Bestimmung des Strukturformfaktors, um eine Vorauswahl an Reflexen zur experimentellen Untersuchung zu treffen. Außerdem wird ein kurzer Überblick über die Nutzung von FDMNES gegeben, das die Berechnung des Strukturformfaktors mit oszillierendem Anteil möglich macht und somit auch die Auswertung der charakteristischen Schwingungen.

Die experimentellen Ergebnisse werden im Kapitel 7 vorgestellt und mit den theoretischen Daten verglichen.



## 2. Grundlagen

### 2.1. Metalle der Seltenen Erden und deren Verbindungen

Die Reihenfolge der Elemente im Periodensystem bestimmt sich nach der Anzahl ihrer Protonen im Kern (Ordnungszahl  $Z$ ), also auch ihrer Elektronen in der Atomhülle im elektrisch neutralen Zustand. Mit der Ordnungszahl steigt folglich die Zahl der Elektronen. Diese werden auf Energieniveaus oder auch Orbitale verteilt, welche u. a. durch die Hauptquantenzahl  $n = 1, 2, 3, \dots$  bzw. mit Hilfe der äquivalenten Kennzeichnung  $K, L, M, \dots$  beschrieben werden. Sie bieten für maximal  $2n^2$  Elektronen Platz (vgl. Schalen des Bohr'schen Atommodells). Die Orbitale sind unterteilt in Unterschalen  $l = 0, \dots, n - 1$  (Nebenquantenzahl  $l$ ; auch  $s, p, d, f, g$  statt  $l = 0, \dots, 4$  [5, 6]).

Mit steigender Ordnungszahl werden die Schalen und Unterschalen mit Elektronen gefüllt. Dabei verteilen sich die Elektronen so, dass stets das Pauli-Prinzip erfüllt und die Gesamtenergie minimal ist [7]. Das heißt, dass eine stabile Außenschale angestrebt wird (wie bei den Edelgasen: Helium mit 2 Außenelektronen und Neon, Argon, Krypton, Xenon, Radon und Ununoctium mit 8 Außenelektronen) und meist Schalen mit niedrigerer Hauptquantenzahl zuerst befüllt werden. Allerdings gibt es auch Ausnahmen.

Da der  $4s$ -Zustand gegenüber dem  $3d$ -Zustand energetisch günstiger liegt, wird er bevorzugt besetzt. Es entsteht die Gruppe der  $3d$ -Übergangsmetalle, auf ähnliche Weise entstehen die  $4d$ - und  $5d$ -Übergangsmetalle (englisch: transition metal TM [5, 7]). Die  $3d$ -,  $4d$ - und  $5d$ -Übergangsmetalle bilden die Nebengruppenelemente.

Durch ein ähnliches Phänomen entsteht die Gruppe der Lanthanoide, hier liegt die Ursache in der Bevorzugung der  $6s$ - und  $5p$ -Zustände gegenüber dem  $4f$ -Zustand. Die Lanthanoide (Ordnungszahlen  $Z = 58, \dots, 71$ ) bilden zusammen mit Scandium ( $Z = 21$ ) und Yttrium ( $Z = 39$ ) die Metalle der Seltenen Erden (engl. rare earth RE). Aufgrund der gleichen Besetzung der äußeren Elektronenschalen weisen sie sehr ähnliche chemische und physikalische Eigenschaften auf. Im Hinblick auf ihre magnetischen Eigenschaften unterscheiden sie sich jedoch stark, aufgrund der unterschiedlichen Besetzung der  $f$ -Orbitale.

Eine weitere Gruppe bilden die Actinoide, bei denen die  $7s$ - und  $6p$ -Zustände vor dem  $5f$ -Zustand befüllt werden.

#### 2.1.1. Geschichte der Metalle der Seltenen Erden

Mit der Entdeckung der ersten Metalle der Seltenen Erden zum Ende des 18. Jahrhunderts entstand auch deren Name, aufgrund der seltenen Funde in Oxiden (damals auch Erden genannt). Allerdings täuscht der Name, da sie häufiger auftreten als Gold oder Platin [5].

Die Untersuchung der Metalle der Seltenen Erden begann während des Manhattan Projects (1942 – 1946), das die Möglichkeit der Nutzung der Kernenergie erforschte. Dabei

ging es hauptsächlich um die Entwicklung einer Atombombe, aber auch von Atomreaktoren. Bei der chemischen und physikalischen Forschung an Uran und Plutonium wurden auch die Metalle der Seltenen Erden untersucht, die oftmals in Verbindungen mit Uran gefunden werden und dessen Eigenschaft stark beeinflussen [8].

### 2.1.2. Selten–Erd–Übergangsmetall–Verbindungen

Bei der Verbindung von Metallen der Seltenen Erde mit Übergangsmetallen kommt es zur Ausbildung einer intermetallischen Phase, einer homogenen, chemischen Verbindung, deren Gitterstruktur sich von denen der Ursprungselemente unterscheidet. Dieses Gitter weist eine Mischbindung aus hauptsächlich metallischer Bindung und einem schwächeren Anteil an Ionen- bzw. kovalenter Bindung auf.

Aufgrund der Komplexität der Struktur und der daraus resultierenden Möglichkeit zur Beeinflussung der stöchiometrischen Zusammensetzung sind physikalische und chemische Eigenschaften über weite Bereiche genau einstellbar, so können z. B. supraleitende Drähte geschaffen werden [8].

Ein spezieller Typ dieser Verbindungen sind die RE–TM–Silizide. Sie weisen eine hohe elektrische Leitfähigkeit, hohe thermische Stabilität, ein komplexes magnetisches Verhalten und eine sehr geringe Schottky–Barriere auf  $n$ –Typ Silizium auf. Außerdem kommt es zu geringen Gitterfehlpassungen bei epitaktischem Wachstum auf Silizium, wodurch eine hohe Kompatibilität mit Silizium–Bauteilen entsteht. Daher sind diese Verbindungen von großer Bedeutung bei on–chip–Verbindungen integrierter Schaltungen [9].

## 2.2. Diffraction Anomalous Fine Structure – DAFS

Zur lokalen Strukturaufklärung von Materialien hat sich die Spektroskopiemethode *X-Ray Absorption Fine Structure* (XAFS) durchgesetzt. Bei dieser Methode können Atomabstände, Atomart und Koordinationszahl benachbarter Atome bestimmt werden [10]. XAFS beinhaltet die Untersuchungen in der Nähe der Absorptionskante (Near Edge XAFS: XANES) und den entfernteren Bereich (Extended XAFS: EXAFS). Die Unterscheidung geschieht bei einer Energie des angeregten Zustands von ca. 30 eV oberhalb der Absorptionskante [11]. Bei der XANES wird nur der Einfluss des angeregten Atoms berücksichtigt, wohingegen die EXAFS die Wechselwirkung mit den umliegenden Atomen einbezieht. Liegen im untersuchten Material die resonanten Atome auf mehreren symmetrieinäquivalenten Lagen, dann kann das erhaltene gemischte XAFS-Signal nur mit hohem Aufwand entwirrt werden. A priori Analysetechniken für EXAFS haben selbst bei einem guten Startmodell Probleme alle charakteristischen Merkmale der XANES einer eindeutigen Lage exakt darzustellen.

Abhilfe dazu schafft die neue Methode *Diffraction Anomalous Fine Structure* (DAFS). Erste Experimente wurden um 1980 durchgeführt [12]. DAFS beschreibt die energieabhängige Kurve, die bei Messung der Intensitäten von Braggreflexen in der Nähe von Absorptionskanten entsteht. Der Hauptunterschied beider Messungen liegt im Einfluss des kristallographischen Struktur factors bei der DAFS-Messung. Dadurch ist bei Existenz von inäquivalenten Lagen des resonanten Atoms eine Unterscheidung der lokalen Strukturinformation aufgrund der Nah- und Fernordnung möglich. Die Feinstruktur liegt ähnlich wie bei XAFS gemischt vor, die Wichtung wird hier jedoch durch den Struktur factor bestimmt und ist dementsprechend abhängig vom untersuchten Braggreflex. Dadurch besteht die Möglichkeit die Feinstruktursignale der verschiedenen Lagen direkt zu trennen. Die erhaltene Feinstruktur ist eng mit derjenigen aus der XAFS-Messung verbunden und stellt die gleiche Art von Informationen bereit, wie z. B. Abstände, Atomarten und Koordinationszahlen [10]. Durch die Unterscheidung der inäquivalenten Lagen können aber zusätzliche Informationen erhalten werden, die mit herkömmlichen XAFS-Untersuchungen nicht möglich wären.

Bei der experimentellen Untersuchung ist es möglich bei geeignetem Aufbau zwei separate Prozesse gleichzeitig zu beobachten: Zum Einen die DAFS-Kurve und zum Anderen die Fluoreszenz-XAFS, die im 90° Winkel zur Streuebene gemessen wird. Dadurch soll verhindert werden, dass zufällige Braggstreuung die Messung verfälscht [10, 12].

Ein weiterer Vorteil der DAFS ist der höhere Informationsgehalt. Die Anzahl von unabhängigen XAFS-Punkten beträgt

$$n_{\text{XAFS}} = \frac{2 \cdot \Delta R \cdot \Delta K}{\pi},$$

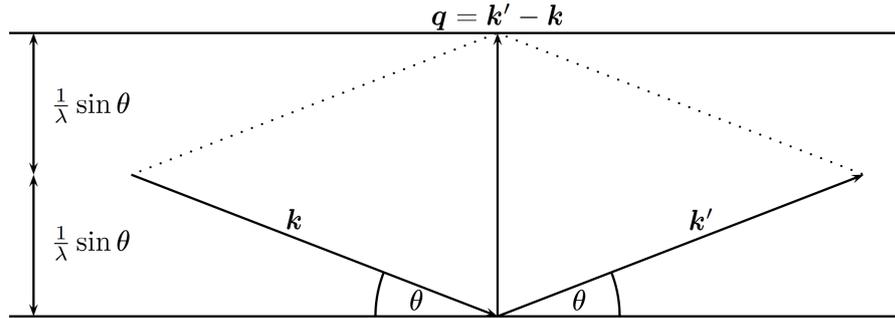
wobei  $\Delta R$  die Größe des Filterfensters im direkten Raum darstellt und  $\Delta K$  die Fenstergröße des reziproken Raums. Bei einer DAFS-Messung mit  $m$  inäquivalenten Lagen und  $p$  Komponenten hingegen resultieren

$$n_{\text{DAFS}} = p \cdot m \cdot n_{\text{XAFS}}$$

unabhängige DAFS–Punkte [11].

Die für das Experiment benötigten Photonen bildet ein Röntgenstrahl mit Wellenvektor  $\mathbf{k}$  und Intensität  $I_0$ , der die Probe in einem Winkel  $\theta$  trifft. Gemessen wird die Intensität  $I$  des reflektierten Strahls mit Wellenvektor  $\mathbf{k}'$  (vgl. Abb. 2.1). Bei elastischer Streuung gilt  $|\mathbf{k}| = |\mathbf{k}'|$  [13]. Die Differenz von ein- und ausgehendem Strahl wird als Streuvektor  $\mathbf{q}$  bezeichnet und ist ein reziproker Gittervektor, vgl. Abschnitt 2.3.1

$$\mathbf{q} = \mathbf{k}' - \mathbf{k} \in \Lambda^*. \quad (2.1)$$



**Abb. 2.1.:** Der Streuvektor  $\mathbf{q}$  als Differenz von ein- und ausgehendem Strahl. Der eingehende Strahl besitzt einen Wellenvektor  $\mathbf{k}$  und trifft unter dem Winkel  $\theta$  auf die Probe. Der austretende Strahl besitzt den Wellenvektor  $\mathbf{k}'$ .

Die DAFS–Messungen werden bei konstantem Streuvektor  $\mathbf{q}$  und variabler Energie  $E$  des eingehenden Strahls aufgenommen. Es gilt die Relation

$$E [\text{keV}] = \frac{hc}{\lambda [\text{\AA}]} \approx \frac{12,398}{\lambda [\text{\AA}]},$$

dabei steht  $h$  für das Planck'sche Wirkungsquantum und  $c$  für die Lichtgeschwindigkeit. Die Beugungsbedingung

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad (2.2)$$

ergibt sich aus den geometrischen Betrachtungen aus Abb. 2.1. Damit diese bei Variation der Energie erfüllt bleibt, muss der Bragg–Winkel  $\theta$  angepasst werden. Die Konstante  $d$  ist der Gitterebenenabstand und kann mit Hilfe des Streuvektors  $\mathbf{q}$  oder mit Gl. (2.2) und  $n = 1$ , berechnet werden

$$d = \frac{1}{|\mathbf{q}|} = \frac{\lambda}{2 \sin \theta}.$$

Für die Intensität des reflektierten Strahls gilt in kinematischer Näherung

$$I \propto |F(\mathbf{q}, E)|^2,$$

dabei hängt der Strukturfaktor  $|F(\mathbf{q}, E)|^2$  vom Streuvektor  $\mathbf{q}$  und der Energie  $E$  ab. Proportionalitätsfaktoren sind der Lorentz–Polarisationsfaktor, der Absorptionsfaktor,

die Multiplizität, der Debye–Wallerfaktor und der Texturfaktor. Detaillierte Informationen hierzu lassen sich unter anderem in Ref. [13, 14] finden.

Die Strukturamplitude ist definiert als

$$F(\mathbf{q}, E) = \sum_{\mu=0}^{N-1} f_{\mu}(\mathbf{q}, E) \exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}(\mu)), \quad (2.3)$$

mit der Anzahl  $N$  der Atome in der Elementarzelle, der Position  $\mathbf{r}(\mu)$  des Atoms  $\mu$  in der Elementarzelle und dem Atomformfaktor

$$f(\mathbf{q}, E) = f_0(\mathbf{q}) + f'(E) + i f''(E), \quad (2.4)$$

wobei eine Herleitung in Abschnitt 3.2 aufgeführt ist.

Der Atomformfaktor setzt sich aus der Thomsonstreuamplitude  $f_0$  und zwei glatten Korrekturtermen, der Dispersionskorrektur  $f'$  und der Absorptionskorrektur  $f''$ , zusammen,  $f'$  ist mit Hilfe von DAFS durch Messung der Reflexintensitäten bei der Streuung und  $f''$  mit XAFS durch Messung der Absorption oder der Fluoreszenz bei der Photoionisation bestimmbar. Die Korrekturterme stehen in Kramers–Kronig–Relation

$$\begin{aligned} f'(E) &= \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{E' f''(E')}{E'^2 - E^2} dE' \\ f''(E) &= -\frac{2E}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{f'(E')}{E'^2 - E^2} dE' \end{aligned} \quad (2.5)$$

zueinander [15].

Die Thomsonstreuamplitude  $f_0$  lässt sich durch neun Parameter ( $a_i, b_i, c, i = 1, 2, 3, 4$ ) in der Form

$$f_0\left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right) = a_i \exp\left(-b_i \left(\frac{\sin \theta}{\lambda}\right)^2\right) + c. \quad (2.6)$$

approximieren. Die Parameter wurden von Cromer und Mann bestimmt und liegen tabellarisch vor [16]. Eine Liste der Parameter der in dieser Arbeit benötigten Elemente findet sich im Anhang B.

Die Korrekturterme aus Gleichung (2.4) lassen sich je in einen glatten Anteil ( $f'_s$  und  $f''_s$ ) und einen oszillierenden ( $f'_{os}$  und  $f''_{os}$ ) aufteilen [11]:

$$\begin{aligned} f' + i f'' &= (f'_s + f'_{os}) + i (f''_s + f''_{os}) \\ &= f'_s + i f''_s + f''_{os} \tilde{\chi}. \end{aligned}$$

Die glatten Korrekturterme wurden von Cromer und Libermann tabelliert [17]. Sollen zusätzlich die oszillierenden Terme betrachtet werden, so muss die Modellierung mit spezieller Software (z. B. FDMNES vgl. Abschnitt 5.2) vorgenommen werden.

Von zentraler Rolle sind weiterhin die kristallographischen Gewichte

$$\alpha_{\text{WP}}(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{r}_k \in \text{WP}} \exp(2\pi i \mathbf{q} \mathbf{r}_k), \quad (2.7)$$

die für jede Wyckoff-Position WP einzeln bestimmt werden und abhängig vom Streuvektor  $\mathbf{q}$  sind. Eine Wyckoff-Position steht für eine Gruppe von Atomen innerhalb der Elementarzelle, die symmetrieäquivalent zueinander sind.

## 2.3. Kristallstrukturen

Der Begriff Kristall stammt von dem griechischen Begriff  $\kappa\rho\nu\sigma\tau\alpha\lambda\lambda\omicron\sigma$  für Eis ab und bezeichnete zunächst nur den Bergkristall (Quarz) [14]. Später wurde der Kristallbegriff über die Translationssymmetrie definiert. Nachdem 1895 die Röntgenstrahlen entdeckt wurden, erkannten Max von Laue, Paul Knipping und Walther Friedrich, dass Kristalle als ein Beugungsgitter für diese Strahlen agieren [18]. Da aber auch Festkörper existieren, die die Eigenschaft besitzen, Röntgenstrahlen zu beugen, aber nicht translationssymmetrisch sind, wird heute oft ein erweiterter Kristallbegriff genutzt, der sowohl die translationssymmetrischen als auch die nicht–translationssymmetrischen Festkörper einschließt, die starke Interferenzmaxima in den Beugungsbildern aufweisen.

Gitterperiodische (translationssymmetrische) Kristalle sind die einfachste und bekannteste Form von Kristallen. Die Atome ordnen sich hier regelmäßig in allen drei Raumrichtungen an, was auch als Kristallgitter bezeichnet wird, siehe Abschnitt 2.3.1.

Daneben gibt es noch die aperiodischen Kristalle. Im Gegensatz zu den periodischen weisen sie keine Translationssymmetrie auf. Die aperiodischen Kristalle beinhalten die Quasikristalle, Komposite und modulierten Strukturen, siehe Abschnitt 2.3.2. Umfassende Beschreibungen der Strukturen finden sich in Ref. [4, 19].

### 2.3.1. Kristalle mit Gitterperiodizität

Durch die Wahl einer  $D$ -dimensionalen Basis  $\mathbf{A} = (\mathbf{a}_i), i = 1, \dots, D$ , mit  $D = 3$ , und eines Ursprungspunktes resultiert eine Beschreibung des gesamten Kristallgitters  $\Lambda$ . Für manche Betrachtungen wird auch  $D = 2$  gewählt, z. B. in der Oberflächenphysik oder zur vereinfachten Darstellung, um Konzepte graphisch darzustellen. Die Basisvektoren werden über ihre Längen  $a_i$  und die Winkel zwischen ihnen definiert

$$\alpha = \angle(\mathbf{a}_2, \mathbf{a}_3), \quad \beta = \angle(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_3), \quad \gamma = \angle(\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2). \quad (2.8)$$

Ein Gitterpunkt  $\mathbf{r}$  im Realraum  $\Lambda$  des periodischen Gitters wird wie folgt angegeben:

$$\mathbf{r} = u_1 \mathbf{a}_1 + u_2 \mathbf{a}_2 + u_3 \mathbf{a}_3 = \mathbf{A} \cdot \mathbf{u}. \quad (2.9)$$

Dabei wird häufig in der Literatur von den Vektoren  $\mathbf{a}, \mathbf{b}, \mathbf{c}$  und Koordinaten  $u, v, w \in \mathbb{Z}$  gesprochen. Aus Gründen der Übersicht wird in dieser Arbeit jedoch nur erstgenannte Nomenklatur genutzt.

Eine effektive Beschreibung des Kristalls erfolgt im reziproken Raum  $\Lambda^*$ , dessen Basisvektoren definiert sind durch:

$$\begin{aligned} \mathbf{a}_1^* &= \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \\ \mathbf{a}_2^* &= \frac{\mathbf{a}_3 \times \mathbf{a}_1}{\mathbf{a}_1 (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \\ \mathbf{a}_3^* &= \frac{\mathbf{a}_1 \times \mathbf{a}_2}{\mathbf{a}_1 (\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3)}, \end{aligned}$$

damit gilt

$$\mathbf{a}_i \cdot \mathbf{a}_j^* = \delta_{ij}. \quad (2.10)$$

Ein Punkt  $\mathbf{H}$  im reziproken Raum eines gitterperiodischen Kristalls wird definiert durch:

$$\mathbf{H} = h_1 \mathbf{a}_1^* + h_2 \mathbf{a}_2^* + h_3 \mathbf{a}_3^* = \mathbf{A}^* \cdot \mathbf{h}.$$

dabei symbolisieren die  $h_i$  die Miller'sche Indizes. Meist werden die Miller'schen Indizes mit  $h, k, l$  und die Richtungen mit  $\mathbf{a}^*, \mathbf{b}^*, \mathbf{c}^*$  angegeben.

Die in Gl. (2.3) vorgenommene Multiplikation eines Vektors  $\mathbf{r}$  im direkten und eines Vektors  $\mathbf{H}$  im indirekten Raum kann wegen Gl. (2.10) verkürzt werden zu

$$\begin{aligned} \mathbf{H}^T \cdot \mathbf{r} &= (\mathbf{A}^* \cdot \mathbf{h})^T \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{u} \\ &= \mathbf{h}^T \cdot \mathbf{A}^{*T} \cdot \mathbf{A} \cdot \mathbf{u} \\ &= \mathbf{h}^T \cdot \mathbf{u}. \end{aligned}$$

Ein Überblick über die kristallographische Nomenklatur für Punkte, Richtungen und Ebenen ist in Tab. 2.1 gegeben.

**Tab. 2.1.:** Nomenklatur von Punkten, Geraden und Ebenen in der Kristallographie. Der Vektor  $(h \ k \ l)$  ist als Ebenennormale zu verstehen.

Symbol	Bedeutung
$[u_1 \ u_2 \ u_3]$	Schar paralleler Geraden
$\langle u_1 \ u_2 \ u_3 \rangle$	Symmetrieäquivalente Richtungen
$(h_1 \ h_2 \ h_3)$	Schar paralleler Ebenen
$\{h_1 \ h_2 \ h_3\}$	Symmetrieäquivalente Ebenen
$h_1 \ h_2 \ h_3$	Reflex

Gitterperiodische Kristalle lassen sich hinsichtlich ihrer Symmetrie gruppieren. Die erste Unterscheidung erfolgt anhand der Achsenkreuze, dabei entstehen die sechs bzw. sieben Kristallsysteme, vgl. Tab. 2.2. In manchen Unterlagen werden das trigonale und das hexagonale Kristallsystem zusammengefasst.

Eine weitere Unterscheidung erfolgt anhand der hierarchischen Bravais'schen Regeln:

1. Die Elementarzelle wird so gewählt, dass ein Höchstmaß an Symmetrie vorliegt.
2. Die Zahl der rechten Winkel soll möglichst hoch sein.
3. Das Volumen der Elementarzelle soll so klein wie möglich sein.
4. Die Basislängen sollen so klein wie möglich sein.

**Tab. 2.2.:** Die sechs (sieben) Kristallsysteme. Das triagonale und das hexagonale Kristallsystem werden teilweise zu einem zusammengefasst.

Kristallsystem	Kantenlängen	Winkel
triklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma$
monoklin	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta > 90^\circ$
orthorhombisch	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
hexagonal (trigonal)	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ, \gamma = 120^\circ$
kubisch	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$

Die Bravais-Gitter umfassen 14 Typen. Dabei werden die sieben Kristallsysteme weiter unterteilt in primitive, einseitig flächenzentrierte, innenzentrierte und allseitig flächenzentrierte Typen. Nicht jedes Kristallsystem umfasst alle vier Untergliederungen.

Die 32 Punktgruppen oder Symmetriegruppen berücksichtigen die Punktsymmetrioperationen, die am Kristall möglich sind. Zu den Symmetrioperationen zählen die Drehung an einer Drehachse um den Winkel  $\alpha$ , die Spiegelung an der Ebene  $m$ , die Inversion und die Kombinationen dieser Elemente: Drehinversion, Drehspiegelung und Inversionsspiegelung. Bei der Drehung wird häufig anstelle des Winkels  $\alpha$  auch die Zähligkeit  $n = 360^\circ/\alpha$  angegeben. Dabei sind für  $n$  nur bestimmte Werte zugelassen.

**Satz 1** *Ein Kristall der Dimension  $\leq 3$  kann nur Drehsymmetrien der Ordnung 1, 2, 3, 4 oder 6 besitzen (nach [20]).*

Werden nun noch Schraubungen (Kopplung aus Drehung und Translation) und Gleitspiegelung (Kopplung aus Spiegelung und Translation) betrachtet, dann resultieren die 230 verschiedenen Raumgruppen [21].

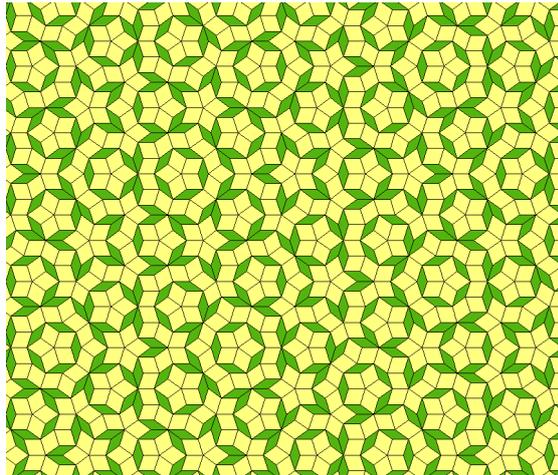
### 2.3.2. Kristalle ohne Gitterperiodizität

#### Quasikristalle

Quasikristalle im direkten Raum  $\mathbb{R}^D$ ,  $D = 2$  oder  $D = 3$ , können als gitterperiodische Kristalle eines höherdimensionalen Raums  $\mathbb{R}^{D+d}$ ,  $d \leq D$ , verstanden werden. In diesem Raum weisen diese Stoffe Gitterperiodizität auf. Da aber nur der Raum  $\mathbb{R}^D$  wahrnehmbar ist, sind Quasikristalle als  $D$ -dimensionaler Schnitt eines höherdimensionalen Raums zu verstehen. Dadurch treten eigentlich verbotene Symmetrien auf, so z. B. fünfzählige Muster wie bei der Penrose-Parkettierung für den 2-dimensionalen Realraum (vgl. Abb. 2.2).

#### Komposite

Komposite bestehen im einfachsten Fall aus zwei Teilstrukturen  $T_1$  und  $T_2$ . Dabei bildet  $T_1$  eine Raumgruppensymmetrie  $R_1$ , in dessen Tunneln bzw. Kanälen  $T_2$  mit einer eigenen Raumgruppensymmetrie  $R_2$  zu finden ist, siehe Abb. 2.3. Es können natürlich mehrere Stoffe an der Bildung eines Komposits beteiligt sein, jeder von ihnen weist eine



**Abb. 2.2.:** Penrose–Parkettierung mit 5-zähliger Symmetrie, erstellt mit dem Programm Bob, entwickelt von Stephen Collins. Als Download verfügbar unter <http://stephencollins.net/penrose/>.

eigene Raumgruppenstruktur auf. Jedes Teilsystem kann als eine modulierte Struktur mit eigenen Modulationsvektoren betrachtet werden.

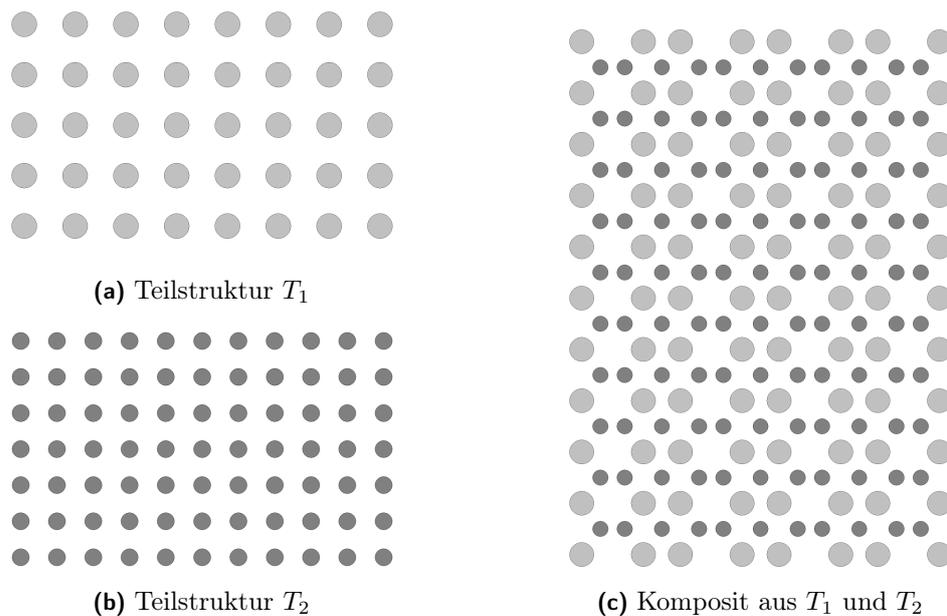
### Modulierte Phasen

Modulierten Phasen liegt eine Raumgruppenstruktur zu Grunde, auf diese Basisstruktur ist jedoch eine Modulation aufgebracht. Dabei wird zwischen Besetzungsmodulation und Auslenkungsmodulation unterschieden. Im ersten Fall wird die Besetzung einer Position variiert, entweder wird ein Element durch ein anderes ersetzt oder eine Lücke gelassen. Im zweiten Fall wird die Position um ein bestimmtes Maß verändert. In beiden Fällen wird eine Modulationsfunktion  $\mathbf{m}$  abhängig von einem Modulationsvektor

$$\mathbf{a}_4^* = \sigma_1 \mathbf{a}_1^* + \sigma_2 \mathbf{a}_2^* + \sigma_3 \mathbf{a}_3^*$$

und der Startphase  $t$  betrachtet, vgl. Abschnitt 4.1.2. Die Modulation heißt inkommensurabel, falls mindestens eines der  $\sigma_i$  irrational ist, sonst heißt sie kommensurabel. Im ersten Fall stimmt die Translationsperiode des Basisgitters nie mit der des Modulationsvektors überein (unendliche Periode). Es entsteht kein sich wiederholendes Muster. Im Gegensatz dazu kommt es im zweiten Fall zur Bildung von Überstrukturen, da der Modulationsvektor ein Vielfaches der Basisvektoren ist. Bei Überstrukturen werden mehrere nebeneinanderliegende Zellen der Basisstruktur zu einer Superzelle zusammengefasst (vgl. Abschnitt 4.1.2).

Wird der 3-dimensionalen Realraum betrachtet, so sind bis zu drei Modulationsvektoren möglich. Der reziproke Raum erhält dadurch zusätzliche Basisvektoren, seine Di-



**Abb. 2.3.:** Schematische Darstellung eines kommensurablen Komposits. Die Phase  $T_2$  der kleinen, dunkelgrauen Atome lagert sich abwechselnd in Paaren oder einzeln zwischen den großen, hellgrauen Atomen der Phase  $T_1$  an. Dabei verlieren beide Phasen ihre Translationssymmetrie.

mension erhöht sich auf  $(3 + d)$ . Die Punkte im reziproken Raum werden nun als

$$\mathbf{H} = \sum_{\nu=0}^{3+d} h_{\nu} \mathbf{a}_{\nu}^*$$

$$(\ = h\mathbf{a}^* + k\mathbf{b}^* + l\mathbf{c}^* + m_1\mathbf{q}_1 + m_2\mathbf{q}_2 + m_3\mathbf{q}_3 )$$

definiert (alternative Beschreibung in Klammern). Die Indizes  $\mathbf{h}_e = (h_4, h_5, h_6)$  werden ab jetzt als erweiterte Miller'sche Indizes bezeichnet.



## 3. Mathematische Überlegungen

### 3.1. Mathematische Streutheorie

Beim Beschuss eines (Quasi-)Kristalls mit Röntgenstrahlen entstehen hochsymmetrische Beugungsmuster. Als idealisierte mathematische Darstellung der Intensitätspeaks kann eine Summe von Deltaimpulsen, lokalisiert in einer unendlichen diskreten Menge  $M$ , gewählt werden

$$\sum_{x \in M} \delta_x.$$

Die Eigenschaften geeigneter Mengen  $M$  sollen in den Abschnitten 3.1.3 und 3.1.4 betrachtet werden, als Basis dafür diente *Mathematical Quasicrystals and the Problem of Diffraction* von Lagarias [22].

