

Matrixisolation subvalenter Siliciumverbindungen

Zur Erlangung des akademischen Grades eines
DOKTORS DER NATURWISSENSCHAFTEN

(Dr. rer. nat.)

von der Fakultät für Chemie
der
Universität Karlsruhe
angenommene

DISSERTATION

von Diplom-Chemiker

Markus Junker

aus

Ulm / Donau

1. Einleitung.....	5
2. Methoden	7
2.1 Matrixisolation.....	7
2.2 Schwingungsspektroskopie und Normalkoordinatenanalyse	11
2.3 Quantenchemie	14
2.3.1 Die Beschreibung von N-Elektronensystemen	14
2.3.2 Die Hartree-Fock-SCF-Methode.....	15
2.3.3 Die Wahl der Basis.....	17
2.3.4 Berücksichtigung der Elektronenkorrelation	20
2.4 Die Berechnung thermodynamischer Größen	24
3. Experimenteller Teil.....	26
3.1 Die Matrixanlage	26
3.2 Die spektroskopische Anlage	28
4. Der IR- und ramanspektroskopischer Nachweis von AlOSi in festen Inertgasmatrizen	29
4.1 Einleitung.....	29
4.2 Darstellung des AlOSi-Moleküls im Matrixexperiment.....	30
4.3 Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen	33
4.3.1 FT-IR-Untersuchungen mit Argon als Matrixmaterial	33
4.3.2 Ramanuntersuchungen an AlOSi mit Methan als Matrixmaterial	35
4.4 Das Kraftfeld von AlOSi unter Auswertung experimenteller Daten.....	37
4.5 Quantenchemische Untersuchungen am Molekül AlOSi	41
4.5.1 Berechnung der schwingungsspektroskopischen Eigenschaften von AlOSi ..	41
4.5.2 Thermochemische Überlegungen.....	47
4.5.3 Vergleichende Betrachtung der Bindungsverhältnisse	50
4.6 Diskussion und Zusammenfassung.....	56
5. Die Untersuchung der Reaktion von SiCl₄ mit O₂ – der Matrix-IR- Nachweis von OSiCl und OSiCl₂.....	59
5.1 Einleitung.....	59

5.2 Quantenchemische Rechnungen	61
5.2.1 Thermochemische Daten zu OSiCl und OSiCl ₂	61
5.2.2 Schwingungsspektrum, Geometrie und Bindungssituation von OSiCl	65
5.3 Gleichgewichtsrechnungen am System O / Si / Cl	69
5.4 Matrixisolationsexperimente	73
5.4.1 Thermolyse von Hexachlordisiloxan Cl ₆ Si ₂ O	73
5.4.2 Thermolyse von Octachlortrisiloxan Cl ₈ Si ₃ O ₂	76
5.4.3 Thermolyse von SiCl ₄ -O ₂ -Gemischen	79
5.4.4 Kokondensation von SiO und Chloratomen	84
5.5 Charakterisierung von OSiCl	88
5.6 Zusammenfassung und Schlußfolgerungen	90
6. Matrix-IR-spektroskopische Charakterisierung des SiOSiS.....	92
6.1 Einleitung	92
6.2 Darstellung des SiOSiS im Matrixexperiment	92
6.3 Ergebnisse	92
6.4 Quantenchemie.....	96
6.4.1 Energetische Betrachtungen	96
6.4.2 Geometrie und Schwingungsspektrum	98
6.5 Bandenzuordnung durch Vergleich von Theorie und Experiment.....	111
7. Matrixspektroskopische Untersuchung der Reaktion von	
Stickstoffwasserstoffsäure HN₃ mit SiO in festen Edelgasen	113
7.1 Einleitung.....	113
7.2 Die Darstellung der Edukte Stickstoffwasserstoffsäure HN ₃ und SiO	114
7.3 Quantenchemische Untersuchungen am System HN ₃ / SiO	121
7.3.1 Thermochemie	121
7.3.2 Berechnete IR-Spektren	127
7.4 Experimentelle Spektren	131
7.5 Diskussion und Ausblick.....	135
8. Versuche zur Matrixisolation von Silylen SiH₂	140
8.1 Ziel und Motivation	140

8.2	Thermodynamik des Silylens	140
8.3	Methoden der Silylendarstellung in der Literatur	143
8.3.1	Photolyse von Silanen.....	144
8.3.2	Kokondensation von Siliciumatomen mit Wasserstoff H ₂	144
8.4	Experimentelle Problematik.....	145
8.4.1	Zu erwartende Schwierigkeiten	145
8.4.2	Die Precursorhandhabung.....	145
8.5	Synthetische Strategien zur Darstellung von Silylen	145
8.5.1	Dehydrohalogenierung von Monobromsilan	146
8.5.2	Dehalogenierung von Dihalogenmonosilan SiH ₂ X ₂ an festem Magnesium	146
8.5.3	Azidspaltung	147
8.5.4	Thermische Behandlung von Kaliumsilyl	148
8.5.5	Halogen-Wasserstoffaustausch an Dihalogensilylenen SiX ₂	148
8.5.6	Thermische Spaltung von Silanen	149
8.6	Ergebnisse	149
8.6.1	Dehydrohalogenierung von Monobromsilan an festem Calciumoxid.....	149
8.6.2	Dehalogenierung von Dihalogenmonosilan SiH ₂ X ₂ mit Magnesium.....	151
8.6.3	Interpretation der Ergebnisse	156
9.	Zusammenfassung	158
10.	Anhang	160
10.1	Anhang zu Kapitel 5.....	160
10.2	Anhang zu Kapitel 7.....	163
10.3	Anhang zu Kapitel 8.....	178
	Abbildungsverzeichnis	182
	Tabellenverzeichnis	185
	Literaturverzeichnis	187

1. Einleitung

Die Fähigkeit eines Festkörpers, ein hochreaktives Teilchen zu stabilisieren, indem er es von anderen reaktiven Spezies räumlich trennt, wird uns in der Natur in Form des Minerals Blauer Ultramarin (Lasurit, Lapis-Lazuli) mit seiner wunderschönen Farbe demonstriert [1]. Dort ist das S_3^- -Radikalanion in einer Alumosilikat-Matrix eingebettet und isoliert. Eindrucksvoll wird an diesem Beispiel gezeigt, daß die Lebensdauer solcher instabilen Spezies wesentlich abhängt von der Umgebung, der diese exponiert sind.

In der vorliegenden Arbeit werden Untersuchungen reaktiver Spezies, meist Hochtemperaturteilchen, beschrieben, die zur Stabilisierung in feste Edelgase eingebettet und anschließend spektroskopiert werden. Diese Methode wird mit den Begriffen „Matrixisolation“ und „Matrixisolationsspektroskopie“ bezeichnet. Im folgenden werden diese Namen ausschließlich für die Isolierung von Spezies in festen Inert- oder Edelgasen verwendet.

Eine der vielfältigen Ursachen für eine erhöhte Reaktivität von Molekülen ist, daß sie koordinativ ungesättigt vorliegen. Solche Systeme tendieren im isolierten Zustand zur Ausbildung von Mehrfachbindungen und neigen dementsprechend in höherer Konzentration zur Oligomerisierung.

Koordinativ ungesättigte Systeme lassen sich hinsichtlich ihrer thermodynamischen Stabilität einteilen. So stehen die sogenannten Hochtemperaturteilchen im thermodynamischen Gleichgewicht mit ihrer Umgebung, d. h. sie sind bei hohen Temperaturen und niedrigem Druck stabil in bezug auf Disproportionierungs- und Zerfallsreaktionen. Ein typisches solches Molekül ist das auch in dieser Arbeit als Edukt eingesetzte SiO. Es entsteht bei hohen Temperaturen und niedrigem Druck und kann in Inertgasmatrizen eingebettet werden.

Andere ungesättigte Systeme sind demgegenüber bei den Bedingungen hoher Temperaturen und niedriger Drücke metastabil und stehen also nicht im thermodynamischen Gleichgewicht. Sie müssen, falls sie isoliert werden sollen, vor dem Zerfall in Richtung eines thermodynamischen Minimums abgefangen werden (so z. B. PN, das nach der Thermodynamik die Zerfallsreaktion $2 \text{PN} \rightleftharpoons \text{P}_2 + \text{N}_2$ eingehen sollte [2, 3]).

Zur Untersuchung der Chemie der Hochtemperaturteilchen eignen sich besonders die IR- und neuerdings auch die Raman-Spektroskopie. So gelang es erst in jüngerer Zeit, die ersten Schritte der Oligomerisierung von Spezies wie GeO, SiO und SiS mit Hilfe der Matrixramanspektroskopie aufzuklären [72, 70]. Die Oligomerisierung entspricht demnach der Reaktion

einer Spezies mit ihresgleichen. Aufgrund der hohen Symmetrie der entstehenden Oligomere ist die Ramanspektroskopie gegenüber der IR-Spektroskopie ungleich viel besser geeignet, die Schwingungsspektren dieser Spezies zu erfassen. In der vorliegenden Arbeit wurde mit der IR-Spektroskopie ein Vierring charakterisiert, der bei der Kokondensation von SiO und SiS entsteht und als „gemischtes“ Dimeres angesehen werden kann.

Das andere typische Reaktionsverhalten der ungesättigten Moleküle, die Addition, kann mit Hilfe der IR-Spektroskopie oftmals viel besser als die Oligomerisierung untersucht werden.

So konnten z. B. Moleküle wie Cl₂, F₂, aber auch Atome wie O, S, Cl, Na, K, Ag und Pd an das typische Hochtemperaturmolekül SiO addiert werden. Eine Besonderheit der Experimente mit Atomen ist, daß diese mit ihren Reaktionspartner meist unmittelbar nach Kokondensation und nahezu ohne Aktivierung reagieren. Bei dem in Kapitel 4 vorgestellten AlOSi-Molekül und dem in Kapitel 5 beschriebenen OSiCl-Radikal handelt es sich um Moleküle, die sich erst unter den „Bedingungen der Matrix“ bilden. Die Metallatome konnten dabei durch Erhitzen des Metalls erzeugt und mit dem SiO kokondensiert werden. Dieser Weg wird auch bei der Herstellung des in Kapitel 4 zu beschreibenden AlOSi eingeschlagen werden. Zur Erzeugung von Chloratomen war das Erhitzen eines Chlorgasstromes die Methode der Wahl. Das so bei Kokondensation mit SiO entstehende SiOCl soll in Kapitel 5 vorgestellt werden.

Eine andere Möglichkeit, Reaktionen in der Matrix durchzuführen, ist die Bereitstellung von Molekülen, die zunächst mit dem Reaktionspartner kokondensiert werden und erst dann durch photochemische Aktivierung in die eigentliche reagierende Komponente überführt werden. So gelingt es nach Kokondensation von SiO und molekularem Cl₂ und anschließender Photolyse bei 254 nm, Chlormoleküle mit SiO zur Reaktion zu bringen. Das entstehende OSiCl₂ kann dann spektroskopisch charakterisiert werden [53]. Bei den in Kapitel 7 vorgestellten Experimenten der Kokondensation von SiO und Stickstoffwasserstoffsäure HN₃ wurde dasselbe Prinzip angewandt. Erst die Photolyse von HN₃ erzeugte Imidogen NH, das als isoelektronisch zu Chalkogenidatomen angesehen werden kann und mit SiO zur Reaktion gebracht werden sollte.

Im letzten experimentellen Kapitel dieser Arbeit sollen Experimente vorgestellt werden, die zum Ziel hatten, die ungesättigte, stark endotherme und hochreaktive Komponente, das Silylen SiH₂ durch „einfache“ chemische Reaktionen zu erzeugen und gewissermaßen vor dem Zerfall in Richtung des thermodynamischen Minimums „abzufangen“, um es in einer Inertgasmatrix einzubetten.

2. Methoden

2.1 Matrixisolation

Die Methode der Matrixisolation wurde in den fünfziger Jahren von Pimentel et al. [4, 5] begründet. Durch Einbettung reaktiver Spezies in feste Edelgasmatrizen oder Matrizen aus festem Stickstoff werden die folgenden Effekte erreicht:

- Stabilisierungseffekt: Unter „Normalbedingungen“ kurzlebige Teilchen werden praktisch unbegrenzt stabilisiert. Ursache hierfür ist die fehlende intermolekulare Wechselwirkung, die besser als sehr schwache Wirt-Gast-Wechselwirkung beschrieben wird. Die Situation entspricht in erster Näherung derjenigen einer stark verdünnten Gasphase. Nach Kondensation und Isolation in den festen Edelgasen können die reaktiven Spezies mit klassischen spektroskopischen Methoden untersucht werden., d. h. man ist nicht auf aufwendige Kurzzeittechniken angewiesen, eine hohe Zeitauflösung der spektroskopischen Methoden ist nicht nötig.
- Vereinfachte Spektreninterpretation durch gehinderte Rotation der eingebetteten Teilchen: komplizierte Gasphasenspektren werden nahezu vollständig reduziert auf die „reinen“ Schwingungsspektren der jeweiligen Moleküle. Allerdings gehen damit auch die der Rotationsstruktur innewohnenden Informationen verloren. Hinzu kommt, daß die Schwingungsbanden durch die nicht vorhandene Rotationsstruktur intensiver und somit eher detektierbar werden.
- Konzentrationseffekt gegenüber der Gasphase: Die Teilchenzahldichte entspricht trotz der hohen Verdünnung (1 : 100 – 1 : 1000) in etwa der einer Gasphase mit Normaldruck (1 bar). Diese relativ hohe Teilchenzahldichte hat zur Folge, daß die zu spektroskopierenden Matrizen nur eine sehr geringe Schichtdicke aufweisen müssen.

In vielen Fällen wird die Konzentration der reaktiven Spezies bewußt erhöht, z. B. wenn es gilt, Oligomerisierungsprozesse oder Reaktionen mit anderen Teilchen zu untersuchen. Auf diese Weise lassen sich recht einfach Reaktionen reaktiver Spezies untersuchen, die in der Gasphase nicht oder nur mit extrem hohem experimentellem Aufwand möglich sind.

- Zu erwähnen ist außerdem die Verwendung von isolierten Molekülen als Sonden für dynamische Prozesse der Wirtsmaterialien in spektralen Lochbrenn- und Einzelmolekülexperimenten [6, 7].

Das Matrixmaterial sollte demnach folgenden Bedingungen genügen:

- Das Wirtsmaterial sollte inert sein gegenüber den Gastmolekülen. Diese Voraussetzung ist nahezu in idealer Weise von den häufig verwendeten Edelgasen erfüllt. Aber auch Stickstoff und Methan haben diesbezüglich für die meisten Gastspezies einen ausreichend reaktionsträgen Charakter. Dazu tragen auch Temperaturen um 10 K bei, die notwendig sind, um das Matrixmaterial im Hochvakuum auf der zu spektroskopierenden Fläche kondensieren zu lassen. Wichtig ist dabei allerdings nicht nur, daß die Temperatur so niedrig ist, daß die Kondensation eintreten kann, sondern noch mehr, daß die Kühlleistung der Kryoanlage so hoch ist, daß die Bildung der festen Phase so rasch als möglich eintritt, um möglichst jegliche Diffusion der gelösten Spezies und damit die Gast-Gast-Wechselwirkung zu unterbinden.
- Die Matrix muß im Wellenlängenbereich der jeweiligen spektroskopischen Methode transparent sein. Diese Bedingung schränkt die Anwendbarkeit von Methan als Matrixmaterial in der IR- und Ramanspektroskopie etwas ein.

Welche Matrixmaterialien werden üblicherweise verwendet?

- **Neon** (Smp.: -249 °C): Es ist das von allen verwendeten Matrixmaterialien am schwersten kondensierbar. Um mit Neon arbeiten zu können, sind sehr leistungsfähige Kühlaggregate mit tiefer Endtemperatur (4 K) notwendig, so daß es trotz der sehr guten Matrixeigenschaften (Transparenz und sehr kleine Matrix-Gast-Wechselwirkungen) selten verwendet wird.
- **Argon** (Smp.: -189 °C) ist das Standardmaterial der IR-Matrixspektroskopie und wurde auch in der vorliegenden Arbeit fast ausschließlich benutzt. Es hat noch weitgehend die gewünschten Eigenschaften des Neons, kann aber schon bei deutlich kleinerer Kühlleistung schnell genug ausgefroren werden. Es ist aufgrund seiner Häufigkeit recht billig und in hoher Reinheit zu erhalten.
- **Krypton** (Smp.: -157 °C) und **Xenon** (Smp.: -112 °C) sind die Matrixmaterialien der Wahl, wenn man bei höherer Temperatur (Xenon erlaubt Matrixtemperaturen bis 50 K) arbeiten will. Durch die relativ große Polarisierbarkeit der Atome kommt es zu einer stärkeren Wirt-Gast-Wechselwirkung. Dies hat in den Spektren einen großen Matrixshift der beobachteten Absorptionen gegenüber den kleineren Edelgashomologen und der Gasphase zur Folge. Der Einfluß der Wechselwirkung zwischen eingebetteten Gastmolekülen und

Wirtsmaterial auf den stabilisierenden Matrixeffekt wird kontrovers diskutiert. So behaupten manche Autoren, daß leichtere Erdalkalimetallatome überhaupt nur in den Matrixmaterialien Krypton und Xenon isoliert zu erhalten seien, da die Wirt-Gast-Wechselwirkung eine Diffusion der Atome zueinander und somit eine Oligomerisierung verhindere [8]. Dieses Beispiel zeigt einen stabilisierenden Einfluß auf die Existenz isolierter Erdalkalimetallatome. Im allgemeinen muß beim Arbeiten bei höherer Matrixtemperatur jedoch mit einem aktivierenden Einfluß auf die Reaktivität instabiler Spezies gerechnet werden.

- **Stickstoff** (Smp.: -210 °C) ist für die meisten zu isolierenden Spezies genauso unproblematisch zu verwenden wie das Edelgas Argon. Lediglich bestimmte Metallatome und Metallhalogenide gehen mehr oder minder fest gebundene Komplexe mit N₂ ein. Hier ist daher die Voraussetzung der chemischen Inertheit des Matrixmaterials nicht gegeben [9]. Für die Ramanspektroskopie hat Stickstoff den Vorzug, daß oft die störend wirkende Fluoreszenz unterdrückt wird. Ein praktischer Vorteil für die Verwendung von Stickstoff ist, daß er billig in hoher Reinheit zur Verfügung steht und bei vergleichbarer Kühlleistung wie Argon ausgefroren werden kann.
- **Methan** (Smp.: -182.5 °C) ist als Matrixgas bei der Anfertigung von Matrix-Ramanspektren von besonderer Bedeutung. Trotz der störenden Eigenabsorption und der sehr begrenzten chemischen Inertheit spielt es durch die Eigenschaft besonders glasige und damit wenig streuende Matrizen zu bilden in der Ramanspektroskopie eine herausragende Rolle. Die starke Wirt-Gast-Wechselwirkung mit dem Matrixmaterial Methan äußert sich experimentell in einem großen Matrixshift der Schwingungsfrequenzen gegenüber den leichten Edelgasen:

Der Einfluß der Matrix auf Absorptionsfrequenzen äußert sich im allgemeinen in einer Verschiebung relativ zu den Gasphasenwerten. Diese Frequenzverschiebung ist ein Maß für die Stärke der Wechselwirkungen zwischen isolierten Molekülen und ihrer Umgebung :

$$\Delta\nu = \nu_{Matrix} - \nu_{Gas}$$

Die verschiedenen Arten von Wechselwirkungen sollen zum Abschluß dieses Kapitels nur kurz aufgelistet werden, da sie an anderer Stelle bereits ausführlich diskutiert wurden [10]:

- elektrostatische Wechselwirkung zwischen permanenten Dipolen

2. Methoden

- elektrostatische Wechselwirkung zwischen permanenten Dipolen/Quadrupolen und induzierten Dipolen/Quadrupolen
- dispersive London-Wechselwirkung
- repulsive Wechselwirkung im Sinne des Pauli-Prinzips

2.2 Schwingungsspektroskopie und Normalkoordinatenanalyse

Kinetische Energie in massengewichteten Koordinaten $q_\alpha = \sqrt{m_\alpha} \cdot \Delta\eta$, $\eta = x_\alpha, y_\alpha, z_\alpha$ ($\alpha = \text{Kernindex}$) ist:

$$T = \sum_{i=1}^{3N} \dot{q}_i^2$$

Potentielle Energie in massengewichteten Koordinaten, dargestellt als Reihenentwicklung:

$$2 \cdot V = 2 \cdot V_0 + 2 \cdot \sum_{i=1}^{3N} \left(\frac{\partial V}{\partial q_i} \right)_0 \cdot q_i + \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 \cdot q_i \cdot q_j + \dots$$

Der Abbruch der Reihenentwicklung erfolgt bei kleiner Auslenkung nach dem quadratischen Glied. Die potentielle Energie wird in der Gleichgewichtsgeometrie minimal (erste Ableitung gleich Null) und definitionsgemäß gleich Null gesetzt (V_0 gleich Null). Dabei sind die zweiten Ableitungen nach den Koordinaten die Kraftkonstanten $f_{ij} = f_{ji}$.

$$2 \cdot V = \sum_{i,j=1}^{3N} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial q_i \partial q_j} \right)_0 q_i \cdot q_j = \sum_{i,j=1}^{3N} f_{ij} \cdot q_i \cdot q_j$$

Man nimmt die Summe aus potentieller und kinetischer Energie während eines Schwingungsvorganges als konstant an und setzt diese gemäß obiger Formeln in die Lagrange-Gleichung zweiter Art

$$\frac{d}{dt} \cdot \frac{\partial T}{\partial \dot{q}_i} + \frac{\partial V}{\partial q_i} = 0, \quad i = 1, 2, \dots, 3 \cdot N$$

ein, so ergibt sich:

$$\ddot{q}_i + \sum_{j=1}^{3N} f_{ij} \cdot q_j = 0$$

Ein Ansatz zur Lösung einer solchen Differentialgleichung zweiter Ordnung lautet:

$$q_i = A_i \cdot \cos(\lambda^{1/2} \cdot t + \varepsilon)$$

Setzt man diesen in die Differentialgleichung ein und führt die Summation aus, so ergibt sich:

$$\sum_{i=1}^{3N} (f_{ij} - \delta_{ij} \cdot \lambda) \cdot A_i = 0 \quad j = 1, 2, \dots, 3N$$

Die Bedingung für nicht triviale Lösungen dieses Gleichungssystems ist, daß die Koeffizientendeterminante der A_i den Wert Null annimmt:

$$\begin{vmatrix} f_{11} - \lambda & f_{12} & f_{13} & \dots & f_{1,3N} \\ f_{21} & f_{22} - \lambda & f_{23} & \dots & f_{2,3N} \\ \vdots & & \ddots & & \vdots \\ \vdots & & & \ddots & \vdots \\ f_{3N,1} & \dots & \dots & \dots & f_{3N,3N} - \lambda \end{vmatrix} = 0$$

Jeder der so gefundenen λ -Werte ergibt, eingesetzt in das Gleichungssystem, einen Lösungsvektor. Sechs (im linearen Fall fünf) davon liefern Nullvektoren und entsprechen den Translationen und Rotationen des Moleküls. Die anderen geben die Amplituden der Auslenkung der Koordinaten q_i wieder und sind somit als orthogonales System von Schwingungen interpretierbar. Man nennt sie die Normalschwingungen des Moleküls. Mit Hilfe dieser Eigenvektoren lassen sich die bisherigen Koordinaten so transformieren, daß die Ausdrücke für die kinetische und die potentielle Energie keine gemischten Glieder mehr enthalten. Man hat mit einer linearen Transformation die Normalkoordinaten Q_k eingeführt.

$$2 \cdot T = \sum_{k=1}^{3N} \dot{Q}_k^2$$

$$2 \cdot V = \sum_{k=1}^{3N} \lambda_k \cdot Q_k^2$$

Die Säkulargleichung kann dann aufgeteilt werden in einen Teil, der nur die kinetische Energie (Geometrie des Moleküls und Massen der beteiligten Atome) (**G**-Matrix) und einen Teil, der nur die potentielle Energie, also das intramolekulare Kraftfeld (**F**-Matrix) enthält. Sie lautet dann in Matrixschreibweise:

$$|\mathbf{G} \cdot \mathbf{F} - \mathbf{E} \cdot \lambda| = 0$$

Diese Darstellungsweise ist üblicherweise auch Grundlage von Normalkoordinatenanalysen (**G-F**-Matrix-Methode nach Wilson, Decius, Cross [11]). Diese mathematisch einfache Form der Säkulargleichung kann auch beibehalten werden, wenn man zu einer anschaulicheren

Form der Koordinaten übergeht, den sogenannten „Inneren Koordinaten“. Diese beschreiben die Geometrie des Moleküls mit Abständen und Winkeln zwischen den Atomen und lassen die Absolutposition des Moleküls im Raum außer Acht. Kombiniert man diese so, daß jede Kombination eine Basis für eine irreduzible Darstellung der Punktgruppe des Moleküls ist, so erhält man die Symmetriekoordinaten. Sie bewirken zudem eine Blockung der **F**- und **G**-Matrizen in der Weise, daß jeder Block einer irreduziblen Darstellung zuzuordnen und für sich lösbar ist. Dies entspricht je nach Grad der Blockung einer Aufteilung der Säkulargleichung $3 \cdot N$ -ten Grades in λ in mehrere Gleichungen niedrigeren Grades in λ . Sie sind entsprechend leichter zu lösen.

In diesem Zusammenhang soll noch kurz auf die Bedeutung von Isotopensubstitutionsexperimenten eingegangen werden. Im allgemeinen ist die Anzahl der Kraftkonstanten, die zur vollständigen Beschreibung eines Moleküls notwendig sind, größer als die Anzahl der Normalschwingungen, d. h. obiges Gleichungssystem ist in der Regel unterbestimmt. Da aber Isotopomere dieselbe **F**-Matrix (gleiche Bindungsverhältnisse und daher gleiche Kraftkonstanten), aber unterschiedliche **G**-Matrizen (wegen der unterschiedlichen Kernmassen) haben, gelingt es durch Vermessung der Spektren isotoper Isomere (sog. Isotopomere), diese fehlende Information zu erhalten und damit das Kraftfeld des zu beschreibenden Moleküls zu vervollständigen.

Für eine schwingungsspektroskopische Charakterisierung mittels Normalkoordinatenanalyse ist es unerlässlich, zuverlässige Information über die Geometrie eines Teilchens zu besitzen. Diese wird verwendet, um den Kraftkonstantensatz so anzupassen, daß die beobachteten Frequenzen und Isotopenverschiebungen möglichst gut wiedergegeben werden. Die Qualität der Ergebnisse moderner Ab-initio-Methoden liefert in der Regel so zuverlässige Information über die Geometrie der zu beschreibenden Moleküle, daß diese problemlos als Startgeometrien einer Normalkoordinatenanalyse verwendet werden können. Oft zeigt es sich dann im Laufe einer solchen Normalkoordinatenanalyse, daß diese Ab-initio-Geometrien nicht weiter verändert werden müssen, sondern lediglich der gewählte Kraftkonstantensatz anzupassen ist.

2.3 Quantenchemie

2.3.1 Die Beschreibung von N-Elektronensystemen

Die Schrödinger-Gleichung eines molekularen N-Elektronensystems

$$\hat{H} \Psi = E \Psi$$

kann mit Hilfe des folgenden Hamiltonoperators beschrieben werden:

$$\hat{H} = -\frac{\hbar^2}{2 \cdot m_\alpha} \sum_\alpha \nabla_\alpha^2 - \frac{\hbar^2}{2 \cdot m_e} \sum_i \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}$$

Eine bedeutende Vereinfachung des Problems ergibt sich, wenn man annimmt, daß die Bewegung der Kerne sehr langsam ist im Vergleich mit derjenigen der Elektronen (Born-Oppenheimer-Näherung [12]). Man separiert die elektronische Wellenfunktion und Wellenfunktion der Kernbewegung. Der Hamiltonoperator des Moleküls kann dann aufgeteilt werden in einen elektronischen Teil und einen, der nur die Coulombabstoßung der Kerne berücksichtigt; die elektronische Wellenfunktion hängt nur noch „parametrisch“ von den Kernkoordinaten ab:

$$\hat{H} = \hat{H}_{el} + V_{NN}$$

$$\hat{H}_{el} = -\frac{\hbar^2}{2 \cdot m_e} \sum_i \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_\alpha \sum_i \frac{Z_\alpha}{r_{i\alpha}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_j \sum_{j>i} \frac{1}{r_{ij}}$$

$$V_{NN} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_\alpha \sum_{\beta>\alpha} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{r_{\alpha\beta}}$$

2.3.2 Die Hartree-Fock-SCF-Methode

Auch bei einer fixen Kerngeometrie stecken im elektronischen Hamiltonoperator Einteilchenoperatoren (Laplace-Operator der kinetischen Energie der Elektronen und der Wechselwirkung Elektron-Kerngerüst) und Zweiteilchenoperatoren (Coulombwechselwirkung zwischen den Elektronen), man steht also vor einem klassischen Mehrkörperproblem und ist deswegen auf Näherungslösungen angewiesen.

Zunächst aber braucht man einen Ansatz für eine Wellenfunktion, der dem Antisymmetrieprinzip (Paulisches Ausschlußprinzip) gerecht wird, d. h. die Wellenfunktion muß ihr Vorzeichen ändern, wenn die Koordinaten zweier Elektronen vertauscht werden; dieser Forderung wird die Slaterdeterminante gerecht. Dabei beschreibt der Name Ausschlußprinzip die Tatsache, daß eine Slaterdeterminante exakt dann gleich Null wird, wenn ein Elektron zwei verschiedene Spinorbitale besetzt. Sie ist der einfachste Ansatz einer antisymmetrischen Wellenfunktion zur Beschreibung des Grundzustandes eines N-Elektronen-Systems.

$$\Psi_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = (N!)^{-1/2} \cdot \begin{vmatrix} \chi_i(\mathbf{x}_1) & \chi_j(\mathbf{x}_1) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_1) \\ \chi_i(\mathbf{x}_2) & \chi_j(\mathbf{x}_2) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \chi_i(\mathbf{x}_N) & \chi_j(\mathbf{x}_N) & \cdots & \chi_k(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix}$$

Die vollständige Beschreibung von Elektronen erfordert die Erfassung seiner Ortskoordinate und des Spinzustandes. Jedes Spinorbital χ_i setzt sich deswegen aus Raum- und Spinanteil der Eielektronenwellenfunktion zusammen.

Zur näherungsweisen Lösung des Problems mit Hilfe der Hartree-Fock-SCF-Methode macht man sich das Variationsprinzip zunutze. Dieses besagt, daß die beste Wellenfunktion $\Psi_0(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)$ den niedrigsten Energieeigenwert

$$E_0 = \langle \Psi_0 | \hat{H} | \Psi_0 \rangle$$

ergibt. Man kann daher sicher sein, daß eine Wellenfunktion die einen niedrigeren Energieeigenwert liefert, die bessere ist. Dabei ist \hat{H} der elektronische Hamiltonoperator. Die variationelle Flexibilität in Wellenfunktionen vom Typ der Slaterdeterminante liegt in der Wahl der

Spinorbitale. Minimiert man die Energie E_0 durch die Wahl der Spinorbitale, so kommt man auf die Hartree-Fock-Gleichung.

$$f(i) \chi(x_i) = \varepsilon_i \chi(x_i)$$

Dabei ist $f(i)$ ein effektiver Eielektronenoperator (der sog. Fock-Operator), der auf das Spinorbital wirkt, das durch das i -te Elektron besetzt wird.

Er hat die Form

$$f(i) = -\frac{\hbar^2}{2 \cdot m_e} \nabla_i^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + v^{HF}(i)$$

Dabei ist $v^{HF}(i)$ ein gemitteltes Potential, welches das i -te Elektron durch die Anwesenheit der anderen Elektronen erfährt. Dieses Hartree-Fock-Potential $v^{HF}(i)$ wird durch die Spinorbitale beeinflusst, welche durch die anderen Elektronen besetzt sind. Die Hartree-Fock-Gleichung ist somit nicht linear und muß iterativ gelöst werden. Ausgehend von einer einfachen semiempirischen Schätzung (Extended-Hückel-Rechnung) für die Spinorbitale, mit deren Hilfe das Hartree-Fock-Potential zunächst einmal ermittelt wird, kann man die Hartree-Fock-Gleichung aufstellen und durch deren Lösung dann einen neuen Satz an Spinorbitalen erzeugen, die wiederum zur erneuten Berechnung von $v^{HF}(i)$ eingesetzt werden. Diese Prozedur wird wiederholt bis zur Selbstkonsistenz (SCF-Methode [13]), d.h. bis die Spinorbitale, die zur Konstruktion des Fock-Operators $f(i)$ eingesetzt wurden, mit dessen Eigenfunktionen übereinstimmen.

Als Ergebnis erhält man einen orthogonalen und normierten Satz an Spinorbitalen (K Basisfunktionen ergeben $2 \cdot K$ Spinorbitale), denen je ein Energieeigenwert zugeordnet ist. Die N Spinorbitale mit der niedrigsten Energie werden dann mit Elektronen besetzt, es sind also $(2 \cdot K - N)$ Spinorbitale nicht besetzt oder virtuell.

Im Rahmen der Hartree-Fock-Näherung wird lediglich durch den Ansatz der Slaterdeterminante als Wellenfunktion berücksichtigt, daß Elektronen gleichen Spins nicht ein und dasselbe Raumorbital besetzen dürfen. Eine weitergehende Berücksichtigung der Elektronenkorrelation erfolgt nicht. Dies führt bei elektronenreichen Systemen bisweilen zu großen Fehlern [14, 15].

2.3.3 Die Wahl der Basis

In der LCAO-MO-SCF-Näherung wird die elektronische Wellenfunktion Φ_0 als antisymmetrisiertes Produkt (Slaterdeterminante) von Einelektronenwellenfunktionen

$$\chi(\mathbf{x}) = \chi(\mathbf{q}, \sigma) = \varphi(\mathbf{q}) \cdot \omega(\sigma)$$

angesetzt, wobei diese wiederum aus einem Raumteil mit Ortskoordinate \mathbf{q} und einem Spinteil mit Spinkoordinate σ bestehen. Der Raumanteil φ wird als Linearkombination von Basisfunktionen ϕ_ν entwickelt:

$$\varphi = \sum_{\nu} c_{\nu} \cdot \phi_{\nu}$$

Damit eine Hartree-Fock-Rechnung auch mit einer endlichen Orbital-Basis gute Ergebnisse liefern kann, ist es notwendig, daß diese einen Unterraum aufspannt, der den Unterraum der besetzten HF-SCF-Orbitale (errechnet am HF-Limit, also mit „unendlich“ großer Basis) möglichst gut enthält. Um dies zu erreichen, gibt es zwei Möglichkeiten, nämlich

- eine geeignete Wahl der Basis
- oder eine ausreichend hohe Zahl an Basisfunktionen, d.h. eine hohe Dimension des damit ausgezeichneten Unterraumes.

Speziell bei der Wahl der geeigneten Basis kommt das Geschick und die chemische Intuition zum Zuge, und zwar umso mehr, je kleiner die verwendete Basis aus praktischen Erwägungen (Rechenzeit, Speicherplatz) sein muß. Das heißt auch, daß die Wahl einer großen, aber ungeeigneten Basis im Sinne des Variationsprinzips durchaus schlechtere Ergebnisse liefern kann als eine sinnvoll gewählte kleine Basis.

Eine minimale Basis liegt dann vor, wenn jedes Atomorbital durch genau eine reelle Slaterfunktion^a (STO) dargestellt wird:

$$\phi_{nlm}(r, \vartheta, \varphi) = N_n \cdot r^{n-1} \cdot e^{-\xi \cdot r} \cdot S_l^m(\vartheta, \varphi)$$

^a Die STOs sind die Eigenfunktionen der Schrödingergleichung des Wasserstoffatoms. Es ist daher naheliegend, auch Mehrelektronenprobleme mit einem Lösungsansatz zu rechnen, der auf die STOs zurückgreift.

Die $S_l^m(\vartheta, \varphi)$ sind hierin reelle Kugelflächenfunktionen (Linearkombinationen der komplexen Kugelflächenfunktionen Y_l^m) und N_n ein Normierungsfaktor. Die Qualität des Basissatzes wird erhöht, wenn man gegenüber dem minimalen Basissatz jedes STO durch zwei (double zeta) oder mehr STOs mit unterschiedlichen Exponenten ξ ersetzt. Solche Basissatzerweiterungen werden meist nur für Valenzorbitale durchgeführt (z.B. im SV-Basissatz (split valence basis set) und im Basissatz 6-31G. Letzterer verwendet für die Rumpforbitale ein STO, das durch sechs Gaußfunktionen und für Valenzorbitale zwei STOs, die durch drei bzw. eine Gaußfunktion(en) repräsentiert werden). Die Berücksichtigung von Orbitalen außerhalb der Valenzschale der Atome, sogenannte Polarisationsfunktionen wie d-Funktionen an Elementen der ersten und zweiten Periode oder p-Funktionen am Wasserstoff führt zur besseren Beschreibung der chemischen Bindung. Die Wahl der Atomorbitale der Basis ist also im wesentlichen chemisch inspiriert; wohingegen als Basisfunktionen aus numerischen Gründen Gaussfunktionen verwendet werden. Um die physikalischen Vorzüge der STOs nicht aufgeben zu müssen, approximiert man diese durch feste Linearkombination von Gaussfunktionen (kontrahierte Gaussfunktionen) und schafft so im Bereich kleiner Abstände vom Zentrum der Funktion das physikalisch „richtige“ Verhalten der STOs.

Tabelle 2.1: Verwendete TURBOMOLE [16]-Basissätze

Atom	Basisbezeichnung	Kontraktionsschema	Exponenten der Polarisationsfunktionen
H	TZVPP	(5s2p1d) / [3s2p1d] {311/11/1}	$\eta_p = 1.407; 0.388$ $\eta_d = 1.057$
C	TZVPP	(11s6p2d1f) / [5s3p2d1f] {62111/411/11/1}	$\eta_d = 1.097; 0.318$ $\eta_f = 0.761$
N	TZVPP	(11s6p2d1f) / [5s3p2d1f] {62111/411/11/1}	$\eta_d = 1.654; 0.469$ $\eta_f = 1.093$
O	TZVPP	(11s6p2d1f) / [5s3p2d1f] {62111/411/11/1}	$\eta_d = 2.314; 0.645$ $\eta_f = 1.428$
Al	TZVPP	(14s9p2d1f) / [5s5p2d1f] {73211/51111/11/1}	$\eta_d = 1.09; 0.333$ $\eta_f = 0.244$
Si	TZVPP	(14s9p2d1f) / [5s5p2d1f] {73211/51111/11/1}	$\eta_d = 0.481; 0.159$ $\eta_f = 1.428$
Cl	TZVPP	(14s9p2d1f) / [5s5p2d1f] {73211/51111/11/1}	$\eta_d = 1.046; 0.344$ $\eta_f = 0.706$
S	TZVPP	(14s9p2d1f) / [5s5p2d1f] {73211/51111/11/1}	$\eta_d = 2.314; 0.645$ $\eta_f = 1.428$

An GAUSSIAN 94 [17] Basissätzen wurde ausschließlich die 6-31G**-Basis [18, 19, 20, 21] verwendet. Dabei ist „6-31G**“ die synonyme und abkürzende Schreibweise für die exaktere Bezeichnung des Basissatzes 6-31G(d,p); gemeint ist damit die Addition zweier Polarisationsfunktionen an den Standardbasissatz 6-31G.

2.3.4 Berücksichtigung der Elektronenkorrelation

Die Korrelationsenergie $E^{\text{kor}}r$ ist definiert als die Differenz zwischen dem exakten Energieeigenwert E des elektronischen Hamiltonoperators und der Energie E^{HF} des entsprechenden Hartree-Fock-Zustandes. Die Ermittlung der Korrelationsenergie ist also gleichbedeutend mit einer exakten Lösung der N -Elektronen-Schrödingergleichung.

$$E^{\text{kor}}r = E - E^{\text{HF}}$$

Die Korrelationsenergie des Grundzustandes ist eine negative Größe, da das HF-SCF-Verfahren eine obere Schranke für die wahre Energie liefert. Absolut betrachtet ist die Korrelationsenergie nicht groß, so beträgt sie zum Beispiel beim H_2O -Molekül etwa 0.5 % der Gesamtenergie. Es zeigt sich aber, daß ihre Berücksichtigung bei der Berechnung chemischer Bindungsenergien und spektroskopischer Energiedifferenzen oft eine erhebliche Verbesserung der Ergebnisse ergibt, da diese im Vergleich zur Gesamtenergie meistens ebenfalls klein sind.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zwei unterschiedliche Methoden angewandt, um die Elektronenkorrelation zu erfassen. Selbstverständlich liefern auch diese Methoden bestenfalls nur eine Näherung der „wahren“ Korrelationsenergie $E^{\text{kor}}r$ und damit keine exakte Lösung der Schrödingergleichung.

2.3.4.1 Møller-Plesset-Störungsrechnungen zweiter Ordnung

Die eine Möglichkeit ist eine Post-SCF-Korrektur und wurde von Møller und Plesset entwickelt (eine mit vielen Beispielen ausgestattete Übersicht dazu liefert [22]) und im Sinne einer zeitunabhängigen Störungsrechnung auf die Ergebnisse der HF-SCF-Rechnung angewandt. Die ungestörte Wellenfunktion ist dabei die Hartree-Fock-Funktion. MP-Rechnungen sind im Gegensatz zu HF-SCF-Rechnungen nicht variationell, d. h. das Ergebnis ersterer kann sein, daß die berechnete Energie des elektronischen Systems unterhalb der wahren Energie liegt.