Zunächst werden jedoch in den Abschnitten 3.1.1 und 3.1.2 einige grundlegende Definitionen und Sätze zum Thema Distributionen und Fourierreihen nach Ref. [23, 24] vorgestellt.

#### 3.1.1. Definitionen zu Distributionen und Fouriertransformationen

**Definition 1** Der Raum aller auf  $\Omega \subset \mathbb{R}^r$  definierten, lebesguemessbaren Funktionen  $\varphi$ , deren  $p$ -te Potenz integrierbar nach dem Lebesguemaß  $dx = d\mu$  ist

$$\int_{\Omega} |\varphi(x)|^p dx < \infty, \quad 1 \leq p < \infty,$$

bilden den Raum  $L_p(\Omega)$ .

Die Norm auf diesem Raum ist definiert als

$$\|\varphi\|_p := \left( \int_{\Omega} |\varphi(x)|^p dx \right)^{\frac{1}{p}}$$

Für eine Norm werden

- (a) Definitheit:  $\|x\| = 0 \Rightarrow x = 0$
- (b) absolute Homogenität:  $\|\alpha x\| = |\alpha| \cdot \|x\|$
- (c) Dreiecksungleichung:  $\|x + y\| \leq \|x\| + \|y\|$

gefordert, für eine Halbnorm nur absolute Homogenität und die Dreiecksungleichung.

Die Elemente von  $L_p(\Omega)$  sind dabei Klassen von Funktionen, die sich nur auf einer Menge vom Maß Null unterscheiden.

Von besonderem Interesse ist der Raum  $L_2(\Omega)$ , da dieser mit einem Skalarprodukt

$$(\varphi, \psi) = \int_{\Omega} \varphi(x) \cdot \overline{\psi(x)} dx, \quad \varphi, \psi \in L_2(\Omega)$$

versehen werden kann und somit zu einem separablen Hilbertraum wird [25].

### Distributionen

Für die Definition von Distributionen ist die Festlegung eines Test- oder Grundraumes nötig. Dafür eignet sich der Raum  $\mathcal{D}(\Omega) = C_0^\infty(\Omega)$ , der Raum aller finiten, unendlich oft differenzierbaren Funktionen, mit Träger in  $\Omega$ . Da  $\mathcal{D}(\Omega)$  linear ist, sind die darauf angewandten Funktionale  $T : \mathcal{D}(\Omega) \rightarrow \mathbb{C}$  ebenfalls linear.

**Definition 2** *Das lineare Funktional  $T : \mathcal{D}(\Omega) \rightarrow \mathbb{C}$  ist eine Distribution, falls für alle kompakten Teilmengen  $K \Subset \Omega$  Konstanten  $C, k$  existieren, so dass gilt*

$$|T(\varphi)| \leq C \cdot \sum_{|s| \leq k} \sup_K |D^s \varphi|, \quad \forall \varphi \in \mathcal{D}(K),$$

dabei ist  $s$  ein Multiindex,

$$D^s = \frac{\partial^{s_1 + \dots + s_r}}{\partial x_1^{s_1} \dots \partial x_r^{s_r}}$$

und

$$\mathcal{D}(K) = \{\varphi \in \mathcal{D}(\Omega) : \text{supp}(\varphi) = K\}.$$

Der Raum aller Distributionen ist der zu  $\mathcal{D}(\Omega)$  duale Raum und wird mit  $\mathcal{D}'(\Omega)$  bezeichnet.

Die Menge der lebesguemessbaren Funktionen, die auf jedem Kompaktum  $K \Subset \Omega$  integrierbar sind

$$\int_K |\varphi(x)| dx < \infty, \quad \forall K \Subset \Omega,$$

wird kurz mit  $L_1^{\text{lok}}$  beschrieben und beinhaltet alle Räume  $L_p$ . Für eine Funktion  $f \in L_1^{\text{lok}}$  gilt

$$T_f(\varphi) := \int f(x) \varphi(x) dx. \quad (3.1)$$

**Definition 3** *Eine Folge  $\varphi_n \in \mathcal{D}(\Omega)$  konvergiert gegen  $\varphi_0 \in \mathcal{D}(\Omega)$ , falls*

1.  $D^s \varphi_n$  gleichmäßig gegen  $D^s \varphi_0$  konvergiert, für jeden Multiindex  $s$
2. eine kompakte Teilmenge  $K \Subset \Omega$  existiert, mit  $\varphi_n \subset K, n \in \mathbb{N}$ .

Es folgt, dass  $\mathcal{D}'(\Omega)$  wieder linear ist. Dieser Raum wird nun mit der schwachen Topologie (engl. vague topology) versehen, d. h. es werden Halbnormen definiert

$$p_\varphi(T) := |T(\varphi)|, \quad \varphi \text{ fest in } \mathcal{D}(\Omega). \quad (3.2)$$

Eine Folge, die in einer schwachen Topologie konvergiert, wird als *schwach konvergent* bezeichnet.

Eine Folge von Distributionen  $T_n$  konvergiert gegen die Distribution  $T$ , falls für jedes  $\varphi$  aus  $\mathcal{D}(\Omega)$  gilt

$$T_n(\varphi) \rightarrow T(\varphi) \quad (\text{im Zahlensinn}).$$

Aus der Konvergenz  $f_n \rightarrow f$  in  $L_2(\Omega)$  folgt die schwache Konvergenz  $f_n \rightharpoonup f$  in  $L_2(\Omega)$

$$\int_{\Omega} f_n \cdot \varphi \, dx \rightarrow \int_{\Omega} f \cdot \varphi \, dx, \quad \varphi \in \mathcal{D}(\Omega),$$

mit Gl. (3.1) folgt  $T_{f_n} \rightarrow T_f$  in  $\mathcal{D}'(\Omega)$ . Daraus resultiert die Einbettung  $L_2(\Omega) \hookrightarrow \mathcal{D}'(\Omega)$ .

### Distributionen mit kompaktem Träger

Der Raum  $C^\infty(\Omega) = \mathcal{E}(\Omega)$  der unendlich oft differenzierbaren Funktionen wird mit einem System von Halbnormen

$$p_{k,K}(\varphi) = \sum_{|s| \leq k} \sup_K |D^s \varphi|, \quad \varphi \in \mathcal{E}(\Omega)$$

zu einem Fréchet–Raum erweitert, dabei gilt  $k \in \mathbb{N}$  und  $K \Subset \Omega$ . Wegen

$$\Omega = \bigcup_{n=1}^{\infty} K_n, \quad K_n \Subset K_{n+1},$$

ist  $\{\mathcal{E}(\Omega), p_{k,K}\}$  metrisierbar. Außerdem ist dieser Raum vollständig und damit ein Fréchet–Raum.

Eine Folge  $\varphi_n \in \mathcal{E}(\Omega)$  konvergiert gegen  $\varphi \in \mathcal{E}(\Omega)$ , falls für alle  $k, K$  gilt

$$p_{k,K}(\varphi_n - \varphi) = \sum_{|s| \leq k} \sup_K |D^s \varphi_n - D^s \varphi| \rightarrow 0.$$

**Satz 2** Der Testraum  $\mathcal{D}(\Omega)$  liegt dicht in  $\mathcal{E}(\Omega)$ .

Ein lineares Funktional  $l(\varphi)$  ist stetig auf  $\mathcal{E}(\Omega)$  genau dann, wenn für alle  $k, K$  eine Konstante  $C < \infty$  existiert mit

$$|l(\varphi)| \leq C \cdot p_{k,K}(\varphi) = C \cdot \sum_{|s| \leq k} \sup_K |D^s \varphi|, \quad \varphi \in \mathcal{E}(\Omega).$$

Der Raum aller linearen, stetigen Funktionale  $l(\varphi), \varphi \in \mathcal{E}$  ist der Raum  $\mathcal{E}'(\Omega)$ . Dieser wird mit der schwachen Topologie ausgestattet, indem die Halbnormen

$$p_\varphi(l) = |l(\varphi)|, \quad \varphi \text{ fest in } \mathcal{E}(\Omega)$$

hinzufügt werden, vgl. Gl. (3.2).

**Satz 3** Sei  $T \in \mathcal{D}(\Omega)$  eine Distribution mit kompaktem Träger  $\text{supp } T \Subset \Omega$ , dann hat  $T$  endliche Ordnung und  $T(\varphi)$  ist eindeutig erweiterbar zu einem linearen, stetigen Funktional auf  $\mathcal{E}(\Omega)$ .

Umgekehrt ist jedes lineare, stetige Funktional auf  $\mathcal{E}(\Omega)$  als Distribution mit kompaktem Träger aufzufassen. Die Einbettung  $\mathcal{E}'(\Omega) \hookrightarrow \mathcal{D}'(\Omega)$  ist stetig und injektiv.

### Faltung

Für eine kürzere Beschreibung wird nun  $\mathcal{D}$  statt  $\mathcal{D}(\Omega)$  genutzt, analog  $\mathcal{D}'$ ,  $\mathcal{E}$  und  $\mathcal{E}'$ .

**Definition 4** Seien  $f, g$  stetige Funktionen und o. B. d. A. habe  $f$  einen kompakten Träger, dann ist die Faltung (engl. convolution) von  $f$  und  $g$  [23–25]

$$\begin{aligned} (f * g)(x) &= \int f(x - y)g(y)dy = \int f(y)g(x - y)dy = (g * f)(x) \\ &= \int_{\mathbb{R}^r} f(y)(\tau_x \check{g})(y)dy, \end{aligned}$$

dabei gilt

$$\begin{aligned} (\tau_x u)(y) &:= u(y - x) \\ \check{u} &:= u(-y). \end{aligned} \tag{3.3}$$

**Definition 5** Sei  $T \in \mathcal{D}'$  und  $\varphi \in \mathcal{D}$ , dann wird definiert

$$(T * \varphi)(x) := T_y(\varphi(x - y)) := T(\tau_x \varphi). \tag{3.4}$$

Hierbei bedeutet  $T_y$ , dass  $T$  als Linearform auf Funktionen mit Veränderlicher  $y$  wirkt und  $x$  fest ist. Außerdem gilt

$$(T * \varphi)(0) = T(\check{\varphi}).$$

Falls für alle  $\varphi \in \mathcal{D}$  gilt  $T_1 * \varphi = T_2 * \varphi$ , dann ist  $T_1 = T_2$ .

Eine Distribution  $T$  mit kompaktem Support lässt sich nach Satz 3 als lineares, stetiges Funktional auf  $\mathcal{E}$  auffassen und die Faltung  $T * \varphi$ ,  $\varphi \in \mathcal{E}$ , kann wie in Def. 3.4 dargestellt werden.

**Satz 4** Sei  $T \in \mathcal{E}'$  eine Distribution mit kompaktem Träger,  $\varphi \in \mathcal{E}$  und  $\psi \in \mathcal{D}$ , dann gilt

- (a)  $\tau_x(T * \varphi) = T * (\tau_x \varphi)$
- (b)  $T * \varphi \in \mathcal{E}$  und  $D^s(T * \varphi) = (D^s T) * \varphi = T * (D^s \varphi)$
- (c) die Abbildung  $T * : \mathcal{E} \rightarrow \mathcal{E}$  ist stetig
- (d)  $\text{supp}(T * \varphi) \subset \text{supp } T + \text{supp } \varphi$
- (e)  $T * \psi \in \mathcal{D}$

$$(f) T * (\varphi * \psi) = (T * \varphi) * \psi = (T * \psi) * \varphi$$

$$(g) T * h_\varepsilon \rightarrow T \in \mathcal{E}' \text{ für } \varepsilon \rightarrow 0.$$

**Definition 6** Seien  $S, T \in \mathcal{D}'$ , o. B. d. A. habe  $S$  einen kompakten Träger. Die Abbildung  $U : \mathcal{D} \rightarrow \mathcal{E}$  ist definiert durch

$$U\varphi = S * (T * \varphi), \quad \varphi \in \mathcal{D}.$$

Die Abbildung  $U$  ist wohldefiniert und die Werte von  $U\varphi$  liegen in  $\mathcal{E}$ . Hat  $T$  einen kompakten Träger, dann gilt mit Satz 4 e

$$T * \varphi \in \mathcal{D}, \quad S * (T * \varphi) \in \mathcal{E}.$$

Hat  $S$  einen kompakten Träger, dann gilt  $T * \varphi \in \mathcal{E}$  und mit Satz 4 b

$$S * (T * \varphi) \in \mathcal{E}.$$

Nach Satz 4 a ist  $U$  mit  $\tau_x$  vertauschbar, mit Satz 4 c folgt die Stetigkeit. Damit existiert eine Distribution  $V$  mit

$$V * \varphi = U\varphi = S * (T * \varphi).$$

**Definition 7** Die obigen Distribution  $V$  heißt Faltung von  $S$  und  $T$ .

### Fouriertransformation

**Definition 8** Die Fouriertransformation  $\hat{f}$  einer Funktion  $f \in L_1(\mathbb{R})$  ist definiert durch

$$\hat{f}(\xi) := \int_{\mathbb{R}} \exp(-i(x, \xi)) \cdot f(x) dx := \mathcal{F}f(\xi), \quad (3.5)$$

dabei ist  $(x, \xi) = x_1\xi_1 + \dots + x_r\xi_r$  [23].

Obige Darstellung entspricht der Betrachtungsweise wie z. B. in der Festkörperphysik (FP). In folgenden Kapiteln wird jedoch die kristallographische (KG) Schreibweise

$$\hat{f}(\xi) := \int_{\mathbb{R}} \exp(-2\pi i(x, \xi)) \cdot f(x) dx := \mathcal{F}f(\xi)$$

vorgezogen [25].

Ist  $\hat{f}$  ebenfalls integrierbar, kann  $f$  mit der Fourier'schen Inversionsformel durch  $\hat{f}$  umschrieben werden [23]

$$f(x) = \frac{1}{(2\pi)^r} \int_{\mathbb{R}^r} \exp(i(x, \xi)) \cdot \hat{f}(\xi) d\xi = \mathcal{F}^{-1}\hat{f}(x). \quad (3.6)$$

Hier lautet das kristallographische Pendant [25]

$$f(x) = \int_{\mathbb{R}^r} \exp(2\pi i(x, \xi)) \cdot \widehat{f}(\xi) d\xi = \mathcal{F}^{-1} \widehat{f}(x).$$

Im Folgenden soll der Begriff der Fouriertransformation auf Distributionen wie in Ref. [23] ausgedehnt werden.

**Definition 9** Der Schwartz-Raum  $\mathcal{S}(\mathbb{R}^r)$  ist der Raum aller  $\varphi \in C^\infty(\mathbb{R})$ , für die gilt

$$\sup_{|s| \leq k} \sup_x |(1 + |x|^2)^m D^s \varphi(x)| < \infty, \quad \forall k, m.$$

Dieser Raum wird zu einem Fréchet-Raum, wenn die Halbnormen

$$p_{k,m}(\varphi) := \sup_{|s| \leq k} \sup_x |(1 + |x|^2)^m D^s \varphi(x)|, \quad \varphi \in \mathcal{S}, \quad (3.7)$$

hinzugefügt werden.

**Definition 10** Der zu  $\mathcal{S}$  duale Raum  $\mathcal{S}'$  ist der Raum der temperierten Distributionen.

### Satz 5

(a) Der Raum  $\mathcal{D}$  liegt dicht in  $\mathcal{S}$ .

(b) Jede temperierte Distribution  $S \in \mathcal{S}'$  kann als Distribution aus  $\mathcal{D}'$  angesehen werden. Die Einbettung  $\mathcal{S}' \subset \mathcal{D}'$  ist injektiv.

### Satz 6

(a) Der Raum  $\mathcal{S}$  liegt dicht in  $\mathcal{E}$ .

(b) Jede Distribution  $T \in \mathcal{E}'$  mit kompaktem Träger kann als temperierte Distribution aus  $\mathcal{S}'$  angesehen werden. Die Einbettung  $\mathcal{E}' \subset \mathcal{S}'$  ist injektiv.

(c) Die Einbettungen  $\mathcal{E}' \subset \mathcal{S}' \subset \mathcal{D}'$  sind stetig im Sinne der schwachen Konvergenz.

Durch die Halbnormen aus Gl. (3.7) folgt, dass  $P(x)\varphi$  und  $Q(D)\varphi$  zu  $\mathcal{S}$  gehören, falls  $\varphi$  in  $\mathcal{S}$  liegt, mit beliebigen Polynomen mit konstanten Koeffizienten  $P, Q$ . Weiterhin gilt  $\mathcal{S} \subset L_1(\mathbb{R}^r)$ . Damit gilt der nächste Satz.

**Satz 7** Die Fouriertransformation (3.5)  $\mathcal{F} : \mathcal{S} \rightarrow \mathcal{S}$  ist stetig und es gilt

$$\mathcal{F} \left( \frac{\partial \varphi}{\partial x_j} \right) = i \xi_j \mathcal{F}(\varphi), \quad \mathcal{F}(x_j \varphi) = i \frac{\partial}{\partial \xi_j} (\mathcal{F} \varphi), \quad j = 1, \dots, r.$$

**Satz 8** Die Fourierinversion (3.6) gilt in  $\mathcal{S}$ .

Damit ist die Fouriertransformation ein linearer, topologischer und surjektiver Isomorphismus

$$\mathcal{F} : \mathcal{S} \longleftrightarrow \mathcal{S}.$$

**Satz 9** Seien  $\varphi, \psi \in \mathcal{S}$ , dann gilt

$$(a) \int \widehat{\varphi} \cdot \psi dx = \int \varphi \cdot \widehat{\psi} dx$$

(b) Parseval'sche Gleichung:

$$\begin{aligned} \int \varphi \cdot \overline{\psi} dx &\stackrel{FP}{=} \frac{1}{(2\pi)^r} \int \widehat{\varphi} \cdot \overline{\widehat{\psi}} dx \\ &\stackrel{KG}{=} \int \widehat{\varphi} \cdot \overline{\psi} dx \end{aligned}$$

$$(c) \widehat{\varphi * \psi} = \widehat{\varphi} \cdot \widehat{\psi}$$

$$(d) \widehat{\varphi \cdot \psi} \stackrel{FP}{=} \frac{1}{(2\pi)^r} \widehat{\varphi} * \widehat{\psi} \text{ bzw. } \widehat{\varphi \cdot \psi} \stackrel{KG}{=} \widehat{\varphi} * \widehat{\psi}.$$

Ziel ist nun die Übertragung der Fouriertransformation auf den Raum der temperierten Distributionen  $\mathcal{S}'$  mit Hilfe der Dualität nach Ref. [23].

**Definition 11** Sei  $T \in \mathcal{S}'$ , dann ist die Fouriertransformierte  $\widehat{T}$  definiert als

$$\widehat{T}(\varphi) := T(\widehat{\varphi}), \quad \varphi \in \mathcal{S}.$$

Satz 7 impliziert, dass  $\widehat{T}$  im Raum  $\mathcal{S}$  liegt. Aus Satz 9 (a) folgt die Übereinstimmung der neuen und alten Definition von Fourierreihen für  $T \in L_1$ . Mit der Inversionsformel aus Satz 8 gilt

$$\begin{aligned} \widehat{\widehat{\varphi}} &\stackrel{FP}{=} (2\pi)^r \cdot \varphi \\ \widehat{\widehat{\varphi}} &\stackrel{KG}{=} (2\pi)^r \cdot \varphi \end{aligned}$$

vgl. Gl. (3.3). Setze nun

$$\check{T}(\varphi) := T(\check{\varphi}).$$

**Satz 10** Die Fourier'sche Inversionsformel gilt für jedes  $T \in \mathcal{S}'$ , also

$$\begin{aligned} \widehat{\widehat{T}} &\stackrel{FP}{=} (2\pi)^r T \\ \widehat{\widehat{T}} &\stackrel{FP}{=} T. \end{aligned}$$

Die Fouriertransformation ist ein surjektiver Isomorphismus

$$\mathcal{F} : \mathcal{S}' \longleftrightarrow \mathcal{S}',$$

unter Nutzung der schwachen Topologie ist sie sogar in beiden Richtungen stetig.

**Satz 11** Sei  $T_1 \in \mathcal{E}'$  und  $T_2 \in \mathcal{S}'$ , dann gilt

$$T_1 * T_2 \in \mathcal{S}', \quad \widehat{T_1 * T_2} = \widehat{T_1} \cdot \widehat{T_2},$$

das Produkt ist wohldefiniert.

### Rechenregeln

**Definition 12** Sei  $s$  ein Multiindex und  $T \in \mathcal{D}'$  eine Distribution, dann ist die Differentiation definiert durch

$$(D^s T)(\varphi) := (-1)^{|s|} T(D^s \varphi).$$

Die Ableitung  $D^s T$  ist wieder eine Distribution.

### Satz 12

(a) Aus  $T_n \rightarrow T$  in  $\mathcal{D}(\Omega)'$  folgt  $D^s T_n \rightarrow D^s T$  in  $\mathcal{D}'(\Omega)$ .

(b) Sei  $\tau_h$  der Translationsoperator, dann gilt für  $(0, \dots, 0, h_j, 0, \dots, 0) \rightarrow 0, j = 1, \dots, r$

$$\frac{1}{h_j} (\tau_{h_j} T - T) \rightarrow \frac{\partial T}{\partial x_j} \text{ in } \mathcal{D}'.$$

**Definition 13** Sei  $T \in \mathcal{D}'(\Omega)$  und  $a \in C^\infty(\Omega)$ , dann ist das Produkt von  $a$  und  $T$  definiert als

$$(aT)(\varphi) := T(a\varphi).$$

Dieses Produkt ist wieder eine Distribution.

Es gilt die Leibniz'sche Produktregel

$$D^\alpha (aT) = \sum_{\beta \leq \alpha} \binom{\alpha}{\beta} D^\beta a \cdot D^{\alpha-\beta} T, \quad a \in C^\infty, T \in \mathcal{D}'.$$

Das Produkt zweier Distributionen ist nur unter bestimmten Bedingungen definiert.

### Satz 13

(a) Sei  $f \in \mathcal{E}^1(\Omega)$ , dann sind die klassischen partiellen Ableitungen identisch mit den Distributionsableitungen, folglich

$$T_{\partial f / \partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} T_f, \quad i = 1, \dots, r.$$

(b) Seien  $f, g \in \mathcal{E}^0(\Omega)$ , also stetig auf  $\Omega$ , und  $\partial g / \partial x_i = f$  für ein gewisses  $i = 1, \dots, r$  im Distributionssinn (exakter  $\partial T_g / \partial x_i = T_f$ ), dann existiert auch die klassische Ableitung  $[\partial g / \partial x_i]$ . Es gilt

$$\left[ \frac{\partial g}{\partial x_i} \right] (x) = f(x), \quad \forall x \in \Omega.$$

**Satz 14** Sei  $f \in C^{0,1}(\Omega)$ , dann existieren für  $i = 1, \dots, r$  die partiellen klassischen Ableitungen  $[\partial f / \partial x_i] \in L_\infty(\Omega)$  fast überall auf  $\Omega$ , sie sind messbar und beschränkt. Außerdem stimmen sie mit den Distributionenableitungen überein

$$\left[ \frac{\partial f}{\partial x_i} \right] = \frac{\partial f}{\partial x_i}, \quad i = 1, \dots, r.$$

Durch Induktion folgt für  $f \in C^{l,1}(\Omega)$  die Existenz von  $[D^s f]$ ,  $|s| \leq l + 1$  fast überall und

$$[D^s f] = D^s f, \quad |s| \leq l + 1.$$

### 3.1.2. Die Delta–Distribution

Die zu Beginn von Abschnitt 3.1 erwähnte Delta–Funktion ist eigentlich keine Funktion, sondern ein stetiges, lineares Funktional

$$\delta(\varphi) := \varphi(0),$$

mit einer Testfunktion  $\varphi \in \mathcal{D}$  [24].

Die Delta–Distribution ist nicht regulär [24], das heißt es gibt keine Testfunktion  $\varphi \in L_{\text{lok}}^1(\mathbb{R})$ , für die gilt

$$T_\delta(\varphi) = \int_{\mathbb{R}} \delta(\tau) \varphi(\tau) d\tau = \varphi(0). \quad (3.8)$$

Häufig wird in den Anwendungsgebieten jedoch obige Darstellung genutzt, da sie eine einfache Handhabung gewährleistet.

Aus Gl. (3.8) folgt

$$\int_{\mathbb{R}} \delta(\tau - t) \varphi(\tau) d\tau = \varphi(t). \quad (3.9)$$

### 3.1.3. Patterson–Mengen zur Modellierung reiner Punktbeugungsspektren

Ausgangspunkt für die Modellierung ist die Annahme, dass der vorliegende Kristall ein idealer Kristall ist, dessen Atome vereinfacht als Einheitsmassen an den Punkten der diskreten Menge  $\Lambda$  dargestellt werden, wie in Ref. [22]. Die mathematische Modellierung erfolgt über das reine Punkmaß  $\mu_\Lambda$ .

**Definition 14** Ein idealer Kristall (engl. ideal crystal) ist eine diskrete Menge  $\Lambda \subset \mathbb{R}^n$ , die aus einer endlichen Menge von Translationen  $t$  ( $t \in F$ , endlich) eines Vollranggitters  $L \subseteq \mathbb{R}^n$  besteht:

$$\Lambda = L + F.$$

Ideale Kristalle werden als eine spezielle Art von Quasikristallen betrachtet.

**Definition 15** *Das durch die Gitterbasis  $\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_n \subseteq \mathbb{R}^m$ ,  $m \geq n$ , erzeugte Gitter  $L$  ist definiert als*

$$L = \left\{ \sum_{i=1}^n l_i \mathbf{x}_i, l_i \in \mathbb{Z} \right\}.$$

*$L$  ist ein Vollranggitter, falls gilt:  $m = n$ , dabei heißt  $m$  auch Gitterdimension und  $n$  Gitterrang.*

**Definition 16** *Ein reines Punktmaß (auch Diracmaß, engl. pure point measure) ist die Summe von gewichteten Deltafunktionen auf einer abzählbaren Menge  $X$ .*

Das obige Punktmaß kann entweder als ein reguläres Borelmaß im  $\mathbb{R}^n$  oder als ein positives Radonmaß betrachtet werden.

Falls sich zwei Borelmengen auf allen offenen Mengen  $U \subset \mathbb{R}^n$  (bzw. kompakten Mengen  $K \Subset \mathbb{R}^n$ ) decken, dann sind sie gleich.

Falls  $|\mu|(K)$  für alle kompakten Mengen  $K \Subset \mathbb{R}^n$  endlich ist, dann ist das Radonmaß  $\mu$  ein reguläres Borelmaß [22].

**Definition 17** *Ein (komplexwertiges) Maß (engl. complex-valued measure)  $\mu$  ist eine stetige, lineare Funktion auf dem Raum  $\mathcal{K}(\mathbb{R}^n)$ , dem Raum der stetigen Funktionen auf  $\mathbb{R}^n$  mit kompaktem Träger. Hier bedeutet Stetigkeit, dass für jedes kompakte  $K$  eine Konstante  $a_K$  existiert, so dass*

$$|\mu(f)| \leq a_K \|f\|_\infty,$$

für alle  $f \in \mathcal{K}(\mathbb{R}^n)$  mit Träger in  $K$  und der Supremumnorm  $\|\cdot\|_\infty$ .

**Definition 18** *Ein Borelmaß ist ein Maß, das auf den Borelmengen  $\mathcal{B} \subseteq \mathbb{R}^n$  definiert wurde. Diese Maße bilden von  $\mathbb{C}$  ab und können unbeschränkt sein. Ein Borelmaß heißt positiv, falls es aus den nichtnegativen reellen Zahlen abbildet. Zugehörig zu einem Borelmaß  $\mu$  ist ein Maß  $|\mu|$ , welches das kleinste positive Maß darstellt, so dass gilt*

$$|\mu(X)| \leq |\mu|(X),$$

für alle kompakten Mengen  $X$ .

**Definition 19** *Ein positives Borelmaß  $\mu$  heißt regulär, falls es folgende zwei Eigenschaften erfüllt:*

- äußere Regularität: Für jede Menge  $A \subset \mathbb{R}^n$  gilt

$$\mu(A) = \inf \{ \mu(U) : A \subset U, U \text{ offen} \}.$$

- innere Regularität: Für jede  $\mu$ -messbare Menge  $A \subset \mathbb{R}^n$  gilt

$$\mu(A) = \sup \{ \mu(K) : K \subset A, K \text{ kompakt} \}.$$

**Definition 20** Ein positives Maß ist ein Maß  $\mu$ , so dass  $f$  in  $\mathcal{K}(\mathbb{R}^n)$  liegt und  $f \geq 0 \Rightarrow \mu(f) \geq 0$  gilt.

Für jedes Maß  $\mu$  gibt es ein kleinstes positives Maß  $\rho$ , so dass  $|\mu(f)| \leq \rho(|f|)$ , für alle  $f \in \mathcal{K}(\mathbb{R}^n)$ . Das Maß  $\rho$  heißt absoluter Betrag von  $\mu$  und wird mit dem Symbol  $|\mu|$  angegeben.

Ein Maß heißt beschränkt, falls  $|\mu|(\mathbb{R}^n)$  endlich ist, sonst heißt es unbeschränkt.

**Definition 21** Ein Borelmaß  $\mu$  ist ein Radonmaß, falls für jede kompakte Menge  $K \subset \mathbb{R}^n$ , das Maß  $|\mu|(K)$  endlich ist.

Die diskrete Menge  $\Lambda$  wird zunächst als Delone-Menge angenommen, daraus folgt, dass  $\mu_\Lambda$  eine temperierte Distribution ist, vgl. Def. 10 in Abschnitt 3.1.1.

**Definition 22** Eine Delone-Menge  $\Lambda \in \mathbb{R}^n$  ist eine Menge mit folgenden Eigenschaften:

- gleichförmige Diskretheit: Es existiert ein  $r > 0$ , sodass jede Kugel mit Radius  $r$  höchstens ein Element von  $\Lambda$  enthält.
- relative Diskretheit: Es existiert ein  $R > 0$ , sodass jede Kugel mit Radius  $r$  wenigstens ein Element von  $\Lambda$  enthält.

Eine Delone-Menge  $\Lambda$  ist vom finiten Typ, falls  $\Lambda - \Lambda$  eine abgeschlossene, diskrete Menge ist und sie heißt Meyer-Menge, falls die Differenz wieder eine Delone-Menge ist. Ideale Kristalle sind z. B. Meyer-Mengen.

Zugehörig zu einer gewöhnlichen Distribution (Def. 2)

$$\mu_\Lambda := \sum_{\mathbf{x} \in \Lambda} \delta_{\mathbf{x}} \in \mathcal{D}'$$

wird ein Maß

$$\langle \mu_\Lambda, g \rangle := \int_{\mathbb{R}^n} g(\mathbf{x}) d\mu_\Lambda(\mathbf{x}) = \sum_{\mathbf{x} \in \Lambda} g(\mathbf{x}) \quad (3.10)$$

definiert, mit der Testfunktion

$$g = \sum_{\mathbf{x} \in \Lambda} n(\mathbf{x}) \delta_{\mathbf{x}} \in \mathcal{D}.$$

Gilt dann für die komplexen Gewichte  $|n(\mathbf{x})| \leq C \in \mathbb{R}$ , so ist das zugehörige reguläre Borelmaß eindeutig durch Gl. (3.10) definiert.

Ist  $\mu$  ein translationsbeschränktes Maß, so ist dies hinreichend für ein zugehöriges Autokorrelationsmaß  $\gamma$  zu  $\mu$ . Im Folgenden werden nur noch Fälle betrachtet, in denen  $\mu_\Lambda$  ein eindeutiges Autokorrelationsmaß besitzt. Die Autokorrelation bezeichnet den Vergleich einer Folge mit einer Verschiebung derselben.

Translationsbeschränkte Maße sind temperierte Maße und für diese ist die Fouriertransformierte  $\hat{\mu}$  wohldefiniert als temperierte Distribution, aber im Allgemeinen ist sie kein Maß [22].