Als Störoperator im Sinne der Hartree-Fock-Rechnung dient die Differenz zwischen dem HF-Hamiltonoperator und dem tatsächlichen Hamiltonoperator des N -Elektronensystems. Es gilt dann:

$$H = H_0 + V$$

mit dem Hartree-Fock-Hamilton-Operator

$$H_0 = \sum_i f(i)$$

und dem Störoperator

$$V = \sum_{i<j} r_{ij}^{-1} - \sum_i v^{\text{HF}}(i)$$

Der Energieterm nullter Ordnung ist gleich der Summe der HF-Orbitalenergien. Die Summe aus den Energietermen nullter und erster Ordnung ist die Hartree-Fock-Energie und damit ebenso bekannt. Erst die Berücksichtigung der Energiekorrektur zweiter Ordnung liefert die erste wirkliche Korrektur der HF-SCF-Energie. Man kann zeigen, daß in diesem Ausdruck neben der ungestörten Wellenfunktion Ψ_0 nur solche Slaterdeterminanten eine Rolle spielen, bei denen immer genau zwei der besetzten HF-Orbitale durch zwei virtuelle ersetzt sind. Die Energiekorrektur zweiter Ordnung ist dann:

$$E_0^{(2)} = \sum_{i<j} \sum_{a<b} \frac{|\langle \Psi_{ij}^{ab} | V | \Psi_0 \rangle|^2}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_a - \epsilon_b}$$

Die Summationen in diesem Korrekturterm erstrecken sich theoretisch über eine unendliche Anzahl an virtuellen Orbitalen. Da aber bei Verwendung einer endlichen Basis nur über eine ebenso endliche Zahl von virtuellen Orbitalen summiert werden kann, werden MP2-Korrekturen erst bei Verwendung von hinreichend großen Basissätzen sinnvoll (K Basisfunktionen ergeben $2 \cdot K$ Spinorbitale, von den in einem N-Elektronensystem die N energieniedrigsten besetzt sind, die verbleibenden $(2 \cdot K - N)$ Spinorbitale sind virtuell). Sie gewährleisten, daß durch Berücksichtigung der Elektronenkorrelation auf der Grundlage einer zeitunabhängigen Störungsrechnung auch wirklich eine Verkleinerung des Fehlers eintritt, den man bei der HF-SCF-Rechnung durch Vernachlässigung der Elektronenkorrelation macht.

2.3.4.2 Dichtefunktionalrechnungen

Die Wellenfunktion eines N-Elektronensystems ist Funktion von $3 \cdot N$ Raum- und N Spinkoordinaten der Elektronen. Der Hamiltonoperator dieses N-Elektronensystems hingegen enthält nur Terme, die von den räumlichen Koordinaten je eines oder zweier Elektronen abhängen und somit enthält die Gesamtenergie nur Integralterme mit sechs räumlichen Koordinaten. In diesem Sinne beinhaltet die Wellenfunktion mehr Information, als zur Berechnung der Gesamtenergie nötig ist [23]. Diese Tatsache liefert die Motivation, nach einer Funktion zu su-

2. Methoden

chen, die weniger zu bestimmende Variablen enthalten und dennoch zur Berechnung der Energie und anderer wichtiger Eigenschaften geeignet sein sollte.

Im Jahre 1964 stellten Hohenberg und Kohn das Theorem auf, daß die Energie eines Moleküls im Grundzustand, seine Wellenfunktion und alle anderen molekularen elektronischen Eigenschaften eindeutig bestimmt sind durch die elektronische Wahrscheinlichkeitsdichte $\rho(x,y,z)$, die Funktion lediglich dreier Variablen ist [24]. Die elektronische Energie des Grundzustandes E_0 ist ein Funktional der elektronischen Wahrscheinlichkeitsdichte. Dabei wird nichts gesagt darüber, wie die interessierenden Eigenschaften mit $\rho(x,y,z)$ zusammenhängen und letztere zu erhalten sei, ohne zuerst die Wellenfunktion zu ermitteln, denn mit dieser gilt bekanntermaßen:

$$\rho(x,y,z) = N \cdot \sum_{\text{alle } m_s} \int \cdots \int |\Psi(x_1, \dots, z_N, m_{s1}, \dots, m_{sN})|^2 \cdot dx_1 \cdot dy_1 \cdot dz_1 \cdots dx_N \cdot dy_N \cdot dz_N$$

1965 zeigten Kohn und Sham [25], daß die Grundzustandsenergie eines N-Elektronensystems mit der elektronischen Grundzustandswahrscheinlichkeitsdichte $\rho(x,y,z)$ und den sogenannten Kohn-Sham-Orbitalen ausgedrückt werden kann. Diese erhält man in Analogie zum HF-SCF-Verfahren durch iterative Lösung der Ein-Elektronengleichung:

$$\left(-\frac{\hbar^2}{2 \cdot m_e} \nabla_1^2 - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho_2}{r_{12}} \cdot dr_2 + V_{xc}(1) \right) \Psi_i(1) = \epsilon_{i,KS} \cdot \Psi_i(1)$$

Die Kohn-Sham-Orbitale dienen lediglich der Berechnung der Elektronendichte und haben desweiteren keine physikalische Bedeutung. Die Kohn-Sham-Orbital-Energien dürfen keinesfalls verwechselt werden mit MO-Energien. Problematisch ist das Auffinden des Austausch-Korrelations-Potentials V_{xc} . Es hängt mit der Austausch-Korrelations-Energie E_{xc} über eine Funktionalableitung zusammen:

$$V_{xc} = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho}$$

Es gibt keine systematische Vorgehensweise zur Ermittlung von $E_{xc}[\rho]$; deshalb wurden verschiedenste Funktionale vorgeschlagen. Die Klärung der Frage, ob ein Vorschlag für $E_{xc}[\rho]$ sinnvoll ist, kann nur durch Vergleich theoretischer Resultate mit experimentellen Ergebnissen

nach der Durchführung einer DFT-Rechnung erfolgen. Der Ablauf einer DFT-Rechnung ist der folgende:

- Wahl eines Funktionals $E_{xc}[\rho]$
- Annahme einer vernünftigen „Start“-Elektronendichteverteilung (z.B. aus einer HF-SCF-Rechnung)
- Iterative Berechnung der Kohn-Sham-Orbitale bis zu deren Selbstkonsistenz.
- Berechnung der engültigen Elektronendichte und damit interessanter elektronischer Eigenschaften.

Insgesamt ist die DFT-Methode nicht so sehr wie die MP2-Korrektur von HF-SCF-Ergebnissen auf große Basissätze angewiesen. Wichtiger aber ist der bedeutend geringere Rechenzeitaufwand bei vergleichbarer Güte der Ergebnisse. In der vorliegenden Arbeit wurde für DFT-Rechnungen ausschließlich auf das Austauschkorrelationsfunktional B3-LYP zurückgegriffen [26].

2.4 Die Berechnung thermodynamischer Größen

Neben der Geometrie, der elektronischen Energie und den Schwingungsspektren sind die thermodynamischen Eigenschaften der untersuchten Moleküle wie $\Delta_f H^0$ und S^0 von besonderem Interesse. Eine Auswertung der erst genannten Informationen mit den Methoden der statistischen Thermodynamik ermöglicht einen Zugang zu diesen thermodynamischen Funktionen.

Wichtigste Größe dabei ist die sogenannte kanonische Zustandssumme Z , sie beinhaltet alle Informationen des Systems. Dieses soll von festem Volumen sein, als stofflich abgeschlossen (kein Stoffaustausch mit der Umgebung) und im thermischen Gleichgewicht mit seiner Umgebung angenommen werden. Die Ermittlung der Zustandssumme Z erfolgt vereinfachend unter der Annahme eines idealen Gases, das heißt, man setzt voraus, daß die Moleküle hinreichend verdünnt sind und die Temperatur hoch ist, so daß die zwischenmolekularen Anziehungskräfte keine Rolle spielen, sich die Moleküle also wie unabhängige, im thermischen Gleichgewicht stehende Teilchen verhalten. Die Zustandssumme Z eines idealen Gases von N Molekülen mit der Molekülzustandssumme z kann geschrieben werden als

$$Z = \frac{z^N}{N!}$$

Die Molekülzustandssumme $z = \sum g_i \cdot e^{-\varepsilon_i / kT}$ läßt sich im Prinzip immer berechnen, wenn die Energieniveaus ε_i und der Entartungsgrad g_i bekannt sind. Zur ihrer Ermittlung kann üblicherweise angenommen werden, daß die Energiebeiträge der einzelnen Bewegungsformen (Translation, Rotation und Schwingungen) und derjenige der elektronischen Energie voneinander unabhängig und additiv sind. Dann kann für die Molekülzustandssumme geschrieben werden:

$$Z = Z_{trans} \cdot Z_{rot} \cdot Z_{vib} \cdot Z_{el}$$

Ist die Zustandssumme bekannt, so können auf der Basis der folgenden Formeln alle interessanten thermodynamischen Größen ermittelt werden. Die innere Energie U eines solchen Systems mit der Molekülzustandssumme z kann unter Verwendung der Stirling-Näherung^a angegeben werden zu:

^a Stirling-Näherung: $N! = (N/e)^N$

$$U = k \cdot T \cdot \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln T} \right)_{N,V} = k \cdot T^2 \cdot \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{N,V} = N \cdot k \cdot T^2 \cdot \left(\frac{\partial \ln z}{\partial T} \right)_V$$

Damit ist die Enthalpie (da $H = U + p \cdot V$)

$$\text{mit } p \cdot V = N \cdot k \cdot T = k \cdot T \cdot \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V} \right)_{T,V}$$

$$H = k \cdot T \cdot \left(\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln T} \right)_{N,V} + \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \ln V} \right)_{T,V} \right)$$

Die Entropie eines solchen Systems ist:

$$S = k \cdot \left(\ln Z + T \cdot \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)$$

Das System ist im Rahmen der gemachten Annahmen somit thermodynamisch vollständig beschrieben.

Einschränkend muß in diesem Zusammenhang allerdings erwähnt werden, daß die resultierenden Enthalpiedaten als Absolutwerte keine Bedeutung haben. Um $\Delta_f H^0$ -Werte einer Komponente und damit eine Vergleichbarkeit mit experimentellen Daten zu erlangen, müssen die berechneten Enthalpien immer zuerst an experimentellen Werten skaliert werden. Dies kann z. B. durch Aufstellen einer Reaktionsgleichung geschehen, bei der für alle bis auf eine Komponente die experimentellen Gasphasenwerte bekannt sind. Die Reaktionsenthalpie wird aus den berechneten Enthalpien der Komponenten ermittelt. Somit läßt sich dann aus experimentellen Daten und der berechneten Reaktionsenthalpien auf die unbekannte Enthalpie der zu bestimmenden Komponente schließen. Diese so ermittelten Werte waren in der vorliegenden Arbeit Grundlage aller thermodynamischen Betrachtungen.

3. Experimenteller Teil

3.1 Die Matrixanlage

Im folgenden soll die Anlage in ihren wesentlichen Bestandteilen so skizziert werden, wie sie für die meisten der Experimente verwendet wurde.

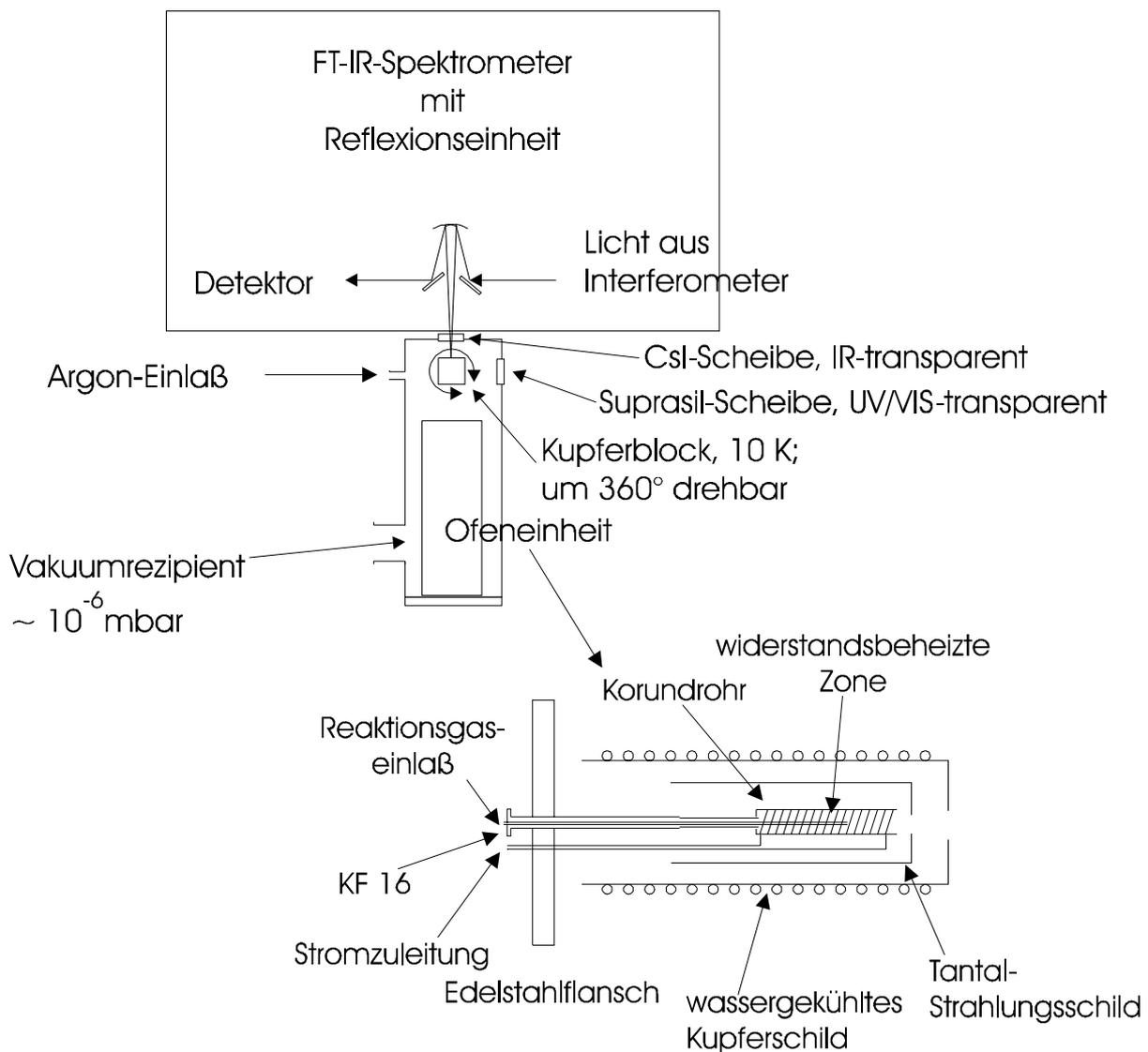


Abb. 3.1: Matrixanlage, FT-IR-Spektrometer und Ofenflansch in der Arbeitsanordnung

Die Durchführung von IR-Messungen erfolgte am Vakuumrezipienten durch eine CsI-Scheibe. Senkrecht dazu ist im Bereich des Kupferblocks eine Suprasil-Scheibe angebracht, die die Aufnahme von UV/VIS-Spektren und die UV-Photolyse ermöglicht. Für die Photolyse standen zwei Lampen zur Verfügung. Zum einen war dies eine Hg-Hochdrucklampe (MBO 200, Osram, 200 W), die von etwa 600 bis 230 nm ein kontinuierliches Spektrum mit einigen Intensitätsmaxima erzeugt [27]; beim Betrieb dieser Lampe wurde zur Absorption längerwelliger Wärmestrahlung ein Wasserfilter eingesetzt. Um mit dieser Lampe wellenlängenselektiv bestrahlen zu können, wurden entsprechende Interferenzfilter eingesetzt, die unter Schwächung der Gesamtintensität den jeweiligen Wellenlängenbereich durchlassen. Zum anderen konnte mit einer Hg-Niederdrucklampe (Fa. GRÄNTZEL, Karlsruhe) gearbeitet werden. In Kombination mit dem Fenstermaterial Suprasil, das unterhalb von 200 nm praktisch undurchlässig ist, erzeugt diese Lampe UV-Licht der Wellenlänge 254 nm.

Die Einspeisung des Reaktionsgases in die Ofeneinheit erfolgte aus einer Gasmischapparatur, die aus mehreren fettfrei verschließbaren Glaskolben unterschiedlicher Größe und einer zentralen Pumpeneinheit aus Diffusions- und Drehschiebervorvakuumpumpe bestand. Zur Verdünnung der Gase und als Spülgasversorgung war an die Anlage eine Argonflasche angeschlossen. Diese Gasmischapparatur diente einer möglichst verlustfreien Handhabung dieser Reaktionsgase unter Vermeidung jeglicher Einflüsse, wie sie durch Undichtigkeiten und der resultierenden Verunreinigung durch Wasser und CO₂ und deren Reaktionsprodukte mit den Reaktionsgasen verursacht werden.

Die Matrixgase Ar (MESSER-GRIESHEIM, 99.999 %), Xenon (MESSER-GRIESHEIM, 99.99 %) und Methan (MESSER-GRIESHEIM, 99.8 %) wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Zur Kondensation der Gase diente ein hochglanzpolierter Kupferblock, der an den Kältefinger eines zweistufigen Closed-cycle-Kryostaten (LEYBOLD GmbH, Modell RGD 510) angebracht ist. Der Kupferblock ist in der experimentellen Anordnung um 360 ° drehbar, sodaß nach Aufkondensation der Gase aus der Richtung des Ofens auf eine Seite des Kupferblockes diese anschließend in einer Reflexionsanordnung in Absorption gemessen werden konnten. Die Temperaturmessung am Kupferblock erfolgte mit einer Si-Diode (LEYBOLD GmbH), die direkt am Kaltkopf angebracht war. In einem typischen Experiment lag die Temperatur dort bei 10 bis 15 K.

3.2 Die spektroskopische Anlage

Die IR-Spektren wurden mit den FT-IR-Spektrometertypen 113v und 66v der Firma BRUKER aufgenommen. Im MIR-Wellenzahlbereich von $4000 - 550 \text{ cm}^{-1}$ wurde mit Hilfe eines $\text{N}_2(\text{l})$ -gekühlten HgCdTe(MCT)-Detektors, im FIR-Bereich mit einem DTGS-FIR-Detektor spektroskopiert. Kombiniert wurden diese beiden Detektoren mit einem KBr-Beamsplitter für den MIR- und einem $3.5\mu\text{-Mylar-Folien-Beamsplitter}$ für den FIR-Bereich. Die Auflösung betrug in der Regel eine Wellenzahl. Beide Spektrometer sind evakuierbar (10 mbar) und werden während des Betriebs mit einem schwachen Stickstoffstrom, der für eine nahezu reibungsfreie Scannerbewegung sorgt, gespült. Die Spektrenaufnahme erfolgt in Absorption mittels einer Reflexionseinheit. Diese fokussiert das IR-Licht auf den bedampften Kupferblock. Dort wird das Licht reflektiert, wieder eingesammelt und detektiert.

Die Ramanspektren wurden mit einem Gitterspektrometer der Firma DILOR Model XY 800 aufgenommen. Die Anregungswellenlänge sämtlicher in dieser Arbeit präsentierten Raman-spektren war 514 nm (Argonionen-Laser der Firma COHERENT, Modell Innova 90-5). Auf eine ausführlichere Beschreibung des Spektrometeraufbaus soll hier verzichtet werden, da diese einer früheren Arbeit entnommen werden kann [72].

Die UV/VIS-Spektren wurden mit einem Gitterspektrometer des Typs Multispec der Firma L.O.T.-ORIEL aufgenommen. Als Detektor diente ein Photodiodenarray. Auch hier wurde wie bei den IR-Messungen in Absorption mit einer Reflexionsanordnung gemessen. Das verwendete Gitter (400 Linien pro Millimeter) ermöglichte bei einer spektralen Auflösung von 2 nm eine Messung über den Wellenlängenbereich von etwa 200 – 700 nm. Eine Beschreibung des Spektrometers und der experimentellen Anordnung kann auch einer früheren Arbeit entnommen werden [28].

4. Der IR- und ramanspektroskopischer Nachweis von AlOSi in festen Inertgasmatrizen

4.1 Einleitung

Auslöser der Untersuchungen zu AlOSi war die Entdeckung von sehr intensiven und zunächst unerwarteten Absorptionen um 1000 cm^{-1} , die bei der Aufnahme eines IR-Spektrums einer Argonmatrix bei folgendem Experiment festgestellt wurden: Ein Stück Silicium wurde in einem Korundreaktor über seinen Schmelzpunkt ($\text{Smp.}(\text{Si}) : 1683\text{ K}$) erhitzt. Üblicherweise erwartet man bei der Reaktion zwischen Silicium und Korund bei hohen Temperaturen (unterhalb des Schmelzpunktes von Si) eine Reduktion von Al_2O_3 zu gasförmigem Al_2O nach der folgenden Reaktionsgleichung:



Die Gleichgewichtskonstante K_a dieser Reaktion hat bei 1400 K einen Wert von $3.5 \cdot 10^{-21}$ [57]. Da beide Produkte gasförmig sind und bei diesen Temperaturen einen merklichen Partialdruck besitzen, können ihre Absorptionen bei der IR-spektroskopischen Untersuchung der Reaktionsprodukte gefunden werden [29, 30]. Erhöht man die Temperatur im Reaktionsraum weiter über den Schmelzpunkt des Siliciums hinaus, so findet eine weitergehende Reduktion des Korunds statt. Die matrix-IR-spektroskopische Untersuchung der Reaktionsprodukte zeigt zusätzlich zu den Banden von Al_2O , SiO und seinen Oligomeren weitere Absorptionsbanden. Im vorliegenden Kapitel soll die Zuordnung dieser Banden zur Spezies AlOSi diskutiert werden. Matrix-IR- und Matrix-Raman-Untersuchungen sollen Auskunft über die schwingungsspektroskopischen Eigenschaften und die Geometrie dieses Moleküls liefern. Mit Hilfe quantenchemischer Untersuchungen werden die thermodynamischen Eigenschaften, die Geometrie und das theoretische Schwingungsspektrum der gasförmigen Spezies AlOSi berechnet. In einer Normalkoordinatenanalyse wird unter Verwendung der „Ab-initio-Geometrie“ das Kraftfeld des dreiatomigen Moleküls ermittelt.

Mit Hilfe der Matrixisolationstechnik wurden bisher sowohl dreiatomige Alkalimetall-, als auch Übergangsmetall-SiO-Verbindungen MSiO dargestellt und charakterisiert [31, 32]. Die Bindungsverhältnisse zwischen Metallatom M und SiO reichen dabei vom stark ionischen Bindungstyp („charge transfer“-Molekül: Na^+SiO^-) bis hin zur σ -Donor- π -Akzeptor-Wech-

selwirkung im PdSiO ($\angle(\text{Pd-Si-O}) = 180^\circ$, [33]). Eine lineare Anordnung wird auch bei der im folgenden zu besprechenden Spezies AlOSi gefunden. Allerdings ist in diesem Molekül das SiO über das Sauerstoffatom an das Metallatom gebunden, d. h. dieses Molekül gleicht der linearen Al₂O-Spezies [34].

4.2 Darstellung des AlOSi-Moleküls im Matrixexperiment

Zur gezielten Synthese von AlOSi-Molekülen wurden Aluminiumatome mit molekularem SiO in einer festen Matrix kokondensiert. Dazu war es notwendig, molekulares SiO und Aluminiumatome in etwa äquimolaren Mengen gleichzeitig in die Matrix zu bringen.

SiO wird durch Überleiten von Sauerstoff über festes Silicium bei 1300 K in einem Reaktor aus Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) hergestellt. Die Produktrate an SiO kann unter diesen Bedingungen durch die Einlaßrate an O₂ bestimmt werden, solange die Bildungsrate des entstehenden SiO kleiner ist als dessen Abdampftrate aufgrund des Gleichgewichtspartialdampfdruckes. Die Absorptionen des SiO-Moleküls und seiner Oligomeren (SiO)_x (x = 1, 2, 3) in den Matrixmaterialien Argon und Methan sind bereits in früheren Arbeiten ausführlich beschrieben worden [31, 35, 68, 69, 70, 71].

In den folgenden Tabellen 4.1 und 4.2 werden diese literaturbekannten Absorptionen der SiO-Oligomeren und deren ¹⁸O-Isotopomeren tabellarisch aufgelistet.

Tabelle 4.1: Absorptionsfrequenzen [cm⁻¹] der Si¹⁶O-Oligomeren (SiO)_x, x = 1, 2, 3 in festem Argon [71, 31]

SiO	Si ₂ O ₂ (D _{2h})	Si ₃ O ₃ (D _{3h})
1226	767	971.9
	803	629.0
		311.5

Tabelle 4.2: Absorptionsfrequenzen [cm^{-1}] der gemischten und reinen Si^{18}O -Isotopomeren in festem Argon [69, 68]

Si^{18}O	Si_2O_2	Si_3O_3
–	<u>18/18</u> : 740.1 <u>16/18</u> : 789.4	–
–	<u>18/18</u> : 774.6 <u>16/18</u> : 749.6	–
1182	–	<u>18/18/18</u> : 931.2 <u>18/18/16</u> : 959.1 <u>18/16/16</u> : 946.7

Aluminiumatome wurden gleichzeitig mit SiO bei 1300 K aus einem separaten Korundreaktor verdampft, um eine Reaktion zwischen dem Metall und Sauerstoff (nötig für die Reaktion $\text{Si(s)} + \frac{1}{2}\text{O}_2 \rightarrow \text{SiO(g)}$) zu verhindern. Bei dieser Temperatur hat Aluminium einen Dampfdruck von etwa $3 \cdot 10^{-4}$ mbar [57]. Der Nachweis der Aluminiumabscheidung in Form isolierter Atome in festem Argon (15 K) wurde mit Hilfe der UV-VIS-Spektroskopie erbracht. Das in Abbildung 4.1 gezeigte Spektrum stimmt mit literaturbekannten Spektren matrixisolierter Al-Atome in Argon überein [36]. Die Absorption bei 337 nm stammt danach von einem elektronischen $^2P \rightarrow ^2S$ -Übergang.

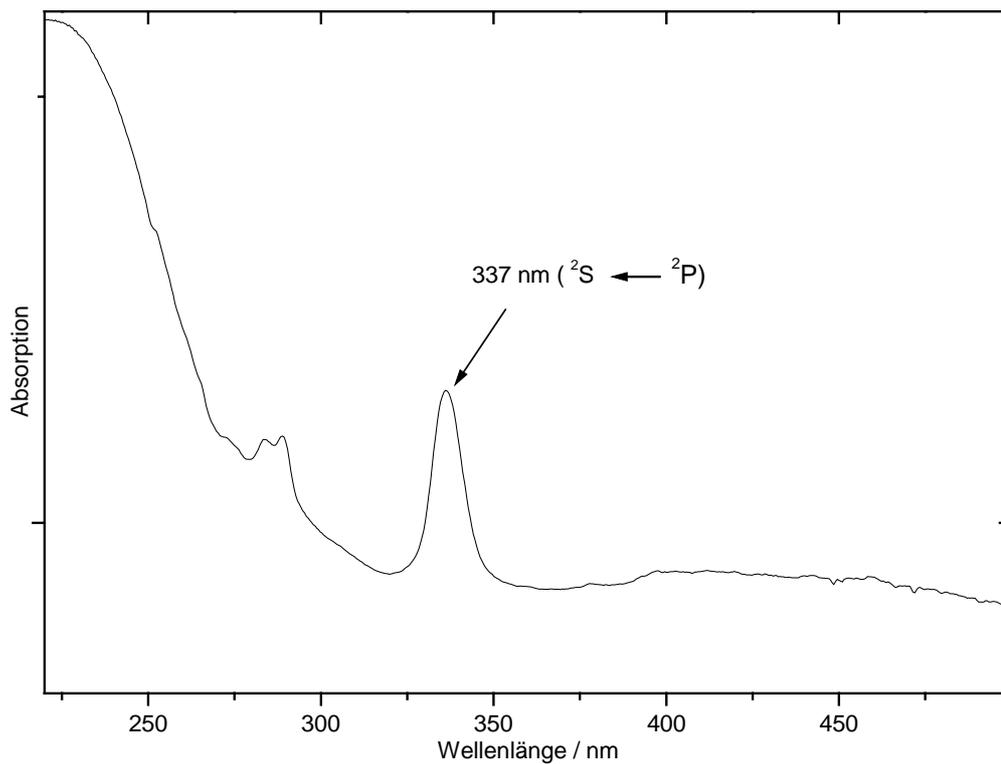


Abb. 4.1: Matrix-UV/VIS-Spektrum matrixisolierter Aluminiumatome bei 15 K in festem Argon

Eine andere Möglichkeit, eine ausreichende Abscheidung von Al-Atomen in der Matrix nachzuweisen, ergibt sich aus deren Reaktivität gegenüber Kohlenmonoxid. Durch Vergleich der IR-Spektren von Matrizen, die unter Anwesenheit von CO (Entstehung im Ofen während der Ausheizphase) erzeugt wurden, mit literaturbekannten Spektren konnte gezeigt werden, daß es möglich ist, unter den beschriebenen Bedingungen isolierte Aluminiumatome zu erzeugen. Diese reagieren bei Anwesenheit von CO zu Aluminiumcarbonylen wie AlCO [37, 38] und Al(CO)₂ [38, 39]. Daraus ergab sich auch die Notwendigkeit, den CO-Gehalt der Matrizen so niedrig wie möglich zu halten, um die Al-Atome für die Reaktion mit SiO nicht durch eine starke Aluminiumcarbonylbildung zu verbrauchen. Dazu mußte vor dem eigentlichen Kokondensationsexperiment eine ausreichend lange Ausheizphase (ca. 1.5 h bei 1500 K) eingehalten werden.

Um transparente Matrizen zu bekommen, wurde bei der Anfertigung der Ramanspektren Methan als Matrixgas verwendet. Diese Vorgehensweise ist an anderer Stelle ausführlich beschrieben [70]. Unter den verwendeten Bedingungen war das erzielte Stoffmengenverhältnis Al / SiO / Ar bzw. Al / SiO / CH₄ in etwa 1 / 1 / 200.

4.3 Ergebnisse der spektroskopischen Untersuchungen

Zur schwingungsspektroskopischen Charakterisierung des AlOSi-Moleküls wurden sowohl Matrix-Raman- als auch Matrix-IR-Experimente durchgeführt. Im folgenden wird zur Bezeichnung der den Absorptionen zuzuordnenden Schwingungsbewegungen die Nomenklatur der Normalschwingungen der $D_{\infty h}$ -symmetrischen dreiatomigen Moleküle (z.B. CO_2 und Al_2O) verwendet. Wie weiter unten noch gezeigt werden soll, sind die Schwingungsmoden des „beinahe“ $D_{\infty h}$ -symmetrischen Moleküls AlOSi dadurch am besten zu beschreiben. Die Schwingung mit der höchsten Frequenz (bzw. Wellenzahl) ist danach der „antisymmetrischen“ Streckschwingung ν_3 zugeordnet. Die zugehörige „symmetrische“ Streckschwingung ist ν_1 , die Deformations-Mode wird mit ν_2 bezeichnet.

4.3.1 FT-IR-Untersuchungen mit Argon als Matrixmaterial

Nach Kokondensation von SiO und Aluminiumatomen mit einem Überschuß an Argon wurden zusätzlich zu den für SiO und dessen Oligomeren beschriebenen Banden (SiO bei 1226 cm^{-1} , verschiedene Anteile von Si_2O_2 bei 803 cm^{-1} und 767 cm^{-1} und von Si_3O_3 bei 972 cm^{-1}) eine weitere Bande bei 1012.7 cm^{-1} beobachtet^a. Das zugehörige Spektrum ist in Abb. 4.2 abgebildet.

Führt man die Experimente mit $^{18}\text{O}_2$ zur Si^{18}O -Darstellung durch, so kann neben den bekannten Banden der isotopomeren Si^{18}O -Oligomeren eine Verschiebung der intensiveren Bande bei 1012.7 cm^{-1} nach 970.7 cm^{-1} beobachtet werden (siehe Abb. 4.3).

Zur Bekräftigung der Zuordnung dieser Absorptionen als $\nu_3(\text{Al}^{16/18}\text{OSi})$ wurden Experimente mit wechselnden Konzentrationen an Si^{16}O und Si^{18}O durchgeführt. Dabei zeigte sich, daß eine Abnahme der Konzentration des jeweiligen SiO-Isotopomeren mit einer Abnahme der zugehörigen AlOSi-Bande verbunden ist.

^a Bisweilen konnte eng benachbart zu dieser Bande eine weitere bei 1009.6 cm^{-1} gefunden werden. Allerdings war ihr Erscheinen nicht stets reproduzierbar. Sie trat meistens dann auf, wenn AlOSi neben viel SiO-Oligomeren (insbesondere Si_3O_3) vorlag.

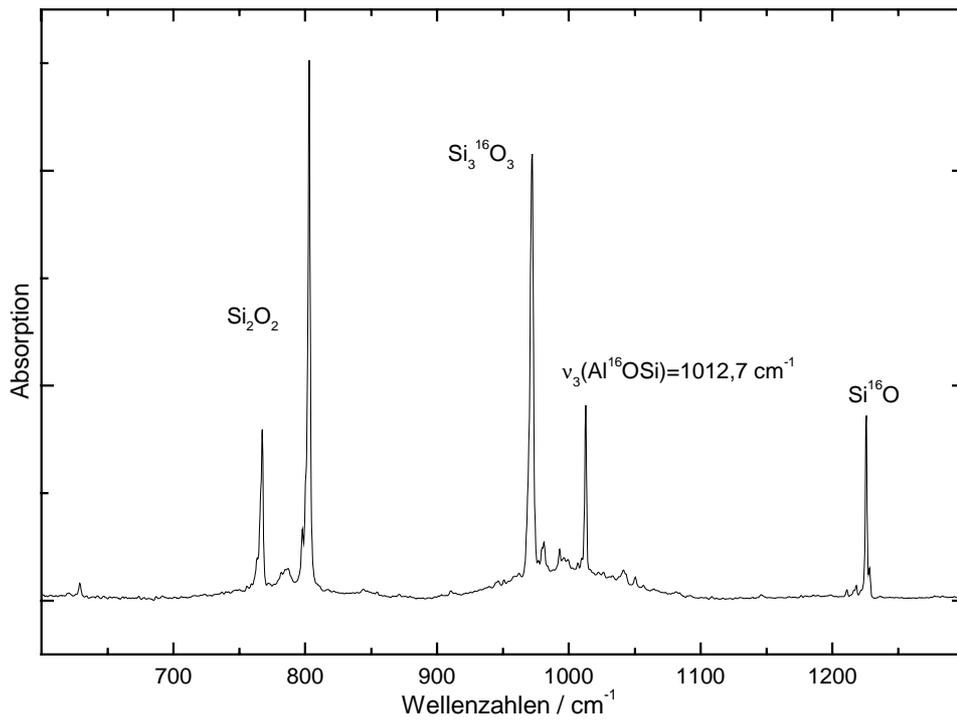


Abb. 4.2: IR-Matrixspektrum von Al^{16}OSi in festem Argon nach der Kokondensation von Al-Atomen mit Si^{16}O

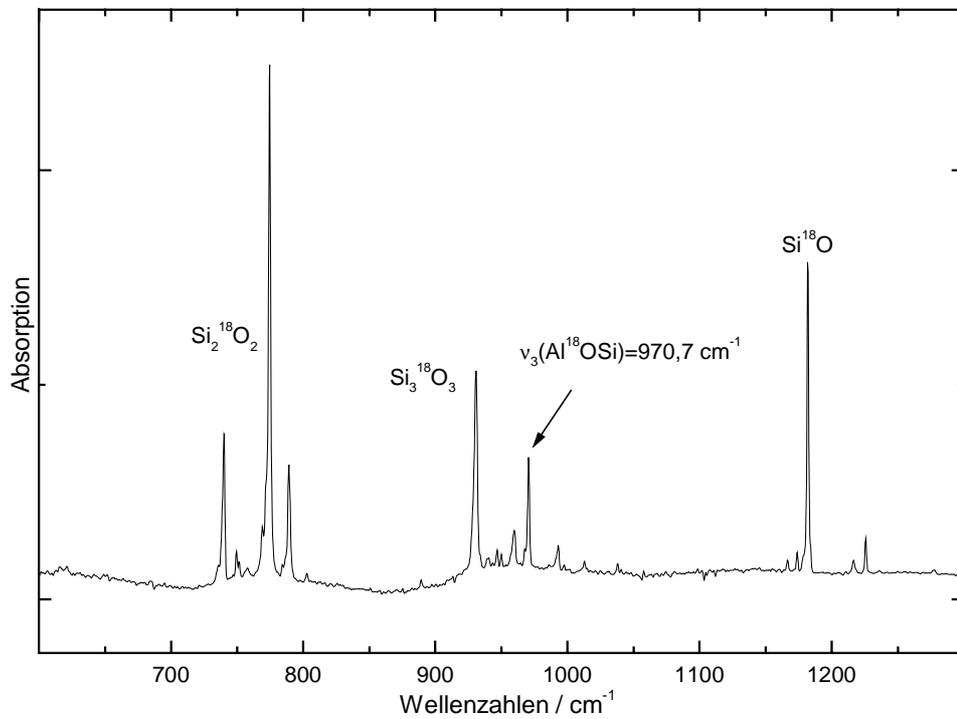


Abb. 4.3: IR-Matrixspektrum von Al^{18}OSi in festem Argon nach der Kokondensation von Al-Atomen mit Si^{18}O

4.3.2 Ramanuntersuchungen an AlOSi mit Methan als Matrixmaterial

Quantenchemische Rechnungen ließen Aussagen zur Lage und Intensität der zu erwartenden IR- und Ramanbanden des AlOSi-Moleküls zu. Diese sollen in Kapitel 4.5 eingehend diskutiert werden.

Relativ zur „antisymmetrischen Streckschwingung“ ν_3 kann danach eine schwache IR-Absorption der „symmetrischen Streckschwingung“ ν_1 und eine noch schwächere Absorption ν_2 des Moleküls im Deformationsbereich erwartet werden, wobei letztere zudem so tief liegen sollte, daß eine Beobachtung mit dem für die FIR-Spektroskopie zur Verfügung stehenden DTGS-Detektor, dessen Arbeitsbereich unter den gegebenen experimentellen Bedingungen von 250 cm^{-1} – 700 cm^{-1} reicht, nicht zu erwarten war. Gleichzeitig zeigten die berechneten relativen Ramanintensitäten, daß eine Anfertigung von Matrix-Ramanspektren zur Beobachtung der „symmetrischen Streckschwingung“ notwendig ist. Nach den Rechnungen war zu erwarten, daß auch die „antisymmetrische Streckschwingung“ ν_3 eine erhebliche Ramanintensität aufweisen sollte. Dies wird durch die experimentellen Ramanspektren bestätigt. Diese sind in den folgenden Abbildungen 4.4 und 4.5 dargestellt. Sie wurden bei einer Anregungswellenlänge von 514 nm, bei einer Laserleistung von etwa 200 mW und einer Belichtungsdauer von etwa einer halben Stunde aufgenommen. Die spektrale Auflösung betrug im Experiment $\Delta\nu = 2.2\text{ cm}^{-1}$.

Durch den Wechsel des Wirtsmaterials von Argon zu Methan tritt erwartungsgemäß eine Änderung des Matrixshifts (Gasphase-Matrix) ein, da dieser durch die Art und Stärke der Wirt-Gast-Wechselwirkung bedingt ist. So verschiebt sich die „antisymmetrische“ Streckschwingungsfrequenz ν_3 von 1012.7 cm^{-1} nach 1007.7 cm^{-1} . Man findet also eine Rotverschiebung von etwa 0.5 %. Dieser Shift ist vergleichbar mit einem Wert von 0.75 % bei molekularem SiO, das in Argon bei 1226 cm^{-1} und in Methan bei 1216.8 cm^{-1} absorbiert.

4. AlOSi

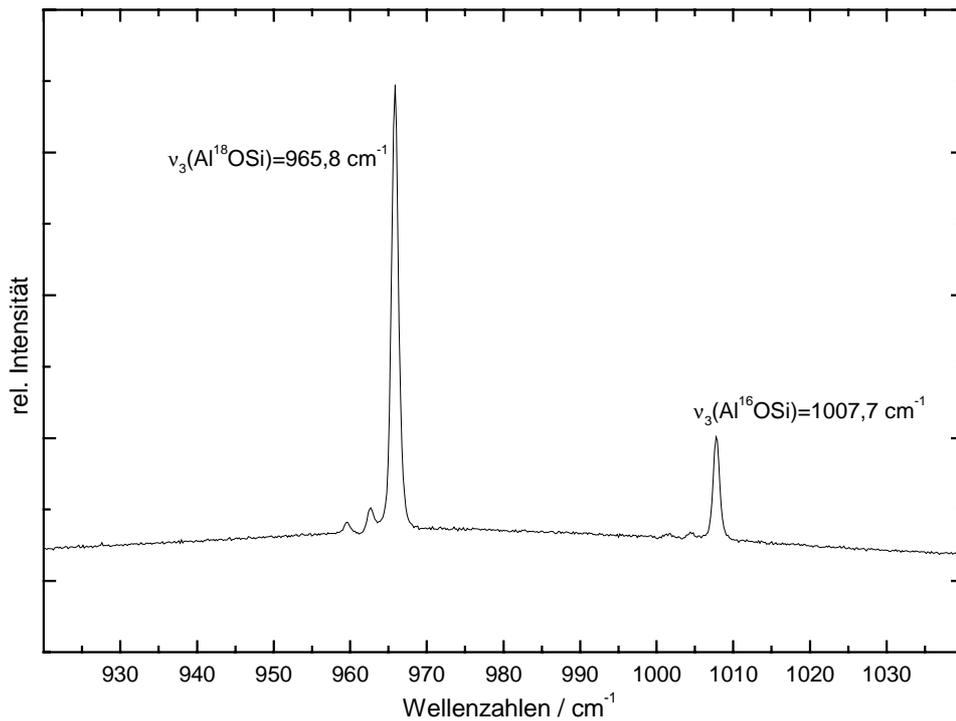


Abb. 4.4: Ramanspektrum der Valenzschwingung ν_3 von Al^{16}OSi , bzw. Al^{18}OSi in festem Methan (Anregung bei 514 nm, 200 mW, $\Delta\nu = 2.2 \text{ cm}^{-1}$).