**Definition 23** Ein komplexwertiges Borelmaß  $\mu \in \mathbb{R}^n$  heißt translationsbeschränkt (engl. translation-bounded), falls eine Konstante  $C \in \mathbb{R}$  existiert, mit

$$|\mu|(\mathbf{x} + [0, 1]^n) \leq C, \quad \forall \mathbf{x} \in \mathbb{R}^n.$$

**Definition 24** Sei  $\mu$  ein translationsbeschränktes Maß, dann ist ein Autokorrelationsmaß  $\gamma$  von  $\mu$  jedes Maß, das einen Grenzwert einer Reihe von Maßen  $\{\nu_{j, \mathbf{x}_j} : j \in \mathbb{N}^+\}$  in der schwachen Topologie darstellt,

$$\nu_{T, \mathbf{w}} := \frac{1}{T^n} \left( \mu|_{\mathbf{w}+T[0,1]^n} * \tilde{\mu}|_{\mathbf{w}+T[0,1]^n} \right),$$

wobei  $\tilde{\mu}$  das zu  $\mu$  komplex-konjugierte Maß darstellt, mit umgekehrter Raumrichtung. Hier bedeutet die Konvergenz von  $\nu_j \rightarrow \nu$  für  $n \rightarrow \infty$  in der schwachen Topologie, dass für jede stetige Funktion  $\phi : \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{C}$  mit kompaktem Träger gilt:  $\int_{\mathbb{R}^n} \phi(\mathbf{x}) d\nu_j \rightarrow \int_{\mathbb{R}^n} \phi(\mathbf{x}) d\nu$ .

Nach der Definition des Autokorrelationsmaßes kann jetzt die Patterson-Menge beschrieben werden, die hier als Modell für die Quasikristalle dienen soll.

**Definition 25** Eine Patterson-Menge oder perfekt gebeugte Delone-Menge ist eine Delone-Menge  $\Lambda$  mit einem eindeutigen Autokorrelationsmaß  $\gamma_\Lambda$ , dessen zugehöriges Beugungsmaß  $\hat{\gamma}_\Lambda$  eine rein diskrete Menge ist. Das heißt, es existiert eine abzählbare Menge  $\sigma_P(X)$ , so dass

$$\hat{\gamma}_\Lambda := \sum_{\mathbf{y} \in \sigma_P(\Lambda)} p(\mathbf{y}) \delta_{\mathbf{y}},$$

mit  $p(\mathbf{y}) > 0 \forall \mathbf{y} \in \sigma_P(\Lambda)$ . Die Menge  $\sigma_P(\Lambda)$  heißt Pattersonspektrum von  $\Lambda$ .

**Definition 26** Ein Beugungsmaß (engl. diffraction measure) für eine Delone-Menge  $\Lambda$  ist die Fouriertransformierte  $\hat{\gamma}$  eines Autokorrelationsmaßes  $\gamma$  von  $\mu_\Lambda$ , betrachtet als temperierte Distribution.

Viele Konstruktionen von Patterson-Mengen beruhen auf der Poisson'schen Summationsformel. Eine der Schreibweisen lautet nach Ref. [22]:

**Satz 15** POISSON'SCHE SUMMATIONSFORMEL

Für ein Vollranggitter  $L \in \mathbb{R}^n$  hat die temperierte Distribution

$$\mu_L = \sum_{\mathbf{x} \in L} \delta_{\mathbf{x}} \mathcal{S}'$$

die Fouriertransformierte

$$\hat{\mu}_L = \frac{1}{|\det(L)|} \mu_L^* = \frac{1}{|\det(L)|} \sum_{\mathbf{y} \in L^*} \delta_{\mathbf{y}} \mathcal{S}'$$

wobei

$$L^* = \{\mathbf{y} \in \mathbb{R}^n : \langle \mathbf{y}, \mathbf{x} \rangle \in \mathbb{Z}, \forall \mathbf{x} \in L\}$$

das zu  $L$  duale Gitter ist.

Die Formel ist äquivalent zur Behauptung, dass für eine Funktion  $g \in \mathcal{S}(\mathbb{R}^n)$  aus dem Schwartz–Raum (vgl. Def. 9) gilt:

$$\sum_{\mathbf{x} \in L} g(\mathbf{x}) = \frac{1}{|\det(L)|} \sum_{\mathbf{y} \in L^*} \widehat{g}(\mathbf{y}).$$

Durch die allgemeinere Formulierung

$$\sum_{\mathbf{x} \in L} g(\mathbf{x} - \mathbf{t}) = \frac{1}{|\det(L)|} \sum_{\mathbf{y} \in L^*} \widehat{g}(\mathbf{y}) \exp(2\pi i \langle \mathbf{y}, \mathbf{t} \rangle)$$

von Satz 15 kann gezeigt werden, dass alle idealen Kristalle Patterson–Mengen sind.

**Satz 16** *Ein idealer Kristall  $\Lambda = L + F$ , für ein Vollranggitter  $L \in \mathbb{R}^n$  und eine endliche Menge  $F$ , hat ein eindeutiges Autokorrelationsmaß*

$$\gamma_\Lambda = \frac{1}{|\det(L)|} \sum_{\mathbf{f}_1 \in F} \sum_{\mathbf{f}_2 \in F} \left( \sum_{\mathbf{x} \in L} \delta_{\mathbf{x} + \mathbf{f}_1 - \mathbf{f}_2} \right).$$

Die Fouriertransformierte  $\widehat{\gamma}_\Lambda$  ist gegeben durch

$$\widehat{\gamma}_\Lambda = \frac{1}{|\det(L)|^2} \sum_{\mathbf{y} \in L^*} \left( \sum_{\mathbf{f}_1 \in F} \sum_{\mathbf{f}_2 \in F} \exp(2\pi i \langle \mathbf{f}_2 - \mathbf{f}_1, \mathbf{y} \rangle) \right) \delta_{\mathbf{y}}.$$

Also ist  $\Lambda$  eine Patterson–Menge mit dem Spektrum  $\sigma_P(\Lambda)$ , das im dualen Gitter  $L^*$  enthalten ist [22].

Für  $\Lambda = L$  ist das Autokorrelationsmaß  $\gamma_L$  identisch zu dem Maß  $\mu_L$ , bis auf einen Skalierungsfaktor. Außerdem gilt:  $\sigma_P(L) = L^*$ , mit dem Patterson–Spektrum  $\sigma_P(L)$ .

**Lemma 1** *Sei  $\Lambda$  eine Delone–Menge vom finiten Typ, dann ist jedes Autokorrelationsmaß  $\gamma$  von  $\mu_\Lambda$  eine rein diskrete Menge der Form*

$$\gamma = \sum_{\mathbf{y} \in \Lambda - \Lambda} n(\mathbf{y}) \delta_{\mathbf{y}},$$

wobei gilt:  $n(\mathbf{y}) = n(-\mathbf{y}) \geq 0$ .

**Satz 17** QUASIKRISTALL–SUMMATIONSFORMEL [22]

*Sei  $\Lambda \in \mathbb{R}^n$  eine Delone–Menge vom finiten Typ. Ist  $\Lambda$  eine Patterson–Menge, dann haben ihr Autokorrelationsmaß  $\gamma_\Lambda$  und die Fouriertransformierte  $\widehat{\gamma}_\Lambda$  die Form:*

$$\gamma_\Lambda = \sum_{\mathbf{y} \in \Lambda - \Lambda} n(\mathbf{y}) \delta_{\mathbf{y}}, \quad \widehat{\gamma}_\Lambda = \sum_{\mathbf{z} \in \sigma_P(\Lambda)} p(\mathbf{z}) \delta_{\mathbf{z}}.$$

Beide Maße sind translationsbeschränkt in  $\mathbb{R}^n$ . Für jede Funktion  $g$  im Schwartz–Raum  $\mathcal{S}(\mathbb{R}^n)$  gilt

$$\sum_{\mathbf{y} \in \Lambda - \Lambda} n(\mathbf{y}) \widehat{g}(\mathbf{y}) = \sum_{\mathbf{z} \in \sigma_P(\Lambda)} p(\mathbf{z}) g(\mathbf{z}).$$

Für die Anwendung von Satz 17 ist es notwendig, dass die Delone-Menge  $\Lambda$  eine Patterson-Menge ist. Für die Fragestellung, wann eine Delone-Menge eine Patterson-Menge ist, gab es zum Zeitpunkt des Artikels keine umfassende Lösung. Der allgemeinste Ansatz bestand in der Ausnutzung der Eigenschaften des zu  $\Lambda$  zugehörigen dynamischen Systems  $([[\Lambda]], \mathbb{R}^n)$ .

**Definition 27** Sei  $\Lambda$  eine Delone-Menge vom finiten Typ, dann umfasst  $[[\Lambda]]$  alle Delone-Mengen  $\Lambda'$ , die die punktweisen Grenzwerte von Translationen von  $\Lambda$  enthalten, d. h.  $\Lambda + \mathbf{x}_i, i \in \mathbb{N}$ . In der natürlichen Topologie von  $[[\Lambda]]$  haben die Mengen  $\Lambda$  und  $\Lambda'$  den Abstand  $\varepsilon$ , falls eine Translation  $\mathbf{t}$  existiert mit  $\|\mathbf{t}\| < \varepsilon$ , sodass  $\Lambda + \mathbf{t}$  mit  $\Lambda'$  auf einer  $\frac{1}{\varepsilon}$ -Kugel um 0 übereinstimmt.

Die Menge  $[[\Lambda]]$ , zugehörig zur Delone-Menge  $\Lambda$ , kann als Abschluss der Menge der Translate  $\Lambda + \mathbf{x}$  in einer geeigneten Topologie  $T$  definiert werden.  $[[\Lambda]]$  ist unter  $T$  kompakt und natürlich bzgl. Translationen abgeschlossen [22].

**Satz 18** Sei  $\Lambda$  eine Delone-Menge vom finiten Typ, weiterhin sei  $([[\Lambda]], \mathbb{R}^n)$  ein streng ergodisches, dynamisches System mit einem rein diskreten Spektrum, dann ist jedes Element  $\Lambda' \in [[\Lambda]]$  eine Patterson-Menge.

**Definition 28** Ein topologisches, dynamisches System  $\chi = ([[ \Lambda ]], \mathbb{R}^n)$  mit  $\mathbb{R}^n$ -Aktivität ist minimal, falls jede Bahn eines Punktes unter Translation dicht in  $\chi$  liegt.

Ein topologisches, dynamisches System ist eindeutig ergodisch, falls es ein eindeutiges invariantes Maß  $\mu$  besitzt. In diesem Fall können wir es als metrisches dynamisches System mit Maß  $\mu$  betrachten.

Ein topologisches, dynamisches System ist streng ergodisch, falls es minimal und eindeutig ergodisch ist.

Es wurde nachgewiesen, dass ein dynamisches, streng ergodisches System  $([[\Lambda]], \mathbb{R}^n)$  mit rein stetigem Spektrum keine Patterson-Menge  $\Lambda'$  enthält.

**Satz 19** Sei  $\Lambda$  eine Modellmenge in  $\mathbb{R}^n$  mit kompakter Fenstermenge  $B$ , mit nichtleerem Inneren und einem Rand mit Haarmaß Null, dann ist  $\Lambda$  eine Patterson-Menge, für deren Spektrum gilt

$$\sigma_{\mathbb{P}}(\Lambda) \subseteq \pi_{\parallel}(L^*),$$

mit dem zu  $L$  dualen Gitter  $L^*$  [26].

**Definition 29** Modellmengen sind Delone-Mengen im  $\mathbb{R}^n$ , die Schnitt- und Projektionsmengen verallgemeinern und sie als Spezialfall enthalten.

**Definition 30** Eine Schnitt- und Projektionsmenge (engl. cut and project set)  $\Lambda = \Lambda(B, L)$  ist definiert durch

$$\Lambda := \{\pi_{\parallel}(\mathbf{y}) : \mathbf{y} \in L, \pi_{\perp}(\mathbf{y}) \in B\}.$$

Sie sind immer Meyer-Mengen.

Falls die Schnitt- und Projektionsmenge  $\Lambda$  eine Patterson-Menge ist, dann ist das Spektrum in einem endlichgenerierten  $\mathbb{Z}$ -Modul im  $\mathbb{R}^n$  enthalten, das zum dualen Gitter  $L^*$  von  $L$  gehört.

### 3.1.4. Phaseninformation durch Nutzung von Bohr- und Besicovitch–fastperiodische Mengen

Zugehörig zu einer Delone–Menge  $\Lambda$  sei das Radonmaß mit Dichtefunktion  $f_\Lambda$ . Eine Bohr–fastperiodische Menge ist solch eine Distribution  $f_\Lambda$ , dessen Fouriertransformierte eine abzählbare Menge von gewichteten Deltafunktionen ist, in einem angemessen schwachen Sinne [22]. Zur Formalisierung werden gleichmäßig fastperiodische Funktionen und Distributionen benötigt.

Da das Konzept der Bohr–fastperiodischen Mengen zu eng gefasst ist, um eine zufriedenstellende Anzahl von Quasikristallen zu umfassen, wird die Theorie abgeschwächt mit Hilfe der Besicovitch–fastperiodischen Mengen. Diese nutzen eine größere Klasse von fastperiodischen Funktionen.

Detailliertere Aussagen finden sich in Ref. [22].

## 3.2. Herleitung der Strukturamplitude in höherdimensionalen Räumen

Das folgende Kapitel behandelt ausführlich die einzelnen Schritte zur Herleitung der Strukturamplitude für den modulierten Fall. Im ersten Teil 3.2.1 wird der Fall behandelt, dass die Modulation auf genau einen Modulationsvektor zurückzuführen ist. Dieser Fall wird von van Smaalen [4] grob beschrieben und wird hier auf mathematische Korrektheit geprüft. Im zweiten Teil 3.2.2 wird diese Theorie auf eine höhere Anzahl von Vektoren erweitert.

### 3.2.1. $n = 1$ Modulationsvektoren

Die Herleitung der Strukturamplitude  $F(\mathbf{q})$  beginnt mit der Fouriertransformation Gl. (8) der Elektronendichte  $\rho(\mathbf{x})$ , sie misst die Anzahl der Elektronen pro Einheitsvolumen,

$$E(\mathbf{q}) = \int \rho(\mathbf{x}) \exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{x}) d\mathbf{x},$$

hierbei ist  $\mathbf{q}$  der Streuvektor aus Gl. (2.1), also ein reziproker Gittervektor, und  $E(\mathbf{q})$  die Streuamplitude [4].

Wird nun die Elektronendichte als Summe der Elektronendichten  $\rho_j(\mathbf{x})$  über alle  $N_{\text{Vol}}$  freien Atomen  $j$  an den Positionen  $\mathbf{x}(j)$  im Beugungsmaterial geschrieben

$$\rho(\mathbf{x}) = \sum_{j=1}^{N_{\text{Vol}}} \rho_j(\mathbf{x} - \mathbf{x}(j))$$

und  $\mathbf{y} := \mathbf{x} - \mathbf{x}(j)$  gesetzt (damit gilt auch  $d\mathbf{y} = d\mathbf{x}$ ), resultiert

$$E(\mathbf{q}) = \int \sum_{j=1}^{N_{\text{Vol}}} \rho_j(\mathbf{y}) \exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot (\mathbf{y} + \mathbf{x}(j))) d\mathbf{y}.$$

Nach Vertauschung von Integration und Summation und Umsortierung im Integranden ergibt sich

$$\begin{aligned} E(\mathbf{q}) &= \sum_{j=1}^{N_{\text{Vol}}} \underbrace{\int \rho_j(\mathbf{y}) \exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{y}) d\mathbf{y}}_{f_j(\mathbf{q})} \exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{x}(j)) \\ &= \sum_{j=1}^{N_{\text{Vol}}} f_j(\mathbf{q}) \exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{x}(j)), \end{aligned} \quad (3.11)$$

mit dem Atomformfaktor  $f_j(\mathbf{q})$ , wie in Abschnitt 2.2 [4].

Im nächsten Schritt wird die Indizierung der Atome verändert: Die Atome  $j$  des Kristalls werden durch eine kleine Zahl  $N$  von Atomen  $\mu$  an Positionen  $\mathbf{x}^0(\mu)$  innerhalb

der Elementarzelle und einer Gittertranslation  $\mathbf{L}$  in  $N_{\text{cell}} = N_{\text{Vol}}/N$  verschiedenen Elementarzellen beschrieben

$$\mathbf{x}(j) = \mathbf{L} + \mathbf{x}^0(\mu).$$

Liegt ein modulierte System vor, ist ein weiterer Summand nötig, der die Modulation beinhaltet

$$\mathbf{x}(j) = \mathbf{L} + \mathbf{x}^0(\mu) + \mathbf{m}(\bar{x}_4). \quad (3.12)$$

Die Funktion  $\mathbf{m}$  ist die 1-periodische Modulationsfunktion, abhängig von

$$\bar{x}_4 = t + \mathbf{a}_4^* (\mathbf{L} + \mathbf{x}^0(\mu)), \quad (3.13)$$

dabei ist  $t$  die Startphase und  $\mathbf{a}_4^*$  der Modulationsvektor [4].

Mit Gl. (3.11) und Gl. (3.12) folgt

$$\begin{aligned} E(\mathbf{q}) &= \sum_{\mu=0}^{N-1} \sum_{\mathbf{L}}^{N_{\text{cell}}} f_{\mu}(\mathbf{q}) \exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot (\mathbf{L} + \mathbf{x}^0(\mu) + \mathbf{m}(\bar{x}_4))) \\ &= \sum_{\mu=0}^{N-1} \sum_{\mathbf{L}}^{N_{\text{cell}}} f_{\mu}(\mathbf{q}) \exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{L}) \exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot (\mathbf{x}^0(\mu) + \mathbf{m}(\bar{x}_4))). \end{aligned} \quad (3.14)$$

Bevor es mit der eigentlichen Rechnung weitergehen kann, sind einige Nebenbetrachtungen von Nöten. Für eine beliebige Funktion  $\mathcal{F}(x)$  gilt wegen der Translationseigenschaft der Diracdistribution

$$\mathcal{F}(x) = \int_{-\infty}^{\infty} \delta(x - \tau) \mathcal{F}(\tau) d\tau, \quad (3.15)$$

vgl. Gl. (3.9) in Abschnitt 3.1.2. Bei Substitution von  $\tau$  durch

$$\tau := l + r, \quad l \in \mathbb{Z}, r \in [0, 1),$$

folgt wegen  $d\tau/dr = 1$

$$\mathcal{F}(x) = \int_0^1 \sum_{l \in \mathbb{Z}} \delta(x - (r + l)) \mathcal{F}(r + l) dr.$$

Ist die Funktion  $\mathcal{F}(x)$  1-periodisch, dann gilt

$$\mathcal{F}(x) = \int_0^1 \left( \sum_{l \in \mathbb{Z}} \delta((x - r) - l) \right) \mathcal{F}(r) dr. \quad (3.16)$$

Nun soll die Diracdistribution ersetzt werden. Das kann mit Hilfe der Poisson'schen Summationsformel nach Ref. [27]

$$\sum_{l \in \mathbb{Z}} f(l) = \sum_{l \in \mathbb{Z}} \widehat{f}(l) = \sum_{l \in \mathbb{Z}} \int_{-\infty}^{\infty} f(x) \exp(-2\pi i l x) dx$$

und  $f(l) = \delta(s - l)$  erreicht werden

$$\begin{aligned} \sum_{l \in \mathbb{Z}} \delta(s - l) &= \sum_{l \in \mathbb{Z}} \int_{x \in \mathbb{R}} \delta(s - x) \exp\{-2\pi i l x\} dx \\ &= \sum_{l \in \mathbb{Z}} \int_{x \in \mathbb{R}} \delta(s - x) f(x) dx \stackrel{(3.15)}{=} \sum_{l \in \mathbb{Z}} f(s) \\ &= \sum_{l \in \mathbb{Z}} \exp\{-2\pi i l s\} \end{aligned} \quad (3.17)$$

Aus Gl. (3.16) wird nun

$$\mathcal{F}(x) = \int_0^1 \left( \sum_{l \in \mathbb{Z}} \exp(-2\pi i l(x - r)) \right) \mathcal{F}(r) dr, \quad (3.18)$$

Im Weiteren ist die Vertauschung von Summation und Integration angestrebt, diese ist aber nicht bedingungslos möglich, da eine unendliche Summation vorliegt. Für den Fall der endlichen Summation wurde in Ref. [24] die Gültigkeit gezeigt.

$$\int_0^1 \mathcal{F}(r) \sum_{l=-N}^N \exp(-2\pi i l(x - r)) dr = \sum_{l=-N}^N \left( \int_0^1 \mathcal{F}(r) \exp(2\pi i l r) dr \right) \exp(-2\pi i l x) \quad (3.19)$$

Um die Korrektheit der Grenzwertbildung zu zeigen, wird der Satz von Dirichlet, Satz 20 nach Ref. [24], benötigt.

**Satz 20** SATZ VON DIRICHLET

*Die Fourierreihe einer stückweise stetig differenzierbaren, periodischen Funktion  $f$  konvergiert an jeder Stelle  $t$  gegen*

$$\frac{1}{2} (f(t^+) + f(t^-)).$$

Hat  $f$  die Mittelwerteigenschaft, so ist

$$f(t) = \lim_{N \rightarrow \infty} \int_0^1 f(s) D_N(t - s) dt \quad (3.20)$$

für jedes  $t \in \mathbb{R}$ , mit dem Dirichlet-Kern vom Grad  $N$

$$D_N(t-s) := \sum_{l=-N}^N \exp(2\pi i l(t-s)). \quad (3.21)$$

Nun gilt durch Anwendung von Gl. (3.20) auf die Funktion  $\mathcal{F}$

$$\begin{aligned} \mathcal{F}(x) &= \lim_{N \rightarrow \infty} \int_0^1 \mathcal{F}(r) D_N(r-x) dr \\ &\stackrel{(3.21)}{=} \lim_{N \rightarrow \infty} \left( \int_0^1 \mathcal{F}(r) \sum_{l=-N}^N \exp(2\pi i l(r-x)) dr \right) \\ &\stackrel{(3.19)}{=} \lim_{N \rightarrow \infty} \left( \sum_{l=-N}^N \left( \int_0^1 \mathcal{F}(r) \exp(2\pi i l r) dr \right) \exp(-2\pi i l x) \right) \end{aligned}$$

Nach Grenzwertbildung folgt

$$\int_0^1 \mathcal{F}(r) \sum_{l \in \mathbb{Z}} \exp(2\pi i l(r-x)) dr = \sum_{l \in \mathbb{Z}} \left( \int_0^1 \mathcal{F}(r) \exp(2\pi i l r) dr \right) \exp(-2\pi i l x), \quad (3.22)$$

die linke Seite entspricht jetzt Gl. (3.18).

Nun wird

$$\mathcal{F}(x) := \exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}(\bar{x}_4))$$

gesetzt [4], diese Funktion ist 1-periodisch und (stückweise) stetig differenzierbar, wie für Gl. (3.16) gefordert. Wird zu Gl. (3.13)

$$x := \bar{x}_4 - t = \mathbf{a}_4^* (\mathbf{L} + \mathbf{x}^0(\mu)),$$

definiert, dann folgt

$$\bar{x}_4 = x + t,$$

für  $\mathcal{F}(r)$  ist  $\mathbf{m}$  abhängig von  $r + t$ .

Es folgt mit Gl. (3.22) und unter Ausnutzung der 1-Periodizität von  $\mathbf{m}$

$$\exp\{2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}(\bar{x}_4)\} = \sum_{l \in \mathbb{Z}} \left( \int_0^1 \exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}(r+t)) \exp(2\pi i l r) dr \right) \exp(-2\pi i l x),$$

nach Anwendung auf Gl. (3.14) folgt

$$\begin{aligned}
E(\mathbf{q}) &= \sum_{\mathbf{L}}^{N_{\text{cell}}} \sum_{\mu=0}^{N-1} f_{\mu}(\mathbf{q}) \exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot (\mathbf{L} + \mathbf{x}^0(\mu))) \underbrace{\exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}(\bar{x}_4))}_{\mathcal{F}(x)} \\
&= \sum_{\mu=0}^{N-1} \sum_{l \in \mathbb{Z}} f_{\mu}(\mathbf{q}) \int_0^1 \exp(2\pi i r l) \exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}(r)) dr \\
&\quad \sum_{\mathbf{L}}^{N_{\text{cell}}} \exp(2\pi i \mathbf{a}_4^* \cdot (\mathbf{L} + \mathbf{x}^0(\mu))) \exp(-2\pi i l \mathbf{a}_4^* \cdot (\mathbf{L} + \mathbf{x}^0(\mu))).
\end{aligned}$$

Wird nach Umsortierung

$$\begin{aligned}
E(\mathbf{q}) &= \sum_{\mu=0}^{N-1} \sum_{l \in \mathbb{Z}} f_{\mu}(\mathbf{q}) \int_0^1 \exp(2\pi i r l) \exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}(r)) dr \\
&\quad \exp(2\pi i \mathbf{x}^0(\mu) \cdot (\mathbf{q} - l \mathbf{a}_4^*)) \sum_{\mathbf{L}}^{N_{\text{cell}}} \exp(2\pi i \mathbf{L} \cdot (\mathbf{q} - l \mathbf{a}_4^*)).
\end{aligned}$$

die letzte Summe separat betrachtet und ein unendlich großer Kristall angenommen, so folgt mit Gl. (3.17)

$$\begin{aligned}
\lim_{N_{\text{cell}} \rightarrow \infty} \sum_{\mathbf{L}}^{N_{\text{cell}}} \exp(2\pi i \mathbf{L} \cdot (\mathbf{q} - l \mathbf{a}_4^*)) &= \sum_{\mathbf{L}} \delta((\mathbf{q} - l \mathbf{a}_4^*) - \mathbf{L}) \\
&= \sum_{\mathbf{L}} \delta(\mathbf{q} - (l \mathbf{a}_4^* + \mathbf{L})).
\end{aligned}$$

Im letzten Schritt wird jetzt das Gitter gewechselt: betrachtet wird nicht länger ein Vektor  $\mathbf{L}$  aus dem direkten Raum, sondern ein Vektor  $\mathbf{G}$  im reziproken Raum

$$\begin{aligned}
E(\mathbf{q}) &= \sum_{\mu=0}^{N-1} \sum_{l \in \mathbb{Z}} f_{\mu}(\mathbf{q}) \int_0^1 \exp(2\pi i r l) \exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}(r)) dr \\
&\quad \exp(2\pi i \mathbf{x}^0(\mu) \cdot (\mathbf{q} - l \mathbf{a}_4^*)) \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{q} - (\mathbf{G} + l \mathbf{a}_4^*)). \tag{3.23}
\end{aligned}$$

Wird

$$g_{\mu}(l, \mathbf{q}) := \int_0^1 \exp(2\pi i r l) \exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}(r)) dr \tag{3.24}$$

und

$$F(l, \mathbf{q}) := \sum_{\mu=0}^{N-1} f_{\mu}(\mathbf{q}) g_{\mu}(l, \mathbf{q}) \exp(2\pi i \mathbf{x}^0(\mu) \cdot (\mathbf{q} - l \mathbf{a}_4^*)) \tag{3.25}$$

gesetzt, lautet die verkürzte Schreibweise von Gl. (3.23)

$$E(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{G}} \sum_{l \in \mathbb{Z}} F(l, \mathbf{q}) \delta(\mathbf{q} - (\mathbf{G} + l\mathbf{a}_4^*)).$$

Die Funktion  $F(l, \mathbf{q})$ , die von van Smaalen als Strukturfaktor für modulierte Strukturen bezeichnet wird, entspricht nicht dem Strukturfaktor, der bei herkömmlicher Berechnung bestimmt wird, wenn eine Überstruktur vorliegt. Dafür muss erst noch über  $l$  summiert werden

$$\Phi(\mathbf{q}) = \sum_{l \in \mathbb{Z}} F(l, \mathbf{q}). \quad (3.26)$$

### 3.2.2. $n > 1$ Modulationsvektoren

Liegt ein System vor, dass mit  $n$  Vektoren moduliert wurde, bleiben die Betrachtungen bis Gl. (3.11), jedoch ergibt sich die neu definierte Atomposition nun als

$$\mathbf{x}(j) = \mathbf{L} + \mathbf{x}^0(\mu) + \mathbf{m}(\bar{x}_4, \dots, \bar{x}_n)$$

mit der 1-periodischen Modulationsfunktion  $\mathbf{m}$  und

$$\bar{x}_{3+i} = t_i + \mathbf{q}_i (\mathbf{L} + \mathbf{x}^0(\mu)),$$

dabei sind  $t_i$  die Startphasen und  $\mathbf{a}_{3+i}^*$  die Modulationsvektoren,  $i = 1, \dots, n$ .

Die Hilfsfunktion  $\mathcal{F}$  aus Gl. (3.15) ist nun abhängig von einem Vektor  $\mathbf{y}$ , nicht länger vom Skalar  $x$ . Durch analoges Vorgehen zu Abschnitt 3.2.1 folgt

$$\mathcal{F}(\mathbf{y}) = \int_{[0,1]^n} \left( \sum_{l \in \mathbb{Z}^n} \delta((\mathbf{y} - \mathbf{r}) - l) \right) \mathcal{F}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}. \quad (3.27)$$

Mit der mehrdimensionalen Poisson'schen Summationsformel [27]

$$\sum_{l \in \mathbb{Z}^n} f(l) = \sum_{l \in \mathbb{Z}^n} \hat{f}(l) = \sum_{l \in \mathbb{Z}^n} \int_{\mathbb{R}^n} f(\mathbf{y}) \exp(-2\pi i l \cdot \mathbf{y}) d\mathbf{y}$$

ergibt sich analog zu Gl. (3.17)

$$\sum_{l \in \mathbb{Z}^n} \delta(\mathbf{s} - l) = \sum_{l \in \mathbb{Z}^n} \exp(-2\pi i l \cdot \mathbf{s}),$$

folglich wird Gl. (3.27) zu

$$\mathcal{F}(\mathbf{y}) = \int_{[0,1]^n} \left( \sum_{l \in \mathbb{Z}^n} \exp(-2\pi i l \cdot (\mathbf{y} - \mathbf{r})) \right) \mathcal{F}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}.$$

Die folgende Vertauschung von Integration und Summation, analog zu Gl. (3.19), ist im mehrdimensionalen Fall ebenfalls möglich. Hier wird das etablierte Verfahren des Rechteckabschneidens herangezogen.

$$\begin{aligned} & \sum_{\mathbf{l} \in [-N, N]^3} \left( \int_{\boldsymbol{\tau} \in [0, 1]^3} \mathcal{F}(\boldsymbol{\tau}) \exp \{-2\pi i \boldsymbol{\tau} \mathbf{l}\} d\boldsymbol{\tau} \right) \exp \{2\pi i \mathbf{l} \mathbf{x}\} \\ &= \int_{\boldsymbol{\tau} \in [0, 1]^3} \sum_{\mathbf{l} \in [-N, N]^3} \exp \{2\pi i \mathbf{l} (\mathbf{x} - \boldsymbol{\tau})\} \mathcal{F}(\boldsymbol{\tau}) d\boldsymbol{\tau} \end{aligned}$$

Ähnlich wie im vorhergehenden Abschnitt wird  $\mathcal{F}$

$$\mathcal{F}(\mathbf{y}) = \mathcal{F}(y_1, \dots, y_n) := \exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}(\bar{x}_4, \dots, \bar{x}_{n+3}))$$

und

$$\begin{aligned} y_i &:= \bar{x}_{3+i} - t_i = \mathbf{a}_{3+i}^* (\mathbf{L} + \mathbf{x}^0(\mu)) \\ \mathbf{y} &:= \begin{pmatrix} \bar{x}_4 \\ \vdots \\ \bar{x}_{n+3} \end{pmatrix} - \mathbf{t} = \mathbf{A}_e^* (\mathbf{L} + \mathbf{x}^0(\mu)) \end{aligned}$$

definiert, damit ist für  $\mathcal{F}(\mathbf{r})$  die Modulationsfunktion abhängig von  $\mathbf{r} + \mathbf{t}$ . Es gilt

$$\begin{aligned} & \exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}(\bar{x}_4, \dots, \bar{x}_{n+3})) = \\ & \sum_{\mathbf{l} \in \mathbb{Z}^n} \left( \int_{[0, 1]^n} \exp(-2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{l}) \exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}(\mathbf{r} + \mathbf{t})) d\mathbf{t} \right) \exp(2\pi i \mathbf{y} \cdot \mathbf{l}). \end{aligned}$$

Nach Einsetzen in Gl. (3.14) und Ausnutzung der 1-Periodizität von  $\mathbf{m}$

$$\begin{aligned} E(\mathbf{q}) &= \sum_{\mu=0}^{N-1} \sum_{\mathbf{l} \in \mathbb{Z}^n} f_\mu(\mathbf{q}) \int_{[0, 1]^n} \exp(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{l}) \exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \\ & \exp(2\pi i \mathbf{x}^0(\mu) \cdot (\mathbf{q} - \mathbf{l} \mathbf{A}_e^*)) \sum_{\mathbf{L}}^{N_{\text{cell}}} \exp(2\pi i \mathbf{L} \cdot (\mathbf{q} - \mathbf{l} \mathbf{A}_e^*)). \end{aligned}$$

Wie in Abschnitt 3.2.1 wird die letzte Summe einzeln betrachtet und ein unendlich großer Kristall angenommen und zum reziproken Gitter mit den Vektoren  $\mathbf{G}$  gewechselt

$$\begin{aligned} E(\mathbf{q}) &= \sum_{\mu=0}^{N-1} \sum_{\mathbf{l} \in \mathbb{Z}^n} f_\mu(\mathbf{q}) \int_{[0, 1]^n} \exp(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{l}) \exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}(\mathbf{r})) d\mathbf{r} \\ & \exp(2\pi i \mathbf{x}^0(\mu) \cdot (\mathbf{q} - \mathbf{l} \mathbf{A}_e^*)) \sum_{\mathbf{G}} \delta(\mathbf{q} - \mathbf{l} \mathbf{A}_e^*). \end{aligned}$$

Nun kann wie in Gl. (3.24) und (3.25) zusammengefasst werden

$$g_\mu(\mathbf{l}, \mathbf{q}) := \int_{[0,1]^n} \exp(2\pi i \mathbf{r} \cdot \mathbf{l}) \exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{m}(\mathbf{r})) \, d\mathbf{r}$$

$$F(\mathbf{l}, \mathbf{q}) := \sum_{\mu=0}^{N-1} f_\mu(\mathbf{q}) g_\mu(\mathbf{l}, \mathbf{q}) \exp(2\pi i \mathbf{x}^0(\mu) \cdot (\mathbf{q} - \mathbf{l} \mathbf{A}_e^*))$$

und es folgt wieder

$$E(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{G}} \sum_{\mathbf{l} \in \mathbb{Z}^n} F(\mathbf{l}, \mathbf{q}) \delta(\mathbf{q} - (\mathbf{G} + \mathbf{l} \mathbf{A}_e^*)).$$

Auch hier entspricht  $F(\mathbf{l}, \mathbf{q})$  nicht dem Strukturfaktor für Überstrukturen. Es wird wieder gesetzt

$$\Phi(\mathbf{q}) = \sum_{\mathbf{l} \in \mathbb{Z}^n} F(\mathbf{l}, \mathbf{q}). \quad (3.28)$$



## 4. Struktureller Aufbau der Selten–Erd–Verbindungen

Die im Abschnitt 4.1 vorgestellte Selten–Erd–Verbindung Holmium–Palladium–Silizium, kurz HPS, entsteht durch die Dotierung von  $\text{HoSi}_2$  mit Palladium, wobei es zur partiellen Substitution von Silizium kommt. Die Grundstruktur bleibt jedoch erhalten. Allerdings lassen die in Ref. [1] beschriebenen Überstruktureffekte auf eine Modellierung des ursprünglichen Kristalls schließen. Von Interesse ist nun die exakte Ausprägung der Modulation.