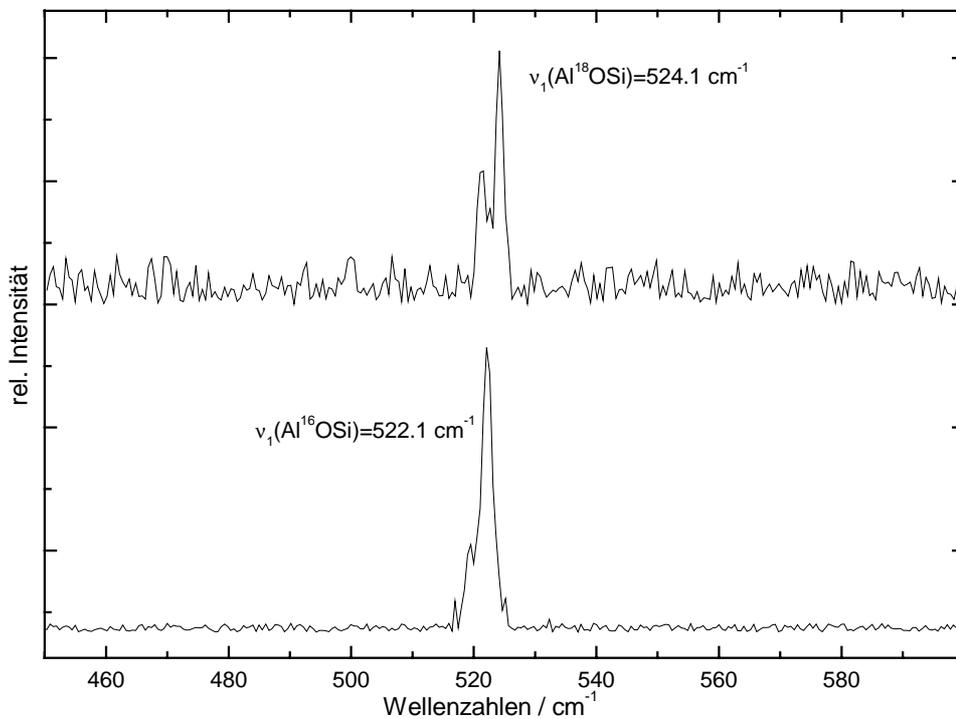


Abb. 4.5: Ramanspektrum der Valenzschwingung ν_1 von Al^{16}OSi , bzw. Al^{18}OSi in festem Methan (Anregung bei 514 nm, 200 mW, $\Delta\nu = 2.2 \text{ cm}^{-1}$).

4.4 Das Kraftfeld von AlOSi unter Auswertung experimenteller Daten

Die Ermittlung der Kraftkonstanten wurde auf der Grundlage des allgemeinen Valenzkraftfeldes für dreiatomige Moleküle mit $C_{\infty v}$ -Symmetrie vorgenommen. Die Deformationskraftkonstante konnte dabei aufgrund fehlender experimenteller Informationen nicht bestimmt werden. Aus Gründen der Konsistenz wurden durchweg die im Ramanexperiment ermittelten Frequenzen der Valenzschwingungen ν_3 und ν_1 verwendet. Diese experimentell ermittelten Absorptionsfrequenzen mußten korrigiert werden in bezug auf Matrixshift und Anharmonizität. Dazu wurde die harmonische Gasphasenschwingungsfrequenz der zweiatomigen Spezies SiO der Literatur entnommen [40]. Durch Vergleich dieser harmonisch korrigierten Absorptionsfrequenz des gasförmigen Moleküls (1241.6 cm^{-1}) mit der Frequenz der SiO-Absorption im Matrixmaterial Methan (1216.4 cm^{-1}) wurde ein Korrekturfaktor von 1.0204 ermittelt. Die Multiplikation der experimentellen Werte der Absorptionen von AlOSi im Matrixmaterial Methan mit dem Faktor f entspricht demnach einer gleichzeitigen Korrektur auf Matrixshift und Anharmonizität. Die experimentellen Werte werden dadurch den theoretisch berechneten Schwingungsfrequenzen (die immer harmonisch sind) vergleichbar. Die experimentellen und korrigierten Frequenzen, sowie die resultierenden Isotopenshifts ($\Delta\nu_{\text{exp}} \cdot f$), der Schwingung ν_3 und ν_1 sind in der folgenden Tabelle 4.3 aufgelistet:

Tabelle 4.3: Experimentelle und korrigierte spektroskopische Daten des AlOSi und SiO.

$^{28}\text{Si}^{16}\text{O}$	exp. (in Methan)	„exp.“ harm. (Gasphase)	Korrekturfaktor f
ν / cm^{-1}	1216.8	1241.6	$\Rightarrow f = \frac{1241.6}{1216.8} = 1.0204$
$\text{Al}^{16}\text{O}^{28}\text{Si}$	exp. (in Methan)	korrigiert mit $f = 1.0204$	$\Delta(^{16}\text{O} - ^{18}\text{O}), \text{ harm.}$
ν_3 / cm^{-1}	1007.7	1028.2	$\Delta\nu_3 = 42.75 \text{ cm}^{-1}$
ν_1 / cm^{-1}	524.2	534.9	$\Delta\nu_1 = 2.14 \text{ cm}^{-1}$
$\text{Al}^{18}\text{O}^{28}\text{Si}$	exp. (in Methan)	korrigiert mit $f = 1.0204$	
ν_3' / cm^{-1}	965.8	985.5	
ν_1' / cm^{-1}	522.1	532.7	

Eine andere Möglichkeit^a, die Vergleichbarkeit theoretischer und experimenteller Frequenzen herzustellen, wird weiter unten in Kapitel 5.5 vorgestellt.

Einen experimentellen Hinweis auf eine lineare Struktur von AlOSi gibt die Anwendung der Redlich-Teller'schen Produktregel (siehe dazu z. B. [41], [120]), wonach sich für ein lineares, dreiatomiges Molekül die Schwingungsfrequenz ν_1' eines Isotopomeren (hier: Al¹⁸O²⁸Si) zwangsläufig ergibt, wenn sowohl seine Schwingungsfrequenz ν_3' , als auch ν_3 und ν_1 eines anderen Isotopomeren (z. B. von Al¹⁶O²⁸Si) bekannt sind. Voraussetzung für die Anwendbarkeit dieser Regel ist, daß ν_3 und ν_1 derselben Symmetrierasse angehören (C_{∞v}-Symmetrie: Σ⁺). Das Verhältnis der Frequenzprodukte hängt nur noch von den beteiligten Kernmassen, aber nicht mehr von den Kraftkonstanten ab. Lediglich die Kenntnis der G-Matrizes der beiden Isotopomeren (Winkel des Moleküls und Kernmassen) ist zur Ermittlung von z. B. ν_1' nötig, falls ν_3' , ν_3 und ν_1 bekannt sind.

$$\nu_1' = \frac{\nu_1 \cdot \nu_3}{\nu_3'} \cdot \sqrt{\frac{\begin{pmatrix} \mu_{Al} + \mu_{18O} & \mu_{18O} \cdot \cos(\pi) \\ \mu_{18O} \cdot \cos(\pi) & \mu_{28Si} + \mu_{18O} \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} \mu_{Al} + \mu_{16O} & \mu_{16O} \cdot \cos(\pi) \\ \mu_{16O} \cdot \cos(\pi) & \mu_{28Si} + \mu_{16O} \end{pmatrix}}}$$

Setzt man für den Bindungswinkel 180 ° und die bekannten Isotopenmassen ein, so erhält man für den Wurzelausdruck den Wert 0.9559. Das Verhältnis der Frequenzprodukte liefert demgegenüber einen Wert von 0.9545. Die Abweichung von etwa 0.1 % stellt somit eine experimentelle Bekräftigung des berechneten Molekülwinkels von 180 ° dar.

Zur unabhängigen Bestätigung der Symmetrie wurden auch Ab-initio-Rechnungen durchgeführt. Diese sollen weiter unten diskutiert werden.

Eine Auswertung der experimentellen Daten mittels einer Normalkoordinatenanalyse liefert die Werte für die Valenzkraftkonstanten f_{SiO} , f_{AlO} und die Wechselwirkungskraftkonstante $f_{SiO/AlO}$.

^a In einem von Becher vorgeschlagenen Verfahren [65] wird die beobachtete Isotopenverschiebung hinsichtlich der Differenzen der Anharmonizitäten der unterschiedlichen Isotopomeren nach einer Näherungsformel korrigiert. Anschließend muß die Frequenz noch um den Matrixshift korrigiert werden (siehe Kap. 5.5)

Tabelle 4.4: Ergebnis der Normalkoordinatenanalyse: Valenz- und Wechselwirkungskraftkonstanten von AlOSi

$f_{\text{SiO}} / \text{mdyn} / \text{\AA}$	5.75
$f_{\text{AlO}} / \text{mydn} / \text{\AA}$	3.20
$f_{\text{SiO/AlO}} / \text{mdyn} / \text{\AA}$	0.736

Die SiO-Valenzkraftkonstante liegt zwischen dem Wert von monomerem SiO (8.93 mdyn/Å, [40]) und dimerem SiO (3.22 mdyn/Å, [71]).

Die Al–O-Kraftkonstante des Al₂O-Moleküls in einer Argonmatrix ($\nu_3(\text{B}_1) = 994 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_1(\text{A}_1) = 715 \text{ cm}^{-1}$, $r_e = 1.66 \text{ \AA}$) hat nach einer Matrix-IR-Untersuchung aus den sechziger Jahren [29] je nach angenommenen Bindungswinkel einen Wert zwischen 4.34 mdyn/Å (135 °) und 5.49 mdyn/Å (150 °). Dabei sind die Werte für ν_1 und die angenommenen Bindungswinkel unseres Wissens nicht richtig. Jüngere Untersuchungen des Al₂O-Moleküls aus den achtziger Jahren [34] ergaben eine Bestätigung der auch theoretisch vorhergesagten linearen Molekülstruktur. Dort wurde in einem Ramanexperiment die Frequenz der symmetrischen Streckschwingung $\nu_1(\Sigma_g^+)$ bestimmt mit 472 cm^{-1} . Mit diesem Wert für ν_1 und $\nu_3(\Sigma_u^+) = 994 \text{ cm}^{-1}$ ergeben sich nach einer Normalkoordinatenanalyse eine Valenzkraftkonstante $f_{\text{AlO}} = 3.57 \text{ mdyn}/\text{\AA}$ und eine sehr kleine, negative Wechselwirkungskraftkonstante $f_{\text{AlO/AlO}}$ von nur $-0.025 \text{ mdyn}/\text{\AA}$.

In AlOSi ist demgegenüber die Al–O-Bindungsstärke etwas abgeschwächt, gleichzeitig wird eine stärkere Wechselwirkung zwischen den Valenzschwingungen beobachtet. Diese Schwächung der Al–O-Bindung spiegelt sich auch in dem vergrößerten Al–O-Abstand in AlOSi mit 173.6 pm im Gegensatz zu 172.3 pm in Al₂O wider (siehe Kap. 4.5.3, Tab. 4.10). Ein Wert für die Deformations-Kraftkonstante $f_{\angle \text{AlOSi}}$ kann aufgrund fehlender experimenteller Informationen nicht angegeben werden.

4.5 Quantenchemische Untersuchungen am Molekül AIOsi

Da AIOsi nur 13 Valenzelektronen besitzt, konnten quantenchemische Rechnungen mit verschiedenen aufwendigen Methoden (UHF-SCF, RHF-SCF, DFT/B3-LYP, MP2) bei einer ausreichenden Basissatzgröße durchgeführt werden. Ziel dieser Rechnungen war es,

- zuverlässige Aussagen über das Schwingungsspektrum, einschließlich IR-, relative Raman-Intensitäten und Isotopenverschiebungen zu erhalten,
- mit Hilfe dieser spektroskopischen Daten und den Methoden der statistischen Thermodynamik die thermodynamischen Eigenschaften des AIOsi-Moleküls zu ermitteln und
- nach der Durchführung von Populationsanalysen und vergleichenden Rechnungen an Al_2O , SiO und dem Al-Atom eine bindungstheoretische Einordnung vornehmen zu können.

Für die Berechnung der spektroskopischen Eigenschaften, der Geometrie und der thermodynamischen Daten, sowie zur Ermittlung der Spindichten, für die Normalkoordinatenanalyse und zur Erzeugung der Konturliniendiagramme wurden die auf MP2- und DFT/B3-LYP-Niveau ermittelten Rechenergebnisse herangezogen. Als Basen wurde dazu ausschließlich ein TZVPP-Basissätze (TURBOMOLE) für sämtliche Elemente (Al, Si, O) verwendet. Nur die Berechnung der zu erwartenden Ramanintensitäten wurde auf UHF-SCF-Niveau (SVP-Basissätze) mit GAUSSIAN 94 durchgeführt.

4.5.1 *Berechnung der schwingungsspektroskopischen Eigenschaften von AIOsi*

Die Ergebnisse der Berechnung der Schwingungsspektren auf den verschiedenen theoretischen Niveaus sollen im folgenden kurz tabellarisch dargestellt werden (Tab. 4.5, 4.6, 4.7). Mit Hilfe einer UHF-Rechnung und nachfolgender Bestimmung von Raman-Streuquerschnitten konnte zunächst über den Sinn von Ramanexperimenten zur Untersuchungen an AIOsi entschieden werden. Es zeigt sich, daß die „symmetrische“ Streckschwingung ν_1 die deutlich höchste Ramanintensität aller Normalschwingungen aufweisen sollte. Da sie im IR-Spektrum erwartungsgemäß gegenüber der intensiven ν_3 -Schwingung eine um etwa den Faktor 10 geringere Aktivität aufweisen sollte und sie deshalb auf diese Weise experimentell nicht zugänglich war, mußten zu ihrer Bestimmung Ramanspektren aufgenommen werden.

Tabelle 4.5: Absorptionsfrequenzen, ^{16}O - ^{18}O -Isotopenshifts, IR- und Raman-Intensitäten (IR / Raman) von AlOSi auf UHF-SCF-Niveau^{a,b,c}

	Al ¹⁶ O ²⁸ Si	Al ¹⁸ O ²⁸ Si	$\Delta(^{16}\text{O} - ^{18}\text{O})$
ν_3/cm^{-1} (km/mol / $\text{\AA}^4/\text{amu}$)	1102.4 (857 / 2.78)	1054.2 (781 / 2.59)	48.2
ν_1/cm^{-1} (km/mol / $\text{\AA}^4/\text{amu}$)	557.8 (9.57 / 14.0)	557.3 (10.2 / 14.0)	0.5
ν_2/cm^{-1} (km/mol / $\text{\AA}^4/\text{amu}$)	131.6 (0.04 / 1.25)	125.7 (0.037 / 1.14)	5.9
ν_2'/cm^{-1} (km/mol / $\text{\AA}^4/\text{amu}$)	114.6 (0.44 / 0.74)	109.5 (0.40 / 0.68)	5.1

Enthalpie und Geometrie: ^a Enthalpie/a.u.: -605.7951799

^b Si-O/pm : 162.17, Al-O/pm 170.63, \angle /Grad: 180

^c GAUSSIAN 94, TZVPP-Basis

Tabelle 4.6: Absorptionsfrequenzen, ^{16}O - ^{18}O -Isotopenshifts und IR-Intensitäten von AlOSi auf DFT/B3-LYP-Niveau^{a,b,c}

	Al ¹⁶ O ²⁸ Si	Al ¹⁸ O ²⁸ Si	$\Delta(^{16}\text{O} - ^{18}\text{O})$
ν_3/cm^{-1} (km/mol)	995.6 (395)	952.2 (360)	43.4
ν_1/cm^{-1} (km/mol)	509.0 (12.1)	508.4 (12.6)	0.6
ν_2/cm^{-1} (km/mol)	130.6 (2.59)	124.8 (2.37)	5.8
ν_2'/cm^{-1} (km/mol)	118.0 (0.596)	112.8 (0.544)	5.2

Enthalpie und Geometrie: ^a Enthalpie/a.u.: -607.2466859

^b Si-O/pm : 164.56, Al-O/pm 174.00, \angle /Grad: 180

^c GAUSSIAN 94, TZVPP-Basis

4. AlOSi

Tabelle 4.7: Absorptionsfrequenzen, ^{16}O - ^{18}O -Isotopenshifts und IR- Intensitäten von AlOSi auf MP2-Niveau ^{a,b,c}

	Al ¹⁶ O ²⁸ Si	Al ¹⁸ O ²⁸ Si	$\Delta(^{16}\text{O} - ^{18}\text{O})$
ν_3/cm^{-1} (km/mol)	1035.7 (711)	990.5 (648)	44.7
ν_1/cm^{-1} (km/mol)	516.9 (9.73)	516.7 (10.2)	0.2
ν_2/cm^{-1} (km/mol)	98.82 (0.320)	94.5 (0.292)	4.3
ν_2'/cm^{-1} (km/mol)	92.1 (1.40)	88.0 (1.28)	4.1

Enthalpie und Geometrie: ^a Enthalpie/a.u.: -606.145755

^b Si-O/pm: 165.03, Al-O/pm: 173.58, \angle /Grad: 180.0

^c GAUSSIAN 94, TZVPP-Basis

Tabelle 4.8: Energie und Bindungsabstände des AlOSi ^c

	DFT/B3-LYP	HF-SCF
Energie / a.u.	-607.1136402	-605.783570
Si-O / pm	164.7	163.8
Al-O / pm	173.9	171.3
\angle / Grad	179.7	179.7

^c TURBOMOLE, TZVPP-Basis

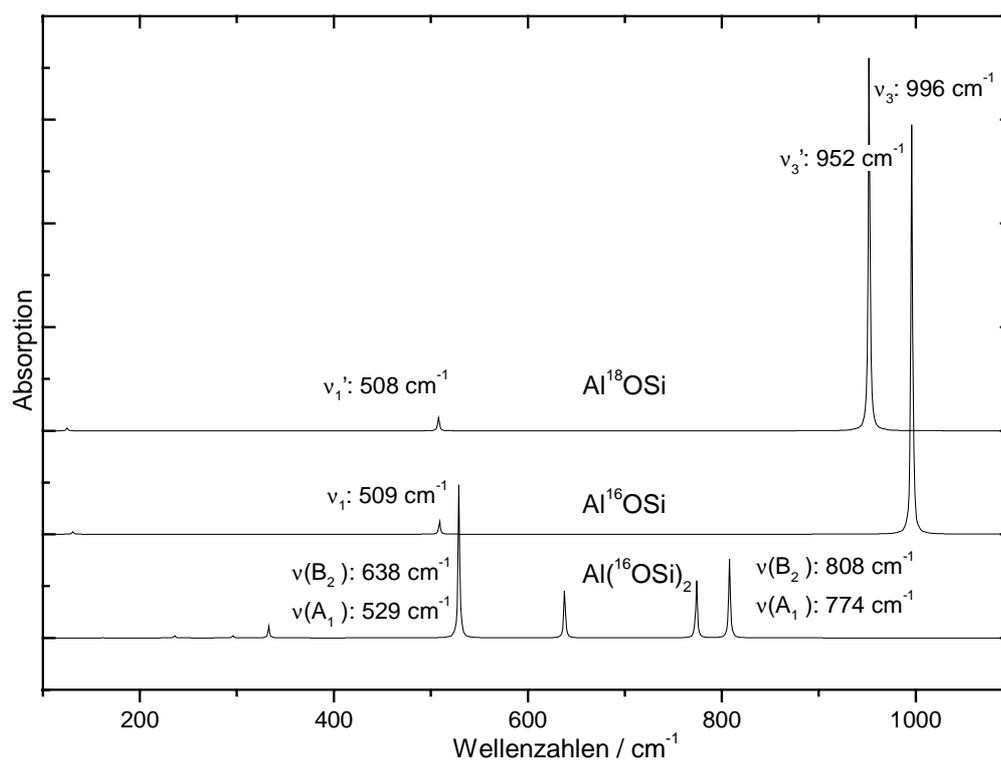


Abb. 4.6: Theoretisch ^a berechnete IR-Spektren für Al^{16/18}OSi und hypothetisches Al(¹⁶OSi)₂

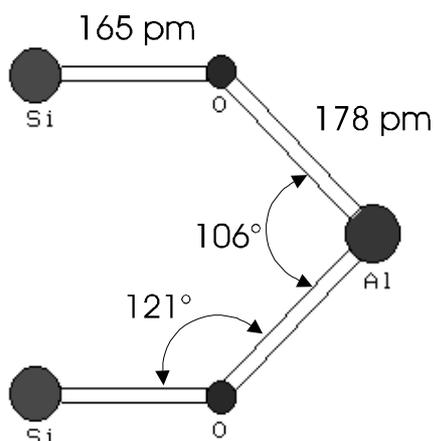
^a DFT/B3-LYP-Niveau, TZVPP-Basis

Eine sehr gute Wiedergabe der korrigierten experimentellen Daten (Tab. 4.3) liefert eine MP2-Rechnung, die mit TZVPP-Basissätzen durchgeführt wurde (Tabelle 4.7). Sie liefert z. B. für $\nu_3(\text{Al}^{16}\text{OSi})$ einen nur um 0.24 % zu kleinen Wert. Allerdings wird dabei die ¹⁶O - ¹⁸O-Isotopenverschiebung mit einem Fehler von 2.8 % gegenüber dem experimentellen Wert zu hoch berechnet. Eine Frequenzrechnung auf DFT-Niveau (Tab. 4.6) reproduziert diesen experimentellen Isotopenshift bis auf 0.23 %. Ihre Ergebnisse wurden auch für die Abbildung 4.6 verwendet, in der zusätzlich noch das theoretische Spektrum eines hypothetischen Al(¹⁶OSi)₂-Moleküls abgebildet ist. Dessen Gleichgewichtsgeometrie wurde in Analogie zum Al(CO)₂^a [38, 42] berechnet (DFT-Niveau, 6-31G**-Basen). Im Unterschied zum Dicarbonyl sind aber auch im Al(OSi)₂ die SiO-Moleküle über den Sauerstoff koordiniert. Seiner Bildung aus AlOSi und einem weiteren SiO kommt auf obigem theoretischen Niveau eine Reaktionsen-

^a Geometrie auf DFT/B3-LYP-Niveau, 6-31G*-Basen [38]: Al-C : 204.5 pm, C-O : 115.3 pm, \angle_{CAIC} : 75.3 °, \angle_{OCAI} : 164.7 °

4. AlOSi

thalpie von $-105 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ zu, d. h. sie ist unter energetischem Aspekt also durchaus möglich. Das berechnete Spektrum von $\text{Al}(\text{OSi})_2$ besteht im wesentlichen aus zwei Gruppen von je einer Schwingung der Rasse A_1 und B_2 ^a. Die Intensität dieser Absorptionen ist gegenüber der $\nu_3(\text{AlOSi})$ klein. Außerdem kann eine Überlagerung oder Verwechslung mit den Banden von AlOSi ausgeschlossen werden, da die Absorptionsfrequenzen der gegenphasigen Bewegung gegenüber der „antisymmetrischen“ Streckerschwingung in AlOSi deutlich rotverschoben sind. Die folgende Abbildung zeigt die Gleichgewichtsgeometrie des C_{2v} -symmetrischen Moleküls.



Bemerkenswert an den berechneten Absorptionsfrequenzen von AlOSi (Tab. 4.5 – Tab. 4.8) ist, daß an die Stelle der Schwingungsfrequenz ν_2 , die in dreiatomigen Molekülen mit $C_{\infty v}$ -Symmetrie der Knickbewegung zugeordnet wird und üblicherweise entartet ist, zwei Absorptionsfrequenzen ν_2 und ν_2' treten. Während sich bei den ersten beiden Normalschwingungen (ν_3 und ν_1) die Atome in der Molekülachse bewegen, ist die Schwingungsmode ν_2 eine Knickbewegung, die einen Drehimpuls besitzt. Sie zerstört daher die strenge Linearität ($C_{\infty v}$ -Symmetrie) des Moleküls. Bei dreiatomigen, linearen Molekülen, deren elektronischer Zustand als ${}^2\Pi$ beschrieben werden kann, tritt nun eine merkliche Kopplung zwischen der Schwingungswellenfunktion und der elektronischen Wellenfunktion ein, d. h. die Born-Oppenheimer-Näherung gilt nicht mehr streng. Die Folge dieser Kopplung ist eine Aufhebung

^a Das Schwingungsverhalten kann beschrieben werden als die In-Phase- und Aus-der-Phase-Bewegung zweier gewinkelter AlOSi -Einheiten, die ihrerseits jeweils eine symmetrische, bzw. antisymmetrische (in bezug auf das O-Atom) Schwingung ausführen. Dabei ist die Abweichung des \angle_{OAlO} von 90° Ursache für die mechanische Kopplung dieser „ AlOSi “-Schwingungen.

der Entartung von Elektronenzuständen und des ν_2 -Schwingungsenergieniveaus des Moleküls. Diese Wechselwirkung wird als sogenannter Renner-Teller-Effekt [43, 44] bezeichnet. Er läßt sich durch eine richtungsabhängige Wechselwirkung der Knickschwingungsbewegung mit dem einfach besetzten Π -Orbital (nach Mulliken-Populationsanalyse im wesentlichen ein Si-p_x -Orbital) erklären. Im vorliegenden Beispiel findet die Schwingung ν_2 in der xz -Ebene (das Molekül liegt in z -Richtung) statt, die Aufspaltung gegenüber dem Schwingungsniveau ν_2' macht sich als Blauverschiebung bemerkbar und beträgt ungefähr 10 cm^{-1} (und damit etwa 10 % der Absorptionsfrequenz der Deformationsschwingung).

4.5.2 Thermochemische Überlegungen

Im folgenden soll der Frage nachgegangen werden, ob AlOSi aus Al und SiO schon im Hochtemperaturbereich des Vakuumrezipienten oder erst in der Matrix nach Kokondensation von Aluminiumatomen und SiO gebildet wird. Um diese Frage in Ermangelung experimenteller Daten auf Basis theoretischer Rechnungen entscheiden zu können, muß die Enthalpie und Entropie der Bildungsreaktion aus SiO und Aluminiumatomen bei hohen Temperaturen ermittelt werden.

Die folgenden Tabellen 4.12 und 4.13 liefern eine Zusammenstellung der thermochemischen Daten, die eine Abschätzung der Bildungsenthalpie von AlOSi bei 1000 K, der Reaktionsenthalpie seiner Entstehung aus Al(g) und SiO(g) und zur Kontrolle die seiner Reaktion mit Wasser erlauben. Diese Reaktion wurde gewählt, weil in ihr einerseits die experimentellen thermodynamische Daten der Komponenten bis auf diejenige des AlOSi zugänglich waren und es sich zudem durchweg (bis auf AlOSi) um elektronische „closed shell“-Systeme handelt, deren Ab-initio-Behandlung allgemein als unproblematisch angesehen wird.

Berechnet wurde zunächst die „Ab-initio“-Reaktionsenthalpie der gasförmigen Komponenten; diese wurde dann verwendet, um mit Hilfe experimenteller Standardbildungsenthalpien der übrigen Komponenten (SiO, H₂, H₂O, Al₂O, Al(g)) auf die von AlOSi zu schließen. So ergibt sich, daß AlOSi mit einer Standardbildungsenthalpie bei 298 K von 26 – 29 kJ/mol eine schwach endotherme Verbindung ist. Dies ändert sich für höhere Temperaturen. Berechnet man dieselben Größen bei 1000 K, so stellt man fest, daß bei dieser Temperatur AlOSi mit einer Bildungsenthalpie von -38.6 kJ/mol exothermen Charakter hat. Die molaren Reaktionsentropien der Bildung von AlOSi aus Al und SiO sind nach diesen Berechnungen erwartungsgemäß bei 298 K mit -99.8 J/(mol·K) und bei 1000 K mit -92.3 J/(mol·K) deutlich negativ. Sie werden auch bei niedrigen Temperaturen durch die schwach exotherme Reaktionsenthalpie nicht kompensiert, so daß eine Gleichgewichtskonstante für die Reaktion der gasförmigen Komponenten Al und SiO bei 1000 K von $\ln(K_a) = 13$ ($K_a = 4.4 \cdot 10^5$) resultiert. Setzt man in einer ersten Näherung den Dampfdruck von Aluminium bei dieser Temperatur ($p_{Al}(1000\text{ K}) = 10^{-10.3}$ bar [57]) als Gleichgewichtsdruck voraus, so ergibt sich für das Partialdruckverhältnis $p(\text{AlOSi})/p(\text{SiO})$ ein Wert von $2 \cdot 10^{-5}$. D. h. bei obiger Reaktion ist bei Temperaturen um 1000 K die Konzentration von AlOSi in der Gasphase so klein, daß die Spezies in der Matrix nicht nachweisbar sein sollte. Der experimentelle Nachweis des Moleküls im Ma-

trixexperiment legt somit den Schluß nahe, daß seine Bildung erst in der Matrix aus Al-Atomen und SiO erfolgt.

Die zu Beginn des Kapitels gestellte Frage nach dem Ursprung der zunächst beobachteten Banden von AlOSi ist bisher noch nicht beantwortet worden. Da die oben diskutierten Resultate nun den Schluß einer Bildung von AlOSi in der Matrix aus Al-Atomen und SiO zulassen, ergibt sich die Frage nach der Bildung der Al-Atome unter diesen Bedingungen. Eine plausible Erklärung dafür läßt sich aufzeigen, wenn man mit Hilfe bekannter experimenteller Daten [57] die Gleichgewichtslage der folgenden Festkörper- oder Flüssig-Fest-Reaktion zwischen elementarem Silicium und Korund $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ nach der Reaktionsgleichung:



ermittelt. Eine Abschätzung der Lage des Gleichgewichts ergibt bei einer Temperatur von 1700 K (Smp. von Si: 1683 K) einen Wert der Gleichgewichtskonstanten von $\ln(K_a) = -45$ ($K_a = 2.86 \cdot 10^{-20}$). Demnach liegen bei hohen Temperaturen um 1700 K Gleichgewichtsdampfdrücke von Al und SiO um 0.1 mbar vor. Somit ist die experimentell beobachtbare AlOSi-Bildung in der Tieftemperaturmatrix aus Aluminiumatomen und molekularem SiO verständlich.

4. AlOSi

Tabelle 4.9: Ermittlung der quasi experimentellen Standardbildungsenthalpie von AlOSi mit einer theoretisch ermittelten Reaktionsenthalpie^{a,b}

$$\text{Al(g)} + \text{SiO(g)} \rightleftharpoons \text{AlOSi(g)}$$

	exp. $\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol) bei 298 K	Theoriewerte H_m° /a.u. bei 298 K
AlOSi	?	-607.237754
SiO	-100.416	-364.776224
Al	329.700	-242.387563
$\Delta_R H^\circ$	-200.4 kJ/mol	-0.077397 a.u. = - 200.4 kJ/mol

?: $\Rightarrow \Delta_f H^\circ(298 \text{ K}) = 28.9 \text{ kJ/mol}$

Tabelle 4.10: Ermittlung der quasi experimentellen Standardbildungsenthalpien bei 298 K und 1000 K von AlOSi mit einer theoretisch ermittelten Reaktionsenthalpie^{a,b}

$$\text{H}_2\text{O(g)} + 2 \text{AlOSi(g)} \rightleftharpoons \text{Al}_2\text{O(g)} + 2 \text{SiO(g)} + \text{H}_2\text{(g)}$$

	exp. $\Delta_f H^\circ$ / kJ/mol bei 298 K	Theoriewerte H_m° /a.u. bei 298 K	exp. $\Delta_f H^\circ$ / kJ/mol bei 1000 K	Theoriewerte H_m° /a.u. bei 1000 K
Al ₂ O	- 130.541	-560.252213	- 162.997	0.020161
H ₂	0	-1.166640	0	0.011084
SiO	-100.416	-364.776224	-105.244	0.014905
H ₂ O	-241.826	-76.441594	-242.585	0.024297
AlOSi	?	-607.237754	?	0.032899
$\Delta_R H^\circ$	- 142.3 kJ/mol	- 0.054199 a.u. = - 142.3 kJ/mol	- 53.67 kJ/mol	- 0.020438 a.u. = - 53.67 kJ/mol

?: $\Rightarrow \Delta_f H^\circ(298 \text{ K}) = 26.4 \text{ kJ/mol}$ $\Rightarrow \Delta_f H^\circ(1000 \text{ K}) = -38.62 \text{ kJ/mol}$

^a Theoriewerte: DFT/B3-LYP-Rechnung, TZVPP-Basis

^b experimentelle Werte aus [57]

4.5.3 Vergleichende Betrachtung der Bindungsverhältnisse

Zunächst soll versucht werden, durch eine vergleichende Betrachtung von Al_2O und AlOSi einen Einblick in die Bindungsverhältnisse des linearen AlOSi -Moleküls zu bekommen. Beide Systeme unterscheiden sich nur durch ein Valenzelektron. Es liegt also nahe, das HOMO (**H**ighest **O**ccupied **M**olecular **O**rbital) von Al_2O und das SOMO (**S**ingle **O**ccupied **M**olecular **O**rbital) von AlOSi zu vergleichen. Besonders eindrucksvoll kann dies anhand von Konturliniendiagrammen durchgeführt werden. Die Abbildungen 4.7. und 4.8 lassen sofort den π -Charakter beider MOs deutlich werden. Der Schnitt für die Darstellungen wurde jeweils durch die Molekülachse gelegt. Beide Konturliniendiagramme wurden mit MOLDEEN [45] erstellt.

Eine Populationsanalyse des elektronischen Systems nach Mulliken [46, 47] ergibt Aufschluß über Spindichten und Partialladungen im AlOSi -Molekül. Ihre Zahlenwerte sind in Tabelle 4.9 zusammengefaßt. Danach befindet sich die größte Spindichte am Siliciumatom. Dies kann man verstehen, wenn man bedenkt, daß nach dieser Analyse das LUMO (**L**owest **U**noccupied **M**O) des SiO -Moleküls deutlich höhere Si-AO-Anteile aufweist, als O-AO-Anteile.

Tabelle 4.11: Spindichten und Partialladungen nach Mulliken^a

	Partialladung	Gesamt-Spindichte
Al	0.303	-0.0026
O	-0.464	0.0334
Si	0.161	0.969

^a UHF-MP2-Optimierung, TZVPP-Basis

Da sich die elektronischen Systeme von Al_2O und AlOSi nur um ein Elektron unterscheiden, kann man zum Verständnis der Bindungsverhältnisse vereinfachend annehmen, daß das zusätzliche Elektron das LUMO von Al_2O besetzt. Die daraus resultierende Ladungsverschiebung ist so, daß am Al-Atom etwa die doppelte positive Partialladung des Si-Atoms sitzt. Die Partialladung am Aluminiumatom ist ähnlich der im Al_2O , das resultierende Dipolmoment mit etwa einem Debye klein (siehe auch Tabelle 4.10).

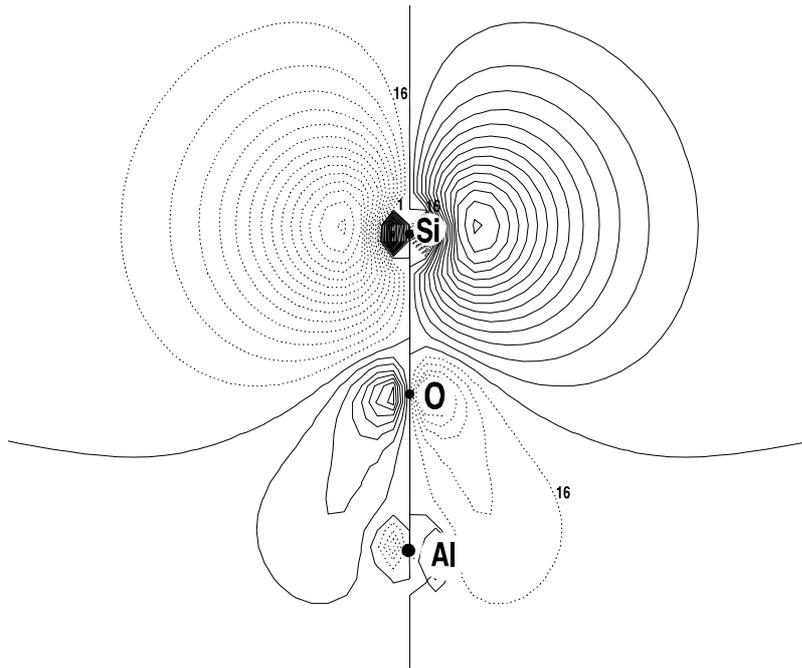


Abb. 4.7: SOMO^a von AlOSi, Molekülebene, Konturlinien (Werte in a.u.):
 $\pm 0.0125, \pm 0.025, \pm 0.0375, \pm 0.050, \pm 0.0625, \pm 0.075, \pm 0.0875,$
 $\pm 0.100, \pm 0.1125, \pm 0.125, \pm 0.1375, \dots$

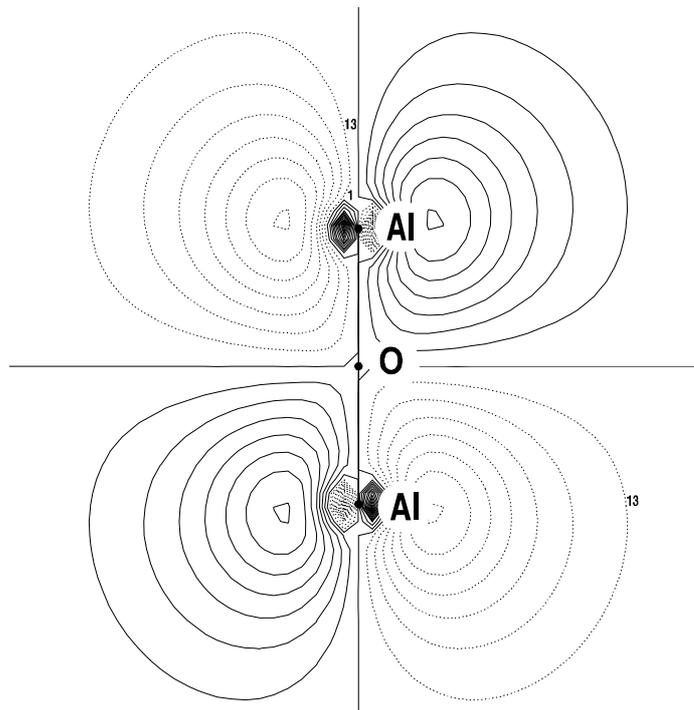


Abb. 4.8: LUMO^a von Al₂O, Molekülebene, Konturlinien (Werte in a.u.):
 $\pm 0.0125, \pm 0.025, \pm 0.0375, \pm 0.050, \pm 0.0625, \pm 0.075, \pm 0.0875,$
 $\pm 0.100, \pm 0.1125, \pm 0.125, \pm 0.1375, \dots$

^a DFT/B3-LYP-Niveau, TZVPP-Basis

Die Abschwächung der Al-O-Bindung durch ein zusätzliches Elektron in das elektronische System des Al₂O-Moleküls schlägt sich nieder in einer merklichen, aber nicht zu drastischen Reduzierung der Al-O-Kraftkonstanten vom Wert 3.83 mdyn/Å auf 3.48 mdyn/Å (s. Tab. 4.10). Die niedrigere Partialladung des Siliciumatoms läßt sich durch sein größeres Bestreben, Elektronen an sich zu ziehen, bzw. durch die Neigung des Al-Atoms ein Elektron abzugeben, erklären. Bemerkenswert ist die enorme Vergrößerung des Si-O-Bindungsabstandes um nahezu 12 pm gegenüber molekularem SiO. Parallel dazu wird die Si-O-Valenzkraftkonstante gegenüber molekularem SiO nahezu um 50 % reduziert, sie ist sogar deutlich kleiner als im SiO⁻. Bindungsstärke und -länge betreffend kommt die Si-O-Bindung in AlOSi einer Al-O-Bindung (z. B. in Al₂O) näher als den „üblichen“ Si-O-Bindungen.

Tabelle 4.12: Theoretische^a und experimentelle Daten zu SiO, SiO⁻, AlOSi und Al₂O

	SiO (¹ Σ ⁺)	SiO ⁻ (² Π)	AlOSi (² Π)	Al ₂ O (¹ Σ _g ⁺)
r _{Si-O} / pm	153.54	158.9	165.0	–
r _{Al-O} / pm	–	–	173.6	172.3
α / Grad	–	–	180.0	179.8
μ / Debye	3.79	1.20	0.998	0
f _{SiO} (mdyn/Å) (theor.)	9.41	6.28	4.89	–
f _{SiO} (mdyn/Å) (exp.)	9.02	6.30 [48]	5.75	–
f _{AlO} (mdyn/Å) (theor.)	–	–	3.48	3.83
f _{AlO} (mdyn/Å) (exp.)	–	–	3.20	3.57 [34]
f _{AlO/XO} (mdyn/Å) (theor.)	–	–	0.301	0.213
f _{AlO/XO} (mdyn/Å) (exp.)	–	–	0.736	-0.025
q _{Si}	+0.566	-0.237	+0.161	–
q _O	-0.566	-0.763	-0.464	-0.450
q _{Al}	–	–	+0.303	+0.225

^a UHF-MP2-Optimierung, TZVPP-Basis, Mulliken-Populationsanalyse [17]

Eine Populationsanalyse nach Ahlrichs und Heinzmann (Roby-Davidson-Populationsanalyse [56]) entspricht anhand von SEN (Shared Electron Number)-Werten in erster Näherung der nach Auswertung der Valenzkraftkonstanten getroffenen Aussagen zur Bindungsstärke in AlOSi, verglichen mit SiO, SiO⁻ und Al₂O (Tab. 4.11). Allerdings wird dabei die geringere

4. AlOSi

Al–O-Bindungsstärke im AlOSi verglichen mit Al₂O nicht ganz richtig wiedergegeben. Erst bei Verwendung von 9 MAOs für das Al-Atom wird dieser Trend der Al–O-Bindungsstärke, den die Kraftkonstantenrechnung ergibt, richtig erfaßt: Die SEN(Al–O) ist in Al₂O 2.19 und in AlOSi nur 2.13. Allerdings sind dann beide Werte in bezug auf die SEN der Si–O-Bindung deutlich zu groß. In beiden Fällen (a. und b.) wird die Si–O-Bindungsstärke in AlOSi gegenüber SiO und SiO[−] überschätzt.

Tabelle 4.13: SENs^b der Moleküle SiO, SiO[−], AlOSi und Al₂O

		SiO (¹ Σ ⁺)	SiO [−] (² Π)	AlOSi (² Π)	Al ₂ O (¹ Σ _g ⁺)
a.)	SEN (Al–O)	–	–	1.19	1.17
	SEN (Si–O)	2.5	1.8	1.81	–
b.)	SEN (Al–O)	–	–	2.13	2.19
	SEN (Si–O)	2.5	1.8	1.81	–

^b RHF-MP2-Optimierung, TZVPP-Basis, Roby-Davidson-Populationsanalyse [56], Verwendung von

a) 9 MAOs für Si, 5 MAOs für O und 7 MAOs für Al

b) 9 MAOs für Si, 5 MAOs für O und 9 MAOs für Al

Einen Einblick in die relative Lage der Valenz-MOs soll Abb. 4.9 vermitteln. Darin sind die Valenz-MOs der Edukte Al-Atom und SiO denjenigen der dreiatomigen Moleküle Al₂O und AlOSi gegenübergestellt:

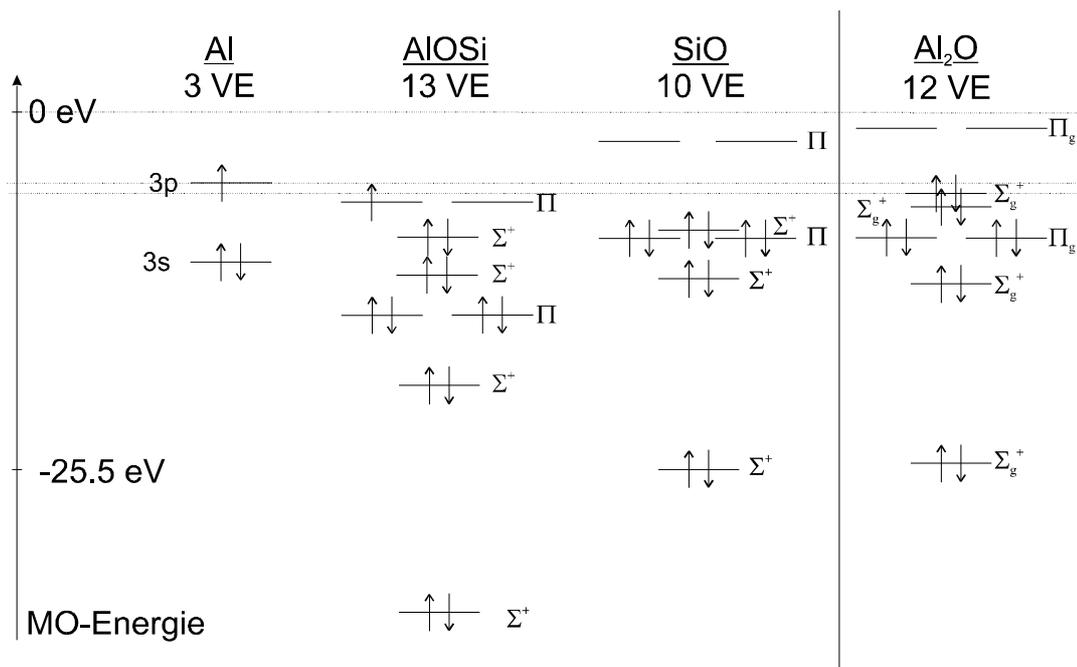


Abb. 4.9: Valenz-MO-Diagramm^a für das Al-Atom, AlOSi, SiO und Al₂O

^a RHF-MP2-Geometrieoptimierung, TZVPP-Basis

Dem Diagramm 4.9 ist zu entnehmen, daß das SOMO von AlOSi π -Charakter hat und auf der Energieskala dem p-Elektron des Aluminiumatoms nahekommt. Das tiefste Σ^+ -Orbital im AlOSi ist gegenüber dem tiefsten Σ^+ -Orbital im SiO-Molekül aufgrund einer starken Wechselwirkung zum 3s-AO des Al-Atoms deutlich stabilisiert. Das Zustandekommen der Bindung zwischen Al und SiO kann demnach so interpretiert werden, daß das einzelne Valenzelektron des Aluminiumatoms (als $p_{x/y}$ -Elektron) bei der AlOSi-Bildung mit dem LUMO (Lowest Unoccupied Molecular Orbital) (nach Abb. 4.9 nicht bindenden Π -Orbital) von SiO in π -bindungsartige Wechselwirkung tritt. Dieses wird dadurch energetisch abgesenkt. Das so entstehende SOMO des AlOSi-Moleküls ist als nichtbindendes Π -Orbital hauptsächlich am Si-Atom lokalisiert und weist nur einen geringfügigen π -bindenden Al-O-Anteil auf (siehe Abb. 4.7).

4.6 Diskussion und Zusammenfassung

Die Kokondensation von SiO und Al führt zur Bildung von AlOSi. In dieser dreiatomigen Spezies mit $C_{\infty v}$ -Symmetrie reduziert sich die SiO-Kraftkonstante von 9.1 mdyne/Å in SiO auf 5.9 mdyne/Å. Mit molekularem AlOSi konnte zum ersten Mal eine lineare Metall-SiO-Verbindung beschrieben werden, die über das Sauerstoffatom verbrückt ist.

Eine Übersicht der bisher beschriebene, dreiatomige Metall-SiO-Spezies wird in Abb. 4.10 gegeben.

Die Alkalimetall-SiO-Verbindungen (Li-, Na-, KSiO) haben erwartungsgemäß einen stark ionischen Charakter und demzufolge auch eine gewinkelte Molekülstruktur. Sie sind dem molekularen Na^+CN^- in der Gasphase sehr ähnlich^a. Wie der Abbildung 4.10 zu entnehmen ist, sind die Metall-Silicium-Abstände sehr groß (im NaSiO beinahe 300 pm), die Metall-Sauerstoff-Abstände aufgrund der stärkeren elektrostatischen Wechselwirkung etwas kürzer. Diese Spezies können auch als „charge transfer“-Grenzfälle (M^+SiO^-) beschrieben werden, da der Ladungsübertrag vom Metallatom auf das SiO-Molekül praktisch vollständig ist. So liegt z. B. im KSiO nahezu „molekulares SiO^- “ vor.

Die Übergangsmetall-SiO-Verbindung AgSiO [49] und PdSiO unterscheiden sich von obigen Verbindungen deutlich. In ihnen ist in Analogie zu den Metallcarbonylen das Siliciumatom an das Metallatom koordiniert, die Moleküle sind linear aufgebaut (PdSiO) oder haben Winkel deutlich größer als 90 ° ($\angle_{AgSiO} = 109^\circ$) und die Partialladungen sind gering. Für AgSiO deutet sich die stark abnehmende Wechselwirkung zwischen Metall und Sauerstoff durch eine Ag–O-Abstand von 341 pm an^b. Eine weitergehende Vergrößerung des Metall-Sauerstoffabstandes ist im PdSiO realisiert, es ist linear und hat eine starke Pd–Si-Bindung. Die beste Beschreibung dieser Bindungssituation ist wie in den Metallcarbonylen die der σ -Donor- π -Ak-

^a Das Ionenpaar Na^+ und CN^- dient damit als der ionogene Grenzfall, die Wechselwirkung zwischen Kation und Anion hat hauptsächlich elektrostatischen Charakter. Der Abstand zwischen Na^+ -Ion und N-Atom ist lediglich aufgrund der höheren Partialladung am Stickstoff (höhere Elektronegativität) kürzer als der zwischen Na^+ -Ion und C-Atom.

^b Dies kann man verstehen, wenn man bedenkt, daß die Silberoxide AgO und Ag₂O instabil sind und schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen (Ag₂O: 300 °C, AgO: 100 °C) in die Elemente zerfallen.

zeptor-Wechselwirkung. SiO kann durch starke seine σ -Donor-Funktion gegenüber einer weniger ausgeprägten π -Akzeptor-Wechselwirkung die Si–O-Bindungsstärke noch vergrößern, denn die Si–O-Valenzschwingung für PdSiO liegt über derjenigen des freien SiO-Moleküls. Beim dem hier beschriebenen AlOSi trifft allerdings weder die Beschreibung des ionogenen (Alkali-SiO), noch des kovalenten Grenzfalles (PdSiO) zu. Seine Beschreibung muß in Anlehnung an die lineare Al(I)-Verbindung Al₂O, die in der Gasphase bei hohen Temperaturen (> 1000 °C) über dem System Al/Al₂O₃ vorliegt, erfolgen. Dieses ist nach theoretischen Vorhersagen wie AlOSi linear aufgebaut. Das Hinzufügen eines weiteren Elektrons zum elektronischen System von Al₂O ändert offensichtlich nichts an der linearen Molekülstruktur und auch der Al–O-Abstand bleibt praktisch unverändert. Auffallend ist jedoch die enorme Vergrößerung des Si–O-Bindungsabstandes unter nahezu einer Halbierung der Si–O-Kraftkonstanten verglichen mit den Verhältnissen im freien SiO-Molekül. Hinsichtlich seiner Bindungslänge und Kraftkonstante hat die Si–O-Bindung in AlOSi eher den Charakter der Al–O-Bindung im Al₂O angenommen oder anders formuliert, im AlOSi tritt eine enorme Schwächung der Si–O-Bindung ein, obwohl die Partiaalladungen praktisch keinen Ladungsübertrag vom Al-Atom auf das SiO nahelegen. Die Ermittlung der Spindichte zeigt jedoch, daß hauptsächlich am Siliciumatom der Spin eines ungepaarten Elektrons lokalisiert ist. Die Absenkung der Si–O-Valenzkraftkonstanten sogar unter den Wert von SiO[−] bedeutet demnach erstens eine Ladungsübertrag vom Al-Atom auf das SiO (in das „antibindende“ π^* -Orbital) und zweitens einen Ladungsrückfluß vom SiO auf das Al-Atom aus einem bindenden SiO-MO heraus. Dadurch wird die SiO-Bindung weitergehend geschwächt als z. B. im SiO[−], die Ladungsverteilung ist jedoch wieder ausgeglichen.

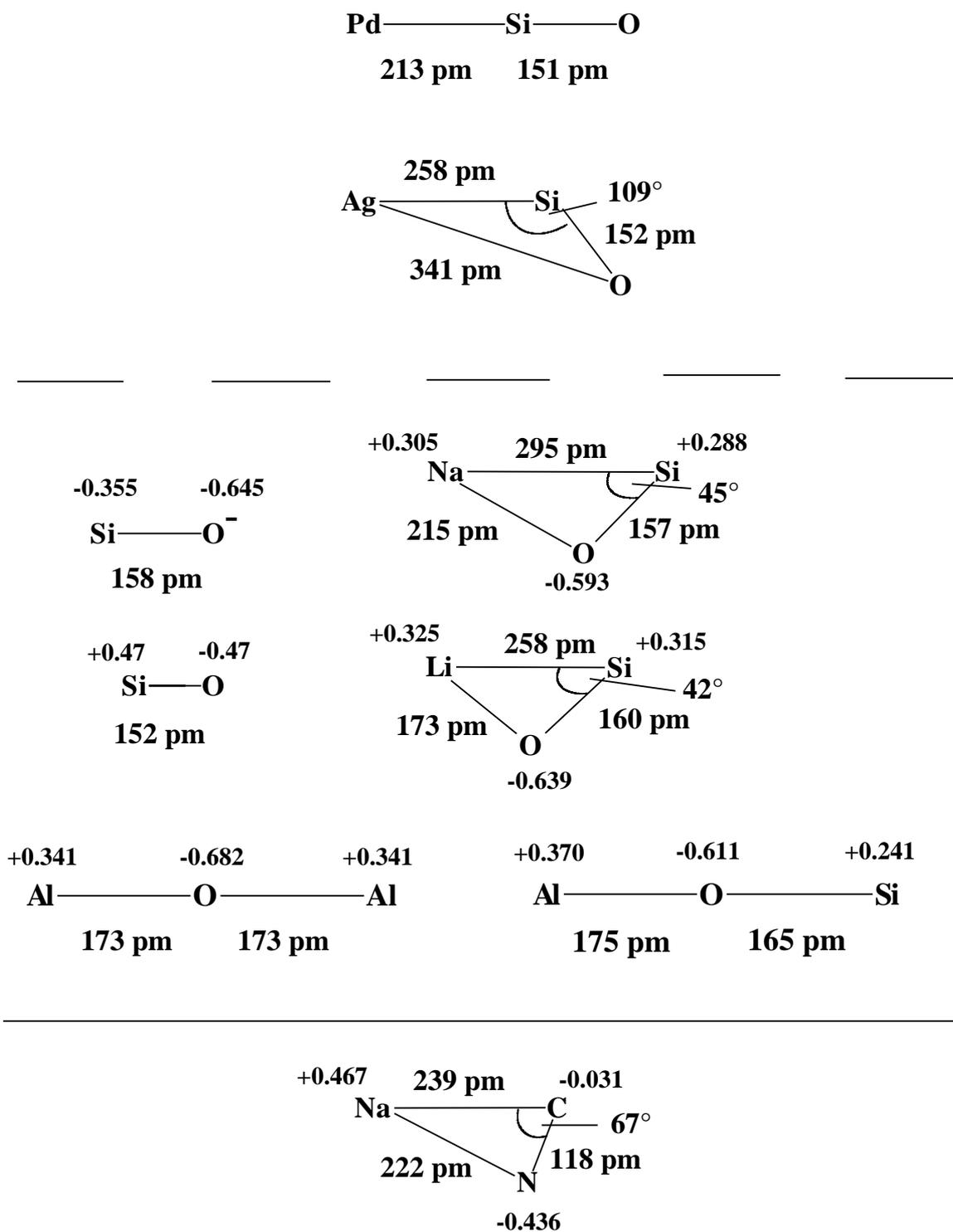


Abb. 4.10: Gegenüberstellung der geometrischen Daten und berechneter Partialladungen^a bisher charakterisierter molekularer Metall-SiO-Verbindungen; zum Vergleich sind auch die Verhältnisse für SiO, SiO⁻, NaCN und Al₂O wiedergegeben.

^a DFT/B3-LYP-Niveau, 6-31G**-Basen, Mulliken-Populationsanalyse

5. Die Untersuchung der Reaktion von SiCl₄ mit O₂ – der Matrix-IR-Nachweis von OSiCl und OSiCl₂

5.1 Einleitung

Bei der Reaktion von Silicium(IV)-chlorid mit Sauerstoff bei Temperaturen deutlich oberhalb von 1000°C entsteht festes SiO₂, das bei entsprechender Reaktionsführung in Form des sehr fein verteilten, industriell gefertigten Aerosils[®] (DEGUSSA-HÜLS AG) anfällt. Bei Temperaturen um 1000 °C hingegen läßt sich eine Vielzahl von Perchlorsiloxanen isolieren, die als metastabile Zwischenstufen der Reaktion aufgefaßt werden können [50]. Die außergewöhnliche Vielfalt der Produkte – es werden Hunderte von Verbindungen bei dieser Reaktion gebildet – läßt vermuten, daß ein hochreaktives Molekül in einem Primärschnitt der Reaktion gebildet wird.

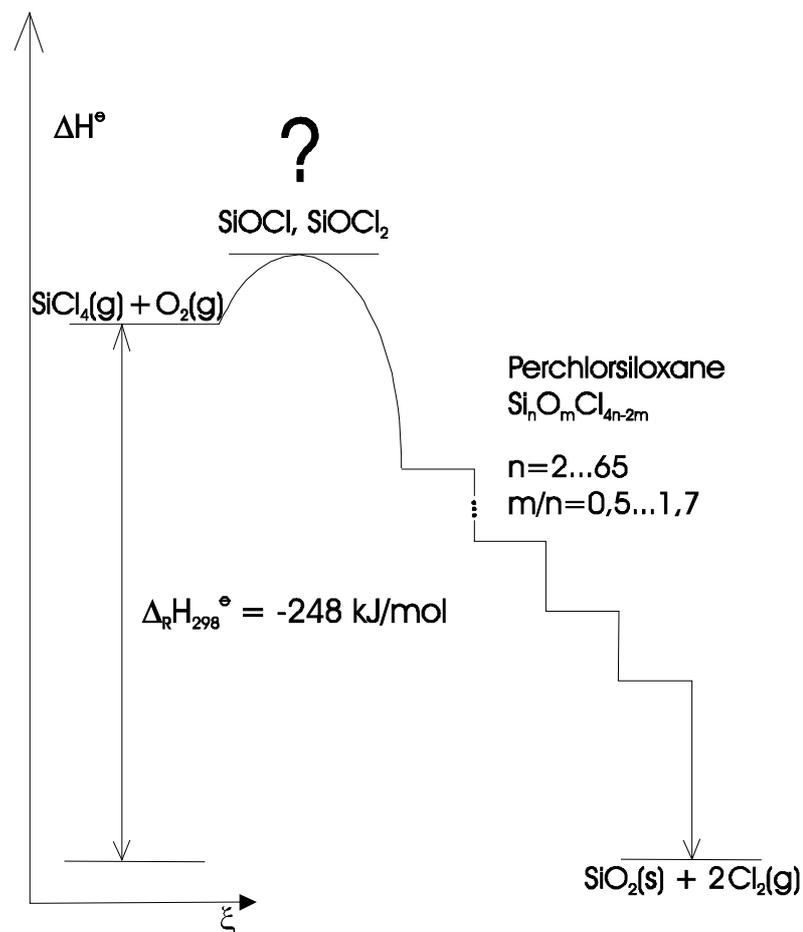


Abb. 5.1: Abhängigkeit der Enthalpie von der Reaktionskoordinate ξ für die Reaktion von SiCl₄ und O₂

Schon früh wurde die Vermutung geäußert, daß es sich um OSiCl₂ handeln könnte [51]. Unter der Annahme seiner Existenz läßt sich die Bildung aller Folgeprodukte zwanglos erklären. So kann Si₂OCl₆ aus OSiCl₂ und SiCl₄ gebildet werden. Eine Reaktion von OSiCl₂ mit einem gebildeten catena-Siloxan Si_nO_{n-1}Cl_{2n+2} führt zur Kettenverlängerung, eine Oligomerisierung zu cyclo-Siloxanen Si_nO_nCl_{2n}. Die Bildung von höherkondensierten Siloxanen ($n(\text{O}) > n(\text{Si})$) läßt sich durch Abspaltung von SiCl₄ aus sauerstoffärmeren Siloxanen erklären.

Auch theoretisch orientierte Arbeitsgruppen, die Untersuchungen zu der thermischen Spaltung von Perchlorsiloxanen durchführen, sind an einem Nachweis von OSiCl₂ in der Gasphase bei einer Thermolyse einfacher Perchlorsiloxane (also unter den Pyrolysebedingungen des CVD-Prozesses) interessiert [52].

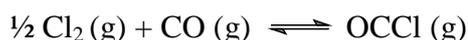
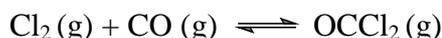
In diesem Kapitel soll anhand quantenchemischer Rechnungen, thermodynamischer Überlegungen und vor allen Dingen mit Hilfe von Matrixisolationsexperimenten der Frage nachgegangen werden, ob die Spezies OSiCl und OSiCl₂ die vermutete Rolle von Zwischenstufen bei der SiCl₄-Oxidation mit Sauerstoff spielen. Ziel der quantenchemischen Rechnungen ist die Vorhersage von spektroskopischen und thermodynamischen Daten, aber auch die von Molekülgeometrien und Bindungsverhältnissen. Im Unterschied zum „üblichen“ Gang der Untersuchungen wurden zur Vorhersage experimenteller Bedingungen (siehe Diagramme in Kap. 5.3) zuerst theoretische Berechnungen zur Ermittlung fehlender thermodynamischer Daten ($\Delta_f H_m^\circ$, S_m°) von OSiCl und OSiCl₂ angestellt. Somit fußen die thermodynamischen Überlegungen auf experimentellen und theoretisch ermittelten Daten. Auf diese Weise sollten Druck- und Temperaturbedingungen, sowie geeignete Mischungsverhältnisse (SiCl₄ / O₂) vorhersagbar sein, bei denen sich z. B. OSiCl₂ nachweisen läßt.

5.2 Quantenchemische Rechnungen

Matrixisoliertes OSiCl₂ ist seit langem bekannt [53]. Es bildet sich nach Photolyse einer SiO- und Cl₂-haltigen Argon-Matrix mit einer Hg-Hochdrucklampe (Osram HBO, 200 W). Das Matrix-IR-Spektrum läßt eine zweifelsfreie Identifizierung zu. Die Literatur geht unseres Wissens hingegen nicht auf die thermodynamische Stabilität der Verbindung ein. Erstes Ziel unserer Arbeit war es also, diese mit quantenchemischen Methoden zu berechnen, um die optimalen Versuchsbedingungen für die Bildung von OSiCl₂ näherungsweise ermitteln zu können. Ferner sollten Rechnungen an der Verbindung OSiCl auch Informationen über deren Thermodynamik, Geometrie, Bindungsverhältnisse und spektroskopischen Daten liefern.

5.2.1 Thermochemische Daten zu OSiCl und OSiCl₂

Im Mittelpunkt des Interesses an den quantenchemischen Rechnungen zu OSiCl₂ stand die Information über die thermochemischen Daten ($\Delta_f H_m^\circ$ und S_m°). Diese können aus Ab-initio-Rechnungen erhalten werden, wenn man die ermittelten Werte der elektronischen Energie, der Molekülgeometrie und des berechneten Schwingungsspektrums mit Hilfe der statistischen Thermodynamik auswertet. Die Absolutwerte dieser Enthalpie- und Entropiedaten sind nicht direkt mit den bekannten experimentellen Daten für die anderen Spezies im System O / Si / Cl vergleichbar, sondern müssen zunächst in geeigneter Weise an diesen skaliert werden. Dazu stellt man zunächst einfache Reaktionsgleichungen auf, bei denen für alle bis auf eine Komponente die experimentellen Daten bekannt sind. Dann werden die theoretische Reaktionsenthalpie und Reaktionsentropie mit den experimentell zugänglichen $\Delta_f H_m^\circ$ - und S_m° -Werten kombiniert. Daraus lassen sich dann auf „quasi experimentellem“ Niveau die fehlenden Daten für das neue Molekül berechnen. Vorausgesetzt wird dabei, daß die theoretischen Reaktionsenthalpien zuverlässig sind. Dabei ist darauf zu achten, daß für alle Reaktionspartner dieselbe Methode (hier: DFT/B3-LYP-Niveau, TZVPP-Basis) verwendet wird. Nur so ist gewährleistet, daß die berechneten Daten vergleichbar, d. h. in sich konsistent sind^a. Als Rechtfertigung für diese Vorgehensweise seien die Ergebnisse an den Systemen



angeführt. Der experimentelle Wert der Standardbildungsenthalpie bei 298 K von Phosgen ist $\Delta_f H_m^\circ = -220.078 \text{ kJ/mol}$ [57], der von Carbonylchlorid ist $\Delta_f H_m^\circ = -21.8 \pm 2.5 \text{ kJ/mol}$ [54]; die Standardentropien bei 298 K sind in obiger Literatur wie folgt angegeben:

$$S_m^\circ(\text{Phosgen}) = 283.852 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K}) [57] \text{ und } S_m^\circ(\text{OCCl}) = 263.263 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K}) [54]$$

Nach obigem Schema ermittelt man auf gleichem theoretischen Niveau wie bei den siliciumhaltigen Spezies die „quasi experimentellen“ Werte der Standardbildungsenthalpien von Phos-

^a Die Vorgehensweise entspricht somit dem bei AlOSi in Kapitel 4.5.2 angewandten Verfahren.

5. SiCl₄ und O₂

gen bei 298 K $\Delta_f H_m(\text{Phosgen})^\circ = -227.2 \text{ kJ/mol}$ und von Carbonylchlorid $\Delta_f H_m^\circ(\text{OCCl}) = -25.93 \text{ kJ/mol}$, die der Standardentropien $S_m^\circ(\text{Phosgen}) = 283.84 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$ und $S_m^\circ(\text{OCCl}) = 264.15 \text{ J/(mol}\cdot\text{K)}$. Die so erzielte Übereinstimmung zwischen experimentellen und Ab-initio-Enthalpien und -Entropien durch Skalierung an experimentellen Werten ist gut. Somit kann davon ausgegangen werden, daß die errechneten thermodynamischen Daten für OSiCl und OSiCl₂ auch zuverlässig sind. In den folgenden Tabellen 5.1 und 5.2 werden die Berechnungsschemata und Ergebnisse für die Spezies OSiCl und OSiCl₂ dargestellt.

Tabelle 5.1: Ermittlung der "quasi experimentellen" Standardbildungsenthalpie und -entropie von OSiCl₂ mit theoretischen Enthalpie- und Entropiewerten
$$\text{Cl}_2(\text{g}) + \text{SiO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{OSiCl}_2(\text{g})$$

T = 298 K	exp. $\Delta_f H_m^\circ$ in kJ/mol	Theoriewerte H_m° / a.u.		exp. S_m° in J/(mol·K)	Theoriewerte S_m° / cal/(mol·K)
OSiCl ₂	?	-1285.319167		?	72.236
SiO	-100.416	-364.776224		211.6	50.552
Cl ₂	0	-920.415143		223.1	53.310
$\Delta_R H_m^\circ$	-335.6	-0.1278 = - 335.6 kJ/mol	$\Delta_R S_m^\circ$	-132.3	-31.626 = - 132.3 J/(mol·K)
?:	$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K}) = -440.0 \text{ kJ/mol}$?:	$S_m^\circ(298 \text{ K}) = 302.4 \text{ J/(mol·K)}$	

Tabelle 5.2: Ermittlung der "quasi experimentellen" Standardbildungsenthalpie und -entropie von OSiCl mit theoretischen Enthalpie- und Entropiewerten

$$\frac{1}{2} \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{SiO}(\text{g}) \rightleftharpoons \text{OSiCl}(\text{g})$$

T = 298 K	exp. $\Delta_f H_m^\circ$ in kJ/mol	Theoriewerte H_m° / a.u.		exp. S_m° in J/(mol·K)	Theoriewerte S_m° / cal/(mol·K)
OSiCl	?	-825.007706		?	66.677
SiO	-100.416	-364.776224		211.6	50.552
Cl ₂	0	-920.415143		223.1	53.310
$\Delta_R H_m^\circ$	- 62.789	- 0.0239105 = - 62.789 kJ/mol	$\Delta_R S_m^\circ$	- 44.058	- 10.530 = - 44.06 J/(mol·K)
?:	$\Delta_f H^\circ(298 \text{ K}) = - 167.2 \text{ kJ/mol}$?:	$S_m^\circ(298 \text{ K}) = 279.1 \text{ J/(mol·K)}$	

Die so berechneten thermodynamischen Daten sollen in Kapitel 5.3 dazu verwendet werden, um mit Hilfe von Gleichgewichtsbetrachtungen die optimalen Versuchsbedingungen zu ermitteln, unter denen OSiCl₂ gebildet wird.

5.2.2 Schwingungsspektrum, Geometrie und Bindungssituation von OSiCl

Da das Molekül OSiCl in der Literatur bisher nicht beschrieben wird, mußten zunächst quantenchemische Rechnungen durchgeführt werden, um Vermutungen über das zu erwartende IR-Spektrum zu bestätigen. Gleichzeitig konnten dadurch auch die Isotopenverschiebungen ermittelt werden, die für eine eindeutige spektroskopische Charakterisierung unerlässlich sind.

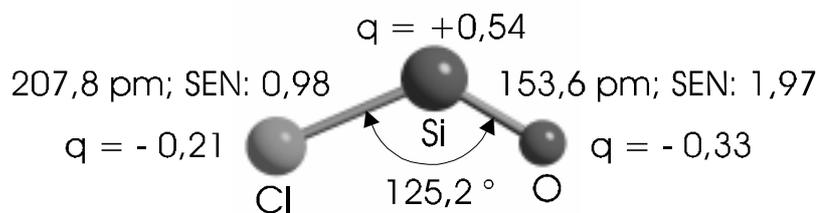
Unabhängig von der gewählten Rechenmethode ist allen Ergebnissen der Ab-initio-Rechnungen gemeinsam, daß sich der Si–O-Abstand gegenüber dem im SiO und der Si–Cl-Abstand gegenüber demjenigen in SiCl₄ verlängert. Vergleicht man z. B. die Ergebnisse der Rechnung auf DFT-Niveau (B3-LYP-Funktional, TZVPP-Basis), so verlängert sich der Si–O-Abstand mit 153.6 pm gegenüber dem im SiO mit 152.1 pm um 1.5 pm und der Si–Cl-Abstand mit 207.7 pm gegenüber demjenigen in SiCl₄ mit 204.7 pm um 3 pm.

Eine andere Vergleichsmöglichkeit bietet das OSiCl₂. In diesem Molekül beträgt der Si–O-Abstand 151.9 pm und der Si–Cl-Abstand 202.8 pm. Aus der Bindungsverkürzung beim Gang vom OSiCl zu OSiCl₂ kann auf eine Zunahme der Bindungsstärke geschlossen werden. Dies drückt sich auch in den Valenzkraftkonstanten aus und soll in Kapitel 5.5 diskutiert werden. Der O–Si–Cl-Winkel bleibt mit 125.2 ° gegenüber demjenigen in OSiCl₂ mit 125.7 ° nahezu konstant.

Tabelle 5.3: Ab-initio-Daten des OSiCl nach unterschiedlichen Rechenmethoden, IR-Intensitäten [km·mol⁻¹] in Klammern

Rechenmethode	DFT/B3-LYP/TZVPP	DFT/B3-LYP/6-31G**	HF-SCF/TZVPP
Si–O / pm	153.6	153.6	149.5
Si–Cl / pm	207.8	207.7	204.1
∠ _{OSiCl} / Grad	125.2	125.3	126.1
ν _{Si-O} / cm ⁻¹	1157.5 (56.8)	1149.3 (49.0)	1316.6 (121)
ν _{Si-Cl} / cm ⁻¹	491.6 (98.2)	486.6 (98.5)	553.1 (129)
δ _{OSiCl} / cm ⁻¹	228.8 (14.9)	229.4 (12.8)	276.4 (30.4)

Die Geometrie und Partialladungen (in der Einheit der Elementarladung) des OSiCl-Moleküls auf DFT/B3-LYP-Niveau (TZVPP-Basis) stellt das folgende Bild dar. Die Populationsanalyse wurde nach Roby-Davidson (9 MAOs für Si und Cl, 5 MAOs für O) [56] basierend auf Besetzungszahlen erstellt :



Die Partialladungen im OSiCl₂ betragen auf gleichem theoretischen Niveau: $q_{\text{Si}} = +0.81$, $q_{\text{O}} = -0.43$ und $q_{\text{Cl}} = -0.19$. Der ionische Charakter des OSiCl ist demnach etwas stärker ausgeprägt als derjenige des normalvalenten OSiCl₂.

Tabelle 5.4: Theoretische^a Schwingungsfrequenzen für OSiCl-Isotopomere, IR-Int. in [km·mol⁻¹] in Klammern

Isotopomer	$\nu_{\text{Si-O}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{Si-Cl}} / \text{cm}^{-1}$	$\delta_{\text{OSiCl}} / \text{cm}^{-1}$
¹⁶ O ²⁸ Si ³⁵ Cl	1157.5 (56.8)	491.6 (98.2)	228.8 (14.9)
¹⁶ O ²⁹ Si ³⁵ Cl	1150.0 (55.2)	487.2 (96.1)	227.7 (14.9)
¹⁶ O ²⁸ Si ³⁷ Cl	1157.5 (56.6)	485.7 (97.0)	227.4 (14.6)
¹⁸ O ²⁸ Si ³⁵ Cl	1116.6 (55.9)	489.3 (96.7)	222.3 (13.6)
¹⁸ O ²⁹ Si ³⁵ Cl	1108.8 (54.3)	485.6 (94.6)	221.1 (13.6)
¹⁸ O ²⁸ Si ³⁷ Cl	1116.6 (55.7)	484.1 (95.5)	220.9 (13.4)

^a DFT/B3-LYP, TZVPP-Basis

5. SiCl₄ und O₂

Tabelle 5.5: Isotopenverschiebungen aus Tabelle 5.4

Δv (¹⁶ O – ¹⁸ O)	$\nu_{\text{Si-O}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{Si-Cl}} / \text{cm}^{-1}$	$\delta_{\text{OSiCl}} / \text{cm}^{-1}$
¹⁶ O ²⁸ Si ³⁵ Cl	40.9	2.3	6.5
¹⁶ O ²⁹ Si ³⁵ Cl	41.2	1.6	6.6
¹⁶ O ²⁸ Si ³⁷ Cl	40.9	1.6	6.5
Δv (³⁵ Cl – ³⁷ Cl)			
¹⁶ O ²⁸ SiCl	0	5.9	1.4
¹⁸ O ²⁸ SiCl	0	5.2	1.4
Δv (²⁸ Si – ²⁹ Si)			
¹⁶ O ²⁸ Si ³⁵ Cl	7.5	4.4	1.1
¹⁸ O ²⁸ Si ³⁵ Cl	7.8	3.7	1.2

Das obigen Frequenzen zugrunde liegende theoretische Kraftfeld wird durch folgende Kraftkonstanten [mdyn/Å] (oder [100 N/m²]) beschrieben:

f_{SiO}	8.03
f_{SiCl}	2.30
f_{ClSiO}	0.194
$f_{\text{SiO/SiCl}}$	0.146
$f_{\text{SiO/ClSiO}}$	0.405
$f_{\text{SiCl/ClSiO}}$	-0.007

In Abbildung 5.2 sind das einfach besetzte MO (SOMO, **S**ingle **O**ccupied **M**olecular **O**rbital) des OSiCl-Moleküls und das HOMO des OPCI-Moleküls^a [55] als Konturliniendiagramme nebeneinander dargestellt. Sie wurde auf der Basis einer Mulliken-Populationsanalyse mit Hilfe des Programms MOLDEN [45] erstellt; diese höchsten besetzten MOs haben das Trans-

formationsverhalten der Rasse A'. Sie setzen sich aus p-Anteilen des O-Atoms, sowie aus s- und p-Anteilen des Si- bzw. P-Atoms und Cl-Atoms zusammen. Bemerkenswert ist die Aufweitung des Molekülwinkels von 109.8 ° auf 125.2 ° durch Hinzufügen eines Elektrons. Der Platzanspruch des nichtbindenden Elektronenpaares beim OPCI steigt gegenüber dem einzelnen Elektron beim OSiCl demnach erheblich an.

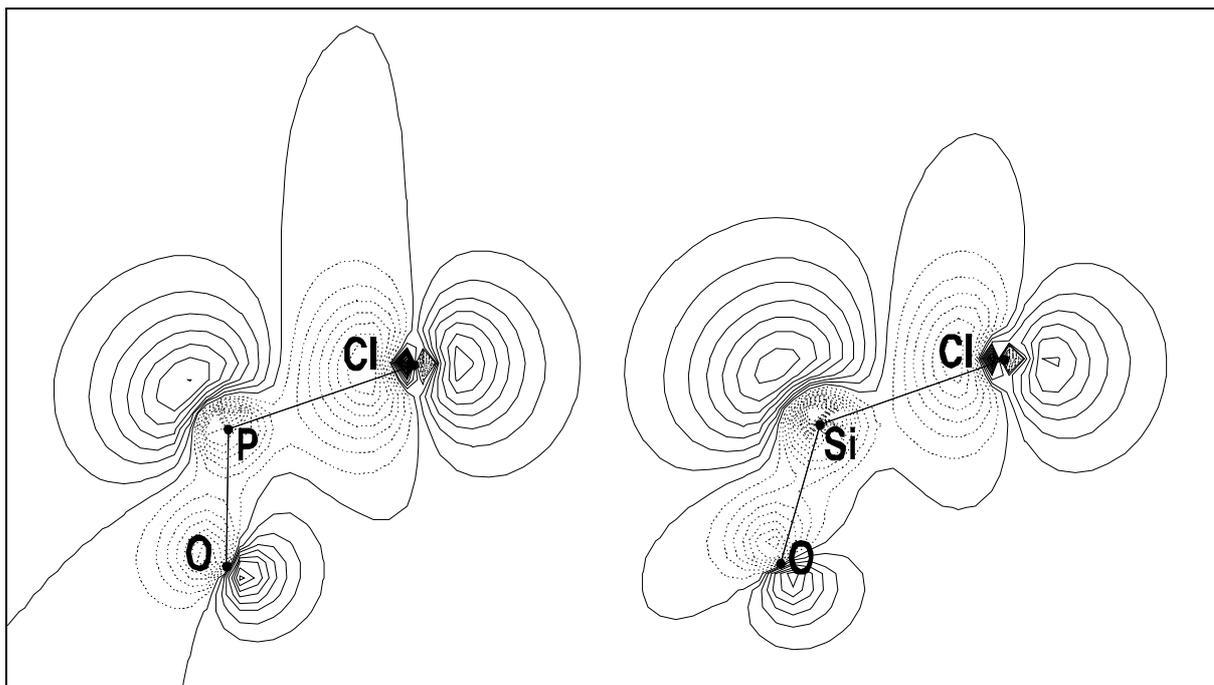


Abb 5.2: Konturliniendiagramme [45] des HOMOs ($^1A'$) von OPCI und des SOMOs ($^2A'$) von OSiCl. Dargestellt sind die Konturlinien in den Molekülebenen mit den Werten (in a.u.) 0.0, ± 0.025 , ± 0.050 , ± 0.075 , ± 0.100 , ± 0.125 , ± 0.150 , ± 0.175 ,...

Bestimmt man auf dieser Basis SENs (9 MAOs für Si, P und Cl, 5 MAOs für O) nach einem Verfahren von Roby und Davidson [56], so ergibt sich für die Si–O-Bindung ein Wert von 1.97, für die Si–Cl-Bindung der Wert 0.982. Verglichen mit monomerem SiO (SEN: 2.50) reduziert sich also die Bindungsordnung, ist aber gegenüber dem normalvalenten OSiCl₂ (SEN(Si-O): 1.85) merklich erhöht; die SEN der Si–Cl-Bindung ist mit einem Wert von 0.982

^a Die elektronischen Systeme von OSiCl und OPCI unterscheiden sich lediglich um ein Valenzelektron. Es liegt daher nahe, daß die Bindungsverhältnisse ähnlich und damit vergleichbar sind. Das OPCI-Molekül und andere dreiatomige 18e-Moleküle waren vor einiger Zeit Gegenstand intensiver Untersuchungen [55].

gegenüber dem Wert 1.05 in SiCl₄ (OSiCl₂: SEN(Si-Cl): 1.04) nahezu unverändert, die Bindungsordnung liegt nahe bei Eins.

Bemerkenswert ist die drastische Abnahme der Bindungsenthalpie der Si-Cl-Bindung beim Gang von OSiCl₂ zu OSiCl. Auf obigem theoretischen Niveau (DFT/B3-LYP, TZVPP-Basis) zeigt sich, daß man beim normalvalenten OSiCl₂-Molekül zur Abstraktion des ersten Chloratoms 370 kJ/mol aufbringen muß. Die verbleibende Si-Cl-Bindung des dreiatomigen OSiCl-Moleküls ist demgegenüber deutlich schwächer. Zur ihrer Spaltung sind nur noch 160.6 kJ/mol nötig, die Bindungsenergie der Si-Cl-Bindung hat sich somit um mehr als 56 % verkleinert. Eine weitere Diskussion der Bindungen anhand der experimentellen Valenzkraftkonstanten soll weiter unten in Kap. 5.5 erfolgen.