Im Abschnitt 4.2 wird die Verbindung Yttrium–Mangan–Eisen–Oxid YMFO diskutiert. Dieses Oxid entsteht ebenfalls durch Dotierung: in  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  wird Mangan durch Eisen substituiert. Die Herausforderung bei dieser Verbindung liegt in der Mischvalenz von Mangan (+3 und +4) bzw. an der Nähe der beiden Elemente Mangan ( $Z = 25$ ) und Eisen ( $Z = 26$ ) im Periodensystem der Elemente. Bei diesem gemischtvalenten System soll geklärt werden, wie sich das Eisen auf die Wyckoff–Lagen verteilt.

### 4.1. Besetzungsmodulation bei $\text{Ho}_2\text{PdSi}_3$

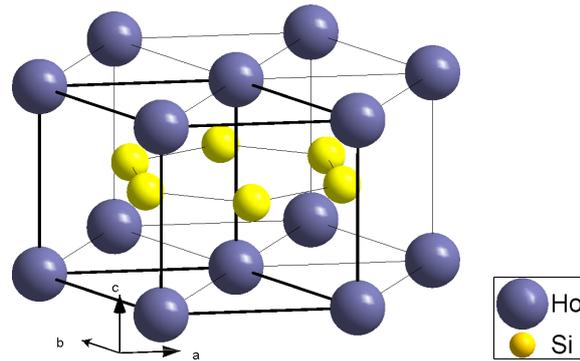
Die Selten–Erd–Verbindung  $\text{HoSi}_2$  kristallisiert in der hexagonalen  $\text{AlB}_2$ –Struktur mit der Raumgruppe  $P6/mmm$  (191). Die Holmiumatome besetzen dabei die  $1a$ –Wyckoff–Lage und die Siliziumatome die  $2d$ –Wyckoff–Lage, vgl. Tab. 4.1 und Abb. 4.1. Die Gitterkonstanten der Elementarzelle betragen  $a_1 = a_2 = 4,05 \text{ \AA}$ ,  $a_3 = 4,00 \text{ \AA}$  [1, 8] und die Basisvektoren spannen Winkel von  $\alpha = \beta = 90^\circ$  und  $\gamma = 120^\circ$  auf, vgl. Gl. (2.8). Dadurch ergeben sich u. a. die symmetrieäquivalenten Richtungen

$$\langle 100 \rangle = \langle 010 \rangle = \langle 110 \rangle = \langle \bar{1}00 \rangle = \langle 0\bar{1}0 \rangle = \langle \bar{1}\bar{1}0 \rangle. \quad (4.1)$$

**Tab. 4.1.:** Die Wyckoff–Lagen und gebrochenen Koordinaten von  $\text{HoSi}_2$  mit der Raumgruppenstruktur  $P6/mmm$  (191) nach Ref. [1]. Den Atompositionen wird ein Label zugewiesen, das im Weiteren zur besseren Bezeichnung dienen soll.

Atom	Wyckoff-Lage	Lage-Symmetrie	$x/a$	$y/b$	$z/c$	Label
Si	$2d$	$\bar{6}m2$	$1/3$	$2/3$	$1/2$	$\mathbf{r}_0$
			$2/3$	$1/3$	$1/2$	$\mathbf{r}_1$
Ho	$1a$	$6/mmm$	0	0	0	$\mathbf{r}_2$

Für die Familie von Selten–Erd–Verbindungen  $R_2\text{PdSi}_3$  erfolgte 1990 die erste Indizierung von 20 Reflexen. Es wurde festgestellt, dass eine ähnliche Raumordnung vorliegt wie bei  $R_2\text{RhSi}_3$ , also eine hexagonales System, mit einer  $2 \times 2 \times 2$  Überstruktur [28]. Später wurde durch Röntgen- und Neutronenbeugung die Raumgruppe 191 ( $\text{AlB}_2$ –Typ) ohne



**Abb. 4.1.:** Struktur von  $\text{HoSi}_2$ . Auf den  $1a$ -Wyckofflagen befinden sich die großen, lilafarbenen Ho-Atome und auf den  $2d$ -Lagen die kleinen gelben Si-Atome. Die Elementarzelle ist mit dicken Atombindungen hervorgehoben.

Überstruktur festgestellt [29]. Dieser Widerspruch wurde mit einer statistischen Verteilung von Pd und Si auf der B-Lage begründet. In Ref. [30] wird von einer hexagonalen Struktur  $P6/mmm$  von  $\text{Tb}_2\text{PdSi}_3$  mit einer  $2 \times 2 \times 1$  Überstruktur berichtete. Des Weiteren wurde die Verteilung von Pd auf die  $2d$ -Lage sowie eine Ausprägung von Säulen in  $\mathbf{a}_3$ -Richtung bemerkt. Röntgenkristallographische Untersuchungen für  $\text{Eu}_2\text{PdSi}_3$  bestätigten die  $P6/mmm$ -Struktur und griffen die These der  $2 \times 2 \times 2$  Überstruktur wieder auf [31]. Bei Untersuchungen mit *Neutronendiffraktometrie* (NPD) an Einkristallen wurden zusätzliche Reflexe festgestellt, die auf eine Verachtfachung der Zelle in  $\mathbf{a}_3$ -Richtung hindeuten [32, 33].

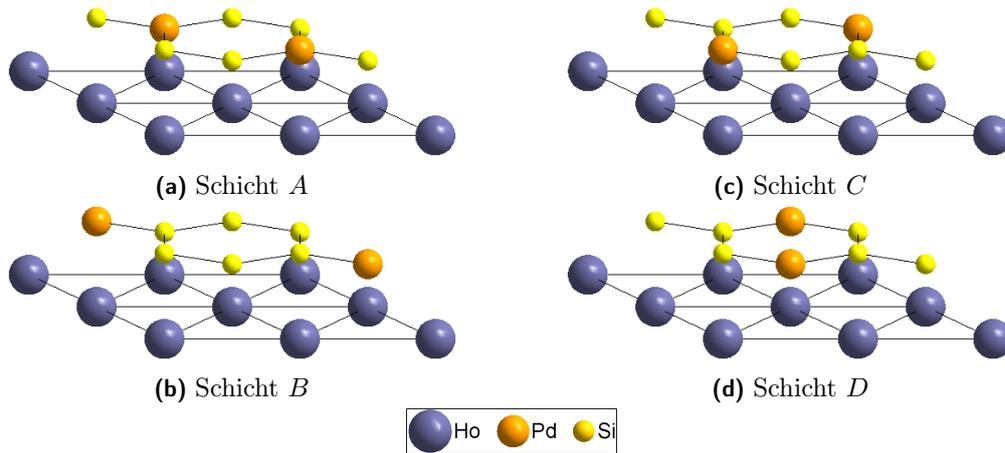
Für den Fall von Palladium als Übergangsmetall und einem viertel Anteil ( $\text{HoPd}_{0.5}\text{Si}_{1.5}$  oder besser  $\text{Ho}_2\text{PdSi}_3$ ) wurden in Ref. [1, 8, 34] XAFS-Untersuchungen und DFT-Simulationen (Dichtefunktionaltheorie) angestellt, um den strukturellen Aufbau zu klären. Dabei wurden abermals Überstrukturreflexe festgestellt, diese weisen auf eine Verachtfachung in  $\mathbf{a}_3$ -Richtung und Verdopplung in die  $\mathbf{a}_1$ - bzw.  $\mathbf{a}_2$ -Richtung hin. Diese Resultate sollen nun mittels DAFS-Simulationen und -Experimenten überprüft werden.

#### 4.1.1. Vermutlicher Aufbau von $\text{Ho}_2\text{PdSi}_3$

Es wird angenommen, dass HPS eine  $(2 \times 2 \times 8)$ -Superzelle bildet. Eine der acht  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ -Schichten soll dabei stets eine der vier Formen  $A, B, C$  oder  $D$  annehmen (vgl. Abb. 4.2).

Mit Hilfe von DFT-Berechnungen wurde die Gesamtenergie der verschiedenen Stapelfolgen bestimmt. Dabei wurde festgestellt, dass die Konfigurationen, die durch eine Drehung der Schichten zueinander entstanden die Energie minimieren. Eine ähnlich niedrige, aber dennoch höhere Energie weist die Konfiguration auf, bei der die Pd-Atome direkt übereinander liegen [1].

Die weiteren Überlegungen beruhen auf der Annahme, dass nur die energetisch günstigste Abfolge im Kristall verwirklicht wird. Dadurch wurde die Reihenfolge der Stapelung auf die folgenden sechs möglichen symmetrieäquivalenten Kombinationen eingegrenzt (Abb. 4.3 zeigt die Konfiguration  $D_1$ ):



**Abb. 4.2.:** Übersicht der möglichen HPS-Schichten. Die großen, lila-gefärbten Atome stellen Holmium dar, die mittelgroßen, orangen Atome stehen für Palladium und die kleinen gelben für Silizium.

- $D_1 : ABCDBADC$
- $D_2 : DBCABDAC$
- $D_3 : CBDABCAD$
- $D_4 : ABDCBACD$
- $D_5 : DBACBDCA$
- $D_6 : CBADB CDA$ .

Die Schichten  $A, \dots, D$  sind zueinander äquivalent. Durch Verschieben und Drehen lassen sie sich ineinander überführen. Auch die  $2 \times 2 \times 8$ -Überstrukturen sind isomorph zueinander. Es reicht daher den Fokus auf die Schicht  $A$  bzw. den Quader  $D_1$  zu legen.

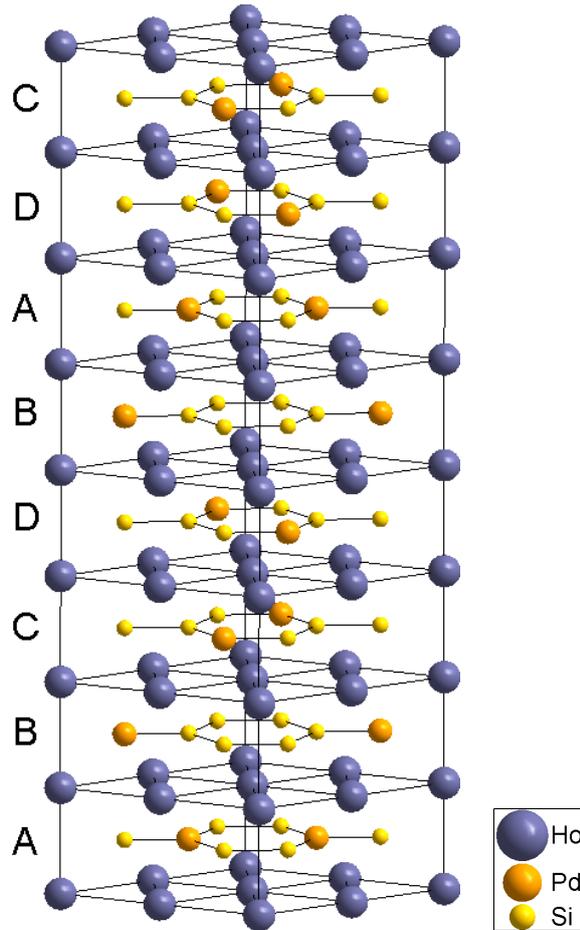
Bei den Untersuchungen der Arbeitsgruppe um Fei Tang in Ref. [1] wurden auch die Zellparameter anhand der Experimente für die  $1 \times 1 \times 1$ -Zelle verfeinert und diese mit  $a_1 = a_2 = 4,0497(3) \text{ \AA}$  und  $a_3 = 4,0024(3) \text{ \AA}$  bestimmt.

#### 4.1.2. Berechnung der Strukturamplitude bei modulierten Strukturen

Die Bestimmung der Strukturamplitude  $F(\mathbf{q}, E)$  kann auf drei Arten erfolgen: entweder wird die Struktur als Superzelle betrachtet, Modulationsvektoren zu Hilfe genommen oder die Beschreibung erfolgt über Methoden der Differentialgeometrie. Allerdings sind nicht alle Methoden für alle Strukturen geeignet. Die Darstellung als Superzelle funktioniert nur bei kommensurabel modulierten Strukturen. Für die Nutzung der Modulationsvektoren muss natürlich eine Modulation vorliegen (kommensurabel oder inkommensurabel). Und die Nutzung der Differentialgeometrie ist laut Ref. [35] für alle Strukturen möglich. Die dritte Möglichkeit wird in dieser Arbeit nur oberflächlich betrachtet und nicht im Detail erklärt.

Alle Varianten führen natürlich auf die gleichen Resultate, vorausgesetzt sie sind auf die betrachtete Kristalle anwendbar.

Für alle drei Methoden wird der Atomformfaktor  $f$  benötigt, vgl. Gl. (2.4). Die für die Approximation erforderlichen Parameter finden sich in Anhang B.



**Abb. 4.3.:** Schematischer Aufbau der Superzelle  $D_1 = ABCDBADC$ . Die großen, lila-gefärbten Atome stellen Holmium dar, die mittelgroßen, orangenen Atome stehen für Palladium und die kleinen gelben für Silizium.

### Berechnung der Strukturamplitude mittels Superzelle

Wird für den betrachteten Kristall eine  $(n_1 \times n_2 \times n_3)$ -Überstruktur festgelegt, dann stellt diese Superzelle eine neue Elementarzelle dar. Die Basisvektoren der Überstruktur sollen wieder die kollinearen Kanten der Elementarzelle sein. Daher ist eine Längen Anpassung von Nöten. Die Seitenlängen der Superzelle ergeben sich als  $n_i \cdot a_i$ , die Basisvektoren  $\mathbf{a}_{SZ,i}$  des Realraums haben nun die Form

$$\mathbf{a}_{SZ,i} = n_i \cdot \mathbf{a}_i. \quad (4.2)$$

Da die betrachtete Zelle nun ein Vielfaches der ursprünglichen Ausmaße hat und auch mehr Atome enthält, müssen die neuen Positionen der Atome innerhalb der Superzelle bestimmt werden. War  $\mathbf{u} = (u_1, u_2, u_3)$  eine Atomposition bzgl. der  $\mathbf{a}_i$  in der Basiszelle, so ist

$$\mathbf{u}_{SZ,i,N_i} = \frac{1}{n_i} (\mathbf{u}_i + N_i), \quad N_i = 0, \dots, n_i - 1$$

eine neue Atomposition bzgl. der  $\mathbf{a}_{SZ,i}$  in der Superzelle. Relativ zum kartesischen Koordinatensystem  $(x, y, z)$  werden die gleichen Punkte  $\mathbf{r}$  angesprochen.

Durch die Veränderung der  $\mathbf{a}_i$  werden auch die reziproken Gittervektoren beeinflusst

$$\mathbf{a}_{SZ,i}^* = \frac{1}{n_i} \mathbf{a}_i^*, \quad (4.3)$$

und damit auch die Miller'schen Indizes, für diese gilt nun

$$h_{SZ,i} = n_i \cdot h_i.$$

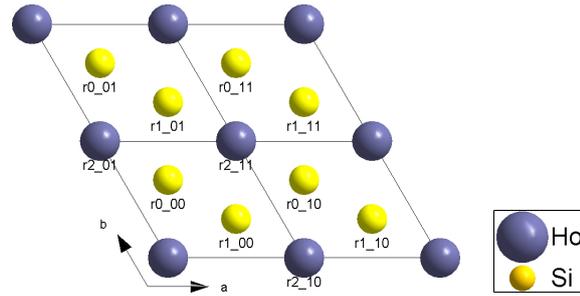
Beispielhaft ist diese Vorgehensweise für eine  $(2 \times 2 \times 1)$ -Schicht von HoSi<sub>2</sub> in Tab. 4.2 dargestellt und in Abb. 4.4 grafisch verdeutlicht.

**Tab. 4.2.:** Beispiel für das Vorgehen bei der kommensurablen Modulation von HoSi<sub>2</sub> und einer  $(2 \times 2 \times 1)$ -Überstruktur. Die räumliche Anordnung der Atome ist in Abb. 4.4 skizziert. Die neuen Atompositionen können mit Hilfe der Label der Skizze zugewiesen werden, wodurch sich die Atome gleichzeitig einer Basiszelle zuordnen lassen. Die erste Ziffer nach dem Unterstrich steht für die Zellennummer in  $\mathbf{a}_1$ -Richtung und die zweite Ziffer für die in  $\mathbf{a}_2$ -Richtung.

	Basiszelle	Superzelle	
Länge der Basisvektoren (Realraum) [Å]	$a_1 = a_2 = 4,0497,$ $a_3 = 4,0024$	$a_{SZ,1} = a_{SZ,2} = 8,0994,$ $a_{SZ,3} = 4,0024$	
Länge der Basisvektoren (reziproker Raum) [Å <sup>-1</sup> ]	$a_1^* = a_2^* = 0,2469$ $a_3^* = 0,2499$	$a_{SZ,1}^* = a_{SZ,2}^* = 0,1234$ $a_{SZ,3}^* = 0,2499$	
1a-Position(en)	$\mathbf{r}_2 = (0, 0, 0)$	$(0, 0, 0)$ $(1, 0, 0)$ $(0, 1, 0)$ $(1, 1, 0)$	$\mathbf{r}_{2\_00}$ $\mathbf{r}_{2\_10}$ $\mathbf{r}_{2\_01}$ $\mathbf{r}_{2\_11}$
2d-Positon(en)	$\mathbf{r}_0 = (1/3, 2/3, 1/2)$  $\mathbf{r}_1 = (2/3, 1/3, 1/2)$	$(1/6, 2/6, 1/2)$ $(4/6, 2/6, 1/2)$ $(1/6, 5/6, 1/2)$ $(4/6, 5/6, 1/2)$ $(2/6, 1/6, 1/2)$ $(5/6, 1/6, 1/2)$ $(2/6, 4/6, 1/2)$ $(5/6, 4/6, 1/2)$	$\mathbf{r}_{0\_00}$ $\mathbf{r}_{0\_10}$ $\mathbf{r}_{0\_01}$ $\mathbf{r}_{0\_11}$ $\mathbf{r}_{1\_00}$ $\mathbf{r}_{1\_10}$ $\mathbf{r}_{1\_01}$ $\mathbf{r}_{1\_11}$
Miller'sche Indizes	$(h_1 h_2 h_3) = (1/2 h_{SZ,1} \ 1/2 h_{SZ,2} \ h_{SZ,3})$		

Die Strukturamplitude  $F(\mathbf{q}, E)$  wird nun nicht mehr über die Atome  $\mu$  der Basiszelle berechnet wie in Gl. (2.3), sondern über alle Atome der Superzelle

$$F_{SZ}(\mathbf{q}, E) = \sum_{\mu=0}^{N'-1} f_{\mu}(\mathbf{q}, E) \exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_{SZ,\mu}), \quad (4.4)$$



**Abb. 4.4.:** Darstellung einer  $(2 \times 2 \times 1)$ -Überstruktur von  $\text{HoSi}_2$ . Die Positionen der Atome sind in Tab. 4.2 mit Hilfe der Atomlabel zu finden. Das unbeschriftete Ho-Atom links unten trägt das Label  $r_{2\_00}$ , alle weiteren unbeschriftete Atome gehören zu einer benachbarten Superzelle.

mit der Anzahl der Atome  $N$  in der Basiszelle und damit  $n_1 \cdot n_2 \cdot n_3 \cdot N =: N'$  Atomen in der Superzelle.

### Berechnung der Strukturamplitude mittels Modulationsfunktionen

Die zweite Möglichkeit der Berechnung des Strukturfaktors geschieht mit Hilfe von Modulationsfunktionen  $\mathbf{m}$ . Die Modulationsfunktion ist von einem oder mehreren Modulationsvektoren abhängig, 1-periodisch und kann als Fourierreihe beschrieben werden [4]. Die Modulationsfunktion wird für die einzelnen chemischen Elemente separat beschrieben.

Für den Fall einer einzelnen (elementspezifischen) Modulationsfunktion  $\mathbf{m}(\bar{x}_4)$  ist die Strukturamplitude laut van Smaalen [4] definiert als:

$$g_\mu(\mathbf{q}, l) = \int_0^1 \exp(2\pi i l \tau) \exp(2\pi i \mathbf{q} \mathbf{m}(\tau)) d\tau$$

$$F(\mathbf{q}, l) = \sum_{\mu=0}^{N-1} f_\mu(\mathbf{q}) g_\mu(\mathbf{q}, l) \exp(2\pi i (\mathbf{q} - l \mathbf{a}_4^*) \cdot \mathbf{r}_\mu)$$

$$\Phi(\mathbf{q}) = \sum_{l \in \mathbb{Z}^n} F(\mathbf{q}, l)$$

vgl. Abschnitt 3.2.1.

Für das kommensurable, besetzungsmodulierte Beispiel HPS ist nur die mit Palladium bzw. Silizium belegte  $2d$ -Lage von Interesse. Werden die Ergebnisse von Ref. [1, 8] zu Grunde gelegt, dann wechseln sich auf dieser Position die beiden Elemente nach einem bestimmten Schema ab. Dieses Muster ist abhängig von allen  $n_i$  und der betrachteten Überstruktur. Die Modulationsvektoren sind

$$\mathbf{a}_4^* = \frac{1}{2} \mathbf{a}_1^*, \quad \mathbf{a}_5^* = \frac{1}{2} \mathbf{a}_2^*, \quad \mathbf{a}_6^* = \frac{1}{8} \mathbf{a}_3^*.$$

Damit ergeben sich für die erweiterten Miller'schen Indizes  $h_{3+i}$  Definitionsbereiche von

Null bis  $n_i - 1$

$$h_{3+i} \in \{0, \dots, n_i - 1\}. \quad (4.5)$$

Wird dieser überschritten, ist das System überbestimmt, daher wird statt  $h_1 = 0, h_4 = 2$  besser  $h_1 = 1, h_4 = 0$  gewählt.

Der Modulationsanteil  $g$  dieses Beispiel lässt sich vereinfacht darstellen durch die Betrachtung der einzelnen Schichten und einer scheinbaren Doppelbelegung der  $2d$ -Lagen (mit Pd und Si). Diese Doppelbelegung kommt daher, dass beide Elemente potenziell auf beiden Positionen vertreten sind. Da dies aber nicht gleichzeitig der Fall ist, können Charakterisierungsfunktionen  $g'_i$  für die Positionen  $\mathbf{r}_i, i \in \{0, 1\}$  genutzt werden. Diese sollen anzeigen, ob die entsprechenden Positionen mit Palladium belegt sind ( $g' = 1$ ) oder nicht ( $g' = 0$ ). Die Charakterisierungsfunktion für den Holmiumanteil soll selbstverständlich anzeigen, ob die Position mit Holmium belegt ist, daher gilt stets  $g'_2 = 1$ .

Für Schicht  $A$  folgt daraus:

$$\begin{aligned} g'_0(h_4, h_5) &= \begin{cases} 1, & \text{falls } h_4 = 1, h_5 = 0 \\ 0, & \text{sonst} \end{cases} \\ &= \delta_{h_4 1} \cdot \delta_{h_5 0} \\ g'_1(h_4, h_5) &= \begin{cases} 1, & \text{falls } h_4 = 0, h_5 = 1 \\ 0, & \text{sonst.} \end{cases} \\ &= \delta_{h_4 0} \cdot \delta_{h_5 1} \end{aligned}$$

Die anderen Fälle können mit Hilfe von Abb. 4.4 und Abb. 4.2 erschlossen werden, indem jeder Schicht eine zweielementige Menge zugeordnet wird, die die Labels der Positionen enthält, die mit Palladium besetzt sind. Die erste Ziffer nach dem Unterstrich des Labels steht für die Belegung von  $h_4$ , die zweite Ziffer für die Belegung von  $h_5$  (siehe Tab. 4.3).

**Tab. 4.3.:** Mit Palladium besetzte Positionen der einzelnen Schichten  $A$  bis  $D$ . Die Labels beziehen sich auf jene aus Abb. 4.4 und wurden mit Hilfe der Anordnungen in Abb. 4.2 bestimmt.

Schicht	mit Pd besetzte Positionen
$A$	$\{\mathbf{r}_{0\_10}, \mathbf{r}_{1\_01}\}$
$B$	$\{\mathbf{r}_{0\_01}, \mathbf{r}_{1\_10}\}$
$C$	$\{\mathbf{r}_{0\_00}, \mathbf{r}_{1\_11}\}$
$D$	$\{\mathbf{r}_{0\_11}, \mathbf{r}_{1\_00}\}$

Allgemein ergibt sich also für eine Schicht, deren Palladiumatome sich auf den Positionen  $\mathbf{r}_{0\_ab}$  und  $\mathbf{r}_{1\_cd}$  befinden:

$$\begin{aligned} g'_0(h_4, h_5) &= \delta_{h_4 a} \cdot \delta_{h_5 b} \\ g'_1(h_4, h_5) &= \delta_{h_4 c} \cdot \delta_{h_5 d} \end{aligned}$$

Da sich die Superzellen der sechs möglichen Stapelungen aus den obigen Schichten zusammensetzen, kann über eine zusätzliche Abhängigkeit der Funktionen  $g'_0$  und  $g'_1$  von  $h_6$  eine ähnliche Darstellung gefunden werden (siehe Tab. 4.4).

**Tab. 4.4.:** Auflistung der Positionen der einzelnen Schichten in den verschiedenen Superzellen. Jede der Schichten ist zweimal in jeder  $(2 \times 2 \times 8)$ -Superzelle vertreten, bekommt also zwei Nummern (siehe hierfür Abschnitt 4.1.1).

Superzelle	Position der Schicht							
	$A^{(1)}$	$A^{(2)}$	$B^{(1)}$	$B^{(2)}$	$C^{(1)}$	$C^{(2)}$	$D^{(1)}$	$D^{(2)}$
$D_1$	0	5	1	4	2	7	3	6
$D_2$	3	6	1	4	2	7	0	5
$D_3$	3	6	1	4	0	5	2	7
$D_4$	0	5	1	4	3	6	2	7
$D_5$	2	7	1	4	3	6	0	5
$D_6$	2	7	1	4	0	5	3	6

Die Integration erfolgt über die Miller'schen Indizes. Da diese diskrete Werte annehmen, reduziert sich die Integration zu einer Summation. Als weitere Konsequenz entfällt der Faktor  $\exp(2\pi i(-\mathbf{A}^* \cdot \mathbf{h}_e) \mathbf{r}_\mu)$ .

Bei Berücksichtigung von Gl. (4.5) bestimmt sich die Strukturamplitude für dieses Beispiel mit Hilfe der folgenden Formel ( $\mathbf{r} = \mathbf{r}_\mu$ ):

$$\begin{aligned}
\Phi(\mathbf{q}) &= \sum_{\mathbf{h}_e} \left( \sum_{\mu=0}^1 f_{\text{Si},\mu}(\mathbf{q}) (1 - g'_\mu(\mathbf{h}_e)) \exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) + f_{\text{Pd},\mu}(\mathbf{q}) g'_\mu(\mathbf{h}_e) \exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \right. \\
&\quad \left. + f_{\text{Ho}}(\mathbf{q}) \exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_2) \right) \\
&= \sum_{\mu=0}^1 \left( f_{\text{Pd},\mu}(\mathbf{q}) g_\mu(\mathbf{h}_e) \exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) + f_{\text{Si},\mu}(\mathbf{q}) (1 - g_\mu(\mathbf{h}_e)) \exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}) \right) \\
&\quad + n_1 n_2 n_3 \cdot f_{\text{Ho}}(\mathbf{q}) \exp(2\pi i \mathbf{q} \cdot \mathbf{r}_2).
\end{aligned}$$

### Berechnung der Strukturamplitude mittels Differentialgeometrie

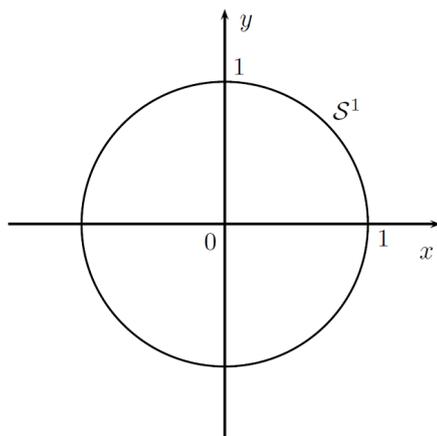
Bei dieser Methode wird der Kristall als Mannigfaltigkeit betrachtet. Dieser Ansatz wurde in Ref. [35, 36] vorgeschlagen. Die Grundideen dieses Konzepts wurden hier zusammengefasst und die prinzipielle Wirkungsweise dargestellt.

Eine Untermenge  $M \subset \mathbb{R}^m$  ist eine glatte  $n$ -dimensionale Mannigfaltigkeit, falls  $M$  lokal der Graph einer  $C^1$ -Abbildung  $\varphi$  ist, die  $m-n$  Variablen als Funktion der restlichen  $n$  Variablen darstellen kann. Der Graph  $\Gamma(f)$  einer Funktion  $f: \mathbb{R}^n \rightarrow \mathbb{R}^m$  wiederum ist die Menge von Paaren  $(x, y) \in (\mathbb{R}^n \times \mathbb{R}^m)$ , so dass  $f(x) = y$  gilt [37].