5.3 Gleichgewichtsrechnungen am System Si / O / Cl

Die in diesem Kapitel vorgestellten thermodynamischen Rechnungen wurden zusammen mit Dr. A. Wilkening und Prof. Dr. M. Binnewies (Universität Hannover) durchgeführt.

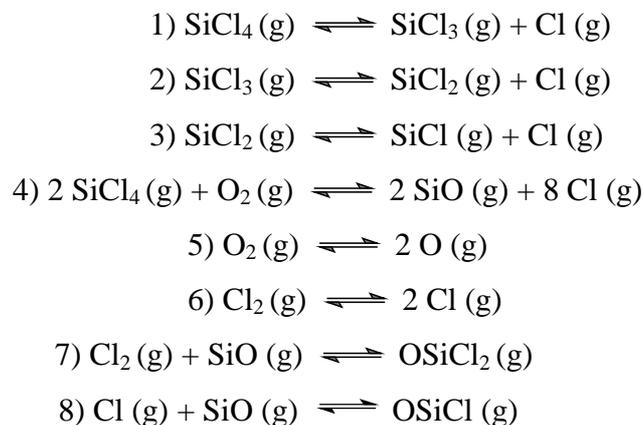
In diesem Kapitel sollen unter Verwendung der oben ermittelten thermodynamischen Daten von OSiCl und OSiCl₂ Gleichgewichtsbetrachtungen angestellt werden. Deren Ziel ist die Ermittlung der Druck- und Temperaturbedingungen, die einzuhalten sind, um die Spezies OSiCl₂ nachweisen zu können.

Tabelle 5.6: Für Gleichgewichtsrechnungen verwendete thermodynamische Daten.

Verbindung	$\Delta H^{\circ}_{298\text{ K}} / \text{kJ/mol}$	$S^{\circ}_{298\text{ K}} / \text{J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$	Lit.
SiCl ₄	-662.8	330.9	[57]
SiCl ₃	-390.4	318.2	[57]
SiCl ₂	-168.6	281.3	[57]
SiCl	198.3	237.8	[57]
Cl ₂	0	223.1	[57]
Cl	121.3	165.2	[57]
O ₂	0	205.1	[57]

O	249.2	161.1	[57]
SiO	-100.4	211.6	[57]
OSiCl ₂	-440.0	302.4	s. 5.2.1
OSiCl	-167.2	279.1	s. 5.2.1

Die Berechnung der Gleichgewichtszusammensetzung im System Si / O / Cl (SiCl₄ + O₂) wurde unter der Randbedingung durchgeführt, daß kein festes SiO₂ entsteht, also eine homogene Gasphasenreaktion abläuft. Hier wurden die in der folgenden Tabelle 5.6 angeführten gasförmigen Moleküle berücksichtigt. Die folgenden chemischen Gasphasengleichgewichte wurden bei der Berechnung der unten abgebildeten Gleichgewichtsdiagramme berücksichtigt^a:



Der Gesamtdruck im Reaktionsrohr entzieht sich einer exakten Messung. Als realistischen Wert nimmt man einen Wert von 10⁻⁷ bar an. Hiermit werden bei Aufteilung dieses Ausgangsgesamtdruckes auf SiCl₄ und O₂ in den Verhältnissen 7 : 3, 1 : 1 und 3 : 7 die Partialdampf-

^a [58]: Es stehen somit nur acht Massenwirkungsausdrücke zur Berechnung von elf Partialdrücken der Gasphasenspezies zur Verfügung, so daß noch drei Gesamtbilanzgleichungen aufgestellt werden müssen. Zu diesem Zweck wird jeweils über die Summe der Partialdrücke aller chlorhaltigen, aller siliciumhaltigen und aller sauerstoffhaltigen Spezies summiert. Die Lösung des Gleichungssystems erfolgte numerisch mit einem Iterationsverfahren. Mit Hilfe der Bilanzgleichungen werden die Partialdrücke von Cl₂, SiCl₄ und O₂ iterativ angepaßt. Die Partialdrücke der anderen Spezies lassen sich aus diesen mit obigen MWG-Ausdrücken berechnen. Die dazu nötigen Gleichgewichtskonstanten wurden nach der Van't Hoff- und Gibbs-Helmholtz-Gleichung ermittelt: $\Delta_R G^0 = -R \cdot T \cdot \ln(K_a)$ mit $\Delta_R G^0 = \Delta_R H^0 - T \cdot \Delta_R S^0$

5. SiCl₄ und O₂

drücke im thermodynamischen Gleichgewicht berechnet. Die Ergebnisse sind in den Abbildungen 5.3 bis 5.5 zusammengefaßt. Diese zeigen, daß die Reaktion bei ca. 1000 K in merklichem Umfang einsetzt, die Partialdrücke der Edukte SiCl₄ und O₂ beginnen abzunehmen. Die Bildung sauerstoffhaltiger Gasspezies ist bei ca. 1400 K im wesentlichen abgeschlossen. Oberhalb dieser Temperatur erfolgt nur noch die Dissoziation von SiCl₄ und O₂. In allen drei Fällen treten ab ca. 1000 K zwei Gasmoleküle auf, die Si und O enthalten. Dies sind SiO und OSiCl₂. Der maximale Druck von SiO liegt etwa eine Zehnerpotenz über dem von OSiCl₂. Letzteres weist einen relativ schmalen Existenzbereich von 300 bis 400 K auf und durchläuft unter diesen Bedingungen ein Partialdruckmaximum bei etwa 1420 K. Aufgrund dieser Gleichgewichtsrechnungen sollte ein Nachweis von OSiCl₂ mit Hilfe der Matrix-IR-Spektroskopie problemlos möglich sein, da bei 1400 K neben OSiCl₂ nur SiO und SiCl₄ in höheren Konzentration vorkommen. Das OSiCl sollte nach den hier durchgeführten Berechnungen nicht in nennenswerten Mengen auftreten. Sein Partialdruckmaximum ist unter den Bedingungen der Abbildungen 5.3 – 5.5 so klein, daß eine Darstellung in diesen Diagrammen nicht mehr möglich ist.

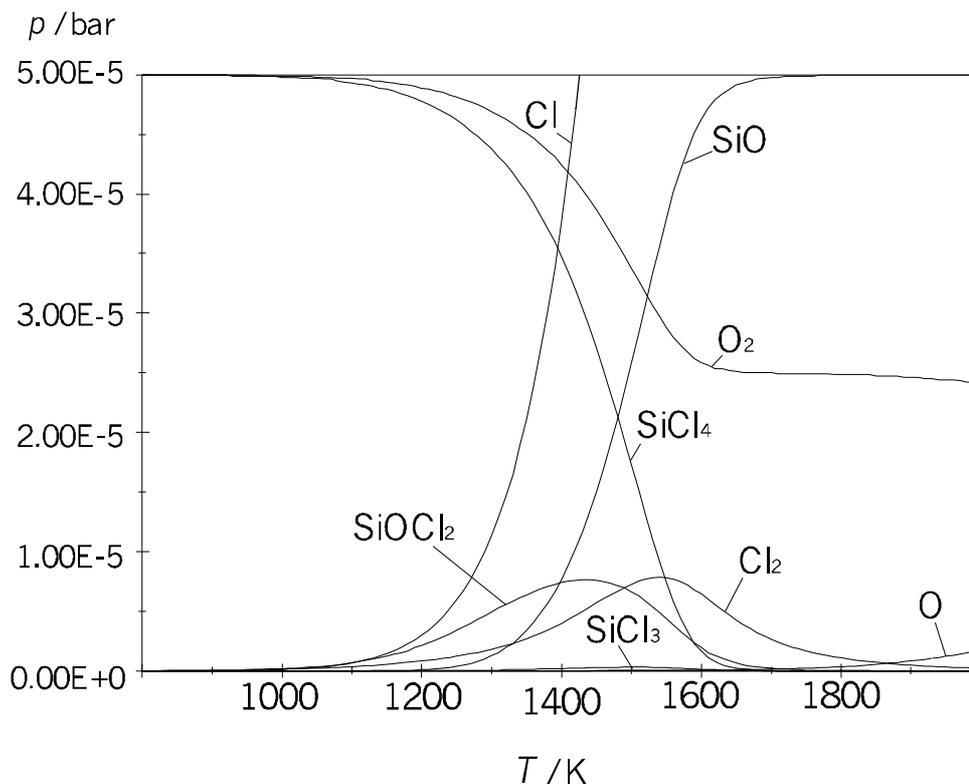


Abb. 5.3: Gleichgewichtslage der Gasphasenspezies im System O / Si / Cl bei einem Gesamtdruck von 10^{-4} mbar; SiCl₄ : O₂ = 1:1

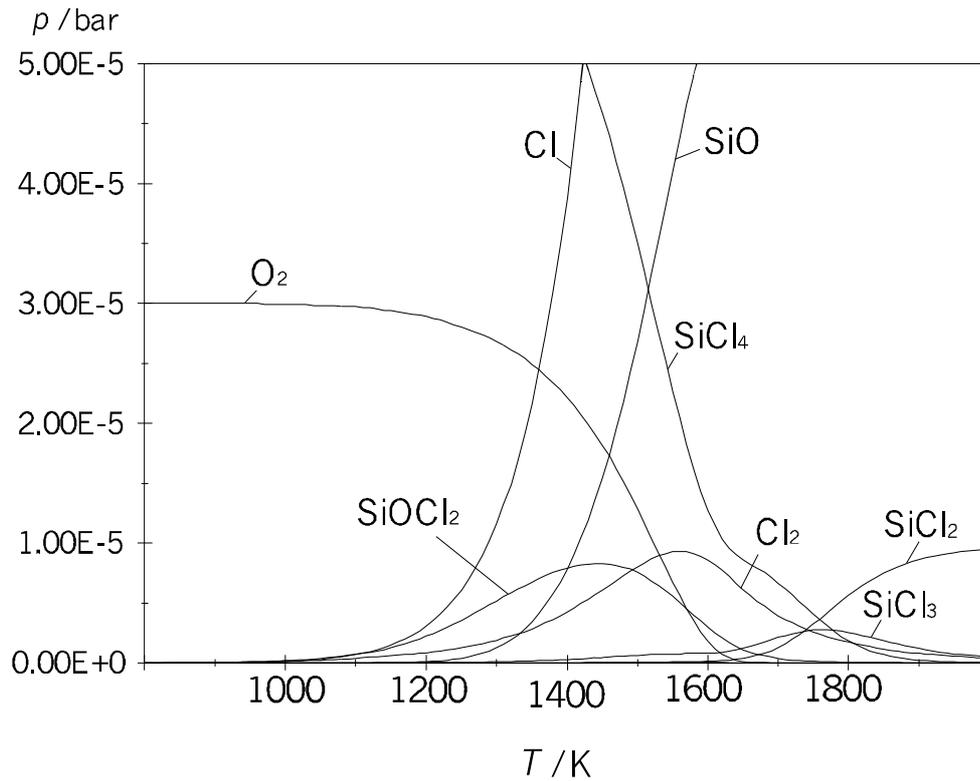


Abb. 5.4: Gleichgewichtslage der Gasphasenspezies im System O / Si / Cl bei einem Gesamtdruck von 10^{-4} mbar; $\text{SiCl}_4 : \text{O}_2 = 7:3$

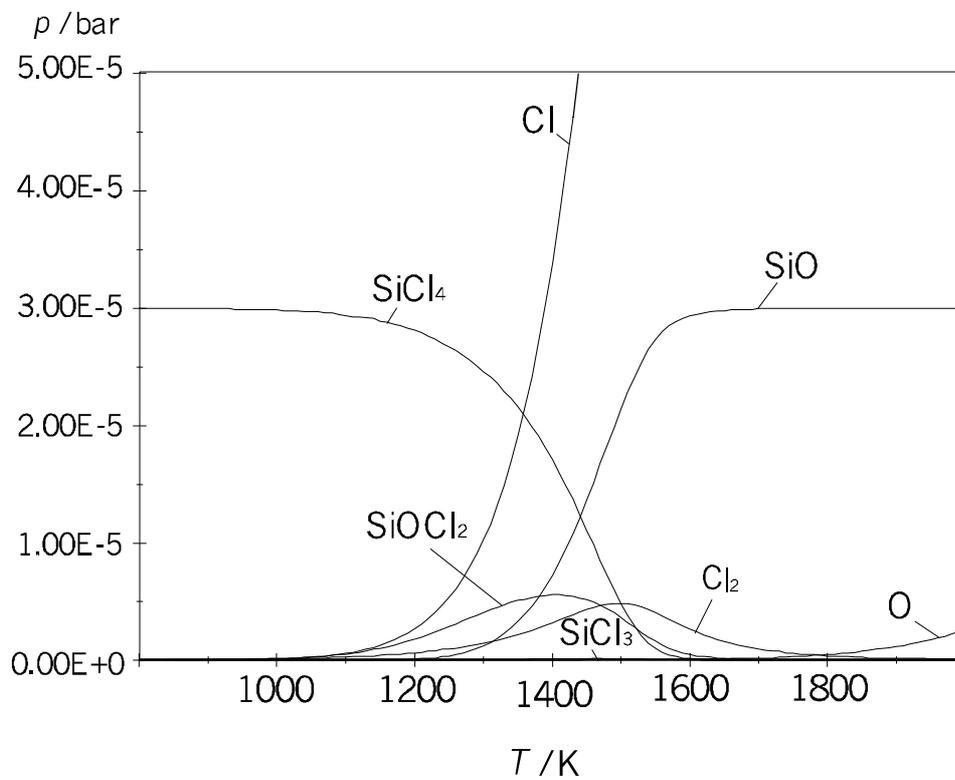


Abb. 5.5: Gleichgewichtslage der Gasphasenspezies im System O / Si / Cl bei einem Gesamtdruck von 10^{-4} mbar; $\text{SiCl}_4 : \text{O}_2 = 3:7$

5.4 Matrixisolationsexperimente

Bei der massenspektroskopischen Untersuchung der Reaktion von Tetrachlorsilan mit Sauerstoff bei Temperaturen bis zu 1500 °C und bei der Thermolyse einfacher Perchlorsiloxane bei ebenso hohen Temperaturen konnte nur ein signifikanter Anstieg des Peaks bei $m/z = 44$ (SiO) nachgewiesen werden [58]. Nicht gefunden werden konnten jedoch Signale, die zweifelsfrei OSiCl₂ zuzuordnen sind. Hier soll über den matrix-IR-spektroskopischen Nachweis des Moleküls berichtet werden. Dabei wurden solche Reaktionen ausgewählt, die im größeren Maßstab bei der präparativen SiCl₄-Oxidation mit Sauerstoff höchstwahrscheinlich auch ablaufen.

5.4.1 Thermolyse von Hexachlordisiloxan Cl₆Si₂O

Das verwendete Hexachlordisiloxan (HCDS) wurde vom Arbeitskreis Prof. Dr. M. Binnewies (Universität Hannover) zur Verfügung gestellt. Vor der Verwendung der Gasphase über der farblosen, klaren Flüssigkeit, die bei Raumtemperatur einen Dampfdruck von etwa 10 mbar hat, wurden eventuelle gasförmige Zersetzungsprodukte wie HCl oder SiCl₄ durch Entgasen bei einer Temperatur von -78 °C entfernt. Zunächst wurde die Ausgangssubstanz zusammen mit Argon im Verhältnis 1 : 100 kokondensiert und spektroskopisch charakterisiert.

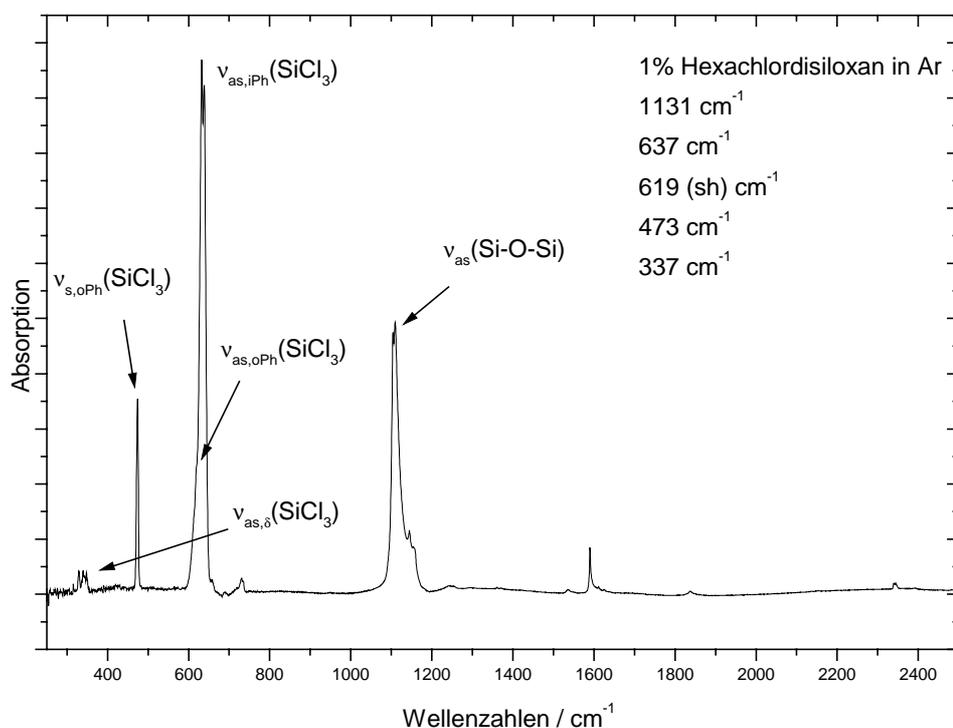


Abb. 5.6: Matrix-IR-Spektrum einer Hexachlordisiloxan-Ar-Mischung (1:100)

Der Vergleich mit dem literaturbekannten Spektrum [59] ergab eine zufriedenstellende Reinheit des Edukts, so daß dieses ohne weitere Reinigungsschritte eingesetzt werden konnte. Für die eigentlichen Thermolyseexperimente wurde Hexachlordisiloxan unverdünnt aus einer Gas-mischapparatur durch einen Hochtemperaturofen in den Vakuumrezipienten eingeleitet. Erst die entweichenden Reaktionsprodukte wurden mit Argon verdünnt auf der Kaltfläche des Kryostaten ausgefroren. Die so erzielte Verdünnung betrug 1 : 100. Das Matrixgas Argon wurde dabei separat durch einen zusätzlichen Einlaßstutzen dosiert. Der Hochtemperaturofen zeichnet sich gegenüber dem in Abschnitt 3.1 abgebildeten dadurch aus, daß der Rohrquerschnitt der verwendeten Korundrohre verringert und außerdem die beheizte Zone durch ein zusätzliches Tantal-Strahlblech gegen Strahlungswärmeverlust abgeschirmt ist. Dadurch können problemlos Temperaturen von 1600 K eingehalten werden. Tatsächlich wurde bei einer Temperatur von 1513 K (1240 °C) thermolysiert.

Ein typisches Spektrum, das bei einer 30 Minuten dauernden Kokondensation der Thermolyseprodukte mit Argon erhalten wurde, zeigt Abbildung 5.7.

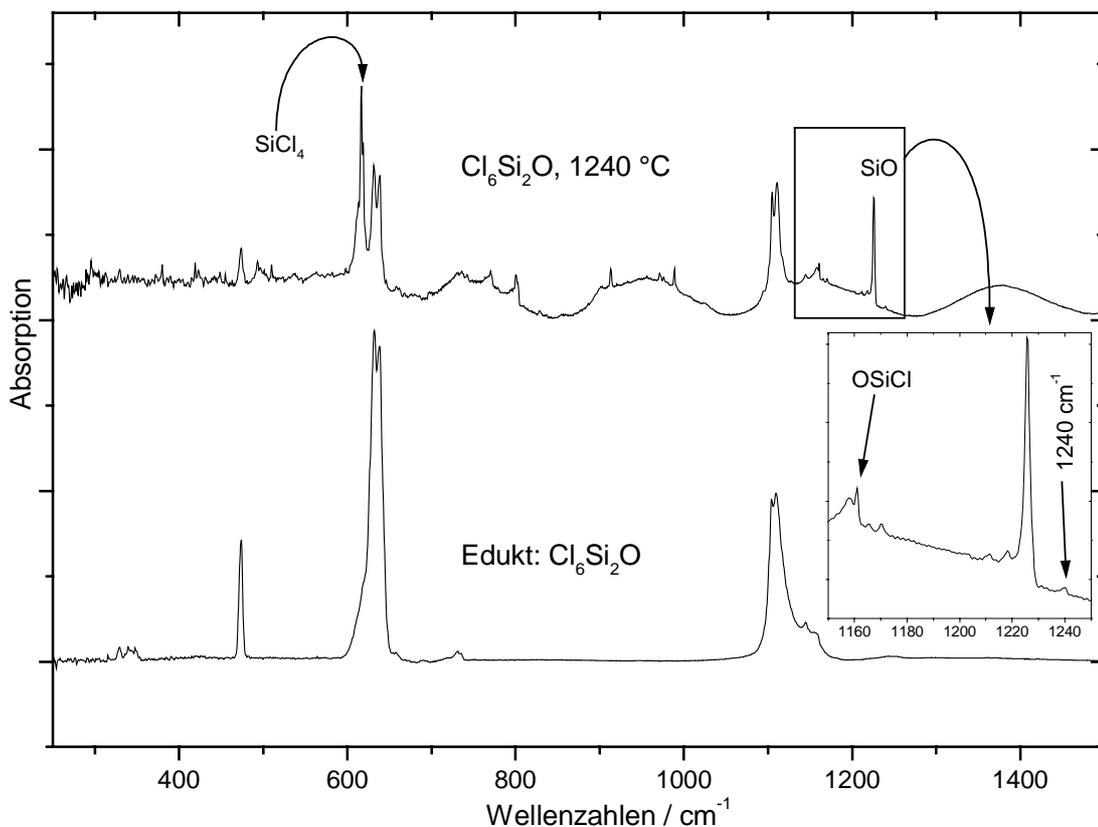


Abb. 5.7: Gegenüberstellung der Matrixspektren von unzersetztem (unten) und thermolysiertem Hexachlordisiloxan Cl₆Si₂O verdünnt mit Argon (1:100)

Eine Analyse der so erhaltenen Spektren (vgl. Abb. 5.7) der Zersetzungsprodukte ergab, daß folgende Spezies eindeutig nachweisbar sind:

- Hexachlordisiloxan (unzersetztes Edukt)
- SiO (1226 cm⁻¹)
- OSiCl (1160.9 cm⁻¹)
- SiCl₄ (616 cm⁻¹) [60]

Eine Bande, die dem OSiCl₂ zugeordnet werden muß, ist bei einer Thermolyse ohne Sauerstoff nur sehr schwach zu erkennen.

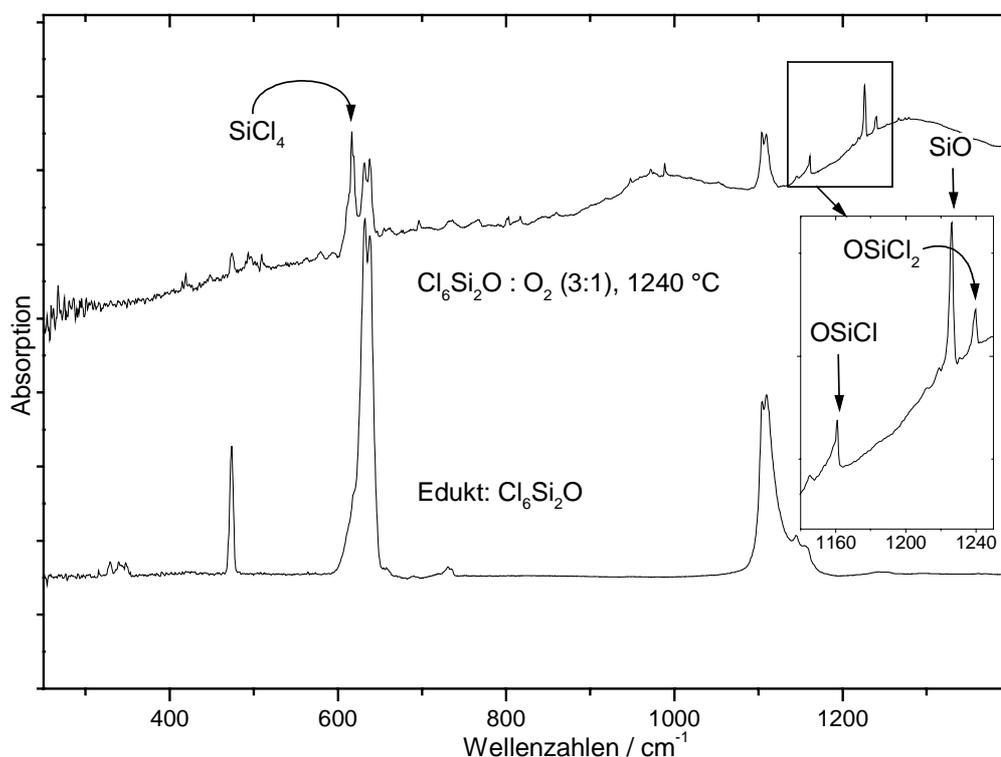


Abb. 5.8: Gegenüberstellung der Matrixspektren von unzersetztem (unten) und thermolysiertem Hexachlordisiloxan Cl₆Si₂O-O₂-(3:1)-Gemisch verdünnt mit Argon (1:100)

Eine Zugabe von Sauerstoff zu HCDS im Verhältnis 1 : 3 verstärkt die Bande des OSiCl₂ im Si–O-Valenzschwingungsbereich (1239 cm⁻¹) erheblich. Ein für dieses Experiment typisches Spektrum zeigt Abb. 5.8.

Bei der Durchführung des Experiments taucht eine Bande im Si–O-Valenzschwingungsbereich bei 1160.9 cm⁻¹ auf. Die Zuordnung dieser Bande zur Spezies OSiCl beruhte zunächst auf Abschätzungen. Zur endgültigen Klärung wurden quantenchemische Rechnungen (siehe Kapitel 5.2) und zusätzliche Matrixexperimente (siehe Kapitel 5.4.4) durchgeführt. Die Aus-

wertung dieser Experimente zur Ermittlung des Kraftfeldes von OSiCl erfolgt mit einer Normalkoordinatenanalyse (siehe Kapitel 5.5).

5.4.2 *Thermolyse von Octachlortrisiloxan Cl₈Si₃O₂*

Als Motivation für die Experimente zur Thermolyse des Octachlortrisiloxans dienten im wesentlichen zwei Fragestellungen.

Zum einen waren die typischen Thermolyseprodukte dieses etwas größeren Siloxans mit drei Siliciumatomen von Interesse. Dabei wurde erwartet, daß durch das kleinere Chlor-Sauerstoffverhältnis der relative Anteil an sauerstoffhaltigen Spezies höher ist.



Zweitens sollte durch einen einfachen Spektrenvergleich ermittelt werden, ob etwa bei der Thermolyse des Hexachlordisiloxans durch Addition des entstehenden OSiCl₂ an das Edukt das höhere Homologe entsteht, das sich von HCDS ja gerade um die Baueinheit OSiCl₂ unterscheidet.

Das Edukt für dieses Experiment stellte ebenfalls der AK Prof. Dr. M. Binnewies (Universität Hannover) zur Verfügung. Auch hier wurden zunächst wieder die gasförmigen Zersetzungsprodukte aus der farblosen, klaren Flüssigkeit durch Entgasen bei einer Temperatur von -78°C (Trockeneis/Ethanol) entfernt. Der Dampfdruck der Flüssigkeit bei Raumtemperatur liegt in der Größenordnung von 1 mbar. In Analogie zu den Thermolyseexperimenten mit HCDS wurde die Substanz unverdünnt in den Hochtemperaturbereich eingebracht. Die Mischung der Substanz bzw. deren Thermolyseprodukte mit Argon erfolgte erst unmittelbar auf der Kaltfläche. Bezogen auf die Stoffmenge eingesetzten Edukts betrug das Mischungsverhältnis Cl₈Si₃O₂ : Ar etwa 0.7 : 100. In den folgenden Abbildungen 5.9 und 5.10 sind die Spektren von Edukt und Thermolyseprodukte in Argon abgebildet.

Auffälligstes Resultat der Thermolyse dieses größeren Perchlorsiloxans bei 1240 °C ist das Überwiegen des Zersetzungsprodukts Tetrachlorsilan SiCl₄. Daneben tauchen noch kleine Mengen an SiO und SiCl₂ auf. Letzteres entsteht typischerweise, wenn SiCl₄ in Anwesenheit von Silicium auf sehr hohe Temperaturen erhitzt wird und Sauerstoff nur im Unterschuß vorhanden ist [61, 62]. Der Nachweis von OSiCl läßt, wie weiter unten noch gezeigt wird, nicht den Schluß zu, daß es unter diesen Bedingungen im Ofenraum entsteht. Vielmehr muß es als ein aus Siliciummonoxid und Chloratomen entstandenes Reaktionsprodukt betrachtet werden.

5. SiCl_4 und O_2

Die Intensität der dem OSiCl_2 zuzuordnende Bande im Si–O-Valenzschwingungsbereich ist derjenigen vergleichbar, wie sie bei der Thermolyse von Hexachlordisiloxan ohne Sauerstoff auftritt.

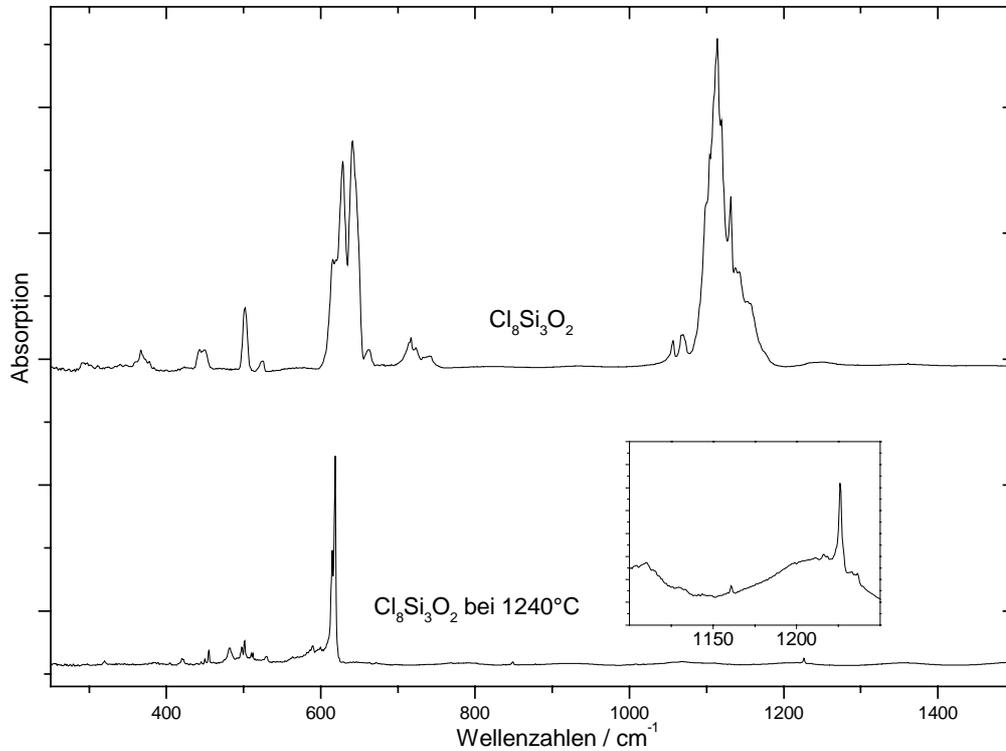


Abb. 5.9: Gegenüberstellung der Spektren von matrixisoliertem Octachlortrisiloxan und seinen Zersetzungsprodukten (SiO , OSiCl , SiCl_2 , SiCl_4)

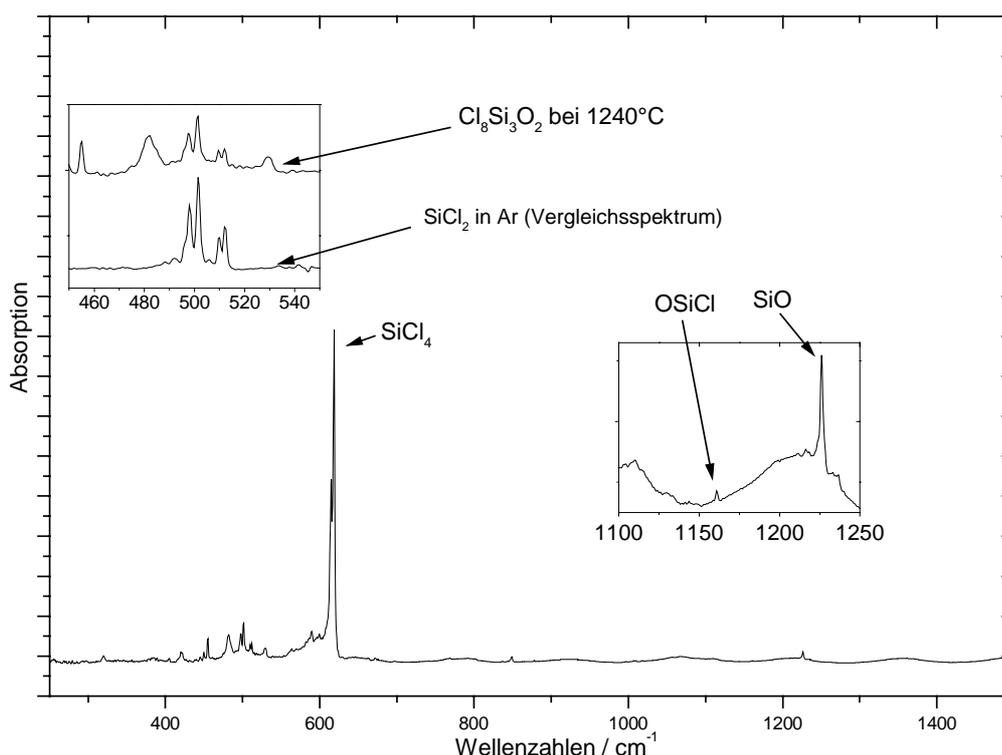


Abb. 5.10: Analyse der matrixisolierten Zersetzungsprodukte von Octachlortrisiloxan nach dessen Thermolyse bei 1240 °C

5.4.3 Thermolyse von SiCl₄-O₂-Gemischen

Um OSiCl₂ nachzuweisen, sollte die Reaktion von SiCl₄ mit O₂ bei möglichst niedrigem Druck durchgeführt werden, um Folgereaktionen (z. B. die Bildung höhermolekularer Siloxane) weitgehend unterbinden zu können. Tetrachlorsilan und Sauerstoff wurden dazu in einer Gasmischapparatur vorgemischt und anschließend mit Einlaßraten von 10⁻³ mol/h in einem Verhältnis von etwa 1:100 mit Argon kokondensiert. Obwohl der Druck im Reaktionsrohr einer direkten Messung nicht zugänglich war, kann er kleiner als 10⁻³ mbar (das ist um den Faktor 100 größer als am Ofenausgang) geschätzt werden. Als Mischungsverhältnisse von SiCl₄ zu O₂ wurden 1:1 und 5:1 gewählt. Erwartungsgemäß sollten die sauerstoffreicheren Spezies beim ersten Mischungsverhältnis vermehrt auftreten. Die Resultatspektren der Kokondensation obiger Mischungen mit einem Argonüberschuß sind in den Abbildungen 5.11 – 5.13 dargestellt. Augenfälligster Unterschied der Resultate ist die vermehrte Entstehung des unmittelbaren Reaktionsprodukts aus Chloratomen und Sauerstoff, das ClO₂ (C_s-Symmetrie; beim Mischungsverhältnis 1:1). Dieses lagerte sich bei Photolyse der Matrix mit UV-Licht der

5. SiCl₄ und O₂

Wellenlänge 254 nm (Hg-Niederdrucklampe) zum Isomeren mit C_{2v}-Symmetrie um. Ansonsten lassen sich bei beiden Mischungsverhältnissen die folgenden Teilchen identifizieren:

- (SiO)_x (x = 1,2,3)
- OSiCl
- OSiCl₂
- ClO₂ (C_s: 1443 cm⁻¹) (h·v: Umlagerung zu C_{2v}: 1100 cm⁻¹)
- SiCl₄ (unzersetztes Edukt)
- höher oxidierte Siliciumzentren, wie z.B. eine



Spektren in Abb. 5.14)

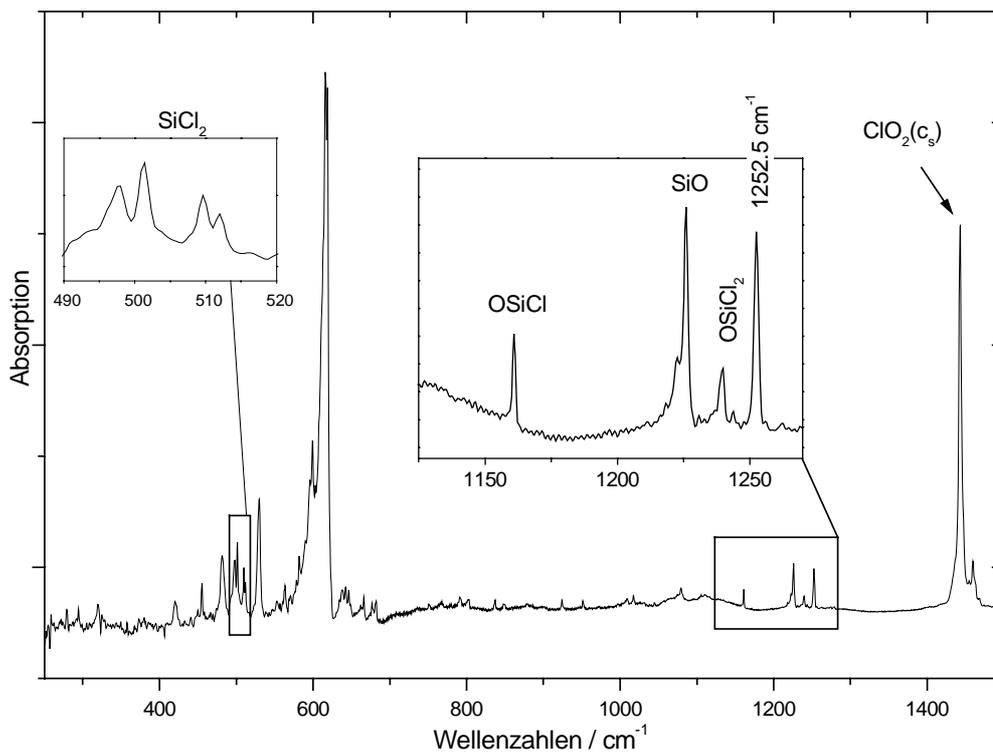


Abb. 5.11: Resultat der Kokondensation der Thermolyseprodukte (1240 °C) eines 1:1-SiCl₄-O₂-Gemisches mit Argon

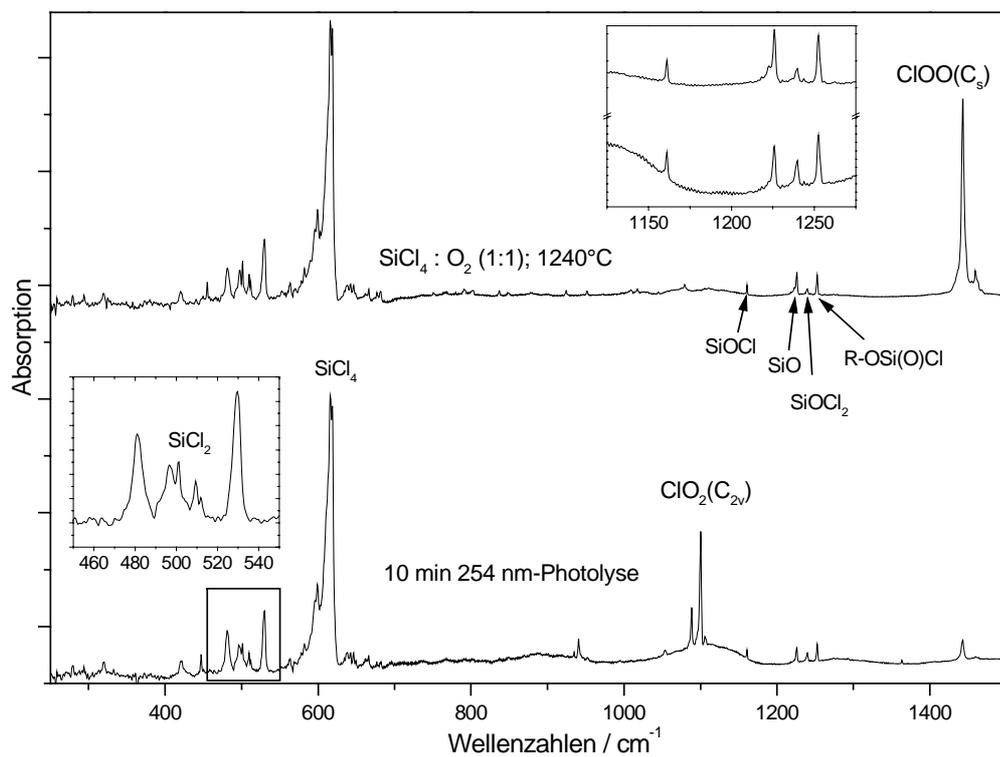


Abb. 5.12: Thermolyse des 1:1-SiCl₄-O₂-Gemisches bei 1240 °C; nachfolgende Photolyse mit 254 nm für 10 min

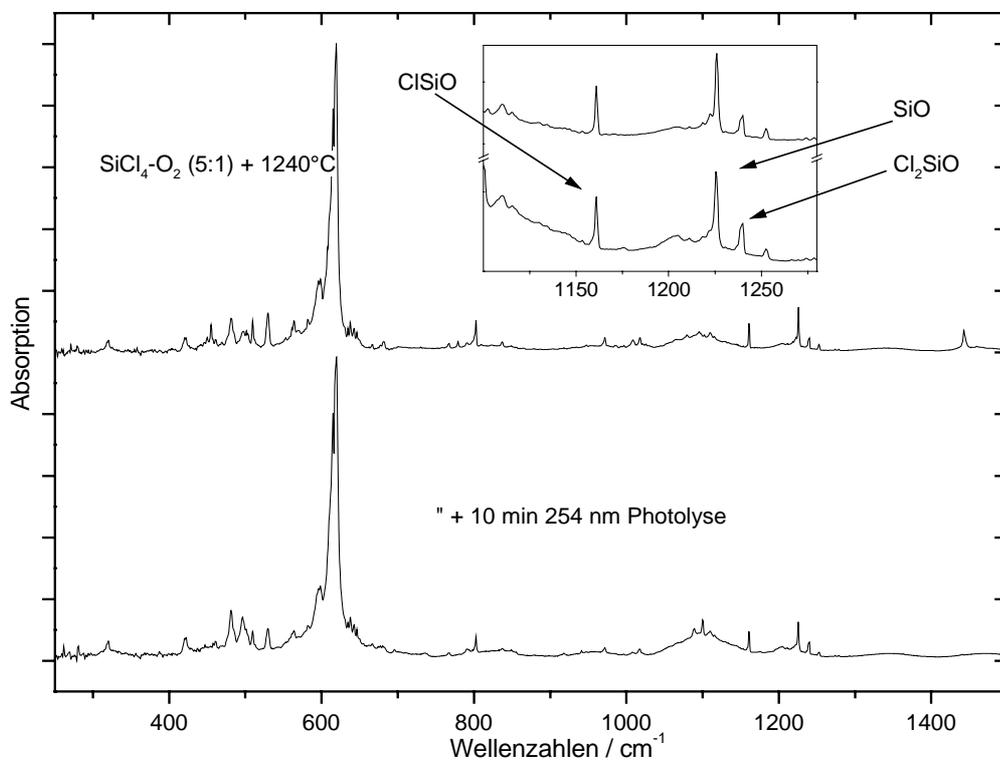


Abb. 5.13: Thermolyse des 5:1-SiCl₄-O₂-Gemisches bei 1240 °C; nachfolgende Photolyse mit 254 nm für 10 min

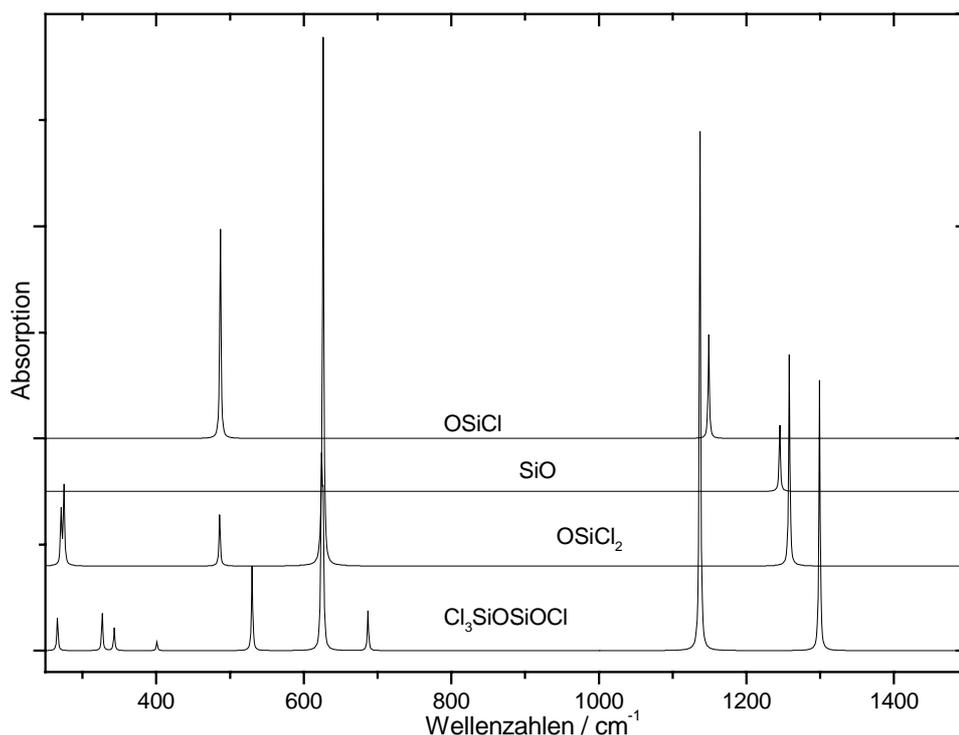


Abb. 5.14: Gegenüberstellung der berechneten^a Spektren verschiedener sauerstoffhaltiger Siliciumchloride und SiO

^a DFT/B3-LYP-Niveau und 6-31G**-Basen

In Abbildung 5.14 sind die theoretisch berechneten Schwingungsspektren der Moleküle SiO, OSiCl, OSiCl₂ und Cl₃SiOSiOCl einander gegenübergestellt. Bei der Betrachtung des Si–O-Valenzschwingungsbereiches wird deutlich, daß bei den Experimenten, in denen oberhalb von 1239 cm⁻¹ (OSiCl₂) eine Si–O-Valenzschwingung bei 1252.5 cm⁻¹ beobachtet wird, höchstwahrscheinlich eine Spezies mit $\begin{array}{c} \text{---O} \\ \text{---} \\ \text{Cl} \end{array} \text{Si=O}$ -Fragment entstanden sein muß. Als Beispiel für ein solches Molekül wurden an einem Hexachlordisiloxanmolekül zwei Chloratome durch ein Sauerstoffatom substituiert. Das zugehörige berechnete Spektrum ist in Abb. 5.14 ganz unten dargestellt.