Vereinfacht dargestellt entspricht die Mannigfaltigkeit dem Raum  $\mathbb{R}^m$  als Teilmenge des  $\mathbb{R}^n$ , z. B. kann eine Mannigfaltigkeit die Oberfläche eines Objektes sein. Als anschauliches Beispiel dient häufig  $\mathcal{S}^1 \in \mathbb{R}^2$  (oder  $\mathcal{S}^2 \in \mathbb{R}^3$ ), also der Umfang des Einheitskreises (die Oberfläche der Einheitskugel), siehe Abb. 4.5. Die Sphäre  $\mathcal{S}^1$  ist eine  $(n = 1)$ -dimensionale Mannigfaltigkeit im  $\mathbb{R}^{m=2}$ . Sie kann durch die kartesischen Koordinaten  $(x, y) \in \mathbb{R}^2$  und der Nebenbedingung  $x^2 + y^2 = 1$  beschrieben werden oder alternativ nur über den Winkel  $\phi$  und die Abbildung  $\varphi$ :

$$\varphi(x, y) = \phi, \quad \text{mit} \quad \varphi^{-1}(\phi) = (\cos \phi, \sin \phi),$$

angelehnt an Ref. [36].



**Abb. 4.5.:** Eindimensionale Sphäre  $\mathcal{S}^1 \in \mathbb{R}^2$ . Die Sphäre  $\mathcal{S}^1$  lebt im 2-dimensionalen Raum, zur Beschreibung können entweder die  $x, y$ -Koordinaten (mit Nebenbedingung  $x^2 + y^2 = 1$ ) genutzt werden oder eine einparametrische Umschreibung mit Hilfe des Winkels  $\phi$  und der Sinus- und Kosinus-Funktionen.

In der Mannigfaltigkeit werden nun Kurven  $c : I \rightarrow M$  betrachtet, und nicht länger (Gitter-)Vektoren. Die Untermenge aller Kurven, deren Ableitung im Nullpunkt den gleichen Wert annimmt  $\dot{c}(0) = \mathbf{p}$  bilden eine Äquivalenzklasse, die auch als Tangentialvektor in  $\mathbf{p}$  bezeichnet wird

$$\dot{c}(0) = \left. \frac{d}{dt} c(t) \right|_{t=0}.$$

Die Menge aller Tangentialvektoren im Punkt  $\mathbf{p}$  hat die Form eines Vektorraums, welcher als Tangentialraum  $T_{\mathbf{p}}M$  im Punkt  $\mathbf{p}$  bezeichnet wird. Der Tangentialraum  $TM$  ist die Menge aller Tangentialvektoren aus  $M$ , er wird auch als Tangentenbündel bezeichnet [36].

Von besonderem Interesse sind hier die Riemann'schen Mannigfaltigkeiten, die mit einer Metrik versehen sind, wodurch in ihnen Längen messbar sind, also auch die Abstände zwischen zwei Atomen.

Liegt ein Kristall mit modulierter Gitterstruktur

$$\Lambda = \{\mathbf{m}(B\lambda) : \lambda \in \mathbb{Z}^n\}$$

vor (Modulationsfunktion  $\mathbf{m}$ , translationssymmetrisches Gitter  $\{B\lambda : \lambda \in \mathbb{Z}^n\}$ , Matrix der allgemeinen linearen Gruppe  $B \in \text{GL}_n(\mathbb{R})$ ), dann wird eine Kurve von Punkt  $\mathbf{m}(\mathbf{p})$  zu Punkt  $\mathbf{m}(B\lambda)$  im Kristall beschrieben als

$$c : [0, 1] \rightarrow \mathbb{R}^n \\ t \mapsto c(t) = \mathbf{m}(\mathbf{p} + (B\lambda - \mathbf{p})t).$$

Der zugehörige Tangentialvektor ist

$$\left. \frac{d}{dt} c(t) \right|_{t=0} = d\mathbf{m}(B\lambda - \mathbf{p}).$$

Die Darstellung von  $\Lambda$  im Tangentialraum  $T_{\mathbf{m}(\mathbf{p})}M$  ergibt ein periodisches Gitter. Das scheinbar aperiodische Gitter besitzt nun Translationssymmetrie [36].

Hierdurch ergibt sich eine natürlichere Darstellung von modulierten Strukturen. Für den 3-dimensionalen Kristall im direkten Raum sind auch im reziproken Raum nur drei Basisvektoren nötig.

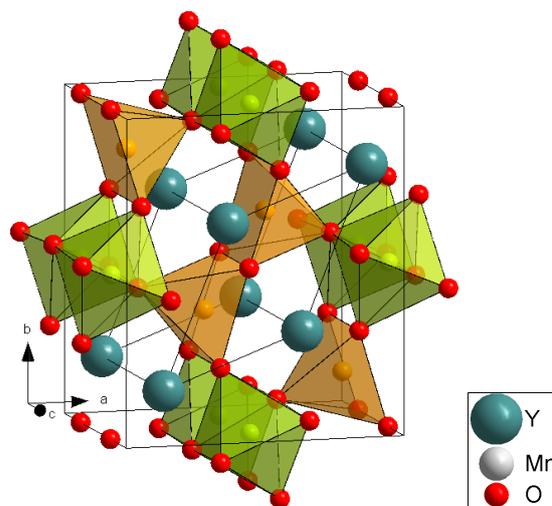
## 4.2. Aufbau und Eigenschaften von $\text{YMn}_{2-\xi}\text{Fe}_\xi\text{O}_5$

Das Oxid  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  weist eine orthorhombische Kristallsymmetrie auf und kristallisiert in der Raumgruppe  $Pbam$  (55). Dabei befinden sich je vier Formeleinheiten in einer Elementarzelle. Die besetzten Wyckoff-Lagen finden sich in Tab. 4.5. Die Gitterkonstanten betragen  $a_1 = 7,2674 \text{ \AA}$ ,  $a_2 = 8,4760 \text{ \AA}$  und  $a_3 = 5,6692 \text{ \AA}$  [2].

**Tab. 4.5.:** Die Wyckoff-Lagen, Lage-Symmetrien und gebrochenen Koordinaten von  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  mit der Raumgruppenstruktur  $Pbam$  (55). Die Atome wurden mit einem Label versehen, auf das im Text Bezug genommen wird [2, 8].

Atom	Label	Wyckoff-Lage	Lage-Symmetrie	$x/a$	$y/b$	$z/c$
Y	Y	$4g$	$..m$	$x_Y$	$y_Y$	0
Mn	$TM_O$	$4f$	$..2$	0	$\frac{1}{2}$	$z_{TM_O}$
Mn	$TM_P$	$4h$	$..m$	$x_{TM_P}$	$y_{TM_P}$	$\frac{1}{2}$
O	O1	$4e$	$..2$	0	0	$z_{O1}$
O	O2	$4g$	$..m$	$x_{O2}$	$y_{O2}$	0
O	O3	$4h$	$..m$	$x_{O3}$	$y_{O3}$	$\frac{1}{2}$
O	O4	$8i$	1	$x_{O4}$	$y_{O4}$	$z_{O4}$

Yttrium-Mangan-Oxid gehört zu den gemischtvalenten Manganaten. Mangan tritt in den zwei unterschiedlichen Oxidationszahlen  $\text{Mn}^{3+}$  und  $\text{Mn}^{4+}$  auf, siehe Abb. 4.6.



**Abb. 4.6.:** Struktur von  $\text{YMn}_2\text{O}_5$ . Die kleinen, roten Sauerstoffatome befinden sich auf den Wyckoff-Lagen  $4e$ ,  $4g$ ,  $4h$  und  $8i$ , ebenfalls auf einer  $4g$ -Position befinden sich die großen, bläulichen Yttriumatome. In den grünen Oktaedern sind die Manganatome mit Oxidationszustand +4 lokalisiert und in den orangen Pyramiden jene mit Oxidationszustand +3.

Bei der Substitution von Mn durch bestimmte Teile  $\xi$  Eisen ( $\text{YMn}_{2-\xi}\text{Fe}_\xi\text{O}_5$ , kurz YMFO), konnten mittels Mössbauerspektroskopie erst ab einem Anteil von ca. 2% Unterschiede zu  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  festgestellt werden. Die Unterschiede liegen in der Verschiebung

der Übergangstemperatur der ferroelektrischen Phase hin zu tieferen Temperaturen [38, 39]. Bei Werten von  $\xi = 0,2$  kommt es zur Magnetisierung bei Raumtemperatur, die mit sinkender Temperatur zunimmt [40]. Für  $\xi = 1$  ist ein Phasenübergang von paramagnetischem zu ferrimagnetischem Verhalten beobachtbar. Die Magnetstruktur kann durch zwei antiferromagnetisch gekoppelte Untergitter beschrieben werden. Da sich die magnetischen Momente von  $\text{Mn}^{4+}$  und  $\text{Fe}^{3+}$  unterscheiden, kommt es zur Ausprägung einer globalen ferrimagnetischen Struktur bei Temperaturen unterhalb 165 K. Es wurde nachgewiesen, dass die magnetische und die strukturelle Elementarzelle identisch sind. Der ferroelektrische Phasenübergang konnte allerdings nicht belegt werden. Bereits aus chemischer Sicht argumentierte Muñoz die bevorzugte Lokalisierung von Fe auf der Pyramidallage, da Eisen den Oxidationszustand  $3+$  dem  $4+$ -Zustand vorzieht [41]. Bei Ref. [38, 41–43] wurden Mischbesetzungen auf der Oktaederlage von 3% – 5% festgestellt, untersucht wurden  $\text{YMnFeO}_5$ ,  $\text{ErMnFeO}_5$  und  $\text{YMnGaO}_5$  mit Hilfe von NPD und Mössbauerspektroskopie.

Ziel ist es, die genaue Verteilung der Eisenatome auf die zwei Manganlagen von YMFO für die verschiedenen Eisengehalte  $\xi$  bestimmen zu können. Durch die Lageselektivität der DAFS ist dies die Lage der Wahl.

#### 4.2.1. Vermutlicher Aufbau von $\text{YMn}_{2-\xi}\text{Fe}_\xi\text{O}_5$

In den vorausgehenden Arbeiten Ref. [2, 8] wurden bereits EXAFS-, XANES- und DFT-Analysen zur Positionsbestimmung der Eisenatome vorgenommen. Vorgeschlagen wurden die folgenden Besetzungsmöglichkeiten:

A homogene Verteilung von Eisen und Mangan auf beiden Wyckoff-Lagen  $TM_O$  (Wyckoff-Lage  $4f$ ) und  $TM_P$  (Wyckoff-Lage  $4h$ )

B vollständige Lokalisierung von Eisen auf  $TM_O$  und Mangan auf  $TM_P$

C vollständige Lokalisierung von Eisen auf  $TM_P$  und Mangan auf  $TM_O$

D inhomogene Verteilung von Eisen über beide Wyckoff-Lagen.

Zur Simulation von Variante D wurde ein Parameter  $\delta \in (0, 1)$  genutzt, wobei für  $\delta = 0$  der Fall B und für  $\delta = 1$  der Fall C angenommen wird.

Alle bisherigen Analyseverfahren ergaben, dass die homogene Verteilung (Möglichkeit A) ausgeschlossen werden kann. Die vollständige Lokalisierung von Eisen auf der Oktaederlage (Möglichkeit C) ergab stets bessere Resultate als vollständige Lokalisierung auf der Tetraederlage (Möglichkeit B) und bei der Anpassung der Möglichkeit D wurde stets ein  $\delta \approx 1$  favorisiert.

#### 4.2.2. Berechnung des Strukturfaktors bei Materialien mit Mischpositionen

Liegen in einem Kristall Positionen vor, die von mehreren Elementen belegt werden können, so wird von Mischpositionen gesprochen. Beim  $\text{YMn}_{2-\xi}\text{Fe}_\xi\text{O}_5$  betrifft dies die  $4f$ - und  $4h$ -Wyckoff-Lagen. Diese Positionen können jeweils mit Mangan oder Eisen

besetzt sein, da sich diese Elemente aufgrund ihrer Nähe im Periodensystem der Elemente (Ordnungszahlen 25 und 26) in ihrer Größe sehr ähneln (jeweils 1,4 Å).

Zur Berechnung des Strukturfaktors wird die zu Beginn formulierte Gl. (2.3) beansprucht und nur für die Mischpositionen  $\mu'$  durch eine Wichtung  $p$  (die Wahrscheinlichkeit der Besetzung mit einem der Elemente) leicht abgewandelt.

Für die Stoffklasse  $\text{YMn}_{2-\xi}\text{Fe}_\xi\text{O}_5$  werden die vier aufgelisteten Besetzungsmöglichkeiten **A** bis **D** untersucht. Dabei muss nur die Wahrscheinlichkeit betrachtet werden, mit der Eisen eine der beiden Lagen besetzt ( $p_{4f}$ ,  $p_{4h}$ ). Die Wahrscheinlichkeit mit der Mangan zu finden ist, berechnet sich dann aus der Differenz zu Eins ( $1 - p_{4f}$ ,  $1 - p_{4h}$ ).

Der interessante Teil  $F_{\text{Misch}}$  der Strukturamplitude  $F$  lässt sich mit Hilfe der folgenden Formel bestimmen

$$F_{\text{Misch}} = \sum_{\mu'} (p_{4f} \cdot f_{\text{Fe}} \cdot \exp\{2\pi i \mathbf{q}\mathbf{r}(\mu')\} + (1 - p_{4f}) \cdot f_{\text{Mn}} \cdot \exp\{2\pi i \mathbf{q}\mathbf{r}(\mu')\}) \\ + p_{4h} \cdot f_{\text{Fe}} \cdot \exp\{2\pi i \mathbf{q}\mathbf{r}(\mu')\} + (1 - p_{4h}) \cdot f_{\text{Mn}} \cdot \exp\{2\pi i \mathbf{q}\mathbf{r}(\mu')\}.$$

Für Besetzungsvariante **A**, die homogene Verteilung von Eisen auf beiden Lagen, liegt Eisen zu gleichen Teilen auf den  $4f$ - und  $4h$ -Lagen. Die Wahrscheinlichkeit  $p_{4f} = p_{4h}$ , dass auf einer der beiden Lagen Eisen zu finden ist, beträgt also

$$p_{4f} = p_{4h} = \frac{1}{2} \cdot \xi.$$

Bei Besetzungsmöglichkeit **B** sind die Eisenatome nur auf der  $4f$ -Lage zu finden. Damit ist die  $4h$ -Lage keine Mischposition, sondern wird ausschließlich mit Mangan besetzt. Die Wahrscheinlichkeit  $p_{\text{Fe}}$ , dass die  $4f$ -Lage mit Eisen besetzt ist, entspricht demnach  $\xi$

$$p_{4f} = \xi, \\ p_{4h} = 0.$$

Besetzungsmodell **C** verhält sich ähnlich wie **B**, nur ist hier die  $4f$ -Lage ausschließlich mit Mangan besetzt. Und die Wahrscheinlichkeit, dass die  $4h$ -Lage mit Eisen besetzt ist, beträgt

$$p_{4f} = 0, \\ p_{4h} = \xi.$$

Für die inhomogene Verteilung aus Besetzungsvariante **D** folgen die Wahrscheinlichkeiten:

$$p_{4f} = \xi \cdot (1 - \delta), \\ p_{4h} = \xi \cdot \delta,$$

da das Eisen mit einem Anteil von  $\xi$  und der Wahrscheinlichkeit  $\delta$  auf einer  $4h$ -Lage positioniert ist. Dies ist auch konform mit den Angaben aus Variante **D** (für  $\delta = 0$  Fall **B**, für  $\delta = 1$  Fall **C**). Als weiterer Spezialfall ergibt sich Variante **A** für  $\delta = \frac{1}{2}$ .

In Tab. 4.6 sind die Besetzungswahrscheinlichkeiten der verschiedenen Modelle zusammengefasst.

**Tab. 4.6.:** Besetzungswahrscheinlichkeiten der einzelnen Modelle von YMFO. Dargestellt ist die Wahrscheinlichkeit der Positionierung von Eisen auf der  $4f$ - bzw. der  $4h$ -Lage ( $p_{4f}$  bzw.  $p_{4h}$ ).

Modell	$p_{4f}$	$p_{4h}$
A	$\frac{1}{2}\xi$	$\frac{1}{2}\xi$
B	$\xi$	0
C	0	$\xi$
D	$\xi \cdot (1 - \delta)$	$\xi \cdot \delta$

### 4.3. Anwendung der mathematischen Theorie auf die Kristallfamilien HPS und YMFO

Wie in Abschnitt 3.1.3 aus Satz 15 gefolgert wurde, sind alle idealen Kristalle  $\Lambda$  Patterson-Mengen. Nach Def. 14 ist ein idealer Kristall die Summe aus einem Vollranggitter  $L$  und einer endlichen Menge von Translationen  $F$ . Und ein Vollranggitter  $L$  besteht laut Def. 15 aus Punkten

$$\sum_{i=1}^n l_i \mathbf{x}_i, \quad l_i \in \mathbb{Z}$$

#### 4.3.1. Anwendung der Theorie auf HPS

Wendet man für HPS die Darstellung als Superzelle und vervielfachten Basisvektoren  $\mathbf{a}_{SZ,i}$  wie in Gl. (4.3) an, dann sind die Atome an den Stellen

$$\sum_{i=1}^3 h_i \mathbf{a}_{SZ,i} \in \mathbb{R}^3, \quad h_i \in \mathbb{Q}$$

positioniert. Nach Umnormierung entspricht dies der Darstellung eines Vollranggitters. Für die Wahl einer einelementigen Menge  $F$  von Translationen lässt sich erkennen, dass HPS ein idealer Kristall und somit eine Patterson-Menge ist.

Allerdings wird hier nur das ideale Modell von HPS betrachtet. Die Atome im realen Kristall stellen keine Punktmassen dar und durch thermische Effekt ist auch die exakte Ortsbestimmung schwierig. Weiterhin können reale Kristalle Fehler aufweisen. Zu den 0-dimensionalen Defekte gehören Verunreinigungen des Materials, sowie Fehlordnungen bei der Besetzung. Diese können nicht ausgeschlossen werden. Die Fehlordnungen sind bedingt durch die geringen Energieunterschiede zwischen den Modellen  $A$  und  $D_1$ , eventuellen Konzentrationsunterschieden bei der Züchtung der Kristalle und einen temperaturabhängigen Entropieterm, der eine gewisse Unordnung begünstigt. Die hohe Stabilität der hexagonalen Struktur in  $\mathbf{a}_3$ -Richtung verhindert in dieser Richtung eine nichtorthogonale Zwillingsbildung. Es ist jedoch möglich, dass es in der  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ -Ebene zu Verzwilligung kommt und dementsprechend Korngrenzen, als 2-dimensionale Defekte, ausgebildet werden. 1-dimensionale Defekte sind ebenfalls zu erwarten.

Ein vorhergehendes Laue-Experiment an einem Splitter des Kristalls zeigt, dass dieser einkristallin ist.

#### 4.3.2. Anwendung der Theorie auf YMFO

Ähnliche Überlegungen führen zu der Darstellung der Atompositionen von YMFO als

$$\sum_{i=1}^3 h_i \mathbf{a}_i \in \mathbb{R}^3, \quad h_i \in \mathbb{Q}.$$

Dies ist wiederum ein Vollranggitter. Daher ist auch YMFO als Patterson-Menge darstellbar.

Auch hier wird nur das ideale Modell betrachtet. Die orthorhombische Struktur macht die Entstehung von Korngrenzen für diesen Kristall wahrscheinlicher, da eine orthogonale Basis vorliegt. In diesem Beispiel sind auch, wie bei HPS, 0-dimensionalen Fehler zu erwarten.

## 5. Simulation

Der Hauptbestandteil der Diplomarbeit ist die Simulation der glatten bzw. der oszillierenden DAFS-Kurve. Mit Hilfe der erhaltenen Daten aus der Simulation der glatten DAFS-Kurve wurden Reflexe ermittelt werden, die besonders stark auf Energievariation reagieren, um diese dann im Experiment genauer zu untersuchen. Die dafür notwendigen Programme wurden in der Programmiersprache Python geschrieben, die viele Vorteile bei der Arbeit mit mathematischen Operationen (trigonometrische Funktionen, Rechnen mit komplexen Zahlen, Arrays usw.) bietet, da diese bereits als Bibliotheken zur Verfügung stehen.

Im folgenden Abschnitt 5.1 werden kurz die eigenen Programme vorgestellt. Dabei werden Ein- und Ausgabewerte benannt und die Aufgabe kurz beschrieben. Wenn nicht anders vermerkt, benötigen die Skripte nur die Bibliothek `pylab`. Im Code verwendete Variablenamen werden mit `Schreibmaschinentext` dargestellt.

Im letzten Abschnitt 5.2 wird das Programm zur Simulation der oszillierenden DAFS-Kurve vorgestellt.

### 5.1. Python-Skripte

#### 5.1.1. Die Module `Ho2PdSi3` und `YMnFe05`

**Die Routine `getPos` aus `Ho2PdSi3`**

**Eingabe:** `Type`, Typ der Überstruktur, vgl. Abschnitt 4.1.1

**Ausgabe:** `PosHo`, `PosPd`, `PosSi` und `x`, die Positionen von Ho, Pd und Si als Vielfache der Position innerhalb der Elementarzelle und die Dimension der Überstruktur

Zu Beginn werden die Arrays `A`, `B`, `C`, `D` gesetzt. Diese sind vergleichbar mit den Werten aus Abb. 4.4 und Tab. 4.3. Anschließend werden gegebenenfalls die Arrays `D1`, ..., `D6` aus obigen Schichten zusammengefügt (mit Hilfe von Tab. 4.4).

**Die Routine `getModPos` aus `Ho2PdSi3`**

**Eingabe:** `Type`, Typ der Überstruktur, vgl. Abschnitt 4.1.1

**Ausgabe:** `ModHo`, `ModPd`, `ModSi` und `x`, Positionen von Ho, Pd und Si innerhalb der Überstruktur und die Dimension der Überstruktur

Das Programm erhält als Eingabeparameter den Typ der Überstruktur `Type`, ruft mit diesem `getPos` auf und erstellt damit drei Arrays mit den elementweise gelisteten Atompositionen. Diese sind aber noch nicht relativ zur Überstruktur angegeben. Diese Um-

wandlung erfolgt in diesem Programm, indem zwei Modulationsmatrizen erstellt werden, die mit den Atompositionen multipliziert werden.

#### Die Routine `getf0` aus `Ho2PdSi3` und aus `YMnFe05`

**Eingabe:** `quotient`, Auflösung  $\sin \theta / \lambda$

**Ausgabe:** `f0`, Thomsonamplitude, vgl. Gl. (2.6)

#### Die Routine `getvectors` aus `Ho2PdSi3` und aus `YMnFe05`

**Eingabe:** `a`, `b`, `c`, `alph`, `bet`, `gamm`, Gitterkonstanten und Winkel, vgl. Gl. (2.8)

**Ausgabe:** `A`, `B` Arrays der Basisvektoren von direktem Raum und indirektem Raum

### 5.1.2. Die Routine `multHo2PdSi3.py` für HPS und YMFO

**Eingabe:** `Type`, Typ der Überstruktur

**Ausgabe:** je eine `*.txt`-Datei mit Strukturfaktor `absF`, Reflex `hk1`, `2theta`, Gitterebenenabstand `d`, die Energie `E`, Wellenlänge `wl`, Bewertung der relativen Sprunghöhe und eine `*.png`-Datei mit dem Plot von `absF` gegen `2theta`

Das Skript für HPS benötigt die obigen Unterroutrinen. Zusätzlich zur Bibliothek `pylab` und dem Modul `Ho2PdSi3` wurde aus der Bibliothek `scipy.interpolate` die Routine `InterpolatedUnivariateSpline` eingebunden.

Zuerst werden die Strukturformfaktoren und die Korrekturterme  $f'$ ,  $f''$  aus externen Textdateien eingelesen. Die diskreten Daten der Korrekturterme werden mit Hilfe von `InterpolatedUnivariateSpline` zu linearen Funktionen zusammengefügt.

Anschließend werden die Unterroutrinen genutzt, um die Atompositionen zu bestimmen. In drei äußeren Schleifen (`h`, `k`, `l`) werden die Reflexe aus dem Bereich  $\mathbf{h} \in [-n, n]^3$  durchlaufen, in einer inneren die Energie `E` (1 eV, ..., 100 000 eV).

Innerhalb dieser Schleifen wird der Atomformfaktor berechnet, vgl. Gl. (2.4), mit dessen Hilfe die Strukturamplitude `F`, vgl. Gl. (2.3), bestimmt und der Strukturfaktor `absF` abgespeichert wird.

Nach jedem Durchlauf der `E`-Schleife, werden die Sprünge an den Absorptionskanten bewertet und die Ausgabedateien erzeugt.

Das Programm für YMFO arbeitet ähnlich, jedoch muss hier die Festlegung der Positionen manuell erfolgen. Für diese Verbindung müssen außerdem die verschiedenen Eisengehalte `xi` und Besetzungswahrscheinlichkeiten `delta` von Eisen auf der  $4h$ -Lage berücksichtigt werden, vgl. Abschnitt 4.2.2. Dadurch ergeben sich zwei weitere Schleifen.

### 5.1.3. Die Routine `sortReflexe.py` für HPS und YMFO

**Eingabe:** `*.txt`-Dateien, erzeugt von `multYMnFe05.py`

**Ausgabe:** `Substanzspezifikation_sortReflexe.txt`

Das Programm `sortReflexe.py` für HPS muss sich im gleichen Ordner wie eine Reihe von `*.txt`-Dateien befinden, die mit Hilfe von `multHo2PdSi3.py` erzeugt wurden. Es liest aus jedem Header der Textdateien die relative Sprunghöhe an den Absorptionskanten aus. Diese Sprunghöhen und die zugehörigen Reflexe werden nach absteigendem Wert sortiert und ausgegeben.

Die Routine für YMFO verhält sich ähnlich wie die Funktion für HPS. Hier werden jedoch mehrere Textdateien erzeugt, gruppiert nach  $\xi$  und  $\delta$ , die die nach der Sprunghöhe an der Eisen-K-Kante sortierten Reflexe enthalten.

#### 5.1.4. Die Routine `cif.py` für HPS und YMFO

**Eingabe:** `getPos(Type)`

**Ausgabe:** `*.cif` (Crystallographic Information File)

Die erzeugte Datei wird z. B. bei der Erstellung von Grafiken mit Hilfe des Programms `Diamond` genutzt, mit dem alle graphischen Strukturmodelle dieser Arbeit angefertigt wurden.

Das Skript für HPS ruft die Funktion `getPos(Type)` des Moduls `Ho2PdSi3` auf, um die Atompositionen der Elemente bei verschiedenen Überstrukturen zu ermitteln.

Anders als bei der Funktion für HPS, müssen für YMFO die Positionen der Atome in der Elementarzelle von Hand eingetragen werden. Außerdem sind noch ein paar weitere Atome außerhalb der EZ nötig, um die Oktaeder- und Pyramidallagen hervorheben zu können.

#### 5.1.5. Die Routine `KristGewicht.py` für HPS und YMFO

**Eingabe:** Menge von Reflexen `hk1`

**Ausgabe:** `*.txt`-Datei mit kristallographischen Gewichten

Das Programm ermittelt für HPS elementweise die kristallographischen Gewichte für eine Reihe von Reflexen `hk1` und speichert diese in einer Text-Datei ab.

Für YMFO allerdings werden die kristallographischen Gewichte nicht elementweise, sondern positionsweise ermittelt, vgl. Abschnitt [4.2.2](#).

## 5.2. FDMNES–Simulation

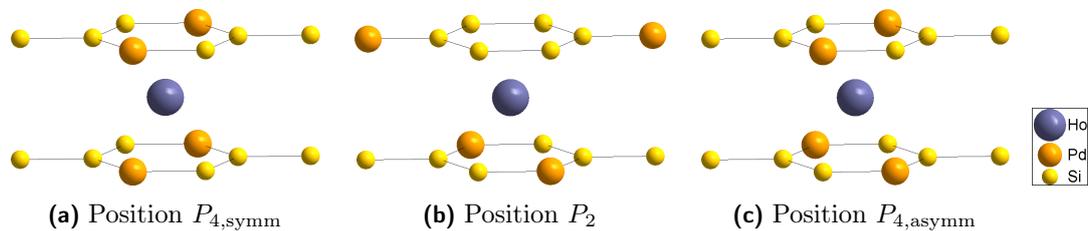
Ein weiterer Bestandteil der Simulation bestand in der Nutzung von FDMNES (*Finite Difference Methode for Near Edge Structure*), einer Software zur Berechnung verschiedener Spektroskopien an den Röntgenabsorptionskanten [3].

Im vorliegenden Fall wurde FDMNES genutzt, um die resonanten Anteile  $f'_{os}$ ,  $f''_{os}$  des Atomformfaktors näherungsweise zu bestimmen. Dafür mussten schrittweise optimale Randbedingungen geschaffen werden, wie der Cluster–Radius und der Einfluss von Selbstkonsistenz der Elektronendichte mit dem Potential relativistischer Betrachtungen und Variationen der Elektronenkonfiguration.

Um schnellstmöglich Ergebnisse zu erzielen, wurde mit den einfachen, undotierten Verbindungen  $\text{HoSi}_2$  bzw.  $\text{YMn}_2\text{O}_5$  und dem schnelleren, aber ungenaueren Green–Algorithmus begonnen. Mit diesen Einstellungen wurde ein erster Radius bestimmt, bei dem sich eine Konvergenz der Zustandsdichte einstellte.

Bei der anschließenden Nutzung des FDM–Algorithmus, konnte der vorher bestimmte Radius als Ausgangspunkt genutzt werden, um auch hier die Clustergröße zu ermitteln, bei der keine nennenswerte Verbesserung in der Zustandsdichte auftrat. Dies wurde noch einmal für den Einfluss der selbstkonsistenten Dichteberechnung geprüft.

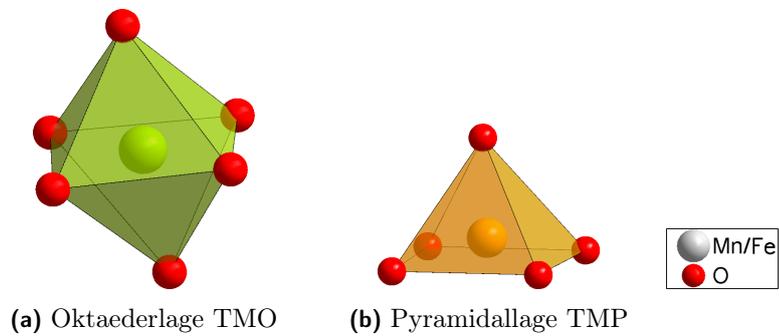
Der ermittelte Radius wurde anschließend auf die größeren Modelle übertragen. Für HPS waren dies die  $(2 \times 2 \times 1)$ –Schicht  $A$  und  $(2 \times 2 \times 8)$ –Überstruktur  $D_1$ . Die betrachteten Absorptionskanten waren jeweils die Pd–K- und die Ho– $L_1$ –Kante. Damit entstanden für das Holmium drei verschiedene Umgebungen, vgl. Abb. 5.1, die hochsymmetrische Position  $P_{4,\text{symm}}$  aus Modell  $A$  sowie die Position  $P_2$ , mit nur zwei angrenzenden Pd–Atomen, und die unsymmetrische Position mit vier Pd–Atomen  $P_{4,\text{asymm}}$  aus Modell  $D_1$ .



**Abb. 5.1.:** Umgebungen der Modelle für die Simulation von HPS. Abb. 5.1a zeigt die Umgebung der hier lila dargestellten Ho–Atome in der hochsymmetrischen Struktur  $A$ , in diesem Modell liegen die orange dargestellten Pd–Atome in  $a_3$ –Richtung übereinander. Für Modell  $D_1$  gibt es zwei verschiedene Lagen für das Ho–Atom. In Abb. 5.1b liegen in der unmittelbaren Nähe des Ho–Atoms nur in einer Schicht Pd–Atome, währenddessen in Abb. 5.1c in der darüber- und der darunterliegenden Schicht Pd–Atome zu sehen sind. Im Gegensatz zu Modell  $A$  liegen sie jedoch versetzt zueinander.