Die nachfolgende Abbildung 5.15 zeigt eine quantitative Auswertung repräsentativer Spektren der Versuche 1-8 (zu Versuchen 1-8 siehe Diagrammlegende). Verbindungslinien sind zwischen zusammen gehörenden Experimenten angebracht. Die Stoffmengenverhältnisse wurden aus den Intensitäten der Absorptionen im Si–O-Valenzschwingungsbereich der Spezies SiO,

OSiCl und OSiCl₂ ermittelt. Dazu dienten die theoretisch^a ermittelten integralen Extinktionskoeffizienten (SiO: 52.1 km/mol, OSiCl: 56.8 km/mol, OSiCl₂: 114 km/mol)^b.

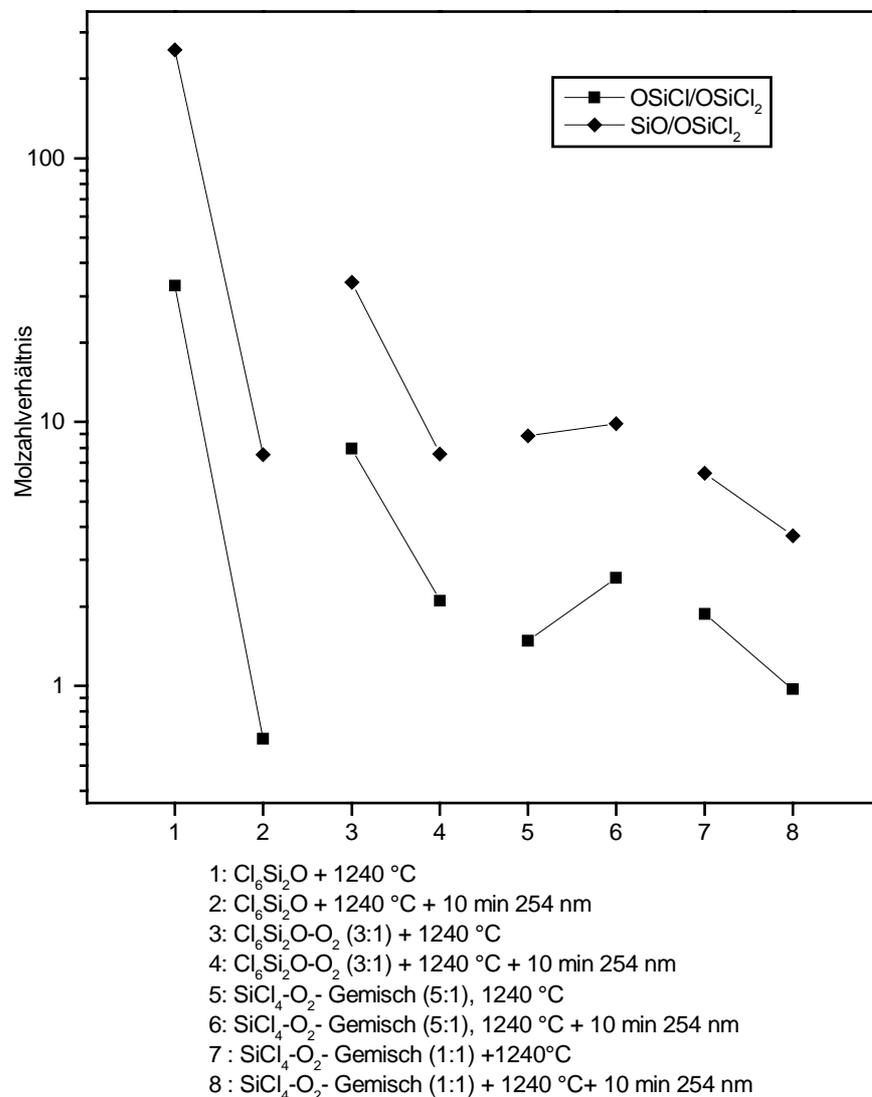


Abb. 5.15: OPUS [63]-Integration der Banden des SiO-Valenzschwingungsbereichs der Spezies SiO, OSiCl und OSiCl₂ bei unterschiedlichen Experimenten.

^a DFT/B3-LYP, 6-31G**-Basen

^b nach Lambert-Beer gilt: $A_V = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) = -\varepsilon(\tilde{\nu}) \cdot c \cdot d$

mit ε : molarer dekadischer Extinktionskoeffizient [$\text{m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$], c : Konzentration, d : Schichtdicke;

die Konzentration c ist dann $\propto A_g^{-1} \cdot \int_{\text{Bande}} A_V \cdot d\tilde{\nu}$ ($d = \text{const.}$), wobei die Fläche unter der Bande

$\int_{\text{Bande}} A_V \cdot d\tilde{\nu}$ und der integrale Extinktionskoeffizient A_g [$\text{km} \cdot \text{mol}^{-1}$] bekannt sein müssen.

5.4.4 Kokondensation von SiO und Chloratomen

Monomeres OSiCl₂ wurde von Schnöckel durch Kokondensation von SiO und Cl₂ in einer Argonmatrix [53] erzeugt und charakterisiert. Eine Reaktion von Chlormolekülen mit SiO setzt bei der Photolyse dieser Matrix mit UV-Licht einer Hg-Hochdrucklampe (Osram HBO / 200 W) ein. Dieses spaltet das molekulare Chlor in die Atome und schafft so die Voraussetzung für eine Reaktion zu OSiCl₂. Spaltet man hingegen von diesem kleinsten Perchlorsiloxan ein Chloratom ab bzw. läßt in analoger Weise nicht Chlormoleküle, sondern ein Chloratom mit molekularem SiO reagieren, so entsteht das dreiatomige Molekül Monochlorsiliciummonoxid OSiCl, das als schwereres homologes Teilchen zum seit längerem bekannten und schwingungsspektroskopisch vollständig beschriebenen Carbonylchlorid OCCl [64] angesehen werden kann.

Um eine zweifelsfreie Zuordnung der Bande bei 1160.9 cm⁻¹ treffen zu können, war es notwendig, die vermutete Spezies OSiCl ohne „störende“ Nebenprodukte zu erzeugen. Als Quelle für Chloratome dient ein Chlorgasstrom, der auf eine Temperatur von 1300 K erhitzt wird. Eine Auswertung bekannter thermodynamischer Daten [57] ergibt, daß bei einem geschätzten Chlordruck in dem Einlaßröhrchen aus Aluminiumoxid von z. B. 10⁻³ mbar noch 4 % , bei 10⁻⁴ mbar nur noch 0.4 % des Chlors molekular vorliegt. Diese Temperatur ist also ausreichend, um molekulares Chlor nahezu vollständig zu spalten. SiO wird hergestellt durch Überleiten von Sauerstoff über festes Silicium bei 1300 K. Als Produktrate an SiO wird für dieses Experiment 2·10⁻⁵ mol / h gewählt. Das Matrixgas Argon wird im Überschuß kokondensiert. Das erzielte Stoffmengenabscheideverhältnis Ar / SiO / Cl ist in einem typischen Experiment dementsprechend etwa 100 : 1 : 2.

Das dreiatomige Molekül entsteht dabei in glatter Reaktion, ohne mit den im Überschuß vorhandenen Chloratomen weiter zu OSiCl₂ zu reagieren. Als Indiz für die nahezu vollständige Spaltung des molekularen Chlors in die Atome kann zudem gewertet werden, daß eine anschließende Photolyse mit UV-Licht keine Bildung von OSiCl₂ bewirkt. Die Abbildungen 5.16 und 5.17 zeigen das Resultat einer etwa 30 Minuten dauernden Kokondensation von Si¹⁶O und Si¹⁸O mit Chloratomen in festem Argon bei etwa 15 K. Abgebildet sind der Si–O- und Si–Cl-Valenzschwingungsbereich; die Biegeschwingung δ_{OSiCl} konnte im Wellenzahlenbereich bis 250 cm⁻¹ nicht beobachtet werden (siehe Kap. 5.2.2).

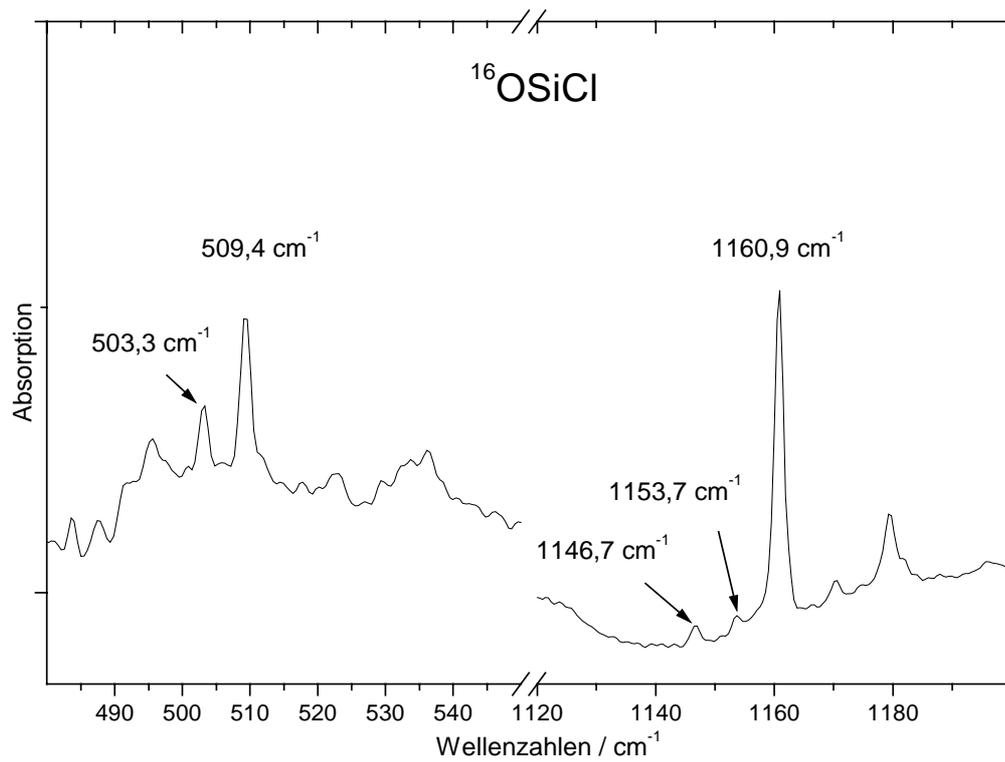


Abb. 5.16: Matrix-IR-Spektrum nach Kokondensation von Si¹⁶O und Chloratomen mit einem Überschuss an Argon.

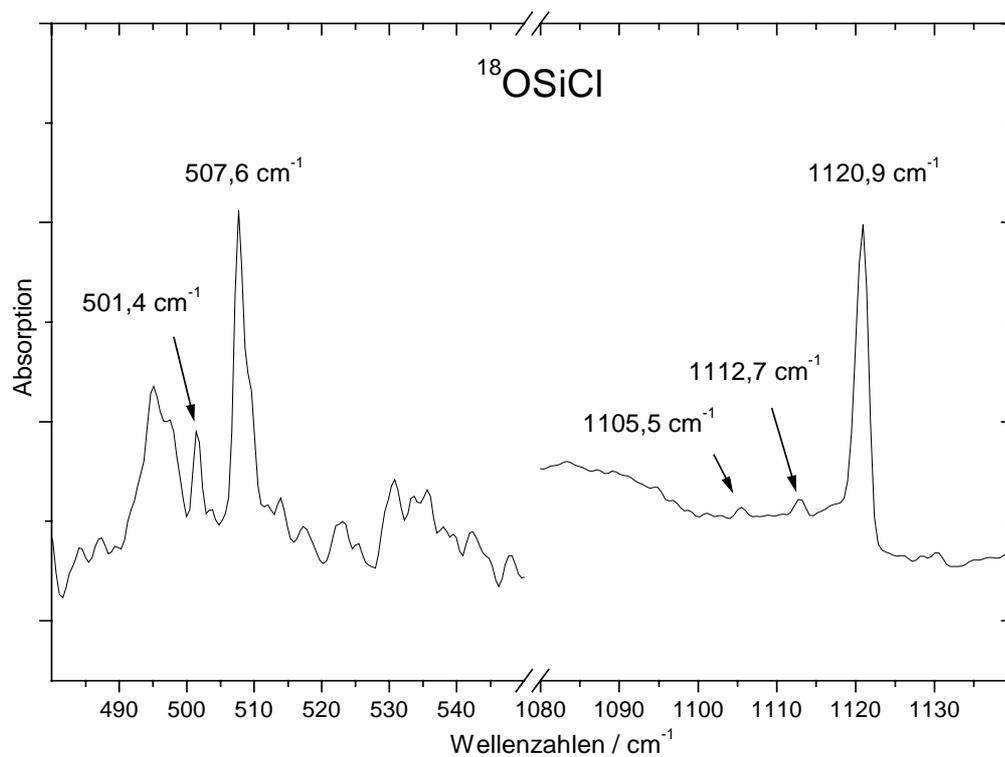


Abb. 5.17: Matrix-IR-Spektrum nach Kokondensation von Si¹⁸O und Chloratomen mit einem Überschuss an Argon.

5. SiCl₄ und O₂

In der nachfolgenden Auflistung wurden sämtliche Absorptionen einer der beiden Valenzschwingungen eines möglichen Isotopomeren des OSiCl zugeordnet.

Tabelle 5.7: Zuordnung beobachtbarer Absorptionen von OSiCl zu seinen Isotopomeren.

Isotopomer	$\nu_{\text{Si-O}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{Si-Cl}} / \text{cm}^{-1}$
$^{16}\text{O}^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}$	1160.9	509.4
$^{16}\text{O}^{29}\text{Si}^{35}\text{Cl}$	1153.7	–
$^{16}\text{O}^{28}\text{Si}^{37}\text{Cl}$	–	503.1
$^{18}\text{O}^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}$	1121.0	507.7
$^{18}\text{O}^{29}\text{Si}^{35}\text{Cl}$	1112.9	–
$^{18}\text{O}^{28}\text{Si}^{37}\text{Cl}$	–	501.5

Eine Auswertung dieser Frequenzen ergibt die folgenden Isotopenverschiebungen; bei der tabellarischen Auflistung ist die Reihenfolge der obigen Tabelle beibehalten worden.

Tabelle 5.8: Aus Tabelle 5.7 resultierende Isotopenverschiebungen.

$\Delta \nu (^{16}\text{O} - ^{18}\text{O})$	$\nu_{\text{Si-O}} / \text{cm}^{-1}$	$\nu_{\text{Si-Cl}} / \text{cm}^{-1}$
$\text{O}^{28}\text{Si}^{35}\text{Cl}$	39.9	1.7
$\text{O}^{29}\text{Si}^{35}\text{Cl}$	40.8	–
$\text{O}^{28}\text{Si}^{37}\text{Cl}$	–	1.6
$\Delta \nu (^{35}\text{Cl} - ^{37}\text{Cl})$		
$^{16}\text{O}^{28}\text{SiCl}$	–	6.1
$^{18}\text{O}^{28}\text{SiCl}$	–	6.2
$\Delta \nu (^{28}\text{Si} - ^{29}\text{Si})$		
$^{16}\text{OSi}^{35}\text{Cl}$	7.2	–
$^{18}\text{OSi}^{35}\text{Cl}$	8.1	–

5.5 Charakterisierung von OSiCl

Die Normalkoordinatenanalyse von OSiCl wurde unter Verwendung der Geometriedaten durchgeführt, die man den quantenchemischen Rechnungen entnehmen kann. Dabei wurden die Daten als die zuverlässigsten eingeschätzt, die mit dem Basissatz TZVPP und auf DFT/B3-LYP-Niveau ermittelt wurden. Als Maßstab für diese Verlässlichkeit wurde die Qualität der Reproduktion des harmonisch korrigierten experimentellen Schwingungsspektrums angesehen; dieses muß vor dem Vergleich auf Anharmonizitätseffekte korrigiert werden. Dabei werden die Anharmonizitätskorrekturen eingesetzt, die man in der Literatur [40] für die zweiatomigen Spezies SiO und SiCl findet. Bei der Ermittlung des Kraftkonstantensatzes für OSiCl wird nun so vorgegangen, daß dieser die experimentellen Frequenzen und die korrigierten Isotopenverschiebungen möglichst gut reproduziert. Eine Korrektur nach Becher [65] erfolgt anhand der Formel:

$$\Delta\omega_{\text{harm}} \approx \Delta\nu_{\text{exp}} \cdot (1 - 2 \cdot x_e) \quad \text{mit } \Delta\nu_{\text{exp}} = (\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{exp, iso}})$$

Diese Formel berücksichtigt Anharmonizitätseffekte und den Einfluß des Isotopeneffekts auf diese, d. h. es wird zusätzlich der Tatsache Rechnung getragen, daß Anharmonizitätskorrekturen streng genommen nur für ein Isotopomer gelten und Isotopenverschiebungen folglich korrigiert werden müssen.

Tabelle 5.9: Anharmonizitätskorrigierte Isotopenverschiebungen der Valenzschwingungen des OSiCl, Anharmonizitätskorrektur nach Becher [65], $x_{28\text{Si}^{16}\text{O}} = 0.00481$, $x_{28\text{Si}^{35}\text{Cl}} = 0.00403$ [40].

ν [cm ⁻¹]	exp. Werte	korr. Werte
²⁸ SiO, $\Delta(^{16}\text{O} - ^{18}\text{O})$	39.9	40.4
Si ¹⁶ O, $\Delta(^{28}\text{Si} - ^{29}\text{Si})$	7.2	7.3
²⁸ SiCl, $\Delta(^{35}\text{Cl} - ^{37}\text{Cl})$	6.1	6.2

Unter Verwendung dieser Geometriedaten werden die Kraftkonstanten so angepaßt, daß die Übereinstimmung zwischen den anharmonizitätskorrigierten experimentellen Werten der

5. SiCl₄ und O₂

Isotopenshifts und deren berechneten Werten optimal ist. Das Resultat ist in der folgenden Tabelle 5.10 dokumentiert:

Tabelle 5.10: Experimentelle und berechnete Schwingungsfrequenzen des OSiCl.

ν / cm^{-1}	experimentell		berechnet		
	$\nu_{\text{Si-O}}$	$\nu_{\text{Si-Cl}}$	$\nu_{\text{Si-O}}$	$\nu_{\text{Si-Cl}}$	δ_{OSiCl}
¹⁶ O ²⁸ Si ³⁵ Cl	1160.9	509.4	1160.9	509.4	228.8
¹⁶ O ²⁹ Si ³⁵ Cl	1153.7	–	1153.2	505.0	227.7
¹⁶ O ²⁸ Si ³⁷ Cl	–	503.1	1160.9	503.2	227.5
¹⁸ O ²⁸ Si ³⁵ Cl	1121.0	507.7	1120.5	507.7	222.2
¹⁸ O ²⁹ Si ³⁵ Cl	1112.9	–	1112.5	503.4	221.0
¹⁸ O ²⁸ Si ³⁷ Cl	–	501.5	1120.5	501.5	220.8

Obigen berechneten Frequenzen liegen die folgenden Kraftkonstanten [$\text{mdyn} / \text{\AA}$] (oder [100 N/m^2]) zugrunde:

f_{SiO}	8.00
f_{SiCl}	2.52
f_{ClSiO}	0.226
$f_{\text{SiO/SiCl}}$	0.12
$f_{\text{SiO/ClSiO}}$	0.03
$f_{\text{SiCl/ClSiO}}$	- 0.05

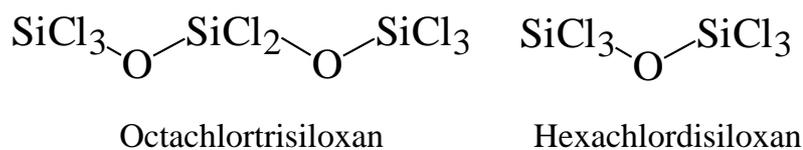
Durch diese Auswertung der experimentellen Daten ist gewährleistet, daß die resultierenden Kraftkonstanten mit denjenigen der Spezies OSiCl₂ [53] vergleichbar sind.

Der Vergleich der ermittelten Kraftkonstanten mit denjenigen des OSiCl₂ zeigt, daß die Si–O-Kraftkonstante um 11 % und die Si–Cl-Kraftkonstante um 24 % abnehmen, hingegen aber die Wechselwirkungskraftkonstante $f(\text{SiO/SiCl})$ sogar um 60 % größer wird, wenn man vom normalvalenten Siliciumatom im Molekül OSiCl₂ ein Chloratom abstrahiert und zum radikalischen OSiCl übergeht. Die Si–Cl-Kraftkonstante im OSiCl wird durch Abstraktion eines

Chloratoms vom OSiCl₂ so stark reduziert, daß sie sogar noch deutlich unterhalb derjenigen im Hexachlordisiloxan Cl₃Si–O–SiCl₃ (3.0 mdyn/Å) [66] liegt. Die drastische Zunahme der Wechselwirkungskraftkonstanten $f_{\text{SiO/SiCl}}$ gegenüber OSiCl₂ steht in Einklang mit der Tendenz im System OCCl/OCCl₂ ($f_{\text{CO/CCl(OCCl)}} = 1.41$ mdyn/Å, $f_{\text{CO/CCl(OCCl}_2)} = 0.85$ mdyn/Å). Ein Vergleich mit dem kleineren Homologen Carbonylchlorid OCCl zeigt einen Trend auf, wie er beim Vergleich der normalvalenten Verbindungen OCCl₂ und OSiCl₂ auch zu erkennen ist: Die Kraftkonstante der Siliciumverbindung $f_{\text{SiO/SiCl(OSiCl)}}$ ist um etwas mehr als eine Größenordnung kleiner als die der Kohlenstoffverbindung $f_{\text{CO/CCl(OCCl)}}$.

5.6 Zusammenfassung und Schlußfolgerungen

- Die Moleküle OSiCl und OSiCl₂ kommen als Zwischenprodukte bei der Oxidation von SiCl₄ mit O₂ vor.
- Die Spektren lassen jedoch einen höheren Anteil an OSiCl gegenüber OSiCl₂ vermuten und widersprechen damit den thermodynamischen Rechnungen, welche unter Auswertung quantenchemischer Enthalpie- und Entropiedaten ermittelt wurden.
- In den Experimenten mit SiCl₄ und O₂ im Verhältnis 1:1 zeigt sich im Si–O-Valenzschwingungsbereich, daß vermutlich eine weitere sauerstoffhaltige Spezies (Cl₃SiOSiOCl) bei der Reaktion entsteht. Nur so läßt sich eine Absorption bei 1253 cm⁻¹ erklären, die noch über derjenigen des OSiCl₂ bei 1239 cm⁻¹ liegt. Quantenchemische Rechnungen an der postulierten Spezies bestätigen dies (siehe Abb. 5.13).



- Zusätzliche Experimente der Kokondensation von SiO und Chloratomen ergeben, daß diese beiden Spezies in einer Argonmatrix spontan ohne weitere Aktivierung zu OSiCl, jedoch nicht weiter zu OSiCl₂ reagieren. D. h. nur die OSiCl₂-Bande gibt den „wahren“ Gehalt des Produktgasstroms wieder. Die SiO und OSiCl-Bandenintensitäten sind „verfälscht“ durch die Reaktion von SiO und Chloratomen in der Matrix, also mit den OSiCl₂-Absorptionsintensitäten nicht vergleichbar. Eine Auswertung der gefundenen Spektren ergab nach Normalkoordinatenanalyse das vollständige Kraftfeld des dreiatomigen Moleküls.

6. Matrix-IR-spektroskopische Charakterisierung des SiOSiS

6.1 Einleitung

Oligomere der Silicium(II)-Chalkogenide SiO und SiS wurden bisher von verschiedenen Gruppen intensiv untersucht und sind nach wie vor Gegenstand des Interesses. So sind z. B. die Festkörperstrukturen von festem SiO und SiS noch immer unbekannt, obwohl festes SiO industriell fast im Tonnenmaßstab produziert wird. In jüngerer Zeit konnten dank der Matrix-Ramanspektroskopie die hochsymmetrischen Dimeren, Trimeren und z. T. sogar Tetrameren beobachtet und charakterisiert werden [70]. Bei solchen Experimenten tauchen immer wieder bisher nicht zugeordnete Banden auf.

6.2 Darstellung des SiOSiS im Matrixexperiment

Voraussetzung für eine Entstehung von SiOSiS, dieses einfachsten vieratomigen Silicium-Chalkogenids mit einem Sauerstoff- und einem Schwefelatom ist die gleichzeitige Anwesenheit von SiO und SiS in der Matrix. In der vorliegenden Arbeit wurden SiO und SiS so hergestellt, wie es in anderen Arbeiten ausführlich beschrieben ist [53, 67, 31, 68]. Beide Moleküle entstehen durch Überleiten der Reaktionsgase O₂ bzw. H₂S mit kleiner Rate über etwa 1400 K heißes Silicium. Um der Tatsache Rechnung zu tragen, daß bei 1400 K H₂S mit O₂ zu Schwefeloxiden abreagieren würde, wurde die Umsetzungen des elementaren Siliciums in zwei separaten Quarzröhrchen durchgeführt. Dabei wurden die Einlaßraten an Sauerstoff O₂ ($2 \cdot 10^{-5}$ mol / h) und Schwefelwasserstoff H₂S ($4 \cdot 10^{-5}$ mol / h) so eingestellt, daß pro Zeiteinheit gleiche Mengen an SiO und SiS zu erwarten waren. Das erzielte Verdünnungsverhältnis SiO : SiS : Argon betrug in etwa 1 : 1 : 100.

6.3 Ergebnisse

Bei der Kokondensation von SiO und SiS mit Argon tauchen verständlicherweise auch die Oligomeren (z. B. Si₂O₂) dieser als Nebenprodukte auf. Deshalb ist es wichtig, die z. T. komplexen Resultatspektren auf die Absorptionsbanden aller denkbaren Nebenprodukte hin zu analysieren und diese möglichst vollständig zuzuordnen. Erst danach kann man unter Zuhilfenahme quantenchemischer Rechnungen eine Aussage darüber treffen, ob das vermutete Molekül entstanden ist. Die literaturbekannten Absorptionsfrequenzen von SiO, dessen Oligomeren und auch deren Isotopomere wurden in Kapitel 4.2 bereits aufgeführt und sollen der Einfach-

heit halber in den Tabellen 6.1 und 6.2 nochmals erwähnt werden. Die Banden des SiS, seiner Isotopomere und Oligomere in festem Argon sind in Tabelle 6.3 aufgelistet [68, 69].

Tabelle 6.1: IR-Absorptionsfrequenzen [cm^{-1}] der Si^{16}O -Oligomeren $(\text{SiO})_x$, $x = 1, 2, 3$ in festem Argon [71, 31].

SiO	Si ₂ O ₂	Si ₃ O ₃
1226	767 803	971.9 629.0 311.5

Tabelle 6.2: IR-Absorptionsfrequenzen [cm^{-1}] der gemischten und reinen Si^{18}O -Isotopomeren in festem Argon [69, 68].

Si ¹⁸ O	Si ₂ O ₂	Si ₃ O ₃
–	<u>18/18</u> : 740.1 <u>16/18</u> : 789.4	–
–	<u>18/18</u> : 774.6 <u>16/18</u> : 749.6	–
–	–	<u>18/18/18</u> : 931.2 <u>18/18/16</u> : 959.1 <u>18/16/16</u> : 946.7
1182	–	–

Tabelle 6.3: IR-Absorptionsfrequenzen [cm^{-1}] der SiS-Isotopomeren und des $^{28}\text{Si}^{32}\text{S}$ -Oligomeren in festem Argon [70].

	SiS	Si ₂ S ₂	Si ₃ S ₃
$^{28}\text{Si}^{32}\text{S}$	738.9	469.0 465.2	504.6
$^{29}\text{Si}^{32}\text{S}$	732.3	–	–
$^{30}\text{Si}^{32}\text{S}$	726.0	–	–
$^{28}\text{Si}^{34}\text{S}$	729.0	–	–

6. SiOSiS

Das in Abb. 6.1 dargestellte Spektrum zeigt, daß nach Kokondensation von Si^{16}O und SiS in festem Argon zusätzlich zu den Banden von $(\text{SiO})_x$ und $(\text{SiS})_x$ ($x = 1,2,3$) solche bei 769.9 cm^{-1} , 506.2 cm^{-1} und 349.3 cm^{-1} beobachtet werden.

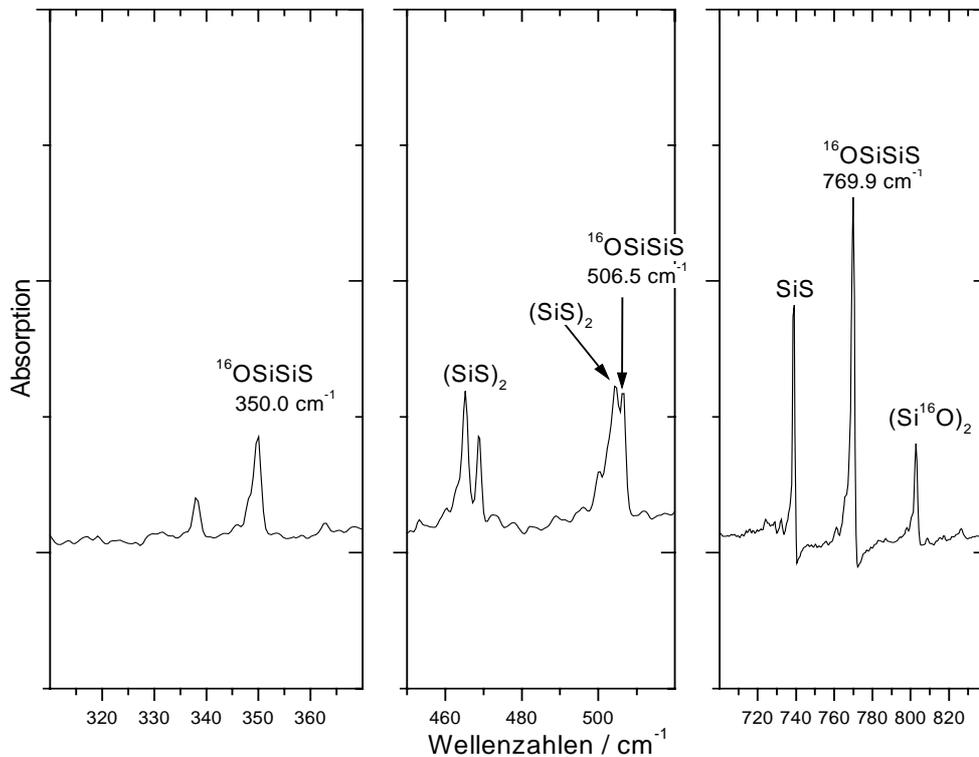


Abb. 6.1: IR-Spektrum nach der Kokondensation von Si^{16}O und SiS in festem Argon.

Auch bei der Kokondensation von Si^{18}O mit SiS in Argon tauchen neue, starke Absorptionen bei 769.9 cm^{-1} , 743.5 cm^{-1} , 506.2 cm^{-1} und 349.3 cm^{-1} auf, die weder $(\text{Si}^{16/18}\text{O})_x$ noch $(\text{SiS})_x$ ($x = 1,2,3$) zugeordnet werden können. Insgesamt wird das Spektrum durch die Entstehung von isotopomeren Oligomeren von SiO unübersichtlicher.

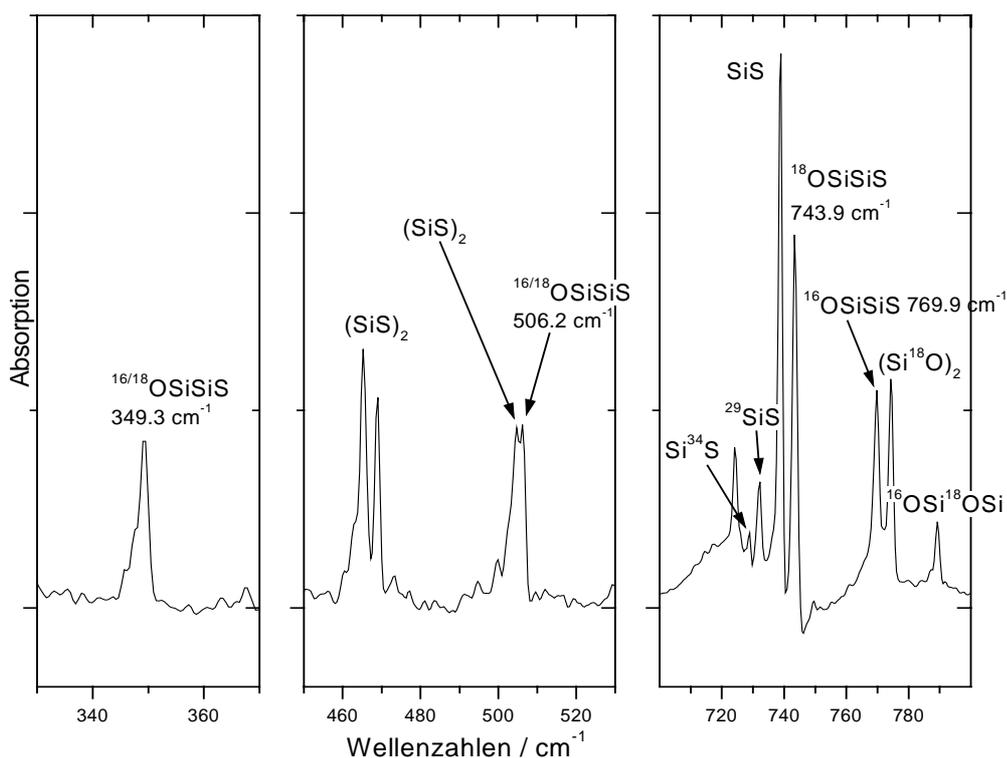


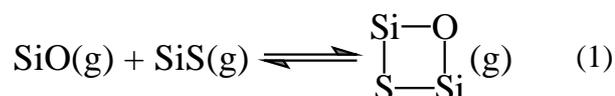
Abb. 6.2: IR-Spektrum nach der Kokondensation von Si¹⁸O, wenig Si¹⁶O und SiS in festem Argon

Im folgenden soll mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen der Beweis erbracht werden, daß diese zusätzlichen Absorptionen dem Molekül SiOSiS zuzuordnen sind. Dazu werden zunächst thermochemische Daten ermittelt. Anschließend sollen theoretisch ermittelte Spektren die Übereinstimmung zwischen den experimentellen Fakten und den berechneten Daten verdeutlichen. Ergänzend wird die Geometrie und Bindungssituation des SiOSiS im Vergleich zu derjenigen von Si₂O₂ und Si₂S₂ aufgezeigt.

6.4 Quantenchemie

6.4.1 Energetische Betrachtungen

Zunächst soll mit Hilfe der Quantenchemie ermittelt werden, ob der Reaktion von SiO und SiS zu SiOSiS gegenüber der eigentlichen Dimerenbildung aus thermodynamischer Sicht eine Bedeutung zukommt. Dazu sollen die Reaktionsenthalpie und Gleichgewichtslage der Reaktion (1)



im Vergleich zu denjenigen der Dimerisierungsreaktionen der Spezies SiO und SiS betrachtet werden. Dazu werden der thermodynamischen Daten herangezogen, die mit GAUSSIAN 94 auf MP2-Niveau mit einer 6-31G**-Basis für alle beteiligten Spezies berechnet wurden. Sie sind in Tabelle 6.4 aufgelistet.