Für YMFO wurden die Modelle  $B$  und  $C$  mit den Absorptionskanten Eisen–K und Mangan–K modelliert. Als mögliche Umgebungen für die absorbierenden Atome wurden also die Oktaeder- und die Pyramidalage getestet, vgl. Abb. 5.2.

Dadurch entstanden für beide Stoffe je vier Datensätze, die nach Faltung mit einer arctan–Funktion und erforderlicher Anpassung der Faltungsparameter mit den experimentellen Werten verglichen werden konnten.



**Abb. 5.2.:** Oktaeder- und Pyramidallage bei YMFO. Dies sind die beiden möglichen Umgebungen für die Absorber Mn bzw. Fe im Kristall. Die Übergangsmetalle sind die großen, grauen Atome im Zentrum, die kleinen roten Atome, die die Polyeder begrenzen, sind Sauerstoff.



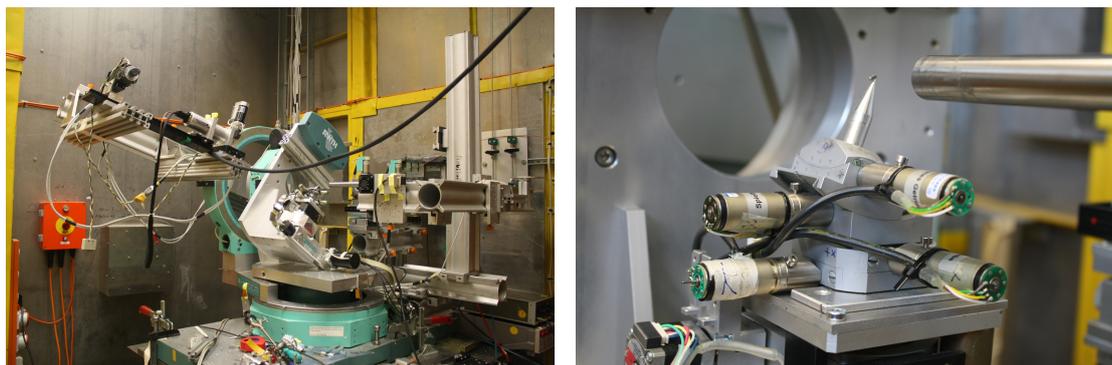
## 6. Messbedingungen

### 6.1. Versuchsaufbau

Die Bestimmung der Orientierung des HPS-Einkristalls wurde bereits vorab durch Dipl.-Phys. Carsten Richter vorgenommen. Nach Aufkleben des Kristalls auf eine Aluminiumspitze wurde diese so in das 6-Kreis-Goniometer eingespannt, dass alle Reflexe durch minimale Neuausrichtung zu erreichen waren, vgl. Abb. 6.1.

Das Goniometer an der Beamline E2 des DORIS-Speicherrings am *Deutschen Elektronen-Synchrotron/ Hamburger Synchrotronstrahlungslabor* (DESY/HASYLAB) besitzt eine  $\omega/2\theta$ -Geometrie, was bedeutet, dass die Strahlquelle stillsteht, sich der Probenhalter um einen Winkel von  $\theta$  bewegt, während der Detektor die doppelte Schrittweite, also  $2\theta$ , zurücklegt, vgl. Abb. 2.1. Die Probe lässt sich unabhängig vom Detektorarm bewegen, dieser Winkel wird daher mit  $\omega$  bezeichnet. Außerdem sind weitere Kreisbewegungen von Detektor und Probenhalter in der  $x, y$ -Ebene des Goniometers möglich, vgl. Abb. 6.1a.

Der Goniometerkopf besitzt zwei zusätzliche Bewegungen um die Winkel  $\chi$  und  $\rho$ . Die Probe kann durch diese Winkel um sich selbst in der  $x, z$ -Ebene der Probe bzw. in der  $y, z$ -Ebene der Probe bewegt werden. Die Neigungstiefe dieser Winkel ist jedoch auf  $\pm 15^\circ$  beschränkt, vgl. Abb. 6.1b.



(a) 6-Kreis-Goniometer an Beamline E2

(b) Goniometerkopf

**Abb. 6.1.:** 6-Kreis-Goniometer an Beamline E2 des DORIS-Speicherrings am DESY/HASYLAB mit HPS-Probe. In Abb. 6.1a ist links oben der DAFS-Detektor zu sehen. In der Detailaufnahme Abb. 6.1b ist der Goniometerkopf mit den Winkeln  $\chi$  und  $\rho$  erkennbar. Außerdem ist der Fluoreszenzdetektor abgebildet, welcher als metallisches Rohr rechts im Bild auf die Probe weist.

Des Weiteren wurde bei den Messungen die Eingangsintensität in der Ionikammer (Monitor) mitgeloggt, um die Normierung der Daten zu ermöglichen. In der Ionikammer wird Gas durch Photonen in einem starken Feld angeregt und ionisiert. Dadurch erhält man eine lineare Beschreibung der Photonenzahl. Außerdem wurde zusätzlich zum DAFS-Detektor ein Fluoreszenz-Detektor in  $y$ -Richtung des Goniometers angebracht,

also senkrecht zur Strahlebene. Dadurch konnten gleichzeitig DAFS- und XAFS-Kurven aufgenommen werden. Für die Aufzeichnung der XAFS-Kurven wurden *Regions of Interest* (ROI) festgelegt, wodurch gezielt Kantenübergänge detektiert werden konnten. Für die Palladium-K-Kante wurden die  $K\alpha_1$ ,  $K\alpha_2$  und  $K\beta_1$  Übergänge gewählt und für die Holmium-L-Kanten die  $L\gamma_1$ ,  $L\beta_1$ ,  $L\beta_2$ ,  $L\alpha_1$  und  $L\alpha_2$ . Die zugehörigen Energien finden sich in Tab. 6.1

**Tab. 6.1.:** Ausgewählte Elektronenübergänge von Ho und Pd, mit Bezeichnung, Lokalisierung und Energie der emittierten Strahlung, vgl. Ref. [44].

Element	Übergang	Bezeichnung	Energie [keV]
Ho	$N_5 \rightarrow L_2$	$L\gamma_1$	8,747
	$N_5 \rightarrow L_3$	$L\beta_2$	7,911
	$M_4 \rightarrow L_2$	$L\beta_1$	7,525
	$M_5 \rightarrow L_3$	$L\alpha_1$	6,719
	$M_4 \rightarrow L_3$	$L\alpha_2$	6,679
Pd	$L_3 \rightarrow K_1$	$K\alpha_1$	21,177
	$L_2 \rightarrow K_1$	$K\alpha_2$	21,020
	$M_3 \rightarrow K_1$	$K\beta_1$	23,819

Bei der Messung wurden die  $\alpha$ -Linien aufgrund ihrer Nähe zueinander zusammengefasst.

Für die Auswertung der Pd-K-Kante wurde nur der  $\alpha$ -Übergang genutzt, da dieser ein höheres Signal zeigte. Bei den Betrachtungen zur Ho-L<sub>1</sub>-Kante wurde nur der  $\beta_1$ -Übergang genutzt, alle anderen Signale waren zu schwach. Aus den gleichen Gründen soll für die geplanten Analysen der L<sub>1</sub>- bzw. L<sub>2</sub>-Kante voraussichtlich nur der  $\alpha$ - bzw. der  $\beta_1$ -Übergang genutzt werden. Die Auswertung an diesen Absorptionskanten verspricht bessere Resultate, da das Signal dort weniger verrauscht ist.

Gemessen wurden zu jedem Reflex die Palladium-K-Kante und die Holmium-L-Kanten, vgl. Anhang A. Die Palladium-K-Kante war jedoch mit 24,3 keV zu hoch, um auf dem Standardweg gemessen zu werden. Daher wurde die Eigenschaft des Si(111)-Doppelkristall-Monochromators ausgenutzt, der außer der gewählten Energie  $E$  zusätzlich die ganzzahligen Vielfachen von  $E$  passieren lässt<sup>1</sup>. Durch Wahl der Energie von ca. 8 keV und der Nutzung einer ca. 5 mm dicken Aluminiumscheibe als Absorber konnten ca. 95 % der Hauptenergie von 8 keV unterdrückt werden, aber nur ca. 10 % der gewünschten Energie von 24 keV. Somit konnte trotzdem die Pd-K-Kante gemessen werden.

<sup>1</sup>Es sind nicht alle Vielfachen aufgrund der Beugungsbedingungen zugelassen. Für Si mit Raumgruppe 227 und 8a-Wyckoff-Lage muss entweder  $h = 2n + 1$  oder  $h + k + l = 4n$  für  $n \in \mathbb{N}$  erfüllt sein. Die Verdopplung ist daher ausgeschlossen.

## 6.2. Identifikation interessanter Reflexe

Aus den simulierten Daten der eigenen Programme sollte eine Auswahl an Reflexen getroffen werden, die für die experimentelle Untersuchung besonders geeignet schienen..

Eine wesentliche Rolle spielt die Erreichbarkeit des Reflexes am Goniometer und insbesondere am Eulertisch, dem kippbaren Probenhalter.

Am besten geeignet sind daher Reflexe, die ein oder sogar zwei Nullen enthalten, diese lassen sich stets am Tisch einstellen.

### 6.2.1. Reflexe für $\text{Ho}_2\text{PdSi}_3$

Die Auswahl der Reflexe erfolgte nach Sortierung der Sprunghöhen des Strukturformfaktors an den Absorptionskanten, vgl. Anhang C mit Tab. C.1, die Sprunghöhen wurden mit Hilfe des Programms `mult.py` berechnet, vgl. Abschnitt 5.1.2.

Somit ließen sich diejenigen Reflexe ermitteln, die einen gut erkennbaren Ausschlag an der Absorptionskante aufweisen.

Die kristallographischen Gewichte der Elemente für die unterschiedlichen Reflexe wurden bestimmt, vgl. Gl. (2.7) und Tab. C.2. Anschließend wurden die Gewichte von Holmium und Palladium ins Verhältnis gesetzt, um die Einflüsse der Elemente zu bestimmen. Da Silizium ein leichtes Element ist, ist sein Einfluss sehr gering und muss deshalb nicht berücksichtigt werden.

Werden beide Methoden verknüpft, wird klar, dass die Reflexe mit den Gewichten  $-2$  auch jene Reflexe sind, die die höchsten Sprünge im Strukturformfaktor aufweisen. Dies lässt sich damit begründen, dass bei dieser Konstellation der Einfluss der Holmiumatome am meisten geschwächt wird.

Aus obigen Überlegungen ergaben sich die Reflexe 001 und 301 als gute Untersuchungsobjekte. Außerdem sollte ein schiefer Reflex aus der  $\mathbf{a}_1, \mathbf{a}_2$ -Ebene analysiert werden, dafür wurde der Reflex 110 gewählt. Des Weiteren sollten natürlich ebenfalls die Überstrukturreflexe betrachtet werden. Hier fiel die Wahl auf den  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{5}{8}$ -Reflex, da dieser eine relativ hohe Intensität aufweist und  $\theta$  nicht zu flach für das Goniometer ist.

### 6.2.2. Reflexe für $\text{YMn}_{2-\xi}\text{Fe}_\xi\text{O}_5$

Um die Auswirkungen des Eisens auf die beiden Lagen einschätzen zu können, mussten Reflexe gefunden werden, die stark von der  $4h$ -Lage beeinflusst werden, aber kaum von der  $4f$ -Lage, und umgekehrt.

Dafür wurden auch hier, wie beim HPS, die kristallographischen Gewichte bestimmt. In diesem Fall aber nicht elementweise, sondern positionsweise für die  $4f$ - und die  $4h$ -Lage (die anderen Lagen sind für diese Untersuchung uninteressant, vgl. Abschnitt 4.2.2). Für den ersten Fall boten sich die Reflexe an, bei denen  $\alpha_{4f}$  verschwand und  $\alpha_{4h}$  recht groß war, vgl. Tab. 6.2. Durch Auslöschregel für die  $4f$ -Lage, werden keine Reflexionen gezeigt, falls

$$h + k \neq 2n, n \in \mathbb{Z}$$

gilt, alle anderen Reflexe hingegen zeigen die sonst üblichen Verläufe [21].

**Tab. 6.2.:** Reflexe mit (betragsmäßig) starker  $4h$ -Lage gegenüber der  $4f$ -Lage ( $\alpha_{4f} = 0$ ), absteigend sortiert.

$h_1h_2h_3$	$\alpha_{4h}$
320 322	3,3699
321 323	-3,3699
210 212	3,1302
211 213	-3,1302
120 122	2,4601
121 123	-2,4601
230 232	1,4517
231 233	-1,4517

Um gute Reflexe für den zweiten Fall zu bestimmen, wurden die Gewichte ins Verhältnis gesetzt und anschließend betragsweise sortiert, vgl. Tab. C.3.

Aus der Kombination beider Denkansätze resultieren die Reflexe der Tab. 6.3. Diese Reflexe sind nach den angeführten Kriterien die vorteilhaftesten für die Untersuchung am DESY/HASYLAB.

**Tab. 6.3.:** Die zwanzig vorteilhaftesten Reflexe  $h_1h_2h_3$  von  $\text{YMnFeO}_5$  nach obigen Kriterien. Links die zehn vielversprechendsten für starke  $4f$ -Lage gegenüber der  $4h$ -Lage, rechts die zehn für starke  $4h$ -Lage gegenüber der  $4f$ -Lage, absteigende Reihenfolge.

starke $4f$ -Lagen	starke $4h$ -Lagen
312	122
020	322
310	320
200	210
330	120
220	212
222	323
202	321
022	213
332	211

Ein weiteres entscheidendes Kriterium ist auch hier die Erreichbarkeit des Reflexes auf dem Eulertisch. Für die starken  $4f$ -Lagen war dies leicht zu entscheiden, da die Reflexe 020 und 200 unter den obersten zu finden waren, also solche, deren Richtung mit dem eines Hauptreflexes übereinstimmen.

Für die starken  $4h$ -Lagen wurden jene Reflexe gewählt, die eine Null aufwiesen, also 320, 210 und 120.

---

## 7. Auswertung

### 7.1. Messungen an HPS

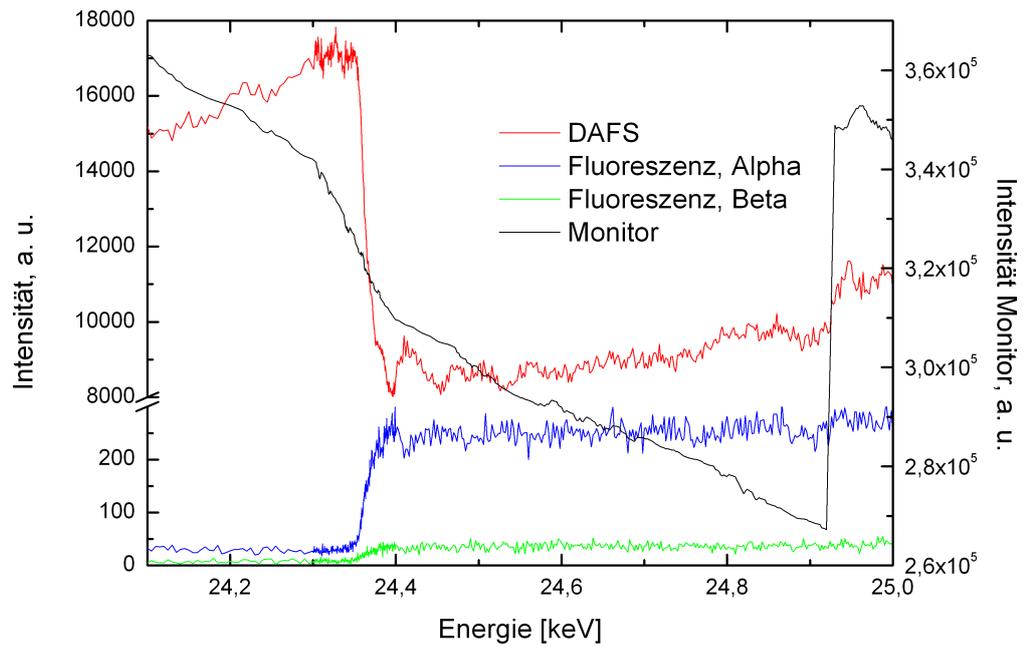
Die experimentellen Daten wurden am DESY/HASYLAB in Hamburg an der Beamline E2 aufgenommen. Für den bereits justierten HPS-Kristall wurden die Reflexe 001, 301 und 110 vermessen.

Die Untersuchungen am Überstruktureflex  $\frac{1}{2}\frac{1}{2}\frac{5}{8}$  von HPS bei einer höheren Energie, sowie die unter Kapitel 6.2.2 aufgeführten Reflexe von YMFO sind für eine weitere Messzeit geplant.

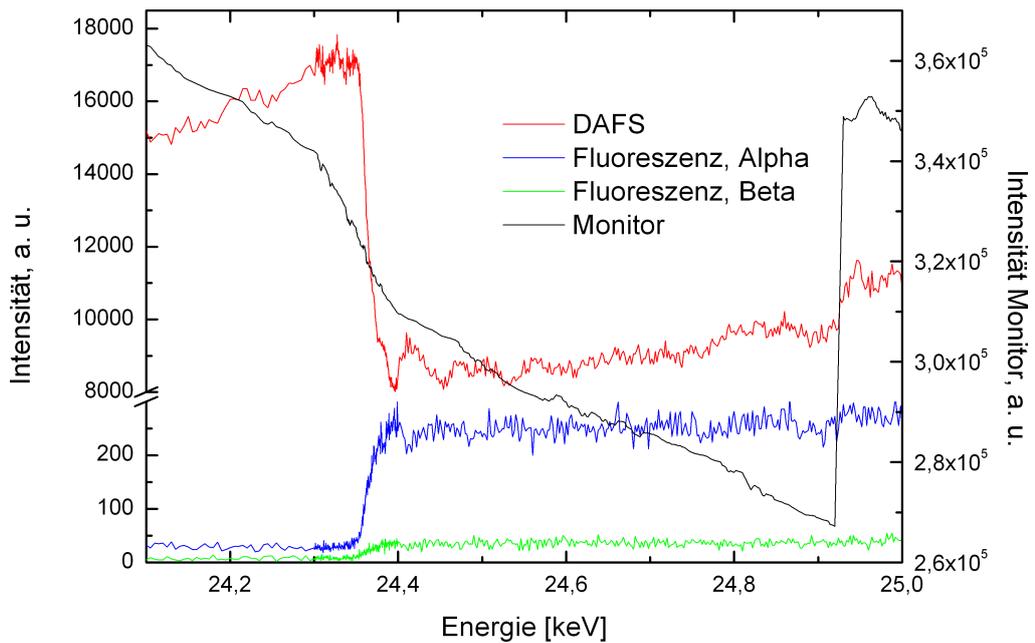
Die experimentellen Daten wurden mit einem gleitenden Durchschnitt geglättet, um den Verlauf der Kurven besser herauszustellen. Damit dieser jedoch nicht verfälscht wird, wurde nur über drei gemittelt, außer den Messkurven für den 001-Reflex an der Ho-L<sub>1</sub>-Kante. Diese wurden über fünf Punkte gemittelt, da hier das Rauschen wesentlich stärker war. Außerdem wurden alle Kantensprünge auf das Intervall [0, 1] normiert, damit die einzelnen Kurven besser miteinander vergleichbar sind, vgl. Abb. 7.1.

In Abb. 7.1a ist der Einfluss der Eingangsintensität (Monitor) erkennbar. Beim Einschleusen neuer Positronen in den Ring, gibt es einen Sprung in der Monitorkurve, der starken Einfluss auf die Photonenprimärintensität hat. An dem zu diesem Zeitpunkt erreichten Energiewert ergibt sich ein Verschiebung der Messkurven in  $y$ -Richtung. Nach Normierung und Glättung ist immer noch ein Einfluss vorhanden, dieser ist jedoch deutlich geringer geworden.

Weiterhin ist zu erkennen, dass es einen Verschiebung zwischen den Oszillationen der DAFS- und der XAFS-Kurven gibt. Liegt bei der DAFS-Kurve ein Maximum vor, so findet sich bei der XAFS-Kurve ein Anstieg.



(a) Reine Messkurven



(b) Korrigierte Messkurven

**Abb. 7.1.:** Beispielhafte Bearbeitung einer Messung. In Abb. 7.1a sind die reinen Messdaten des 301-Reflexes an der Pd-K-Kante zu sehen. Daneben, in Abb. 7.1b, wurde eine Normierung der DAFS- und XAFS-Kurven auf die Eingangsintensität, eine Glättung über fünf Messpunkte mittels gleitendem Durchschnitt und eine Normierung der Kante auf das Intervall  $[0, 1]$  vorgenommen.

## 7.2. Vergleich von Simulation und Messung für HPS

Die erkennbaren Charakteristika in der Messkurve werden mit Kurznamen versehen, diese bestehen aus einem Großbuchstaben und eventuell einem Index. Die Vorkantenfeatures werden mit *A*, die Kantenfeatures mit *B* und die Nachkantenfeatures mit *C* bezeichnet.

Die simulierten Kurven wurden so auf der Energieskala verschoben, dass der optische Vergleich vereinfacht wird.

### 7.2.1. Vergleiche an der Pd–K–Kante

#### Vergleiche der DAFS an der Pd–K–Kante

In Abb. 7.2 sind die DAFS–Kurven des 001- und 301–Reflexes an der Pd–K–Kante zu sehen.

Die experimentelle DAFS–Kurve des 001–Reflexes, vgl. Abb. 7.2a weist drei Features an der Vorkante auf  $A_1$ ,  $A_2$  und  $A_3$  auf, darauf folgt eines an der Kante *B* und vier im Nachkantenbereich  $C_1$ ,  $C_2$ ,  $C_3$ .

Im Gegensatz zum Experiment ist in der Kurve von Modell *A* nur ein Vorkantenfeature auszumachen. Genau wie im Experiment folgt ein Peak auf der Kante. Die ersten beiden Oszillationen nach der Kante befinden sich ziemlich genau an der Position wie das Doppelfeature  $C_1C_2$ . Allerdings sind die Peaks im Modell schärfer voneinander getrennt. Auch das Feature  $C_3$  lässt sich in Modell *A* wiedererkennen, dort ist es jedoch wieder viel schärfer ausgeprägt.

Genau wie im Experiment weist auch Modell  $D_1$  die drei Vorkanten- und das Kantenfeature auf. Der im Experiment folgende Doppelpeak ist hier als ein Peak mit Schulter zu erkennen. Das Feature  $C_3$  des Experiments sind im Modell  $D_1$  nicht festzustellen.

Wie in der DAFS–Kurve zum 001–Reflex sind auch beim 301–Reflex drei Vorkantenfeatures zu sehen, vgl. Abb. 7.2b. Hier werden sie jedoch von zwei Features auf der Kante  $B_1$  und  $B_2$  sowie zwei im Nachkantenbereich  $C_1$ ,  $C_2$  gefolgt.

Modell *A* weist wiederum nur eine einfache Oszillation im Vorkantenbereich auf. Die beiden Kantenfeatures sind jedoch wieder gut zu erkennen. Der folgende Peak  $C_1$  ist nicht zu sehen, dafür jedoch  $C_2$ .

Modell  $D_1$  zeigt die drei Vorkanten-, aber nur eines der Kantenfeatures aus dem Experiment. Das Nachkantenfeature  $C_1$  kann wie in Modell *A* nicht entdeckt werden. Allerdings ist auch hier  $C_2$  gut zu sehen.

In den Plots beider Reflexe passt Modell  $D_1$  besser zum Vorkanten- bzw. Kantenbereich und Modell *A* etwas besser zum Kanten- bzw. Nachkantenbereich. Die jeweiligen Unterschiede zwischen den beiden modellierten Kurven liegen in der unterschiedlichen lokalen Umgebung der absorbierenden Atome begründet.

#### Vergleiche der XAFS an der Pd–K–Kante

In Abb. 7.2 finden sich die XAFS–Kurven zu den Reflexen 001 und 301–Reflexes an der Pd–K–Kante HPS.

Die experimentelle XAFS-Kurve des 001-Reflexes weist kleine Vorkantenfeatures A auf und drei Nachkantenfeatures C<sub>1</sub> bis C<sub>3</sub>.

In Modell A sind keine Vorkantenoszillationen zu sehen. Aber die drei Nachkantenfeatures sind deutlich zu erkennen, wobei ein Überschwingen an der Kante zu verzeichnen ist.

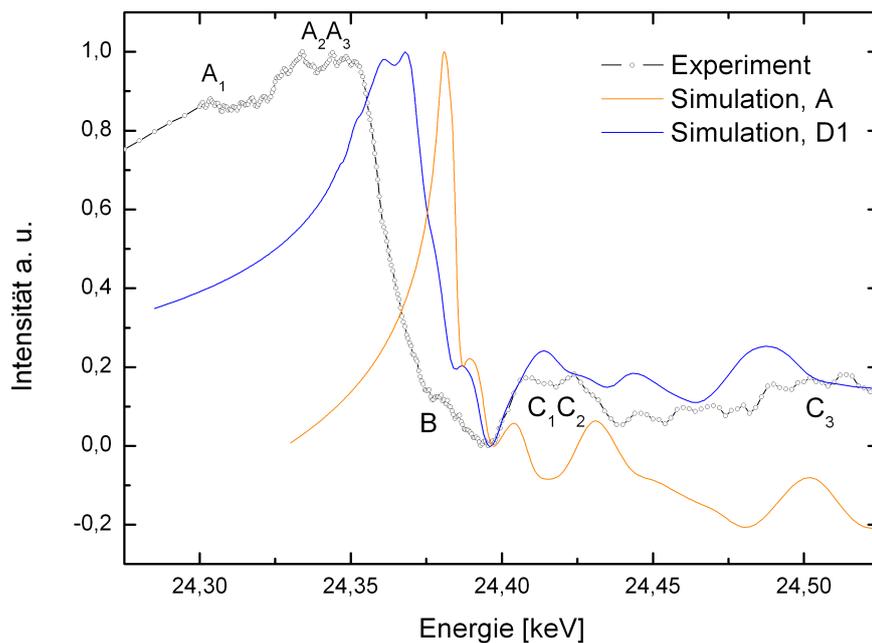
Modell D<sub>1</sub> weist genau wie das Experiment ein Merkmal A auf. Durch ein extremes Überschwingen nach der Kante sind jedoch nur zwei Nachkantenpeaks zu erkennen. Das Minimum zwischen den Peaks fällt jedoch ziemlich genau in jenes zwischen C<sub>2</sub> und C<sub>3</sub>, was vermuten lässt, dass die ersten beiden durch das Überschwingen miteinander verschmolzen sind.

Die experimentelle XAFS-Kurve zum 301-Reflex, vgl. Abb. 7.3b, zeigt ähnlich wie der 001-Reflex ein Vorkantenfeature A, auf das direkt nach der Kante drei Nachkantenfeatures C<sub>1</sub> bis C<sub>3</sub> folgen. Zusätzlich ist noch ein weiteres, recht breites Merkmal C<sub>4</sub> zu sehen.

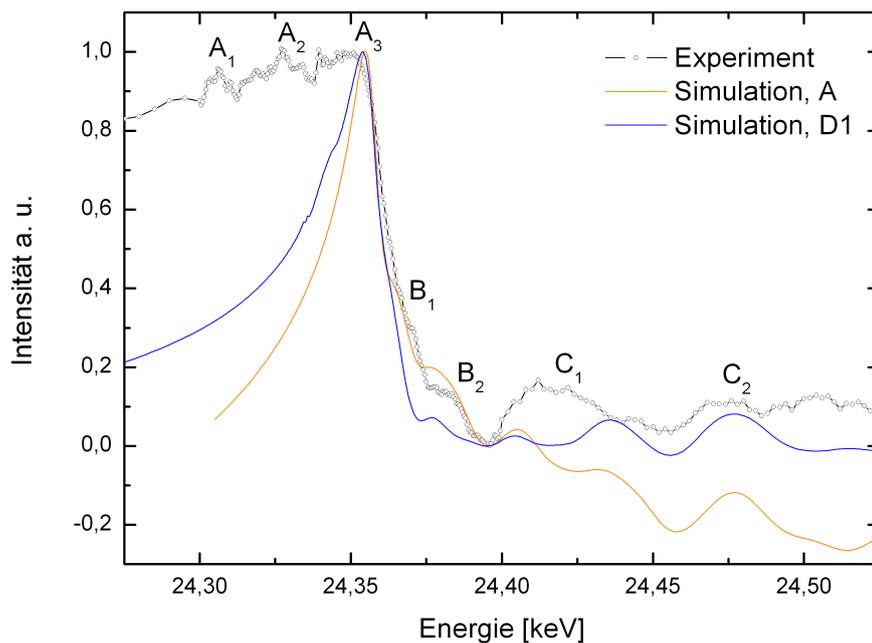
In Modell A ist kein Vorkantenfeature zu erkennen. Die folgenden Nachkantenoszillationen sind jedoch zu sehen und passen in ihrer Breite gut zum Experiment. Der folgende breite Doppelpeak lässt sich gut mit C<sub>4</sub> vereinbaren.

Das Vorkantenfeature A des Experiments ist in Modell D<sub>1</sub> wiederzuerkennen. Wie beim 001-Reflex schwingt auch hier Modell D<sub>1</sub> stark über, daher ist nur ein Nachkantenpeak mit Schulter zu erkennen. Es ist wieder möglich, dass das Überschwingen die drei Peaks miteinander verschmilzt.

Auch in der XAFS passt Modell D<sub>1</sub> besser im Vorkantenbereich, im Nachkantenbereich kann jedoch Modell A etwas besser überzeugen.

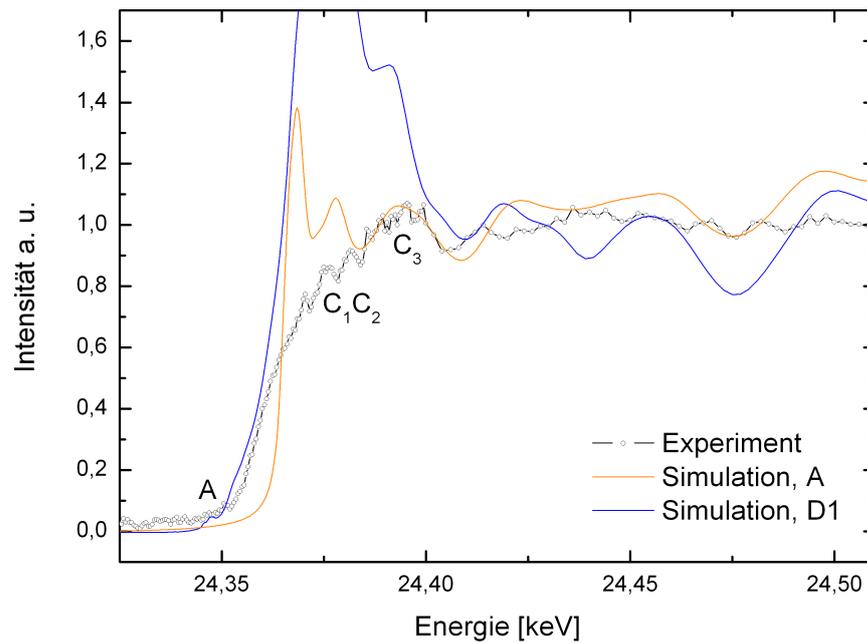


(a) DAFS-Kurven des 001-Reflexes an der Pd-K-Kante

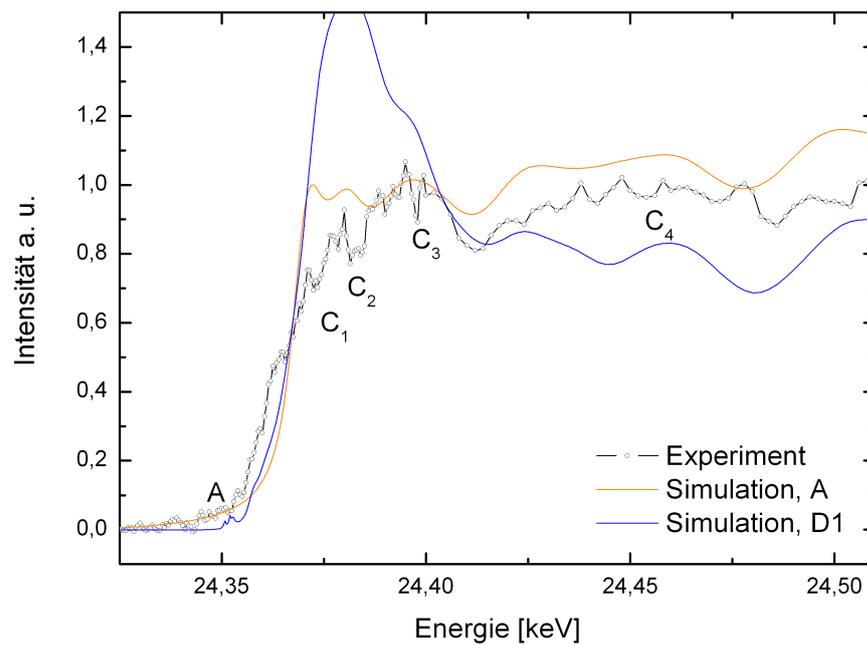


(b) DAFS-Kurven des 301-Reflexes an der Pd-K-Kante

**Abb. 7.2.:** Normierte DAFS-Kurven des 301- und 001-Reflexes an der Pd-K-Kante. Dargestellt sind die simulierten Modelle A (orange) und  $D_1$  (blau), sowie die experimentellen Daten (Kreise).



(a) XAFS-Kurven des 001-Reflexes an der Pd-K-Kante



(b) XAFS-Kurven des 301-Reflexes an der Pd-K-Kante

**Abb. 7.3.:** Normierte XAFS-Kurven des 301- und 001-Reflexes an der Pd-K-Kante. Dargestellt sind die simulierten Modelle *A* (orange) und *D*<sub>1</sub> (blau), sowie die experimentellen Daten (Kreise).

### 7.2.2. Vergleiche an der Ho–L<sub>1</sub>–Kante

Die folgenden Abbildungen enthalten mehrere Kurven für das Modell  $D_1$ . Dies ist durch die zwei unterschiedlichen Ho–Lagen des Modells bedingt, vgl. Abschnitt 5.2. Beide Datensätze wurden sowohl einzeln als auch zusammen gefaltet. Daher resultieren die drei dargestellten  $D_1$ –DAFS–Kurven. Die gemischte Darstellung resultiert aus einem Verhältnis der beiden Teilsimulationen von 1 : 1, da beide Positionen mit der gleichen Häufigkeit im Modell auftreten.

Die Messdaten am 001–Reflex wurden ohne vorherige Kalibrierung der Energie durchgeführt. Der Shift wurde bereits nach der ersten Messung festgestellt. Mit Hilfe eines Nickelfilters wurde die Energie rekaliert und ein systematische Fehler von 31,5 eV erfasst. Der tatsächliche Verschiebung lag jedoch nach Auswertung der Kurven etwas höher. Da der Fokus bei der aktuellen Arbeit jedoch nicht auf der genauen Position der Kante, sondern im Abgleich der Oszillationen lag, sind diese Ungenauigkeiten nicht sehr relevant.

#### Vergleiche der DAFS an Ho–L<sub>1</sub>–Kante

Die Abb. 7.4 enthält die DAFS–Kurven des 001- und 301–Reflexes an der Ho–L<sub>1</sub>–Kante.

Im Experiment zur DAFS am 001–Reflex der Ho–L<sub>1</sub>–Kante, vgl. Abb. 7.4a, ist die erste Oszillation auf der Kante zu sehen, Feature B. Direkt nach der Kante folgen die Features C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub>.

In der Simulation zu Modell A ist ein ähnlicher Verlauf, wie ein Pol erster Ordnung zu sehen. Dies lässt sich im Experiment nicht wiedererkennen.

Die drei Kurven zu Modell  $D_1$  ähneln sich recht stark. Alle zeigen das Kantenfeature B und mehrere Oszillationen nach der Kante.

Die Abb. 7.4b zeigt die DAFS–Kurven zum 301–Reflex. Im Experiment sind wiederum kaum Vorkantenfeatures zu erkennen. Im Kantenbereich findet sich das Feature B und im Nachkantenbereich Feature C.

Modell A zeigt wiederum das polartige Verhalten, das nicht im Experiment zu erkennen ist.

Die drei Simulationen zu Modell  $D_1$  sind fast identisch. Deutlich erkennbar sind die Features B und C des Experiments.

Für die Holmium–Umgebung passt Modell  $D_1$  wesentlich besser als Modell A. Die Faltung der Simulationen der inäquivalenten Positionen  $P_2$  und  $P_{4\text{asymm}}$  bildet eine Mittelung dieser beiden Kurven. Dies ist in beiden Plots erkennbar.

#### Vergleiche der XAFS an Ho–L<sub>1</sub>–Kante

Die XAFS–Kurven zum 001- und 301–Reflexe an der Ho–L<sub>1</sub>–Kante sind in Abb. 7.5 zu finden.

Das XAFS–Experiment am 001–Reflex der Ho–L<sub>1</sub>–Kante weist einige Vorkantenfeatures A auf. Im Nachkantenbereich sind deutlich zwei Features C<sub>1</sub> und C<sub>2</sub> zu erkennen, vgl. Abb. 7.5a.

Modell *A* zeigt keine Vorkantenfeatures und starkes Überschwingen nach der Kante. Aus Gründen der Übersicht wurde der einzelne Peak abgeschnitten. Das folgende lokale Minimum fällt mit einem Minimum des Experiments zusammen.

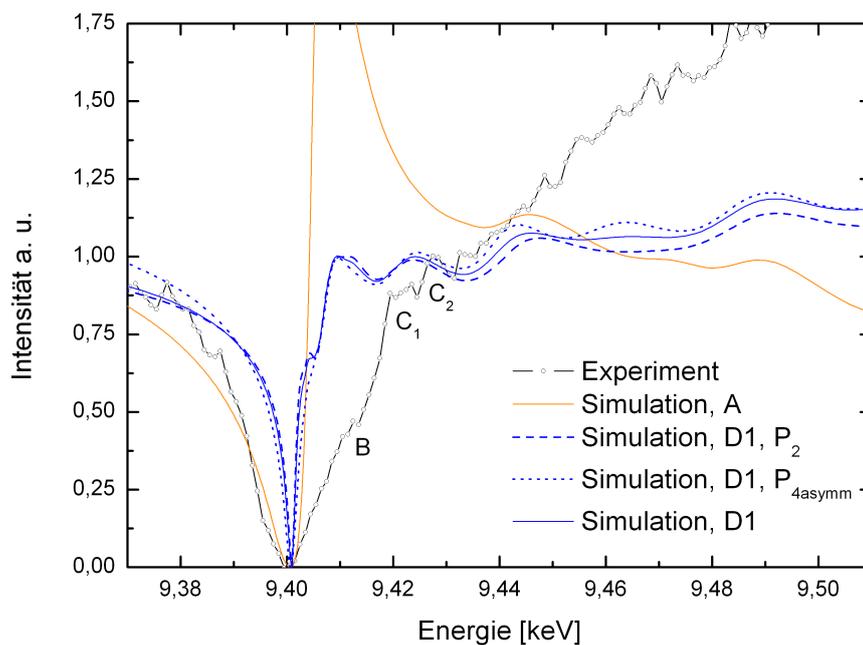
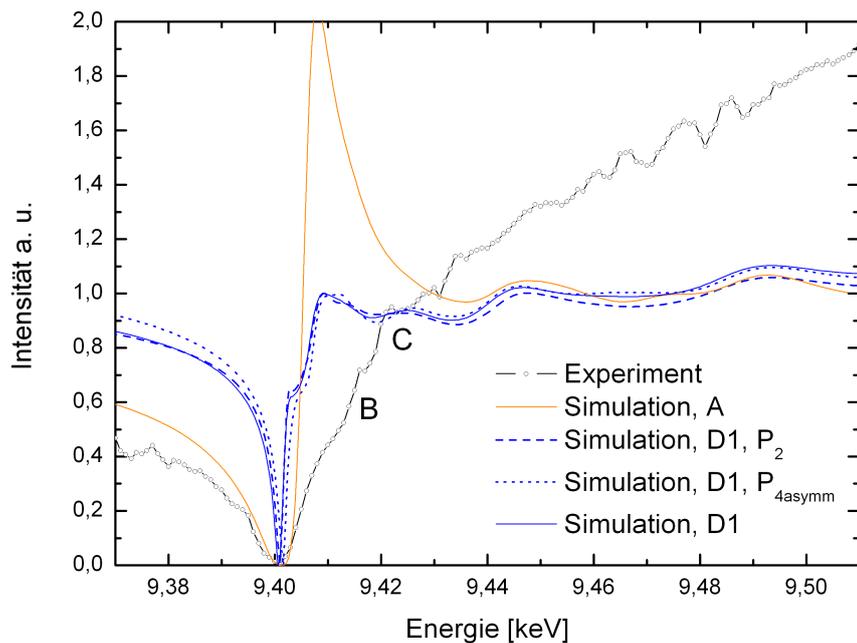
Die Simulationen zu Modell  $D_1$  weisen keine Vorkantenfeatures auf. Nach der Kante folgt ein Überschwingen mit je zwei spitzen Maxima, diese befinden sich ungefähr an der gleichen Position wie Feature  $C_1$ . Die folgende Oszillation ist entfernt vergleichbar mit  $C_2$  und dem folgenden Minimum.

Die experimentellen Daten zum 301–Reflex zeigen wieder leichte Vorkantenfeatures *A*, gefolgt von drei Nachkantenfeatures  $C_1$  bis  $C_3$ .

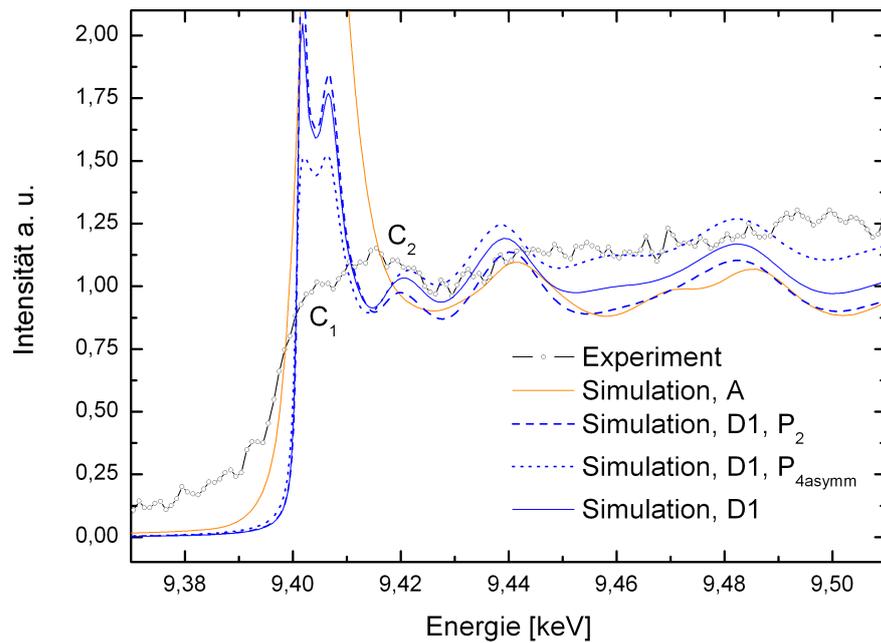
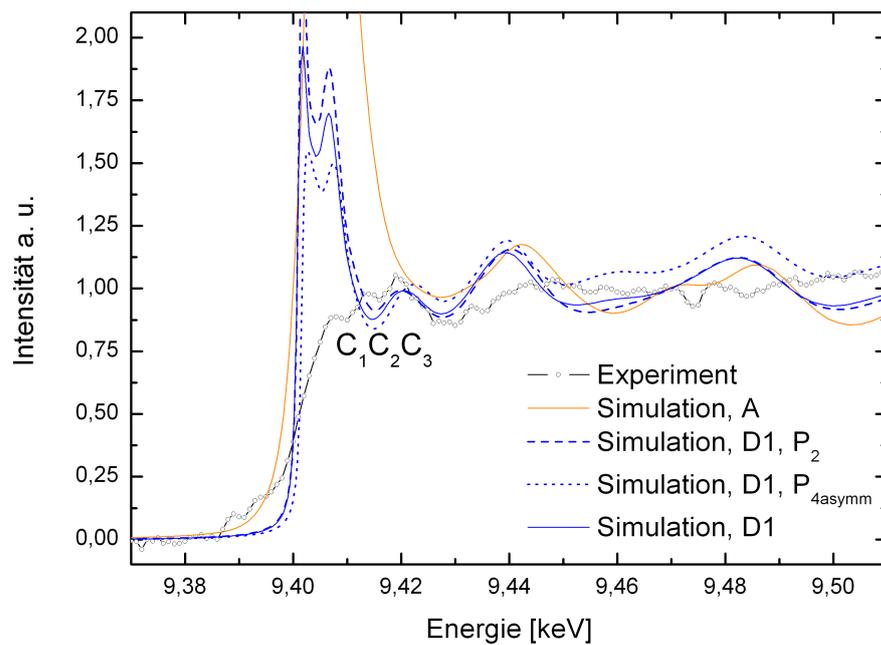
Modell *A* zeigt kein Vorkantenfeature. Es ist jedoch erneut das starke Überschwingen zu sehen, das ungefähr so breit ist wie die Features  $C_1$  bis  $C_3$  zusammen.

Auch in den Simulationen zu Modell  $D_1$  ist diesmal kein Vorkantenfeature zu erkennen. Nach der Kante ist ein starkes Überschwingen zu erkennen, das in einer Doppelspitze endet, darauf folgt ein wesentlich kleineres Feature. Diese drei lassen sich recht gut mit  $C_1$  bis  $C_3$  in Verbindung bringen.

Zusammengefasst passt das Modell  $D_1$  ein besser zum DAFS–Experiment. Die XAFS–Kurven werden von beiden Modellen jedoch ungefähr gleich gut getroffen. Prinzipiell gibt es für beide Modelle keine wirklich zufriedenstellende Übereinstimmung mit dem Experiment. Das Hauptaugenmerk bei der Anpassung der Parameter lag jedoch auch in der Angleichung der simulierten DAFS–Kurven an experimentellen DAFS–Kurven. Natürlich liegen auch bei der Untersuchung der Ho– $L_1$ –Kante die Unterschiede zwischen den Modellen und insbesondere zwischen den Positionen  $P_{4\text{symm}}$ ,  $P_2$  und  $P_{4\text{asymm}}$  in der unterschiedlichen Umgebung der Absorber.

(a) DAFS-Kurven des 001-Reflexes an der Ho-L<sub>1</sub>-Kante(b) DAFS-Kurven des 301-Reflexes an der Ho-L<sub>1</sub>-Kante

**Abb. 7.4.:** Normierte DAFS-Kurven des 301- und 001-Reflexes an der Ho-L<sub>1</sub>-Kante. Dargestellt sind die simulierten Modelle A (orange) und D<sub>1</sub> (blau), sowie die experimentellen Daten (Kreise).

(a) XAFS-Kurven des 001-Reflexes an der Ho- $L_1$ -Kante(b) XAFS-Kurven des 301-Reflexes an der Ho- $L_1$ -Kante

**Abb. 7.5.:** Normierte XAFS-Kurven des 301- und 001-Reflexes an der Ho- $L_1$ -Kante. Dargestellt sind die simulierten Modelle A (orange) und D1 (blau), sowie die experimentellen Daten (Kreise).

### 7.2.3. Interpretation der Oszillationen am Beispiel des 301–Reflexes an der Pd–K–Kante

Bei der Untersuchung der Pd–K–Absorptionskante rückt das  $1s$ –Orbital in den Fokus. Wie in Abschnitt 2.1 kurz vorgestellt, steht  $K$  für die Hauptquantenzahl  $n = 1$ . Hierzu gibt es nur die Nebenquantenzahl  $l = 0$  bzw.  $l = s$ .

Durch die Auswahlregeln der Quantenmechanik

$$\Delta l = \pm 1$$

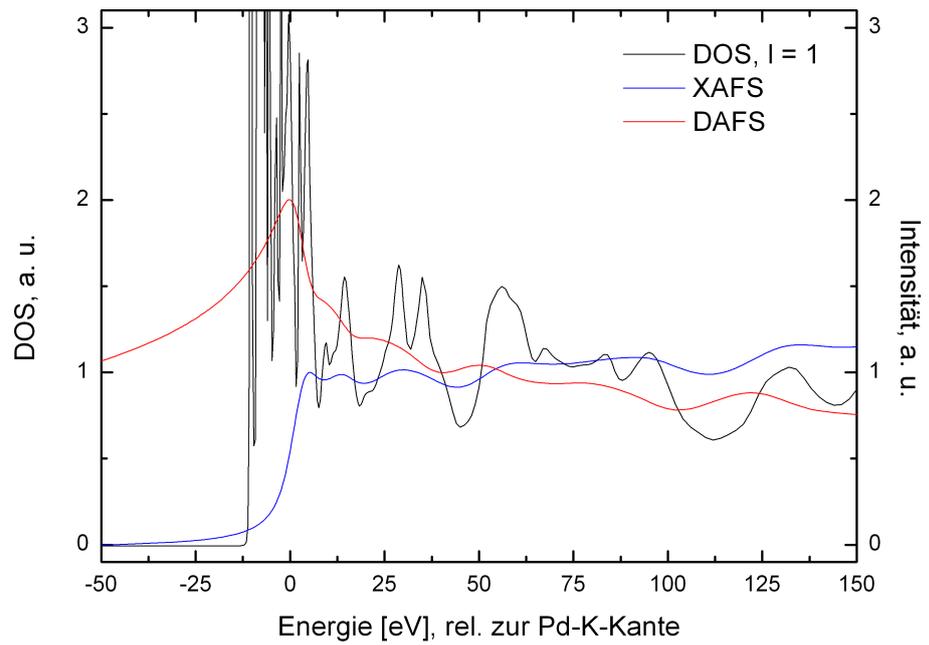
kann das angeregte Elektronen aus dem  $1s$ –Orbital nur in einen Zustand mit  $p$ –Symmetrie ( $l = 1$ ) übergehen. Für Palladium mit der Elektronenkonfiguration  $[\text{Kr}]4d^{10}5s^0$  ist das nächste unbesetzte Orbital mit dieser Eigenschaft das  $5p$ –Orbital.

Interessant ist nun der Blick auf die Zustandsdichte (engl. density of state, DOS) von HPS. Bei der Simulation mit FDMNES wird die DOS mitbestimmt, um die Übergangswahrscheinlichkeiten zu berechnen. In Abb. 7.6 beinhaltet eine Übersicht der DOS für  $l = 1$ , der XAFS und der DAFS für die Modelle  $A$  und  $D_1$ . Die dargestellten Kurven wurden wiederum auf das Intervall  $[0, 1]$ –normiert.

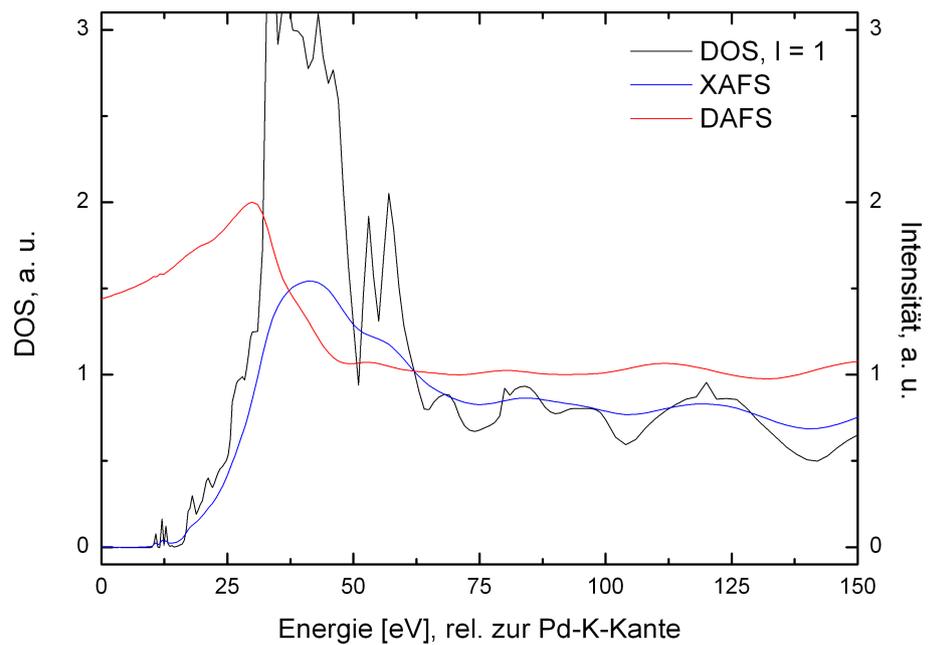
Zu erkennen ist, dass in der DOS zu Modell  $A$  ein plötzlicher, starker Anstieg zu verzeichnen ist, vgl. Abb. 7.6a. In der DOS zu Modell  $D_1$  jedoch ist der Kantenanstieg weniger abrupt und auch nicht so hoch wie in Modell  $A$ . Hier erkennt man die Ursache für die Vorkantenfeatures im Modell  $D_1$ .

Insgesamt lässt sich ein Zusammenhang zwischen DOS und XAFS feststellen, bei einem Anstieg der DOS, findet sich meist auch ein Anstieg der XAFS. Beispiele finden sich z. B. bei ca. 13 eV und 112 eV in Abb. 7.6a sowie 37 eV in Abb. 7.6b.

Die Oszillationen der DAFS–Kurve hingegen sind um  $\pi/2$  versetzt. Bei einem Maximum in XAFS und DOS ist in der DAFS ein Abfall der Kurve zu verzeichnen, z. B. bei 13 eV in Abb. 7.6a. Dieses Verhalten hat seine Ursache in der Kramers–Kronig–Transformation (2.5).



(a) Modell A

(b) Modell D<sub>1</sub>

**Abb. 7.6.:** Zusammenhang zwischen DOS (schwarz) und XAFS (blau) bzw. DAFS (rot) für den 301-Reflex an der Pd-K-Kante.

### 7.3. Auswertung der Simulationen von YMFO

Die folgenden Abbildungen stellen eine Zusammenstellung der erhaltenen FDMNES-Simulationen zu YMFO dar. Die Daten wurden mit den Standardparametern von FDMNES für die Faltung erstellt. Eine Verfeinerung der Parameter war noch nicht sinnvoll, da keine Messdaten zum Vergleich vorlagen.

Alle Kurven wurden auf das Intervall  $[0, 1]$  normiert, um eine gute Vergleichbarkeit zu gewährleisten. Außerdem wurden die Kurven in  $y$ -Richtung versetzt zueinander aufgetragen, da diese zum Teil fast deckungsgleich waren und sonst ein Vergleich erschwert wäre.

Durch die Wahl der Reflexe, wie unter Abschnitt 6.2.2 beschrieben, resultieren konstante Signale für die Reflexe 320, 210 und 120, falls der Absorber auf der Oktaderlage TMO positioniert ist. Das bedeutet für Modell B die Fe-K-Kante und für Modell C die Mn-K-Kante.

Falls bei der experimentellen Untersuchung dieser drei Reflexe ein konstantes DAFS-Signal an der Fe-K-Kante detektiert wird, ist dies eine Bestätigung für Modell B, vgl. Abb. 7.7a. Sind die DAFS-Kurven der drei Reflexe an der Mn-K-Kante konstant, so wird Modell C bestätigt, vgl. Abb. 7.8b.

Werden die XAFS-Kurven der beiden Modelle an den jeweiligen Kurven verglichen, vgl. Abb. 7.9, so sind nur geringe Unterschiede sichtbar. Eine Entscheidung, welches Modell vorliegt, ist anhand dieser Kurven schwierig.

In Abb. 7.9a ist ein extrem starker Peak vor der Absorptionskante zu erkennen. Im Vergleich zu den anderen Kurven sind bei entsprechenden Energien ebenfalls Features zu erkennen. Diese fallen dort jedoch geringer aus. Wahrscheinlich wurde für die Fermi-Energie ein zu niedriger Wert durch die Software bestimmt. Mit Variation der Parameter ist es die Grenze der besetzten elektronischen Zustände im Nachhinein zu korrigieren.

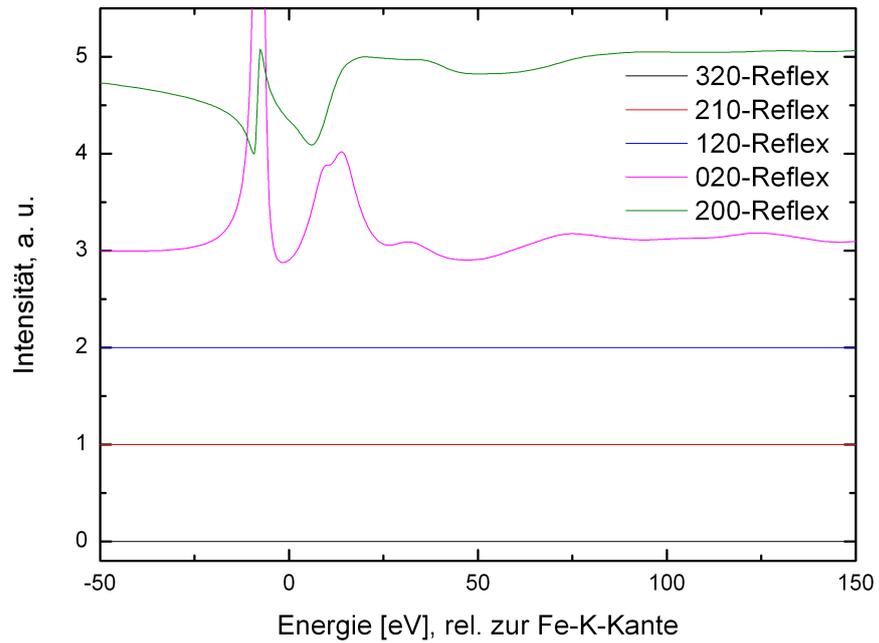
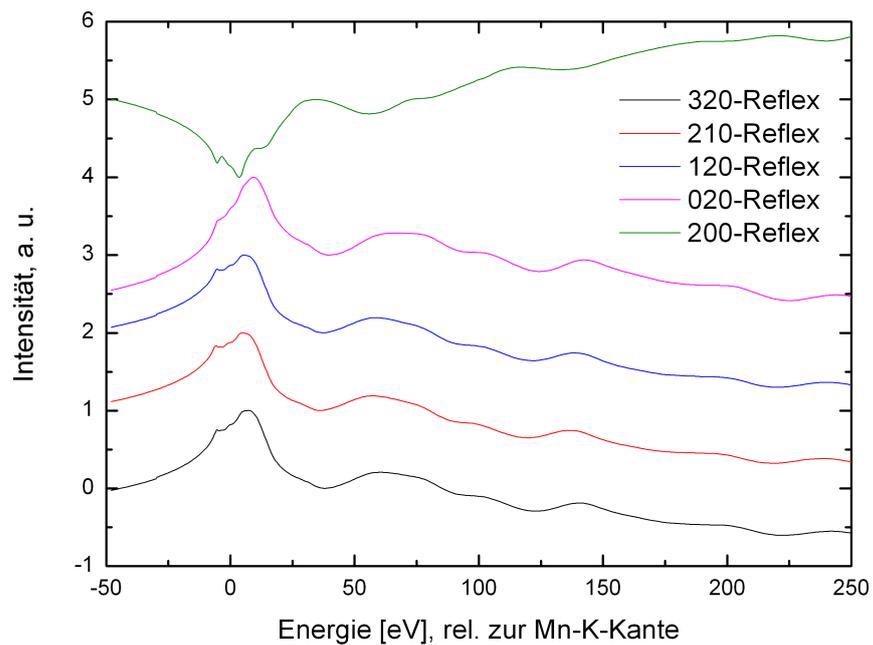
(a) DAFS, Modell B, Fe auf  $TM_O$  als Absorber(b) DAFS, Modell B, Mn auf  $TM_P$  als Absorber

Abb. 7.7.: DAFS-Kurven zum Modell B von YMFO

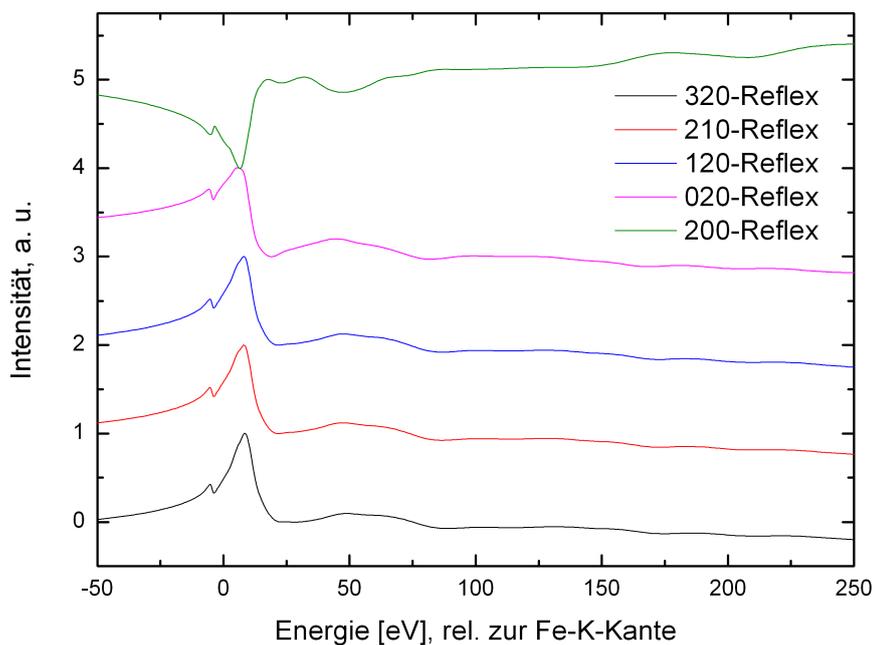
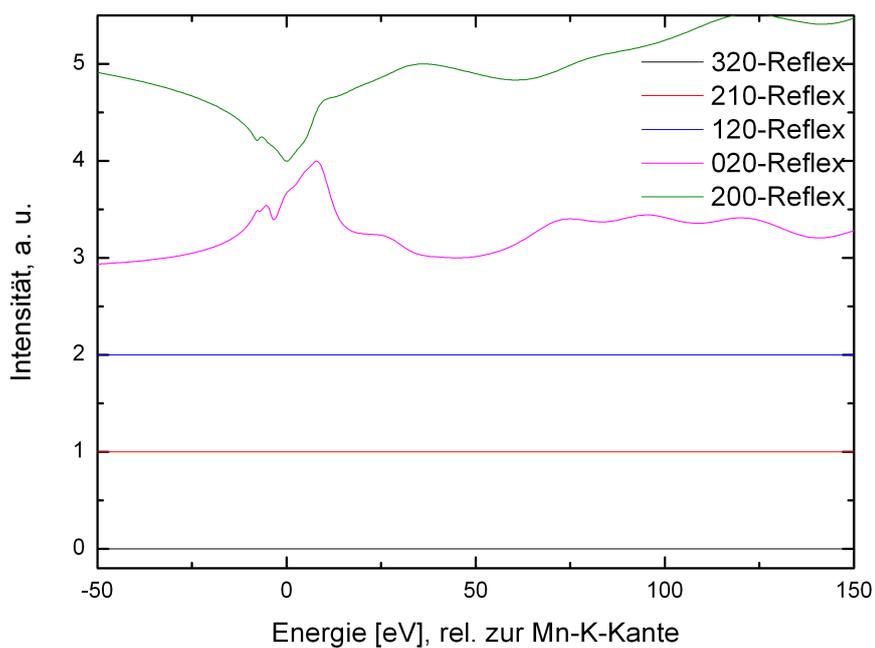
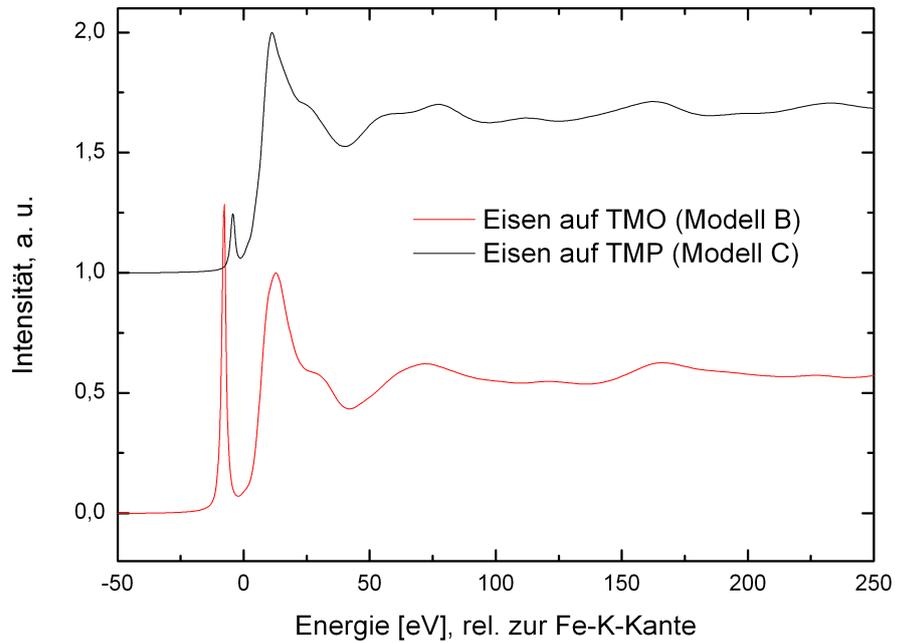
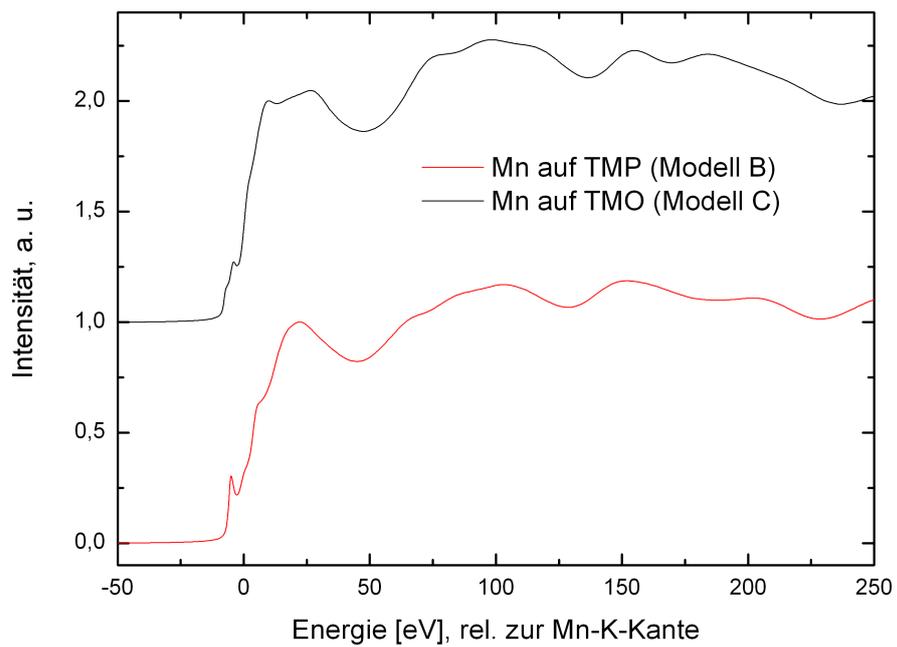
(a) DAFS, Modell C, Fe auf  $TM_P$  als Absorber(b) DAFS, Modell C, Mn auf  $TM_O$  als Absorber

Abb. 7.8.: DAFS-Kurven zum Modell C von YMFO



(a) XAFS, Fe als Absorber



(b) XAFS, Mn als Absorber

Abb. 7.9.: XAFS-Kurven an der Fe-K- und Mn-K-Kante von YMFO.