Tabelle 6.4: Thermodynamische Daten ^{a, b} von SiO, SiS, deren Dimeren und SiOSiS.

Spezies	Enthalpie / a.u.	Entropie / cal /mol·K	Reaktionsenthalpie / kJ/mol	Reaktionsentropie / J/mol·K	ln(K _a)
SiO	-364.039809	50.621			
SiS	-686.629751	53.428			
$\begin{array}{c} \text{Si-O} \\ \quad \\ \text{S-Si} \end{array}$	-1050.709766	72.145	-105.58	-133.486	26.6
Si ₂ O ₂	-728.143990	65.079	-169.04	-151.306	50.0
Si ₂ S ₂	-1373.277147	72.712	-46.34	-142.858	1.52

^a bei 298 K, 1.013 bar

^b MP2-Niveau, 6-31G**-Basis

Als Maß für die Zuverlässigkeit der thermodynamischen Daten dienen die berechneten Absorptionsfrequenzen, einschließlich ihrer Isotopenverschiebungen. Die so berechneten Absorptionsfrequenzen werden weiter unten mit experimentellen Werten verglichen und diskutiert.

Unmittelbar ersichtlich ist, daß es zur Dimerisierung von SiS durch die Bildung des „gemischten Dimeren“ nach (1) eine thermodynamisch begünstigte Alternative gibt. Demgegenüber sollte für SiO nach obigen Daten die Bildung eines Dimeren deutlich bevorzugt sein. Somit wird die Bildung von SiOSiS in der Gasphase immer dann erwartet werden können, wenn viel SiS neben relativ stark verdünntem SiO vorliegt. Zudem muß in diesem Zusammenhang noch angemerkt werden, daß die Zusammensetzung der Matrix nicht die Lage des thermodynamischen Gleichgewichts widerspiegelt, sondern vielmehr im wesentlichen als Folge der statistischen Häufigkeit der beiden Edukte SiO und SiS in der Matrix zu sehen ist. Ursache hierfür ist, daß sich die beiden Spezies SiO und SiS vor dem Auftreffen auf der Matrix aufgrund der hohen Verdünnung und der großen mittleren freien Weglänge unmittelbar nach dem Verlassen des Reaktors nicht treffen und somit auch keine Gleichgewichtseinstellung möglich ist.

6.4.2 Geometrie und Schwingungsspektrum

Geometrie und Schwingungsspektrum von SiOSiS wurden ebenfalls mit Hilfe der quantenchemischen Rechnungen ermittelt. Das vieratomige Molekül ist planar und hat C_{2v} -Symmetrie. Je nach Rechenmethode (Berücksichtigung der Elektronenkorrelation auf DFT/B3-LYP-Niveau oder mittels einer MP2-Rechnungen) findet man Si–O-Abstände zwischen 168 pm und 170 pm. Der Si–Si-Abstand variiert zwischen 265 pm und 269 pm, der Si–S-Abstand reicht von 220 bis 222 pm. In Abbildung 6.3 sind die Ergebnisse einer Geometrieoptimierung auf MP2-Niveau mit 6-31G**-Basissätzen veranschaulicht.

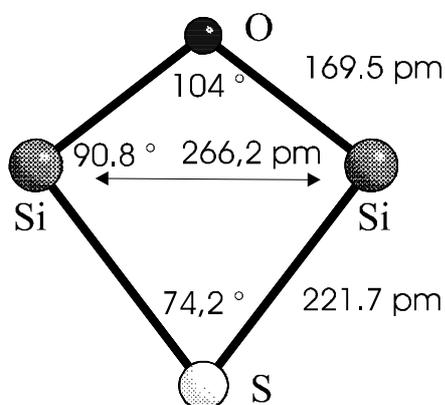


Abb. 6.3: Geometrie^a des planaren SiOSiS mit C_{2v} -Symmetrie.

Zum Vergleich eignen sich die auf gleichem Niveau ermittelten Daten von Si_2O_2 und Si_2S_2 , die in Tabelle 6.5 zusammengefasst sind.

Tabelle 6.5: Abstände und Winkel^a in den vieratomigen Spezies.

	Si ₂ O ₂	Si ₂ S ₂	SiOSiS
Si–Si / pm	248.3	278.4	266.2
Si–O / pm	172.0	–	171.0
Si–S / pm	–	216.7	218.1
∠ _{Si–S–Si} / °	–	79.9	75.2
∠ _{S–Si–S} / °	–	94.0	–
∠ _{Si–O–Si} / °	87.6	–	102.2
∠ _{O–Si–O} / °	92.4	–	–
∠ _{O–Si–S} / °	–	–	91.3

Die auffällige Aufweitung des Si–O–Si-Winkels um 15 ° gegenüber Si₂O₂ und die Abnahme des Si–S–Si-Winkels gegenüber Si₂S₂ um 5 ° sind zwangsläufige Folge der unterschiedlichen Größe der Chalkogenatome im Ring. Entsprechend ist auch der Si–Si-Abstand in guter Näherung der Mittelwert der Abstände der reinen Dimeren. Der Frage nach einer möglichen Si–Si-Wechselwirkung soll in Anlehnung an frühere Diskussionen [71, 72] anhand von SEN-Vergleichen nachgegangen werden.

Tabelle 6.6: SENs^b von SiOSiS, Si₂O₂, Si₂S₂, SiO und SiS.

	Si ₂ O ₂	Si ₂ S ₂	SiOSiS	SiO	SiS
Si-Si	0.549	0.408	0.455	–	–
Si-O	1.363	–	1.383	2.502	–
Si-S	–	1.312	1.291	–	2.496
O/S-O/S	-0.184	-0.0267	-0.0201	–	–

Die Ermittlung der Partialladungen aus Abb. 6.4 erfolgte auf der Basis einer Mulliken-Populationsanalyse. Zur Berechnung der SENs aus Tabelle 6.6 wurde eine Roby-Davidson-Populationsanalyse [56] unter Verwendung von 9 MAOs für Silicium, 9 MAOs für Schwefel und 5

^a MP2-Optimierung, 6-31G**-Basis

^b MP2-Optimierung, TZVPP-Basis

6. SiOSiS

MAOs für Sauerstoff durchgeführt. Die Silicium-Chalkogenid-Wechselwirkung ist genau wie in den Dimeren gegenüber den Monomeren stark abgeschwächt, es liegen nur noch Einfachbindungen vor. Die schwache Si-Si-Wechselwirkung für SiOSiS ist von der gleichen Größenordnung wie in den „reinen“ Dimeren.

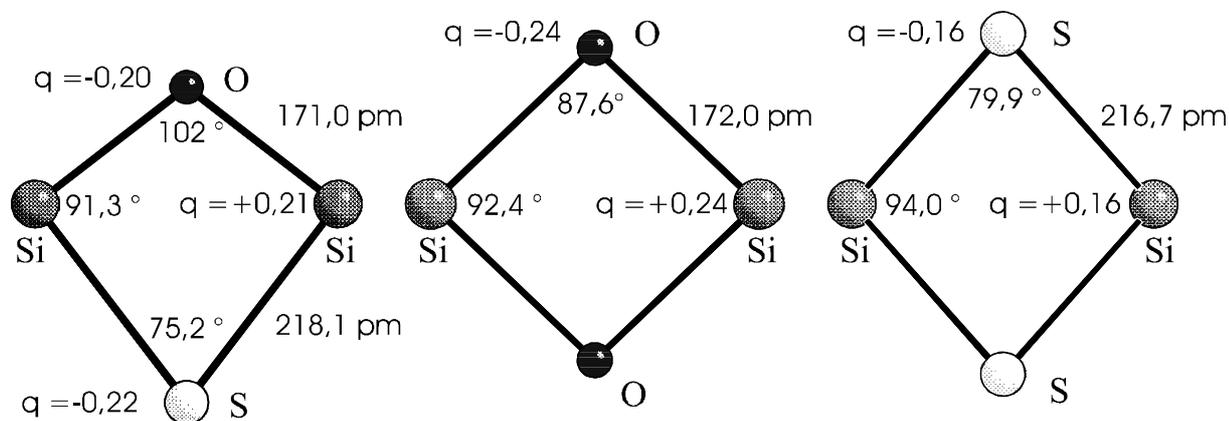


Abb. 6.4: Partiaalladungen^a und Geometrie der vieratomigen Siliciumchalkogenide. Zum Vergleich: SiO: $q_{\text{Si}} = +0.165$; SiS: $q_{\text{Si}} = +0.0741$.

Die sehr schwache Wechselwirkung der Chalkogenatome kann mit Hilfe von Konturliniendiagrammen (Abb. 6.5) verdeutlicht werden. Am Beispiel des HOMO_s der Rasse B_2 (mittleres Bild) ist die Überlapp-Population in SiOSiS dargestellt.

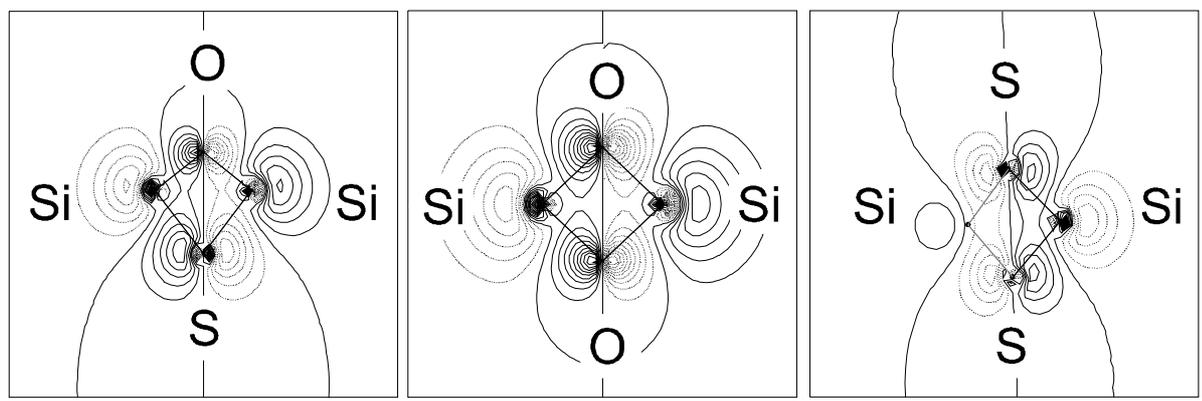


Abb. 6.5: HOMO_s^b von SiOSiS, Si₂O₂ und Si₂S₂^b, dargestellt als Konturliniendiagramm [45]; Konturwerte (in a.u.): 0, ± 0.025, ± 0.05, ± 0.075, ± 0.1, ± 0.125, ...

^a MP2-Niveau, 6-31G**-Basis

^b Die rechte Molekülhälfte des Si₂S₂ (C_{2v}) liegt in der Papierebene

An diesem MO sind s- und p-Orbitale /des Siliciums sowie p-Orbitale des Sauerstoffs und Schwefels beteiligt. Die geringe Liniendichte zwischen den Chalkogenatomen ist gleichbedeutend mit einer kleinen SEN der S–O-Bindung. In bezug auf die Si-Si-Wechselwirkung ist dieses MO praktisch nichtbindend. Aus allen durchgeführten Geometrieoptimierungen resultiert eine C_{2v} -Symmetrie für das SiOSiS-Molekül. Den sechs Normalschwingungen sind die folgenden irreduziblen Darstellungen zuzuordnen:

$$\Gamma_{vib} = 3 \times A_1 + 1 \times B_1 + 2 \times B_2$$

Sämtliche Normalschwingungen sind sowohl IR- als auch Raman-aktiv. Die Ergebnisse der Spektrenberechnung für SiOSiS auf unterschiedlichen Niveaus sind den Tabellen 6.7 – 6.10 zu entnehmen. Eine „einfache“ SCF-Kraftkonstantenrechnung (SVP-Basissätze) zur Ermittlung der Ramanintensitäten ergibt Relativwerte, die in Tabelle 6.7 aufgelistet sind. Danach sollte in einem Ramanspektrum die A_1 -Mode ν_3 bei 500 cm^{-1} besonders intensiv sein, aber auch die tief liegenden Moden $\nu_5(B_2)$ und $\nu_6(B_1)$ sollten eine meßbare Ramanintensität aufweisen.

Tabelle 6.7: HF-SCF-Schwingungsfrequenzen^a, in Klammern die relativen IR- / Ramanintensitäten des SiOSiS-Moleküls.

	Si ¹⁶ OSiS
$\nu_1(\text{B}_2) / \text{cm}^{-1}$	839.5 (100/4.97)
$\nu_2(\text{A}_1) / \text{cm}^{-1}$	835.0 (21.3/15.7)
$\nu_3(\text{A}_1) / \text{cm}^{-1}$	537.6 (26.7/100)
$\nu_4(\text{A}_1) / \text{cm}^{-1}$	440.6 (0.24/24.7)
$\nu_5(\text{B}_2) / \text{cm}^{-1}$	361.4 (27.1/41.2)
$\nu_6(\text{B}_1) / \text{cm}^{-1}$	176.6 (0.13/25.6)

^a SVP-Basis

Tabelle 6.8: Berechnete Schwingungsfrequenzen und Intensitäten [km/mol] der ¹⁶O-, ¹⁸O-, ²⁸Si- und ²⁹Si-Isotopomeren des SiOSiS^{a,b}.

	Si ¹⁶ OSiS	Si ¹⁸ OSiS	$\Delta(^{16}\text{O} - ^{18}\text{O})$	²⁹ Si ¹⁶ O SiS	$\Delta(^{28}\text{Si} - ^{29}\text{Si})$
$\nu_1(\text{B}_2) / \text{cm}^{-1}$	765.5 (53.8)	739.4 (48.3)	26.1	763.2 (57.2)	2.3
$\nu_2(\text{A}_1) / \text{cm}^{-1}$	749.8 (234)	722.5 (224)	27.3	747.3 (229)	2.5
$\nu_3(\text{A}_1) / \text{cm}^{-1}$	494.9 (69.1)	494.7 (69.6)	0.2	492.6 (68.3)	2.3
$\nu_4(\text{A}_1) / \text{cm}^{-1}$	385.6 (0.159)	380.1 (0.319)	5.5	383.9 (0.200)	1.7
$\nu_5(\text{B}_2) / \text{cm}^{-1}$	332.1 (66.7)	331.3 (65.0)	0.8	330.4 (66.2)	1.7
$\nu_6(\text{B}_1) / \text{cm}^{-1}$	76.41 (0.0069)	74.2 (0.0118)	2.21	76.2 (0.0067)	0.21

^a Daten des ¹⁶O-Isotopomers: Enthalpie: -1052.455642 a.u., Entropie: 71.886 cal/mol·K

^b DFT/B3-LYP-Niveau, 6-31G**-Basis

Tabelle 6.9: Berechnete Schwingungsfrequenzen und Intensitäten [km/mol] der ^{16}O -, ^{18}O -, ^{28}Si - und ^{29}Si -Isotopomeren des SiOSiS.

	Si ^{16}O SiS	Si ^{18}O SiS	$\Delta(^{16}\text{O} - ^{18}\text{O})$	$^{29}\text{Si}^{16}\text{O}$ SiS	$\Delta(^{28}\text{Si} - ^{29}\text{Si})$
$\nu_1(\text{B}_2) / \text{cm}^{-1}$	778.8 (229)	750.5 (219)	28.3	777.1 (220)	1.7
$\nu_2(\text{A}_1) / \text{cm}^{-1}$	769.3 (59.4)	743.0 (52.8)	26.3	766.2 (67.0)	3.1
$\nu_3(\text{A}_1) / \text{cm}^{-1}$	524.1 (73.3)	523.8 (74.0)	0.3	521.5 (72.3)	2.6
$\nu_4(\text{A}_1) / \text{cm}^{-1}$	387.9 (0.419)	382.4 (0.652)	5.5	386.1 (0.474)	1.8
$\nu_5(\text{B}_2) / \text{cm}^{-1}$	357.3 (71.5)	356.4 (69.9)	0.9	355.4 (70.9)	1.9
$\nu_6(\text{B}_1) / \text{cm}^{-1}$	100.3 (0.176)	97.4 (0.157)	2.9	100.0 (0.177)	0.3

^a Daten des ^{16}O -Isotopomers: Enthalpie: -1050.574783 a.u., Entropie: 71.116 cal/mol-K

^b MP2-Niveau, TZVPP-Basis

Tabelle 6.10: Berechnete Schwingungsfrequenzen und Intensitäten [km/mol] der ^{16}O -, ^{18}O -, ^{28}Si - und ^{29}Si -Isotopomeren des SiOSiS ^{a,b}.

	Si ^{16}O SiS	Si ^{18}O SiS	$\Delta(^{16}\text{O} - ^{18}\text{O})$	$^{29}\text{Si}^{16}\text{O}$ SiS	$\Delta(^{28}\text{Si} - ^{29}\text{Si})$
$\nu_1(\text{A}_1) / \text{cm}^{-1}$	779.5 (53.7)	752.7 (47.9)	26.8	777.2 (56.3)	2.3
$\nu_2(\text{B}_2) / \text{cm}^{-1}$	760.1 (262)	733.1 (251)	27.0	757.6 (257)	2.5
$\nu_3(\text{A}_1) / \text{cm}^{-1}$	535.0 (70.0)	534.9 (70.4)	0.1	532.6 (69.1)	2.4
$\nu_4(\text{A}_1) / \text{cm}^{-1}$	382.3 (1.11)	376.9 (1.38)	5.4	380.5 (1.23)	1.8
$\nu_5(\text{B}_2) / \text{cm}^{-1}$	365.5 (68.5)	364.3 (66.2)	1.2	363.6 (67.8)	1.9
$\nu_6(\text{B}_1) / \text{cm}^{-1}$	58.2 (0.060)	56.5 (0.049)	1.7	58.0 (0.062)	0.2

^a Daten des ^{16}O -Isotopomers: Enthalpie: -1050.709766 a.u., Entropie: 72.145 cal/mol-K

^b MP2-Niveau, 6-31G**-Basis

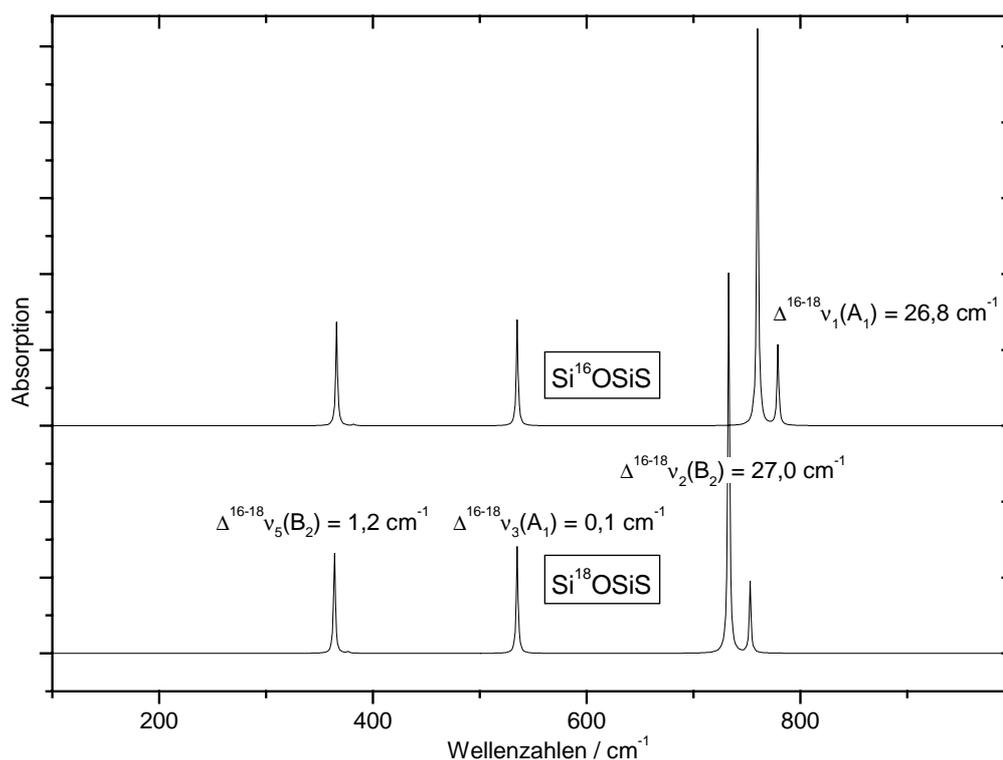


Abb. 6.6: Gegenüberstellung der berechneten^a IR-Spektren von Si¹⁶OSiS und Si¹⁸OSiS

^a MP2-Niveau, 6-31G**-Basis

In Abbildung 6.6 ist das auf MP2-Niveau mit 6-31G**-Basis berechnete IR-Spektrum von Si¹⁶OSiS und Si¹⁸OSiS dargestellt. Bemerkenswert ist der starke Isotopenshift der beiden hochfrequenten Banden $\nu_2(A_1)$ und $\nu_1(B_2)$. Sie weisen im Gegensatz zu den verbleibenden vier Normalschwingungen, die durch die Substitution des ¹⁶O gegen ¹⁸O in ihrer Position praktisch unverändert bleiben, eine Isotopenverschiebung größer als 20 cm^{-1} auf.

Zum Vergleich zeigen die Abbildungen 6.7 und 6.8 die IR- und Ramanspektren der Spezies Si₂O₂, Si₂S₂ und SiOSiS; dabei wurden die Absorptionsfrequenzen und IR-Intensitäten auf MP2-Niveau, die relativen Ramanintensitäten auf HF-SCF-Niveau ermittelt. Hierbei wird deutlich, daß eine Aufnahme von Ramanspektren für die spektroskopische Charakterisierung der Dimeren von SiO und SiS eine wesentliche Ergänzung darstellt. Diese Zusatzinformationen sind jedoch beim Ramanspektrum von SiOSiS nicht zu erwarten. Dort sollte lediglich zusätzliche Information über die tief liegende A₁-Bande ν_4 gewonnen werden. Die anderen Schwingungsmoden sind entweder schon im IR-Spektrum sichtbar oder haben wie die A₁-

Mode ν_1 bei 780 cm^{-1} auch eine geringe Ramanintensität. Die den Normalschwingungen von SiOSiS entsprechenden atomaren Auslenkungen sind in Abbildung 6.9 veranschaulicht.

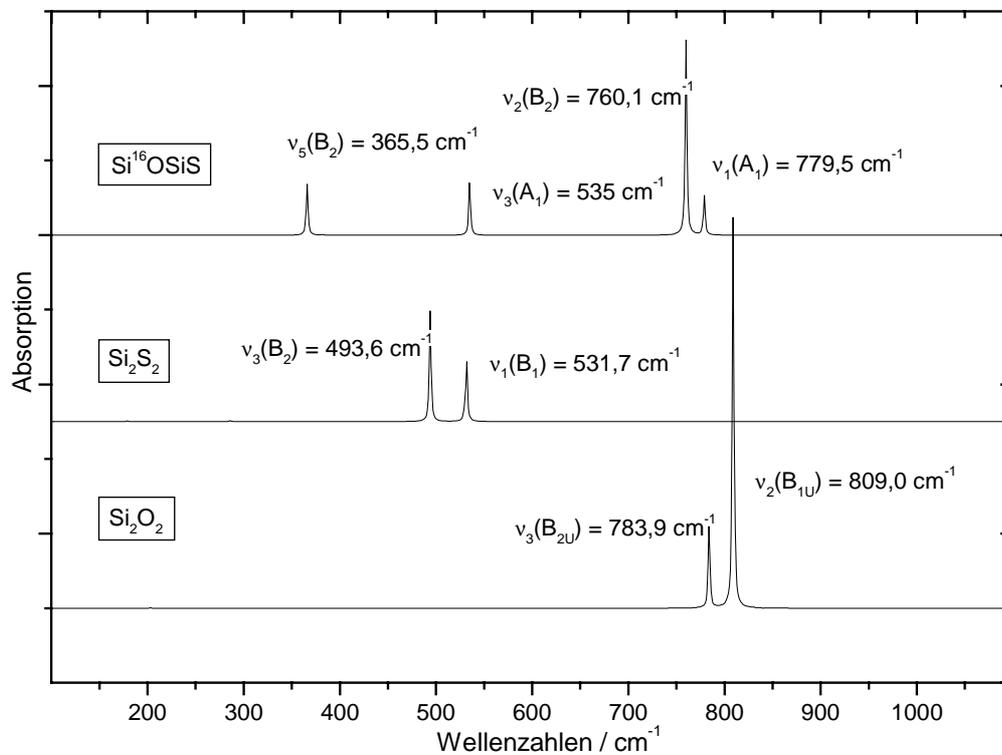
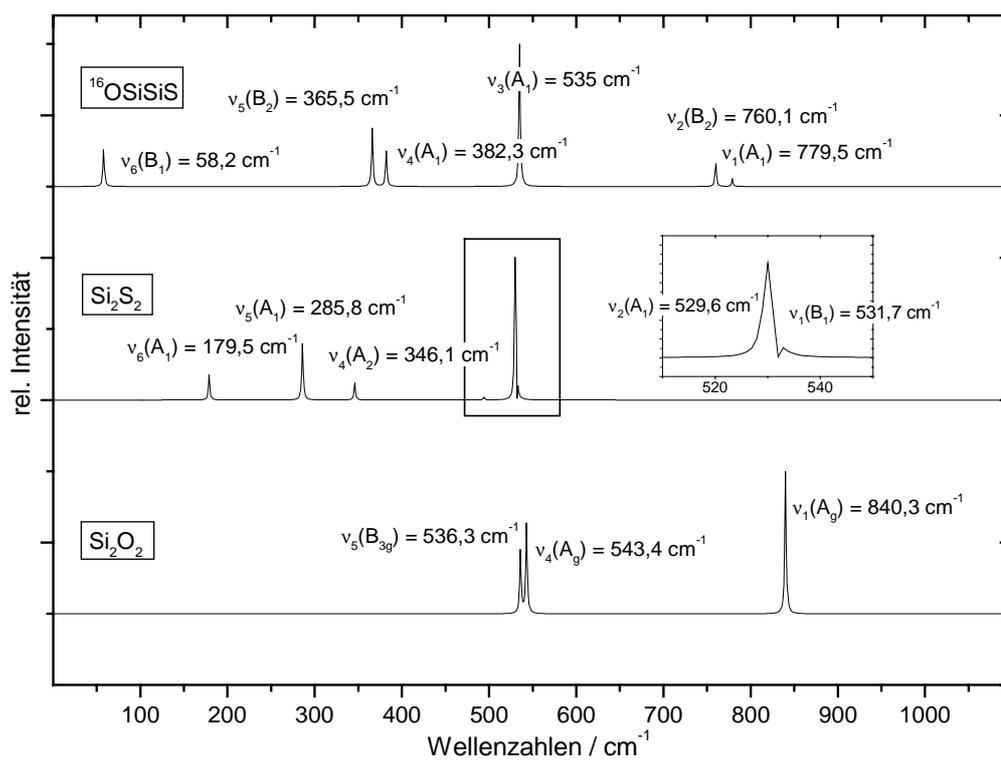


Abb. 6.7: Berechnete^a IR-Spektren von SiOSiS , Si_2S_2 und Si_2O_2

^a MP2-Geometrieoptimierung und Kraftkonstantenrechnung mit 6-31G**-Basis

Abb. 6.8: Berechnete^b Raman-Spektren von SiOSiS, Si₂S₂ und Si₂O₂

^b ν [cm^{-1}]: MP2-Niveau, 6-31G**-Basis; Intensitäten auf HF-SCF-Niveau, SVP-Basis

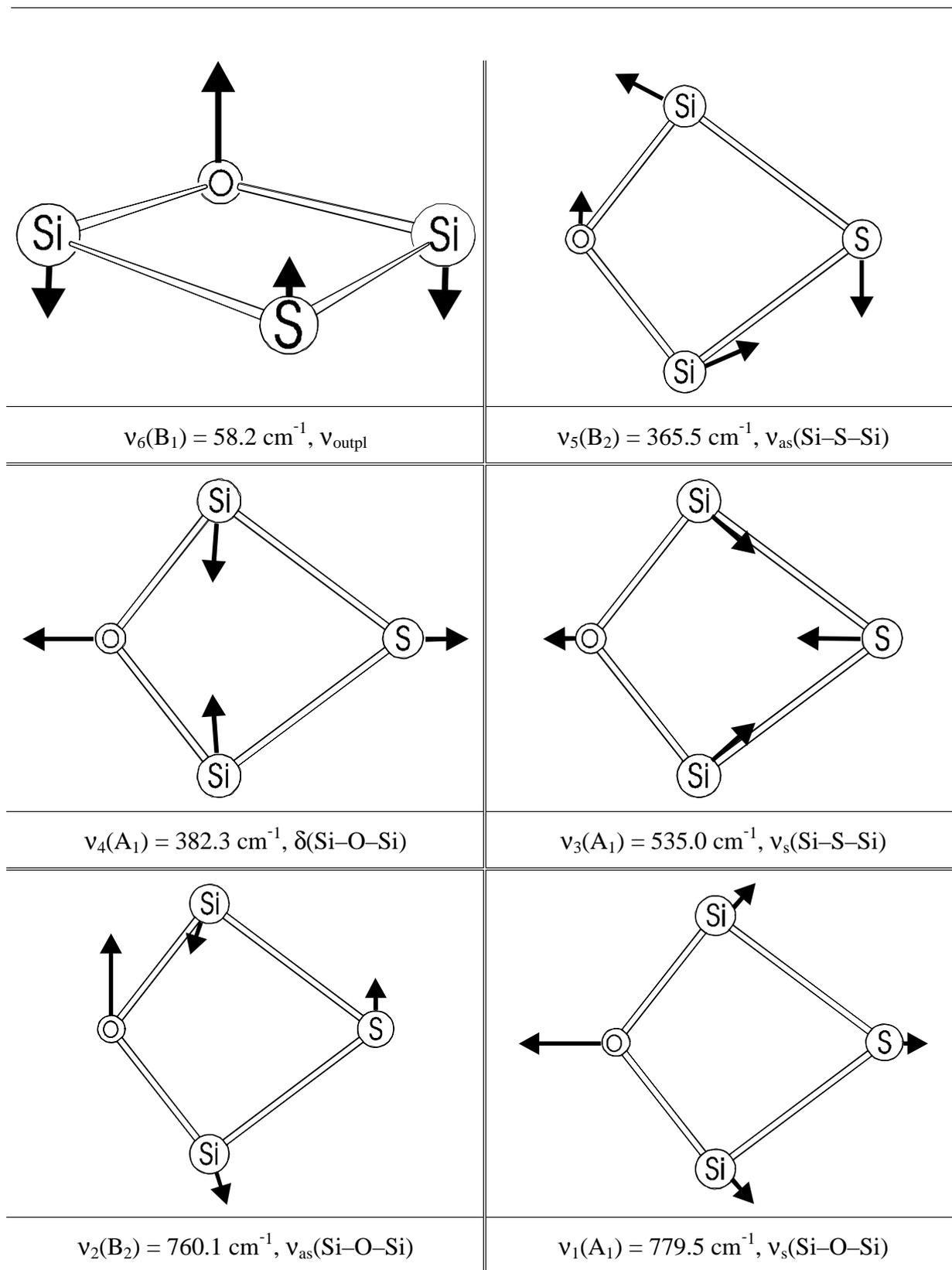


Abb. 6.9: Atomare Auslenkungen für die sechs Normalschwingungen des C_{2v} -symmetrischen SiOSiS-Moleküls^a.

^a MP2-Geometrieoptimierung und Kraftkonstantenrechnung mit 6-31G**-Basis

6. SiOSiS

Tabelle 6.11: Theoretische ^a Valenz- und Winkelkraftkonstanten der Spezies OSiS, SiOSiS, Si₂O₂, Si₂S₂, SiO und SiS

[mdyn/Å]	OSiS	SiOSiS	SiOSiS ^b	Si ₂ O ₂	Si ₂ S ₂	SiO	SiS
f_{SiO}	8.80	2.23	2.27	2.23	–	8.29	–
f_{SiS}	5.24	1.51	1.42	–	1.55	–	5.01
f_{SiSiO}	1.12	0.358	0.357	–	–	–	–
f_{SiOSi}	–	0.532	0.532	0.572	–	–	–
f_{SiSiSi}	–	0.198	0.184	–	0.188	–	–

^a MP2-Geometrieoptimierung und -Kraftkonstantenrechnung, 6-31G**-Basis

^b MP2-Geometrieoptimierung und -Kraftkonstantenrechnung, TZVPP-Basis

Die in Tabelle 6.11 aufgelisteten Kraftkonstanten liegen auch den berechneten Spektren der Abb. 6.7 zugrunde. Auffällig an diesen Kraftkonstanten ist die drastische Abnahme der Valenzkraftkonstanten beim Gang von den zweiatomigen Molekülen zu den Ringsystemen. So hat die Si–O-Bindung im SiOSiS gegenüber derjenigen des Si₂O₂ nichts an Stärke verloren, hingegen nimmt die Festigkeit der Si–S-Bindung gegenüber Si₂S₂ um immerhin 2.6 % ab. Die Aufweitung des Winkels \angle_{SiOSi} geschieht deutlich leichter als im Si₂O₂, diejenige des Winkels \angle_{SiSiSi} um etwa 5 % schwerer als im Dimeren. Diese Kraftkonstanten fallen – gemessen an solchen aus experimentellen Daten – deutlich zu niedrig aus. So ermittelte Schnöckel [71] für dimeres SiO eine Valenzkraftkonstante von 3.22 mdyn/Å^a.

Einer besseren Näherung des experimentell gefundenen Spektrums durch eine Rechnung mit TZVPP-Basissatz läßt es als wahrscheinlich erscheinen, daß die damit ermittelten Kraftkonstanten die besseren sind. Eine vergleichende Betrachtung auf dem MP2/6-631G**-Niveau ist dennoch zulässig, vorausgesetzt, daß die zu vergleichenden Daten alle auf diesem Niveau berechnet wurden.

^a Dies wird verständlich, wenn man bedenkt, daß die Kraftkonstanten aus Tabelle 6.11 einem vollständigen Kraftfeld (ein Molekül mit N Normalschwingungen wird ohne Verwendung der Symmetrieeigenschaften mit $\frac{1}{2} \cdot (N^2 + N)$ Kraftkonstanten vollständig beschrieben) entstammen. Dem experimentellen Wert der Si–O-Valenzkraftkonstanten liegt hingegen ein stark vereinfachtes Kraftfeld zugrunde, in dem z. B. rücktreibende winkelerhaltende Kräfte den Valenzkraftkonstanten zugeschrieben werden.

Um in Rahmen der Zuverlässigkeit der verwendeten theoretischen Methoden ausschließen zu können, daß es sich bei dem untersuchten Molekül z. B. um ein Additionsprodukt von SiO an Si₂S₂ handeln könnte, wurden die entsprechenden theoretischen IR-Spektren ebenfalls ermittelt. Diese sind in Abb. 6.10 dargestellt:

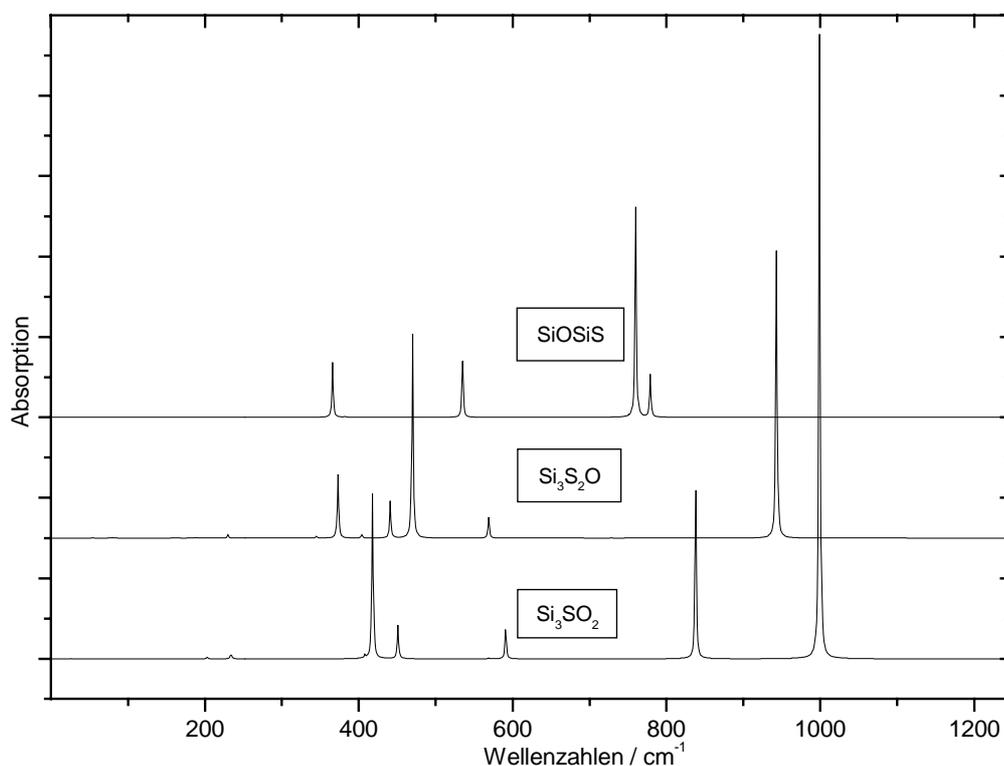


Abb. 6.10: Gegenüberstellung berechneter IR-Spektren von SiOSiS^a, Si₃S₂O^b und Si₃SO₂^b.

Als Startgeometrie für die Geometrieoptimierung wurde jeweils von den Geometrien der Si₃S₃⁻ und Si₃O₃-Moleküle ausgegangen. Die gefundenen Minimumgeometrien haben die Symmetrie C₂ (Si₃S₂O) und C_{2v} (Si₃SO₂) und sind in Abb. 6.11 so dargestellt, daß die Siliciumatome in der Papierebene liegen. Die dargestellten Spektren von Si₃S₂O und Si₃SO₂ zeigen, daß im Bereich von 600 – 800 cm⁻¹ keine Absorptionen zu erwarten sind. Es kann deshalb mit

^a MP2-Niveau, 6-31G**-Basis

^b DFT/B3-LYP; 6-31G**-Basis

6. SiOSiS

hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden, daß die experimentell beobachteten Absorptionen den Spezies mit drei Siliciumatomen zuzuordnen sind.

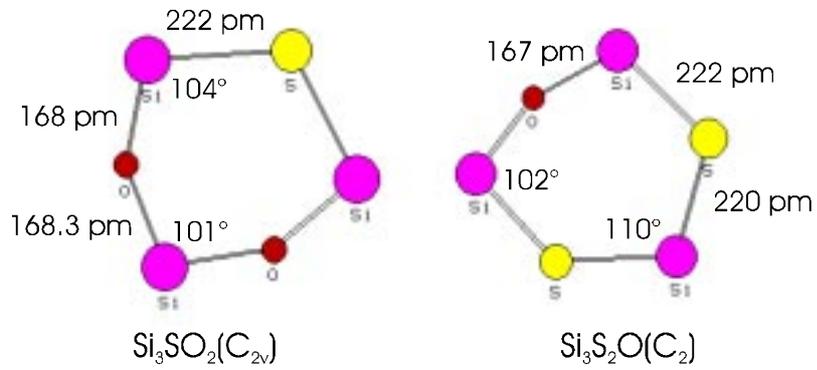


Abb. 6.11: Minimumgeometrien von Si_3SO_2 und $\text{Si}_3\text{S}_2\text{O}$ mit ausgewählten Strukturparametern^a.

^a Si_3SO_2 ist planar (C_{2v}), $\text{Si}_3\text{S}_2\text{O}$ ist getwistet (C_2) (Torsionswinkel (SiSSiO): -31.7°)

6.5 Bandenzuordnung durch Vergleich von Theorie und Experiment

Eine Gegenüberstellung der experimentellen Befunde mit den theoretischen Vorhersagen für ein Molekül SiOSiS mit C_{2v} -Symmetrie läßt den Schluß zu, daß das Molekül bei der Kokondensation von SiO und SiS gebildet wird. Sowohl die berechneten Bandenpositionen, als auch die Isotopenverschiebungen stimmen mit den experimentellen Befunden gut überein. Die beobachtete Bande des ^{16}O -Isotopomeren bei 770 cm^{-1} wird der Schwingung ν_2 der Rasse B_2 zugeordnet. Die Theorie macht zu den Positionen und Intensitäten der Absorptionen $\nu_1(A_1)$ und $\nu_2(B_2)$ keine eindeutige Aussage^a. In Tabelle 6.15 wird die Zuordnung der experimentellen Daten auf der Basis der Spektrenvorhersage auf MP2-Niveau mit 6-31G**-Basis getroffen. Danach ist es die Schwingung ν_2 der Rasse A_1 bei 780 cm^{-1} , die bei den Experimenten nicht beobachtet werden kann. Eine sichere Zuordnung der tiefer liegenden Absorptionen $\nu_3(A_1)$ und $\nu_5(B_2)$ kann aufgrund ihrer unter den experimentellen Voraussetzungen nicht auflösbaren Isotopenverschiebung von etwa einer Wellenzahl nicht getroffen werden. Da diese Absorptionen aber bei unterschiedlichen Experimenten immer in einem konstanten Intensitätsverhältnis auftauchen und darüber hinaus von keinen anderen bekannten Produkten (Oligomere von SiO und SiS) stammen, ist die getroffene Zuordnung sinnvoll. Eine Beobachtung der tiefer liegenden Absorptionen $\nu_4(A_1)$ und $\nu_6(B_1)$ im IR-Experiment ist aufgrund der theoretisch vorhergesagten Intensität von $1\text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}$ und weniger unter den experimentellen Bedingungen der vorliegenden Arbeit nicht möglich.