## 8. Zusammenfassung und Ausblick

Die Nutzung der DAFS ist für die beiden vorgestellten Strukturen die Methode der Wahl. Die Lageselektivität ermöglicht die gezielte Untersuchung von Reflexen, die durch geeignete Auswahlkriterien einen hohen Informationsgehalt versprechen.

Für den Kristall Holmium–Palladium–Silizium wurden in der Simulation der DAFS–Kurve die Modelle *A* und *D*<sub>1</sub> getestet. Im Vergleich mit den experimentellen Kurven hat sich jedoch herausgestellt, dass keines der Modelle durchweg befriedigende Resultate aufwies. Modell *D*<sub>1</sub> hat speziell den Vorkantenbereich der Pd–K–Kante gut darstellen können und traf auch die Ho–L<sub>1</sub>–Kante besser. Modell *A* konnte jedoch den Nachkantenbereich der Pd–K–Kante etwas besser erklären. Die Unterschiede zwischen den simulierten Kurven liegen in der lokalen Struktur der absorbierenden Atome.

Es ist also wahrscheinlich, dass keines der Modelle allein die Struktur von HPS erklären kann, sondern eher eine Kombination beider Modelle im Realkristall vorliegt. Die Wiederholung einer Schicht in der Stapelfolge hat zwar eine etwas höhere Energie als die anderen Kombinationen, aber dieser Unterschied scheint nicht zu groß zu sein, um diese Reihenfolge zu verhindern.

Die komplexe Struktur von HPS stellt eine Herausforderung dar, da die große Anzahl von Atomen innerhalb der Superzelle die Anschaulichkeit erschwert und die Zahl der Besetzungsmöglichkeit stark erhöht. Zusätzlich erhöhen sich damit auch die Anforderungen an die Hardware zur Simulation der Modelle.

Für genauere Ergebnisse sollen die beiden anderen Ho–Kanten L<sub>2</sub> und L<sub>3</sub> simuliert werden. Aufgrund des besseren Signal–zu–Rausch–Verhältnisses werden daraus voraussichtlich bessere Erkenntnisse hinsichtlich der Stapelung der Schichten resultieren. Die experimentellen Daten wurden bereits im Rahmen der Diplomarbeit aufgenommen.

Im Weiteren sind Untersuchungen an verwandten Siliziden geplant. Die Resultate sollen einen tieferen Einblick in die Wechselwirkungen von Struktur und Eigenschaften der Familie  $RE_2PdSi_3$  gewähren.

Für die Struktur des Yttrium–Mangan–Eisen–Oxids wurden die Simulationen der Besetzungsvarianten *B* und *C* miteinander verglichen. Dabei wurde festgestellt, dass mit Hilfe der Reflexe 320, 210 und 120 eindeutig zwischen diesen beiden Modellen unterschieden werden kann.

Das Element, bei dessen DAFS–Messung ein konstantes Signal erscheint, ist auf der Oktaederlage positioniert. Kann dieses Verhalten jedoch nicht festgestellt werden, müssen noch die beiden anderen Modelle *A* und *D* zum Vergleich hinzugezogen werden. Für diese Besetzungsmodelle wird sich jedoch die Simulation erschweren, da eine ungeordnete Verteilung des Eisens angenommen werden muss. Ein solches Modell bedeutet jedoch eine riesige Elementarzelle und damit auch sehr hohe Anforderungen an Rechenzeit und Speicheraufwand. Eine gute Näherung wäre die gewichtete Faltung beider Modelle.

Ferner sollen Messungen an weiteren YMFO-Einkristallen mit anderen Eisenanteilen  $\xi$  durchgeführt werden.

Die Theorie der Patterson-Mengen als Modell für Quasikristalle wurde vorgestellt und konnte erfolgreich auf obige Strukturen angewandt werden. Die Patterson-Mengen erlauben jedoch keine Phaseninformationen. Diese kann jedoch durch die Nutzung von fastperiodischen Mengen rekonstruiert werden.

Es konnte gezeigt werden, dass die von van Smaalen [4] Darstellung der Modulationsfunktion für modulierte Phasen mathematisch korrekt ist, auch für Phasen mit mehr als einem Modulationsvektor. Dieser Ansatz wurde dann leicht abgewandelt und auf das System HPS angewandt.

## A. Absorptionskanten

Auflistung der in dieser Arbeit benötigten Absorptionskanten nach [45].

Element	Typ	Energie in keV
Silizium	K	1,839
Mangan	K	6,538
Eisen	K	7,111
Yttrium	K	17,038
Palladium	K	24,347
	K	55,616
Holmium	L <sub>1</sub>	9,399
	L <sub>2</sub>	8,915
	L <sub>3</sub>	8,067



## B. Cromer–Mann–Parameter für die Approximation der Thomsonstreuamplitude

Dieser Abschnitt enthält eine Auflistung der Parameter für die Thomsonstreuamplituden (vgl. Gl. 2.4) nach Cromer und Mann der Elemente, die für diese Arbeit von Interesse waren.

	$i = 1$	$i = 2$	$i = 3$	$i = 4$
SAUERSTOFF, O (8)				
$a_i$	3,049	2,287	1,546	0,867
$b_i$	13,277	5,701	0,324	32,909
$c$	0,251			
SILIZIUM, Si (14)				
$a_i$	6,292	3,035	1,989	1,541
$b_i$	2,439	32,334	0,678	81,694
$c$	1,141			
MANGAN, Mn (25)				
$a_i$	11,282	7,357	3,019	2,244
$b_i$	5,341	0,343	17,867	83,754
$c$	1,090			
EISEN, Fe (26)				
$a_i$	11,769	7,357	3,522	2,305
$b_i$	4,761	0,307	15,354	76,881
$c$	1,090			
YTTRIUM, Y (39)				
$a_i$	17,776	10,295	5,726	3,266
$b_i$	1,403	12,801	0,126	104,354
$c$	1,912			
PALLADIUM, Pd (46)				
$a_i$	19,332	15,502	5,295	0,606
$b_i$	0,699	7,989	25,205	76,899
$c$	5,266			
HOLMIUM, Ho (67)				
$a_i$	26,905	17,294	14,558	3,638
$b_i$	2,071	0,198	11,441	92,657
$c$	4,568			



## C. Tabellen zur Auswertung der Reflexe

Die folgenden Tabellen stellen einen Einblick in das Vorgehen bei der Bestimmung von interessanten Reflexen dar, die später experimentell am DESY/HASYLAB untersucht werden sollten.

**Tab. C.1.:** Reflexe  $h_1h_2h_3$  an Holmium–Palladium–Silizium sortiert nach Sprunghöhe, vom höchsten zum niedrigsten, an den Absorptionskanten (Palladium–K–Kante und Holmium–L–Kanten)

Ho–L <sub>1</sub>	Ho–L <sub>2</sub>	Ho–L <sub>3</sub>	Pd–K
221	113	001	333
113	301	111	331
301	221	003	223
303	003	223	303
003	303	301	221
223	223	113	113
111	111	303	301
001	001	221	003
322	322	320	111
320	320	312	001
312	312	310	332
310	310	212	330
212	212	202	322
202	202	210	320
210	210	102	312
102	102	200	222
200	200	100	310
323	100	213	302
100	313	311	220
313	321	203	212
321	213	103	300
213	311	211	202
311	203	222	210
203	103	302	112
103	211	220	323
211	222	201	102
222	302	300	200
302	220	112	313
220	201	101	321
201	300	002	002
300	112	110	110
112	101	313	100
101	002	321	213
002	110	322	311
110	323	323	203
330	330	330	103
331	331	331	211
332	332	332	201
333	333	333	101

**Tab. C.2.:** Kristallographische Gewichte der Elemente bei HPS und das Verhältnis der Gewichte von Holmium und Palladium.

$h_1h_2h_3$	$\alpha_{\text{Ho}}$	$\alpha_{\text{Pd}}$	$\alpha_{\text{Si}}$	$\alpha_{\text{Ho}}/\alpha_{\text{Pd}}$
001	32	-16	-48	-2
002	32	16	48	2
003	32	-16	-48	-2
100	32	-8	-24	-4
101	32	8	24	4
102	32	-8	-24	-4
103	32	8	24	4
110	32	16	48	2
111	32	-16	-48	-2
112	32	16	48	2
113	32	-16	-48	-2
200	32	-8	-24	-4
201	32	8	24	4
202	32	-8	-24	-4
203	32	8	24	4
210	32	-8	-24	-4
211	32	8	24	4
212	32	-8	-24	-4
213	32	8	24	4
220	32	16	48	2
221	32	-16	-48	-2
222	32	16	48	2
223	32	-16	-48	-2
300	32	16	48	2
301	32	-16	-48	-2
302	32	16	48	2
303	32	-16	-48	-2
310	32	-8	-24	-4
311	32	8	24	4
312	32	-8	-24	-4
313	32	8	24	4
320	32	-8	-24	-4
321	32	8	24	4
322	32	-8	-24	-4
323	32	8	24	4
330	32	16	48	2
331	32	-16	-48	-2
332	32	16	48	2
333	32	-16	-48	-2

**Tab. C.3.:** Kristallographische Gewichte der Wyckoff-Lagen  $4f$  und  $4h$  bei YMFO und das Verhältnis der beiden Gewichte. Tabelliert sind nur jene Lagen, die die allgemeinen Reflektionsbedingungen, vgl. [21],  $0kl, k = 2n$  und  $h0l, h = 2n$  erfüllen (sonst sind beide kristallographischen Gewichte Null). Außerdem wurden jene Reflexe entfernt, für die galt  $\alpha_{4f} = 0$ .

$h_1h_2h_3$	$\alpha_{4f}$	$\alpha_{4h}$	$ \alpha_{4f}/\alpha_{4h} $
220	4,0000	-0,1983	20,1715
222	-3,9997	-0,1983	20,1699
200	4,0000	0,7396	5,4083
202	-3,9997	0,7396	5,4079
020	4,0000	-1,0725	3,7296
022	-3,9997	-1,0725	3,7293
310	-4,0000	-1,1737	3,4080
312	3,9997	-1,1737	3,4078
330	-4,0000	1,8031	2,2184
332	3,9997	1,8031	2,2182
110	-4,0000	1,8625	2,1477
112	3,9997	1,8625	2,1475
130	-4,0000	-2,8612	1,3980
132	3,9997	-2,8612	1,3979
002	-3,9997	4,0000	0,9999
223	0,0754	0,1983	0,3802
221	-0,0251	0,1983	0,1266
203	0,0754	-0,7396	0,1019
023	0,0754	1,0725	0,0703
313	-0,0754	1,1737	0,0642
333	-0,0754	-1,8031	0,0418
113	-0,0754	-1,8625	0,0405
201	-0,0251	-0,7396	0,0339
133	-0,0754	2,8612	0,0264
021	-0,0251	1,0725	0,0234
311	0,0251	1,1737	0,0214
003	0,0754	-4,0000	0,0189
331	0,0251	-1,8031	0,0139
111	0,0251	-1,8625	0,0135
131	0,0250	2,8612	0,0087
001	-0,0251	-4,0000	0,0063

# Tabellenverzeichnis

2.1. Nomenklatur von Punkten, Geraden und Ebenen . . . . .	10
2.2. Die Kristallsysteme . . . . .	11
4.1. Wyckoff-Lagen von $\text{HoSi}_2$ . . . . .	39
4.2. Beispiel für die kommensurable Modulation . . . . .	43
4.3. Mit Palladium besetzte Positionen in den einzelnen Schichten . . . . .	45
4.4. Positionen der Schichten in den Superzellen . . . . .	46
4.5. Wyckoff-Lagen von $\text{YMn}_2\text{O}_5$ . . . . .	49
4.6. Besetzungswahrscheinlichkeiten der einzelnen Modelle von YMFO . . . . .	52
6.1. Ausgewählte Elektronenübergänge von Ho und Pd . . . . .	62
6.2. Reflexe mit starker $4h$ -Lage . . . . .	64
6.3. Die zwanzig vorteilhaftesten Reflexe von $\text{YMnFeO}_5$ . . . . .	64
C.1. Reflexe an Holmium-Palladium-Silizium sortiert nach Sprunghöhe . . . . .	88
C.2. Kristallographische Gewichte bei HPS . . . . .	89
C.3. Kristallographische Gewichte bei YMFO . . . . .	90

# Abbildungsverzeichnis

2.1. Streuvektor $\mathbf{q}$ . . . . .	6
2.2. Penrose–Parkettierung . . . . .	12
2.3. Beispiel für kommensurable Komposite . . . . .	13
4.1. Struktur von $\text{HoSi}_2$ . . . . .	40
4.2. Übersicht über mögliche HPS–Schichten . . . . .	41
4.3. Aufbau der Superzelle $D_1$ . . . . .	42
4.4. $(2 \times 2 \times 1)$ –Überstruktur von $\text{HoSi}_2$ . . . . .	44
4.5. Eindimensionale Sphäre $\mathcal{S}^1 \in \mathbb{R}^2$ . . . . .	47
4.6. Struktur von $\text{YMn}_2\text{O}_5$ . . . . .	49
5.1. Umgebungen der Modelle für die Simulation von HPS . . . . .	58
5.2. Oktaeder- und Pyramidallage bei YMFO . . . . .	59
6.1. 6–Kreis–Goniometer an Beamline E2 an DORIS . . . . .	61
7.1. Beispiel Bearbeitung einer Messung . . . . .	66
7.2. Normierte DAFS–Kurven, an 301 und 001 Pd–K . . . . .	69
7.3. Normierte XAFS–Kurven, an 301 und 001 Pd–K . . . . .	70
7.4. Normierte DAFS–Kurven, an 301 und 001 Ho– $L_1$ . . . . .	73
7.5. Normierte XAFS–Kurven, an 301 und 001 Ho– $L_1$ . . . . .	74
7.6. Zusammenhang zwischen DOS und DAFS bzw. XAFS . . . . .	76
7.7. DAFS–Kurven zum Modell B von YMFO . . . . .	78
7.8. DAFS–Kurven zum Modell C von YMFO . . . . .	79
7.9. XAFS–Kurven an der Fe–K- und Mn–K–Kante von YMFO . . . . .	80

## Literatur

- [1] Tang, F., Frontzek, M., Dshemuchadse, J., Leisegang, T., Zschornak, M., Mietrach, R., Hoffmann, J.-U., Löser, W. u. a. „Crystallographic superstructure in  $R_2\text{PdSi}_3$  ( $R$  = heavy rare earth) compounds“. In: *Physical Review B* 84. 104105 (2011). DOI: [10.1103/PhysRevB.84.104105](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.84.104105). URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.84.104105>.
- [2] Wunderlich, F., Leisegang, T., Weißbach, T., Zschornak, M., Stöcker, H., Dshemuchadse, J., Lubk, A., Führlich, T. u. a. „EXAFS, XANES, and DFT study of the mixed-valence compound  $\text{YMn}_2\text{O}_5$ : Site-selective substitution of Fe and Mn“. In: *Physical Review B* 82 (2010). DOI: [10.1103/PhysRevB.82.014409](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.82.014409). URL: <http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.82.014409>.
- [3] Joly, Y. *FDMNES User's Guide*. Webpage. Aug. 2011. URL: <http://www.neel.cnrs.fr/spip.php?article876>.
- [4] Smaalen, S. van. *Incommensurate Crystallography*. 1. Aufl. Bd. 21. IUCr Monographs on Crystallography. Oxford University Press, USA, 2007, S. 1–47.
- [5] Greenwood, N. N. und Earnshaw, A. *Chemie der Elemente*. 1. Aufl. VCH Verlagsgesellschaft mbh, 1990.
- [6] Schulz, H. *Atome, Moleküle und optische Physik 1*. 1. Aufl. Springer – Verlag, 2008, S. 85–90. DOI: [10.1007/978-3-540-30617-7](https://doi.org/10.1007/978-3-540-30617-7).
- [7] Demtröder, W. *Experimentalphysik 3*. 3. Aufl. Springer – Verlag, 2005, S. 188–192.
- [8] Leisegang, T. „Röntgenographische Untersuchung von Seltenerdverbindungen mit besonderer Berücksichtigung modulierter Strukturen: Die Antwort der Kristallstruktur auf Stöchiometrieabweichungen“. Diss. Technische Universität Bergakademie Freiberg, 2010.
- [9] Tsai, W. C., Hsu, H. C., Hsu, H. F. und Chen, L. J. „Vacancy Ordering in self-assembled erbium silicide nanowires on atomically clean Si(001)“. In: *Applied Surface Science* 244 (2005), S. 115–119. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433204016551>.
- [10] Cross, J. O. „Analysis of Diffraction Anomalous Fine Structure“. Diss. University of Washington, 1996. URL: <http://cars9.uchicago.edu/dafs/thesis/>.
- [11] Materlik, G., Sparks, C. J. und Fischer, K. *Resonant Anomalous X-Ray Scattering: Theory and Applications*. 1. Aufl. North-Holland, 1994, S. 389–420.
- [12] Meyer, D. C. und Leisegang, T. *Röntgendiffraktometrie und Röntgenspektroskopie*. Skript zur Vorlesung. 2012.
- [13] Birkholz, M. *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*. 1. Aufl. VCH Verlagsgesellschaft mbh, 2006, S. 1–37. URL: <http://www.scribd.com/doc/35828786/Thin-Film-Analysis-by-X-Ray-Scattering>.

- [14] Kleber, W. *Einführung in die Kristallographie*. Hrsg. von Bautsch, Hans-Joachim und Bohm, Joachim. 18. Aufl. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 1998, S. 360–364.
- [15] Meyer, D. C. „Anwendung von Röntgen–Absorptionsspektroskopie und Röntgen–Diffraktometrie unter resonanten Streubedingungen zur Charakterisierung der strukturellen Nahordnung und des Phasenbestandes“. Diss. Technische Universität Dresden, 2000.
- [16] Rupp, B. *Calculation of atomic scattering factors*. Webpage. Dez. 2009. URL: <http://www.ruppweb.org/Xray/comp/scatfac.htm>.
- [17] Cromer, D. T. und Liberman, D. „Relativistic Calculation of Anomalous Scattering Factors for X Rays“. In: *The Journal of Chemical Physics* 53. 5 (1970), S. 1891–1898.
- [18] Wondratschek, H. und Müller, U. *International Tables for Crystallography*. Bd. A1. Reidel Dordrecht, The Netherlands, 2006.
- [19] Janssen, T., Chapuis, G. und Boissieu, M. de. *Aperiodic Crystals – From Modulated Phases to Quasicrystals*. 1. Aufl. Bd. 20. IUCr Monographs on Crystallography. Oxford University Press, USA, 2007, S. 1–42.
- [20] Pink, R. *Symmetrie und Zahlentheorie am Beispiel von Quasikristallen*. Skript zur Einführungsvorlesung. Apr. 2000. URL: <http://www.math.ethz.ch/~pink/ftp/Antrittsvorlesung.pdf>.
- [21] Hahn, T. u. a. *International Tables for Crystallography*. 1. Aufl. Bd. A. Reidel Dordrecht, The Netherlands, 1983.
- [22] Lagarias, J. C. „Mathematical Quasicrystals and the Problem of Diffraction“. In: *Directions in Mathematical Quasicrystals* 13 (2000), S. 61–93. URL: <http://www.math.lsa.umich.edu/~lagarias/doc/diffraction.pdf>.
- [23] Wloka, J. *Partielle Differentialgleichungen – Sobolevräume und Randwertaufgaben*. BSB Teubner Verlagsgesellschaft, 1982.
- [24] Brigola, R. *Fourieranalysis, Distributionen und Anwendungen*. 1. Aufl. Vieweg, 1997.
- [25] Bernstein, S. *Harmonische Analysis*. Skript zur Vorlesung. 2010.
- [26] Schlottmann, M. „Cut–and–project sets in locally compact Abelian groups“. In: *Quasicrystals and Discrete Geometry* 10 (1998), S. 247–264.
- [27] Bochner, S. „Die Poissonsche Summationsformel in mehreren Veränderlichen“. In: *Mathematische Annalen* 106 (1932), S. 56–63. DOI: [10.1007/BF01455876](https://doi.org/10.1007/BF01455876).
- [28] Kotsanidis, P. A., K., Yakinthos J. und Gamari-Seale, E. „Magnetic properties of the ternary Rare Earth silicides  $R_2PdSi_3$  ( $R = Pr, Nd, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm$  and  $Y$ )“. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 87 (1990), S. 199–204. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/030488539090215C>.

- [29] Szytuła, A., Hofmann, M., Penc, B., Ślaski, M., S., Majumdar, V., Sampathkumaran E. und A., Zygmunt. „Magnetic behaviour of  $R_2\text{PdSi}_3$  compounds with  $R = \text{Ce, Nd, Tb-Er}$ “. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 202 (1999), S. 365–375. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885399004102>.
- [30] Paulose, P. L., Sampathkumaran, E. V., Bitterlich, H., Behr, G. und Löser, W. „Anisotropic spin-glass-like and quasi-one-dimensional magnetic behavior in the intermetallic compound  $\text{Tb}_2\text{PdSi}_3$ “. In: *Physical Review B* 67 (2003), S. 212401. URL: <http://prb.aps.org/abstract/PRB/v67/i21/e212401>.
- [31] Rodewald, U. C., Hoffmann, R. D., R., Pöttgen und V., Sampathkumaran E. „Crystal Structure of  $\text{Eu}_2\text{PdSi}_3$ “. In: *Zeitschrift für Naturforschung B* 58 (2003), S. 971–974. URL: <http://www.znaturforsch.com/ab/v58b/s58b0971.pdf>.
- [32] Frontzek, M., Kreyssig, A., Doerr, M., Hoffman, J.-U, Hohlwein, D., Bitterlich, H., Behr, G. und Loewenhaupt, M. „Magnetic Properties of  $\text{Tb}_2\text{PdSi}_3$ “. In: *Physica B* 350 (2004), e187–e189. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S092145260400239X>.
- [33] Frontzek, M., Kreyssig, A., Doerr, M., Schneidwind, A., Hoffmann, J.-U. und Loewenhaupt, M. „Frustration in  $R_2\text{PdSi}_3$  ( $R = \text{Tb, Er}$ ) compounds: spin-glass or magnetic short range order? Neutron diffraction studies“. In: *Journal of Physics: Condensed Matter* 19 (2007), S. 145276. URL: <http://iopscience.iop.org/0953-8984/19/14/145276>.
- [34] Dshemuchadse, J. „Strukturuntersuchung an modulierten Seltenerd-Palladium-Siliziden“. Diplomarbeit. Technische Universität Dresden, 2008.
- [35] Kocian, P., Schenk, K. und Chapis, G. „The role of the tangent bundle for symmetry operations and modulated structures“. In: *Acta Crystallographica Section A* 66 (2010), S. 394–406. DOI: [10.1107/S010876730905226X](https://doi.org/10.1107/S010876730905226X).
- [36] Kocian, P., Schenk, K. und Chapis, G. „Differential geometry: a natural tool for describing symmetry operations“. In: *Acta Crystallographica Section A* 65 (2009), S. 329–341. DOI: [10.1107/S0108767309024660](https://doi.org/10.1107/S0108767309024660).
- [37] Hubbard, J. H. und Hubbard, B. B. *Vector Calculus, Linear Algebra and Differential Forms – A Unified Approach*. 3. Aufl. Matrix Editions, 2007, S. 284–286.
- [38] Kim, D. H., Kim, S. B. und Kim, C. S. „Neutron diffraction and dielectric anomalies in  $\text{YMn}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_5$ “. In: *Journal of Applied Physics* 101 (2006), S. 09M104. URL: [http://m.jap.aip.org/resource/1/japiau/v101/i9/p09M104\\_s1](http://m.jap.aip.org/resource/1/japiau/v101/i9/p09M104_s1).
- [39] Kagomiya, I., Matsumoto, S., Kohn, K., Fukuda, Y., Shoubu, T., Kimura, H., Noda, Y. und Ikeda, N. „Lattice Distortion at Ferroelectric Transition of  $\text{YMn}_2\text{O}_5$ “. In: *Ferroelectrics* 286 (2003), S. 167–174.
- [40] Shim, I.-B., Yeom, J. H., Choi, K. R., Kim, C. S., Shin, H. J. und An, S. Y. „Magnetic properties of helimagnetic  $\text{YMn}_{2-x}(\text{Fe, Co})_x\text{O}_{5-\delta}$  ( $0.0 \leq x \leq 1.0$ ) for the room temperature ferroism“. In: *Journal of Applied Physics* 95 (2004), S. 7070–7072. URL: [http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v95/i11/p7070\\_s1](http://jap.aip.org/resource/1/japiau/v95/i11/p7070_s1).

- [41] Muñoz, A., Alonso, J. A., Martínez-Lope, M. J. und Martínez, J. L. „Synthesis, Structural, and Magnetic Characterization of a New Ferrimagnetic Oxide:  $\text{YFeMnO}_5$ “. In: *Chemistry of Materials* 16 (2004), S. 4087–4094. URL: <http://pubs.acs.org/doi/pdfplus/10.1021/cm049239v>.
- [42] Muñoz, A., Alonso, J. A., Martínez-Lope, M. J. und Martínez, J. L. „Synthesis and study of the crystallographic and magnetic structure of the ferrimagnetic oxide  $\text{ErFeMnO}_5$ “. In: *Physical Review B* 72 (2005), S. 184402. URL: <http://prb.aps.org/abstract/PRB/v72/i18/e184402>.
- [43] Calle, C. de la, Alonso, J. A., Martínez-Lope, M. J., García-Hernández, M. und André, G. „Synthesis under high-oxygen pressure, magnetic and structural characterization from neutron powder diffraction data of  $\text{YGa}_{1-x}\text{Mn}_{1+x}\text{O}_5$  ( $x = 0.23$ ): A comparison with  $\text{YMn}_2\text{O}_5$ “. In: *Materials Research Bulletin* 43 (2008), S. 197–206. URL: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0025540807004758>.
- [44] Thompson, A. C., Vaughan, D., optics, Center for X-ray und source, advanced light. *X-ray data booklet*. Lawrence Berkeley National Laboratory, University of California Berkeley, CA, 2009. URL: <http://xdb.lbl.gov/>.
- [45] Wilson, A. J. C. und Prince, E. *International Tables for Crystallography*. 1. Aufl. Bd. C. Reidel Dordrecht, The Netherlands, 1986.

## Danksagung

Hiermit möchte ich mich bei allen bedanken, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

An erster Stelle möchte ich mich bei Frau PD Dr. S. Bernstein bedanken, die mir stets bei der Beantwortung mathematischer Fragen zur Seite stand und das erste Gutachten meiner Arbeit übernahm.

Großer Dank geht auch an Herrn Prof. Dr. D. C. Meyer, der mich mit seiner freundlichen Art an das Thema dieser Arbeit herangeführt hat und das zweite Gutachten übernommen hat.

Herzlich danken möchte ich weiterhin Herrn Dipl.–Phys. Matthias Zschornak, der mich auf dem gesamten Weg begleitet hat. Ihm verdanke ich viele anregende Gespräche und die geduldige Einführung in die Welt der Kristallographie und Röntgendiffraktometrie. Er ermöglichte es mir die Messzeit am Synchrotron in Hamburg zu nutzen. Dabei lernte ich Dipl.–Phys. Carsten Richter und Dr. D. Novikov kennen, die mir ebenfalls mit Rat und Tat zur Seite standen.

Weiterhin möchte ich mich für die freundliche Aufnahme in der Arbeitsgruppe *Verbindungshalbleiter und Spektroskopie* bedanken.

Eine wichtige Rolle spielten dabei die ermutigenden und erklärenden Gespräche mit Dipl.–Nat. Juliane Seibt und Dipl.–Phys. Erik Mehner, sowie die Einführung in die Geheimnisse von Origin durch Dipl.–Nat. Florian Hanzig. Vielen Dank für Eure Motivation an späten Abenden.

Ein herzliches „Danke schön!“ geht auch an all die anderen Kollegen und ihre freundliche Unterstützung: Dr. Hartmut Stöcker, Dr. Tilmann Leisegang, Dipl.–Phys. Emanuel Gutmann, Dr. Barbara Abendroth, Dipl.–Nat. Solveig Rentrop und Dipl.–Phys. Ralph Strohmeyer.

Persönlich möchte ich mich noch bei meiner Familie und meinen Freunden für die Unterstützung während des gesamten Studiums und insbesondere in der schwierigen Zeit der Fertigstellung der Arbeit danken.



## **Eidesstattliche Erklärung**

Ich versichere, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst und keine anderen Hilfsmittel als die angegebenen benutzt habe. Die Stellen der Arbeit, die anderen Werken dem Wortlaut oder dem Sinn nach entnommen sind, habe ich in jedem einzelnen Fall unter Angabe der Quelle als Entlehnung kenntlich gemacht. Diese Versicherung bezieht sich auch auf die bildlichen Darstellungen.

02. März 2012

Melanie Nentwich