Eine vollständige Aufklärung des Schwingungsspektrums mit Hilfe der IR-Spektren ist auch wegen der unvermeidlichen Überlagerung der Banden von Si_2O_2 , Si_2S_2 und Si_3S_3 mit denen des untersuchten Moleküls kaum zu erreichen. Derartige Überlagerungen machen eine zur IR-spektroskopischen Strukturaufklärung notwendige Beobachtung der Schwingungen des ^{29}Si - und ^{34}S -substituierten Isotopomers unmöglich, denn die theoretisch vorhergesagten Isotopenverschiebungen $^{28}\text{Si} / ^{29}\text{Si}$ liegen z. B. zwischen 1.9 cm^{-1} und 0.3 cm^{-1} .

^a Ursache hierfür ist die Empfindlichkeit der Normalkoordinatenanalyse auf die geometrischen Verhältnisse im Molekül. Diese variieren etwas die in Abhängigkeit vom verwendeten Basissatz oder der quantenchemischen Methode.

6. SiOSiS

Tabelle 6.12: Bandenzuordnung von SiOSiS in festem Argon.

	Experiment				MP2 / 6-31G**	
	Si ¹⁶ OSiS	Si ¹⁸ OSiS	$\Delta(^{16}\text{O} - ^{18}\text{O})$	$\Delta_{\text{kor.}}^{\text{a}}$	Si ¹⁶ OSiS	$\Delta(^{16}\text{O} - ^{18}\text{O})$
$\nu_1(\text{A}_1) / \text{cm}^{-1}$	nicht beob.	nicht beob.	–	–	779.5 (53.7)	26.8
$\nu_2(\text{B}_2) / \text{cm}^{-1}$	769.9	743.5	26.4	26.9	760.1 (262)	27.0
$\nu_3(\text{A}_1) / \text{cm}^{-1}$	506.5	506.2	0.3	0.3	535.0 (70.0)	0.1
$\nu_4(\text{A}_1) / \text{cm}^{-1}$	nicht beob.	nicht beob.	–	–	382.3 (1.11)	5.4
$\nu_5(\text{B}_2) / \text{cm}^{-1}$	350.0	349.3	0.7	–	365.5 (68.5)	1.2
$\nu_6(\text{B}_1) / \text{cm}^{-1}$	nicht beob.	nicht beob.	–	–	58.2 (0.060)	1.7

Um zusätzliche experimentelle Daten zur Charakterisierung von SiOSiS zu erhalten, ist die Aufnahme von Ramanspektren unumgänglich. Hierbei sind zusätzliche Informationen über die Banden $\nu_4(\text{A}_1)$ und $\nu_6(\text{B}_1)$ zu erwarten (s. Abb. 6.8), von denen zumindest die Schwingung ν_4 lt. theoretischer Vorhersagen eine experimentell beobachtbare Sauerstoffisotopenverschiebung von etwas mehr als 5 cm^{-1} haben sollte.

^a Korrektur nach Becher [65], die Vorgehensweise entspricht derjenigen in Kapitel 5.5:

$$\Delta\omega_{\text{harm}} \approx \Delta\nu_{\text{exp}} \cdot (1 - 2 \cdot x_e) \quad \text{mit } \Delta\nu_{\text{exp}} = (\nu_{\text{exp}} - \nu_{\text{exp, iso}}), \text{ die Schwingung } \nu_1 \text{ wird mit } x_{28_{\text{Si}^{16}\text{O}}} = 0.00481, \text{ die}$$

Schwingungen ν_3 und ν_5 werden mit $x_{28_{\text{Si}^{32}\text{S}}} = 0.00344$ korrigiert.

7. Matrixspektroskopische Untersuchung der Reaktion von Stickstoffwasserstoffsäure HN₃ mit SiO in festen Edelgasen

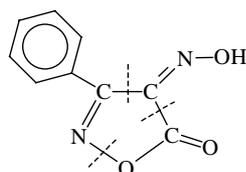
7.1 Einleitung

Die Motivation für die im folgenden zu beschreibenden Versuche war die Beobachtung, daß HN₃ und CO schon bei niedrigen Temperaturen um 10 K in einer festen Argonmatrix nach Aktivierung mit UV-Licht (254 nm) unter Bildung von Isocyanensäure HNCO reagieren. Das entsprechende Spektrum ist in Abbildung 7.1 dargestellt. Als Primärschritt (1) wird dabei die Spaltung der Stickstoffwasserstoffsäure in das Radikal NH und molekularen Stickstoff postuliert:



Das Spektrum von HNCO in festem Argon wurde in der Literatur schon Mitte der achtziger Jahre beschrieben [73]. Dort diente Isocyanensäure vornehmlich der Untersuchung von Strukturisomerisierungsprozessen unter UV-Lichteinfluß. Als Darstellungsmethoden werden in der Literatur im wesentlichen drei Methoden beschrieben:

- Thermolyse von 4-Phenyl-Isloxazolindion-Monoxim unter Bildung von Benzonitril, CO₂ und HNCO [74, 73]:



- Erhitzen von Cyanursäure (HNCO)₃, die als cyclisches Trimer der Isocyanensäure HNCO angesehen werden kann [73].
- Umsetzen von konzentrierten KOCN-Lösungen mit schwerflüchtigen Säuren (z. B. 95% H₃PO₄ oder Stearinsäure) [75].

Isocyanensäure steht unter UV-Lichteinfluß über das NCO-Radikal im Gleichgewicht mit den Spezies HCNO (Knallsäure), HOCN (Cyansäure) und CNOH (Isoknallsäure) und stellt unter diesen vier Möglichkeiten das stabilste Isomere dar. Bei den oben beschriebenen Matrixversu-

chen sind darüber hinaus auch zweiatomige Teilchen wie NH , OH und CN aufgrund ihrer IR-Absorption nachweisbar [73, 76, 77].

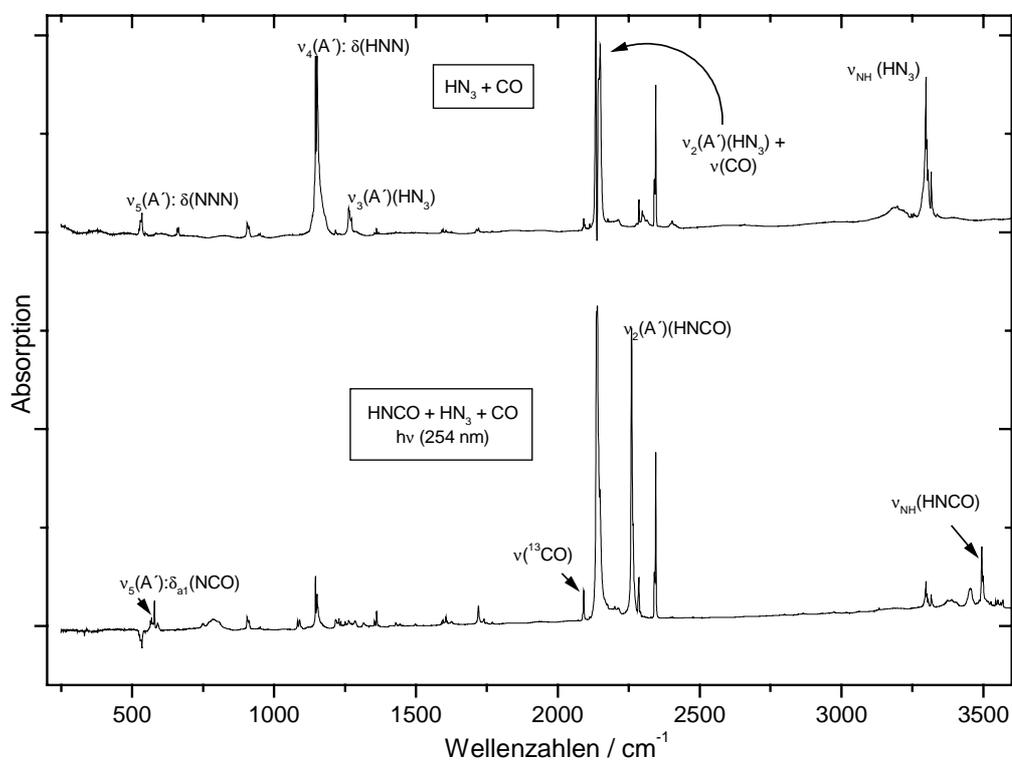


Abb. 7.1: Einfluß von UV-Licht (254 nm) auf HN_3 und CO in einer Argonmatrix.

Aufgrund der einfachen Reaktion des matrixisolierten CO -Moleküls mit den Photolyseprodukten von HN_3 lag es nahe, auch molekulares SiO in analoger Weise umzusetzen. Diese Untersuchungen werden im folgenden beschrieben.

7.2 Die Darstellung der Edukte Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 und SiO

Für die Darstellung von gasförmigem SiO (nach der Reaktionsgleichung: $\text{Si(s)} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO(g)}$) wurden die weiter oben bereits mehrfach (s. Kapitel 4, 5, 6) beschriebenen Bedingungen eingehalten. Zusätzlich wurde dem Inertgasstrom etwa 1% HN_3 zugemischt. Dazu wurde in einer zusätzlichen Gasmischapparatur eine Argon-HBr-Mischung (100:1) durch eine Säule mit XAD-4-Kunstharzpolymer geschickt, das vorher mit NaN_3 behandelt wurde^a. Die Vorgehensweise bei der Präparation dieses Säulenmaterials ist in der Literatur [112, 113] ausführlich

^a NaN_3 (> 99 %) (Fluka Chemie AG, CH Buchs), Amberlite XAD-4 (Fluka), Bromwasserstoff HBr (2.8, Messer Griesheim, Krefeld)

beschrieben. Der Halogen-Azid-Austausch erfolgt bei Raumtemperatur praktisch vollständig, auch bei starker HBr-Überströmung des Trägermaterials war in der Matrix kein HBr beobachtbar. Die Präparation von HN₃ durch Überleiten verdünnter Gasmischungen hat neben der leichten Handhabbarkeit den Vorteil, daß die oft beschriebene [78] Gefährlichkeit der kondensierten HN₃ auf diese Weise keine weiteren Vorsichtsmaßnahmen erforderte ^a.

Als Matrixgase wurden sowohl Argon als auch Xenon verwendet. Die Vorteile des Arbeitens mit Xenon als Matrixmaterial sind an anderer Stelle ausführlich beschrieben worden (Kapitel 2). Wichtigste unerwünschte Folge des Wechsels des Matrixgases ist eine Verschiebung der Bandenpositionen sowohl der Edukte als auch etwaiger Produkte. Das Spektrum matrixisolierter HN₃ ist in der Literatur (Argon: [79, 80, 81], Xenon: [82, 83]) beschrieben. Die Absorptionen von SiO und seinen Oligomeren sind unseres Wissens in der Literatur nur für Argon als Matrixmaterial beschrieben [68, 69] und können den vorhergehenden Kapiteln 4. und 6. dieser Arbeit entnommen werden. Zur besseren Vergleichbarkeit sollen die IR-Absorptionsfrequenzen der SiO-Oligomeren in Xenon in Tab. 7.1 und von HN₃ in beiden Matrixmaterialien (Argon, Xenon) in Tabelle 7.2 aufgelistet werden. Die entsprechenden Spektren matrixisolierter HN₃ in Xenon, bzw. Argon sind in den Abbildungen 7.1 und 7.2 dargestellt.

^a Ein Nachteil des Verfahrens ist, daß DN₃ nicht durch Überströmen von DBr erzeugt werden kann. Die H-D-Austauschgeschwindigkeit am Trägermaterial XAD-4 ist so groß, daß zur DN₃-Synthese der klassische Weg der DN₃-Erzeugung eingeschlagen werden mußte. Dazu wurden in einem Glasgefäß 85%-ige D₃PO₄ und eine kleine Menge NaN₃ (typ. Ansatz für 1l-Glasgefäß: 70 mg NaN₃, 2.35 g P₂O₅, 1ml D₂O) zusammengebracht. Die entstehende DN₃ muß nicht mehr gereinigt oder getrocknet werden und kann direkt zur Synthese eingesetzt werden.

Tabelle 7.1: Absorptionsfrequenzen ν [cm⁻¹] der Si¹⁶O-Oligomeren und ihrer ¹⁸O- und ¹⁶O/¹⁸O-Isotopomeren in festem Xenon.

Si ¹⁶ O	(Si ¹⁶ O) ₂	(Si ¹⁶ O) ₃	Si ¹⁸ O	Si ₂ O ₂	Si ₃ O ₃
	761			18/18: 734 16/18: 774	
	789			18/18: 759 16/18: 745	
		963			18/18/18: 922 18/18/16: 951 18/16/16: 938
1215			1171		

Tabelle 7.2: Banden von Stickstoffwasserstoffsäure HN₃ in Edelgasmatrixen.

$\nu(\text{HN}_3)$	ν [cm ⁻¹] in Argon	ν [cm ⁻¹] in Xenon
$\nu_1(\text{A}')$ / $\nu(\text{H N})$	3317	3298
$\nu_2(\text{A}')$ / $\nu_{\text{as}}(\text{N N N})$	2135	2132
$\nu_3(\text{A}')$ / $\nu_{\text{s}}(\text{N N N})$	1263	1262
$\nu_4(\text{A}')$ / $\delta(\text{H N N})$	1146	1145
$\nu_5(\text{A}')$ / $\delta(\text{N N N})$	533	–

Die Torsionsschwingung $\nu_6(\text{A}'')$ von HN₃ ist bisher weder in Argon noch in Xenon beobachtet worden, sie hat in der Gasphase einen Wert von 670 cm⁻¹ [120].

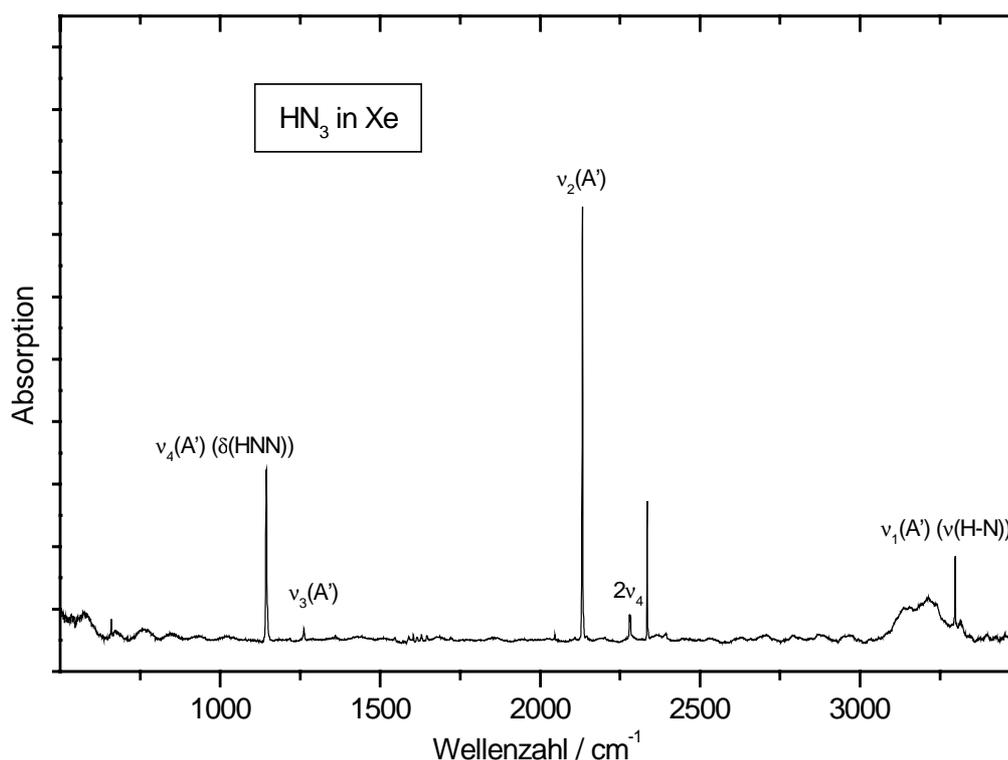


Abb. 7.2: Matrix-IR-Spektrum von HN₃ in festem Xenon.

In der Literatur werden zahlreiche Photolyseexperimente beschrieben, in denen NH durch Photolyse von HN₃ in festem Argon erzeugt wurde [84, 85, 86, 87]. Für die Abschätzung des NH-Gehalts nach Photolyseexperimenten wurde in der vorliegenden Arbeit das IR-Spektrum des NH-Radikals im elektronischen Grundzustand ($X^3\Sigma^-$) auch theoretisch^a ermittelt. Danach absorbiert dieses bei 3241 cm⁻¹ mit einer Intensität von 40 km·mol⁻¹. Zum Vergleich dazu hat die N-H-Valenzschwingung der HN₃ bei 3487 cm⁻¹ eine Intensität von 29 km / mol. Daraus ergab sich in einem typischen Experiment nach einer einstündigen Photolyse einer HN₃-haltigen Argonmatrix mit 254 nm ein Molzahlverhältnis $n(\text{HN}_3)/n(\text{NH}) = 1/5$. In Abb. 7.3 ist das Spektrum von HN₃ in Argon vor der Bestrahlung (a.) und nach der Bestrahlung (b.) mit UV-Licht der Wellenlänge 254 nm abgebildet. Im unteren Spektrum (b) wurde der Bereich vergrößert, der der NH-Valenzschwingung in Argon (3133 cm⁻¹) zugeordnet wird.

^a DFT/B3-LYP-Niveau, 6-31G**-Basis

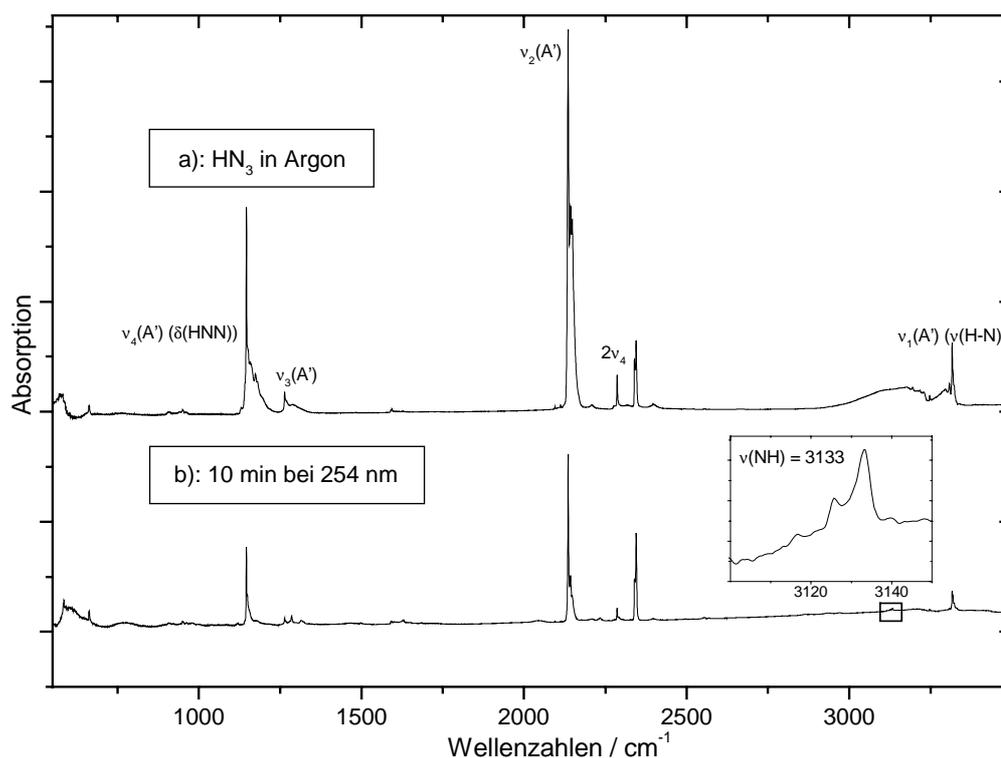
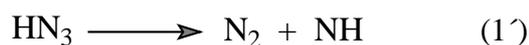
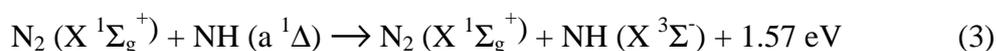


Abb. 7.3: Matrix-IR-Spektren von a): HN₃ in Argon; b): nach 10 min Photolyse bei 254 nm

Der experimentelle Wert für die Reaktionsenergie der endothermen Dissoziationsreaktion (1') beträgt nur +74 kJ/mol [88].



Hierbei wurde angenommen, daß das Teilchen NH in seinem elektronischen Grundzustand als Diradikal entsteht ($X^3\Sigma^-$). Die quantenchemische Auswertung ergibt unter diesen Annahmen einen ebenfalls endothermen Wert für die Reaktionsenergie von +88.14 kJ/mol. Da der Stickstoff unter energetischem Aspekt in seinem elektronischen Grundzustand ($X^1\Sigma_g^+$) als Singulett gebildet wird, ist der Vorgang spinverboten, da auch das Edukt HN₃ (\tilde{X}^1A') als Singulett vorliegt. Diese Tatsache trägt wesentlich zur Stabilität der Stickstoffwasserstoffsäure HN₃ bei. Der Zerfall von HN₃ in N₂ und NH geht unter Änderung des Gesamtspins nach dem Schema (3) vom Singulett-Zustand in den energetisch stabileren Triplett-Zustand des Systems über. Die experimentelle Enthalpiedifferenz des Imidogens NH zwischen Triplett-Grundzustand ($X^3\Sigma^-$) und angeregtem Zustand ($a^1\Delta$) ist 152 kJ·mol⁻¹ (1.57 eV oder 788 nm) [89].



Durch diese – unter dem Zwang zur Gesamtspinerhaltung verbotene – Änderung des elektronischen Spinzustandes entsteht für den Zerfall von HN₃ in N₂ und NH eine Reaktionsbarriere, die experimentell zu 184 kJ/mol bestimmt wurde [88] und damit etwa doppelt so hoch ist, wie die Dissoziationsenergie von HN₃ in die Moleküle N₂ und NH in ihrem elektronischen Grundzustand. Sie liegt nur etwa 30 kJ/mol [88] unter der Dissoziationsenergie unter Spinerhaltung ($\text{HN}_3 (\tilde{X}^1\text{A}') \rightarrow \text{N}_2 (\text{X}^1\Sigma_g^+) + \text{NH} (a^1\Delta)$).

Bei der photolytischen NH-Erzeugung muß beachtet werden, daß dieses eine ganze Reihe relativ tief liegender elektronisch angeregter Zustände besitzt, die mit Anregungswellenlängen zwischen 193 nm und 603 nm erreichbar sind [90]. In der vorliegenden Arbeit wurde NH durch das UV-Licht einer Hg-Niederdrucklampe erzeugt. Dieses passiert vor dem Auftreffen auf dem Substrat eine Suprasil-Quarzglasscheibe und besteht danach im wesentlichen aus der Wellenlänge 254 nm, da das Fenstermaterial für die 185 nm-Linie der Hg-Lampe undurchlässig ist.

An dieser Stelle soll angemerkt werden, daß die zu Beginn dieses Kapitels angeführte HNCO-Erzeugung aus argonmatrixisolierten HN₃- und CO-Molekülen bei einer Bestrahlung mit 254 nm in der Literatur unseres Wissens nicht beschrieben wird^a. Die HNCO-Entstehung unter diesen Bedingungen läßt den Schluß zu, daß so aus matrixisolierter HN₃ erzeugtes, elektronisch angeregtes Imidogen NH im Singulett-Zustand ($a^1\Delta$) [91] mit vorhandenem CO ($\text{X}^1\Sigma^+$) reagiert, bevor NH nach (3) eine Quenchung^b in den Triplettzustand [92, 93, 94] erfährt und damit als Triplett-Molekül für den Reaktionspartner CO im Singulettzustand [95] nicht mehr in Frage kommt^c.

^a In der Literatur [101] wird lediglich von Photolyseexperimenten mit Vakuum-UV an HN₃ in CO-Matrizen berichtet. Diese Experimente sind aber in mehrfacher Hinsicht nicht geeignet, um HNCO zu erzeugen (CO wird durch VUV in einen Triplettzustand angeregt, CO absorbiert sehr stark um 2200 cm⁻¹ und gilt zudem als guter NH-Quencher).

^b Dies ist erstaunlich, da matrixisoliertes CO als guter Quencher für elektronisch angeregtes Imidogen beschrieben wird [92, 83]. Für die Lebensdauer von Singulett-Imidogen NH ($a^1\Delta$) in Edelgasmatrizen werden in der Literatur [93, 94] je nach Matrixmaterial und -temperatur Werte im Bereich einer Sekunde angegeben, sie nimmt erwartungsgemäß für niedrigere Temperaturen und kleinere Wirtsatome zu.

^c Für eine Anregung des CO-Moleküls aus dem Singulett-Grundzustand ($\text{X}^1\Sigma^+$) in einen tiefliegenden Triplettzustand ($a^3\Pi$) ist eine Energie von 6.64 eV (186.7 nm) nötig [95]. Allerdings wird an anderer Stelle [95,

Es muß angemerkt werden, daß die Bandenintensitäten der Spezies (SiO)_x (x = 1, 2, 3) und HN₃ bei sonst gleichen Versuchsbedingungen in Xenon deutlich geringer ausfallen als in Argonmatrizen. Dies läßt sich bei den Oligomeren von SiO möglicherweise auf eine geringere Oligomerisierungstendenz in Xenon verglichen mit Argon als Matrixmaterial zurückführen. Als Begründung für diese Wirkung könnte, genauso wie bei den Metallatomen in festen Edelgasen (vgl. Kap. 2, [8]), die höhere Polarisierbarkeit des Xenonatoms verglichen mit dem Argonatom und damit eine verminderte Diffusion der matrixisolierten Spezies zueinander dienen.

S.4052] die Anregung des CO in den Triplettzustand ($a^3\Pi$) mit einer Jodlampe (206.2 nm) beschrieben. Dies steht in Einklang mit Quellen [40], die einen Wert von 205.4 nm (6.036 eV) als Anregungswellenlänge angeben. Eine 254 nm-Bestrahlung darf allerdings in jedem Fall als zu langwellig für eine Anregung des CO-Moleküls aus dem Grundzustand in den Triplettzustand ($a^3\Pi$) betrachtet werden.

7.3 Quantenchemische Untersuchungen am System HN₃ / SiO

7.3.1 Thermochemie

Zur theoretischen Chemie der kovalenten Azide gibt eine umfangreiche Literatur [96, 97, 98]. Als Methoden haben sich Rechnungen auf DFT- oder MP2-Niveau als zuverlässig erwiesen. Sie sollen im folgenden auch für die Interpretation der experimentellen Ergebnisse im System HN₃ / SiO verwendet werden.

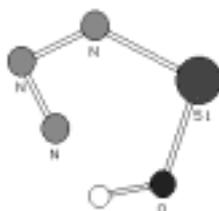
Zunächst soll auf der Basis theoretisch ermittelter Enthalpiewerte^a der Vergleich zwischen den Reaktionen von SiO und von CO mit HN₃ angestellt werden. Die jeweiligen Reaktionsentropien bleiben ungenannt, weil durch die Ähnlichkeit der Reaktionen auch sehr ähnliche Entropieänderungen eintreten, diese also bei der Frage, welche der skizzierten Reaktionen tatsächlich ablaufen, kaum relevant sind. Zudem wird davon ausgegangen, daß sämtliche dieser zunächst „hypothetischen“ Reaktionen in der Matrix ablaufen. Dies bedeutet, da selbst beim Arbeiten mit Xenon als Matrixmaterial Temperaturen deutlich unter 50 K eingehalten werden, daß der Entropiebeitrag in jedem Falle als Triebkraft einer Reaktion gegenüber dem Enthalpieterm nur eine untergeordnete Bedeutung hat.

Im folgenden wird den diskutierten Spezies ein Nummer zugeordnet, unter der sie im Anhang zu diesem Kapitel in Kapitel 9. zu finden sind. Dort sind die wesentlichen Ergebnisse der Ab-initio-Rechnungen für die im folgenden zu diskutierenden Spezies zusammengefaßt.

Im Gegensatz zum Kohlenstoffmonoxid kann SiO (**1**) mit HN₃ (**2**) unter Ausbildung eines Hydroxo-azido-silylens HO–Si–N₃ (**3**) ein stabiles Additionsprodukt bilden. Die Reaktionsenthalpie der „offenen“ Verbindung (s. Abb. 7.4) (**3**) ist $\Delta_R H^\circ(298 \text{ K}) = -116 \text{ kJ/mol}$; eine „cyclische“ Konformation^b (**4**) ist demgegenüber mit $\Delta_R H^\circ(298 \text{ K}) = 123 \text{ kJ/mol}$ deutlich weniger

^a DFT/B3-LYP-Niveau, 6-31G**-Basis

^b Gleichgewichtskonformation des „cyclischen“ HOSiN₃ (**4**) mit C_s-Symmetrie:



stabil. Es ist neben dem weniger stabilen Siliciumanalogen des Formylazids H(O)Si–N₃ (**5**) ($\Delta_R H^\circ(298\text{ K}) = -65.8\text{ kJ/mol}$) und dem azidsubstituierten Hydroxysilylen N₃O–Si–H (**6**) ($\Delta_R H^\circ(298\text{ K}) = +215\text{ kJ/mol}$) eines von drei denkbaren Additionsprodukten. Eine weitere denkbare Variante liefert ein „loses“ Addukt (**7**) von SiO an HN₃. Dieses ist ebenfalls in Abb. 7.4 dargestellt und ist mit 12.5 kJ/mol gegenüber den isolierten Edukten stabilisiert.

Ein hypothetisches Formylazid H(O)C–N₃ ist mit einer Reaktionsenthalpie von +107 kJ/mol in bezug auf CO und HN₃ endotherm und wird sich daher nicht bilden. Ein Unterschied in der Chemie der Elemente Silicium und Kohlenstoff äußert sich in einem enormen Enthalpiegewinn ($\Delta_R H^\circ(298\text{ K}) = -256\text{ kJ/mol}$) bei der Abspaltung von N₂ aus dem Formylazid unter Ausbildung der Isocyansäure. Diese ist so stabil, daß sie als unmittelbares Reaktionsprodukt eines intermediären NH-Radikals und des CO-Moleküls nach Photolyse der Matrix (s. Abb. 7.1) gebildet wird. In Analogie zur Chemie des Kohlenstoffs zeigt sich, daß auch bei Silicium die Verknüpfung der Elemente H, N, Si und O zur Konstitution der „Isocyansäure“ HNSiO (**8**) die stabilste Variante liefert. Beim Element Silicium wird allerdings bei einer Stickstoffabspaltung aus dem stabilsten Additionsprodukt aus SiO und HN₃ (Hydroxyazidosilylen HO–Si–N₃ (**5**)) ein deutlich kleinerer Enthalpiebetrag von nur $\Delta_R H^\circ(298\text{ K}) = -13.3\text{ kJ/mol}$ frei. Die drei anderen denkbaren Isomeren von NH und SiO, die den Siliciumanalogen der Knallsäure HSiNO (**9**), der Isoknallsäure HONSi (**10**) und der Cyansäure HOSiN (**11**) entsprechen, sind aufgrund ihres zu hohen Enthalpieinhalts als unmittelbare Reaktionsprodukte unwahrscheinlich. Lediglich das Konstitutionsisomere Silico-Cyansäure HOSiN liegt nach den enthalpischen Betrachtungen zwar deutlich oberhalb der Konstitution der Isocyansäure, ist aber aufgrund der Si–O-Verknüpfung dennoch eine in Frage kommende Variante eines Photolyseprodukts. Insbesondere bei einer Photolyse des Hydroxo-Azido-Silylens HO–Si–N₃ (**5**) ist sie als unmittelbares Produkt einer N₂-Abspaltung denkbar.

Eine graphische Verdeutlichung gibt die Abbildung 7.4.

Eine andere Variante der Reaktion zwischen SiO und HN₃ ist die Entstehung ionischer Spezies. In der vorliegenden Arbeit wurde bei den quantenchemischen Rechnungen davon ausgegangen, daß sich auf diesem Reaktionsweg eine Spezies OSiN[–] (**12**) in Analogie zum isoelektronischen molekularen SiO₂ bildet. Als Gegenion wurde N₂H⁺ (**13**) angenommen. Die Berechnung der Enthalpien der beiden (isolierten) ionischen Spezies ergibt gegenüber den Edukten eine Reaktionsenthalpie $\Delta_R H^\circ(298\text{ K}) = +887\text{ kJ/mol}$. Dieser sehr endotherme Wert bezieht sich allerdings auf die isolierten Spezies. Schon eine Annäherung (Punktladungen vor-

ausgesetzt) auf 2 \AA bringt die Absenkung dieses Wertes um 695 kJ/mol . Wenn man bedenkt, daß im ungeladenen „losen“ Addukt (Gleichgewichtsgeometrie s. oben) ein mittlerer Abstand von etwa 3 \AA eingehalten wird, ist es durchaus denkbar, daß eine Annäherung der ionischen Partner auf unter 2 \AA und damit eine Kompensation (ab 1.57 \AA) der großen Reaktionsenthalpie stattfindet. Die enthalpischen Verhältnisse und Gleichgewichtsgeometrien dazu sind in Abb. 7.5 dargestellt.

Reaktionsenthalpie-Diagramm

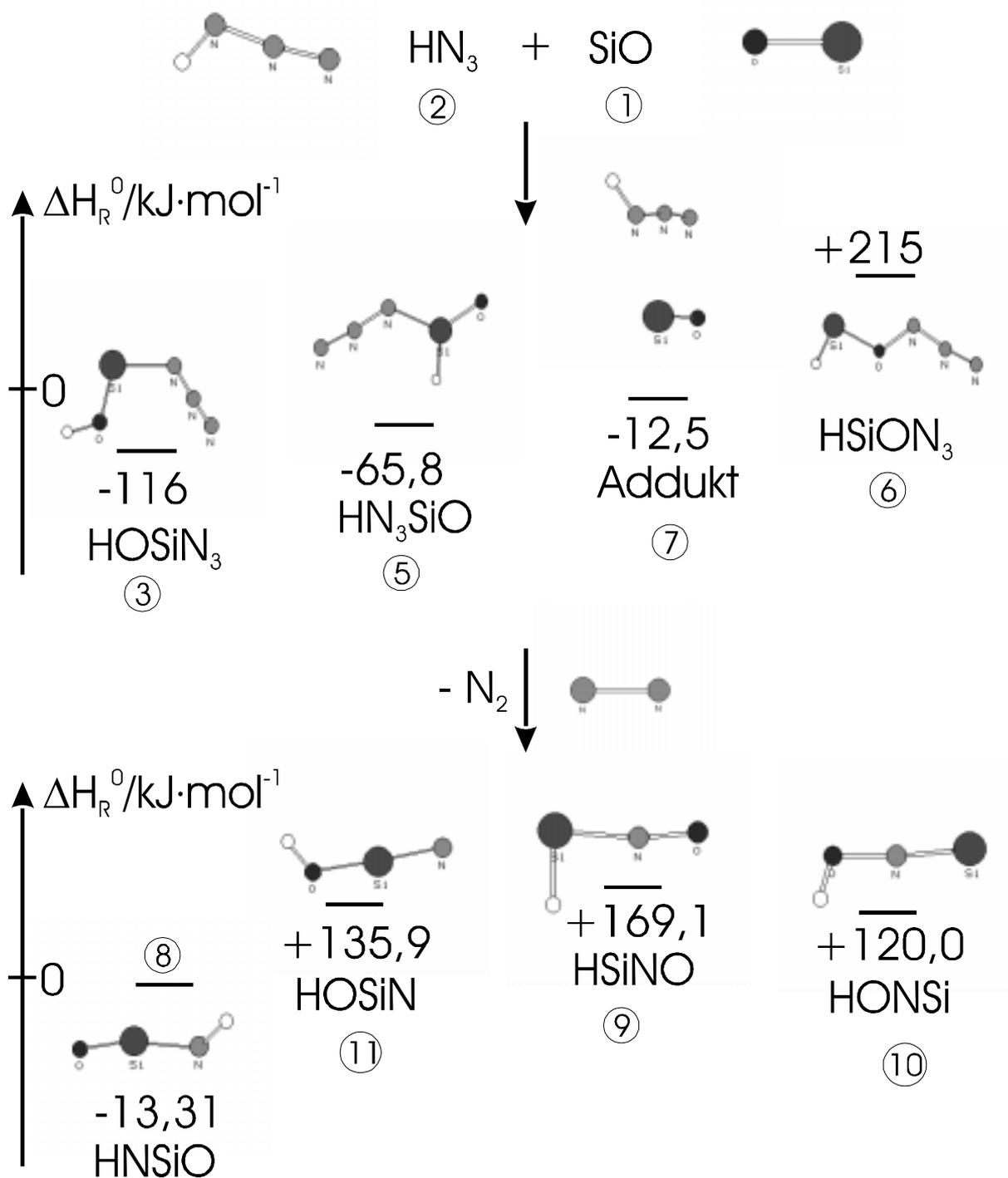
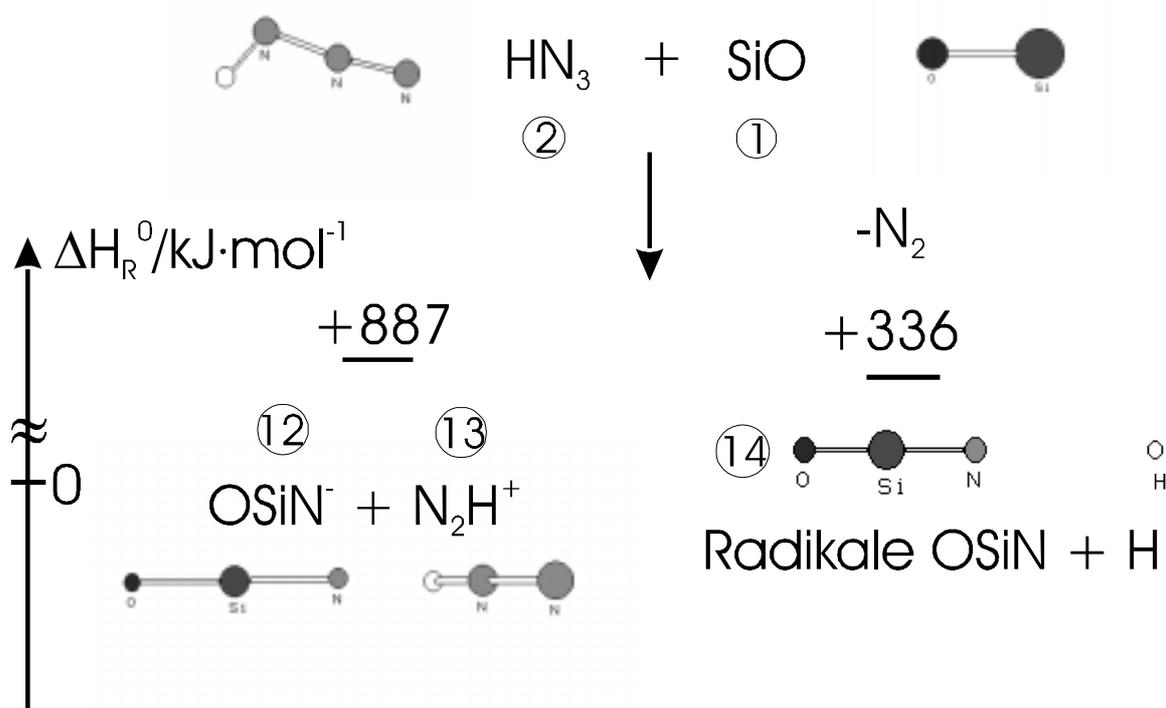


Abb. 7.4: Reaktionsenthalpien und Geometrien^a im System SiO und HN_3 , denkbare Addukte und HNOSi -Isomere.

^a DFT/B3-LYP-Niveau, 6-31G**-Basis

Reaktionsenthalpie-Diagramm

Abb. 7.5: Reaktionsenthalpien und Geometrien^a im System SiO und HN₃.

Zusätzlich wurden noch zwei denkbare Dimere des postulierten Photolyseprodukts Silico-Isocycansäure HNSiO mit zentralem Vierring berücksichtigt. Die Dimerisierungsenergie von HNSiO beträgt auf DFT-Niveau^a -399 kJ/mol, wenn man annimmt, daß sich bei der Dimerisierung ein zu Si₂O₂ analoger Vierring (Abb. 7.6, (15)) ausbildet. Wird statt dessen Stickstoff in den Vierring eingebaut (Abb. 7.6, (16)), so ist die Dimerisierungsenergie mit -504 kJ/mol sogar noch größer. Diese Werte liegen in der Größenordnung der Dimerisierungsenergie von SiO₂ (-453 kJ/mol, [99, 100]).

^a DFT/B3-LYP-Niveau, 6-31G**-Basis

Die Bildung eines Dimeren von Silico-Knallsäure HSiNO (**9**) mit einer Gleichgewichtsgeometrie eines nahezu planaren Sechsrings^a (**17**) ist in bezug auf das monomere HSiNO ebenfalls exotherm ($\Delta_R H^\circ = -98$ kJ/mol pro Monomer). Allerdings ist diese Dimerisierungsenthalpie zu klein, um den endothermen Charakter der HSiNO zu kompensieren.

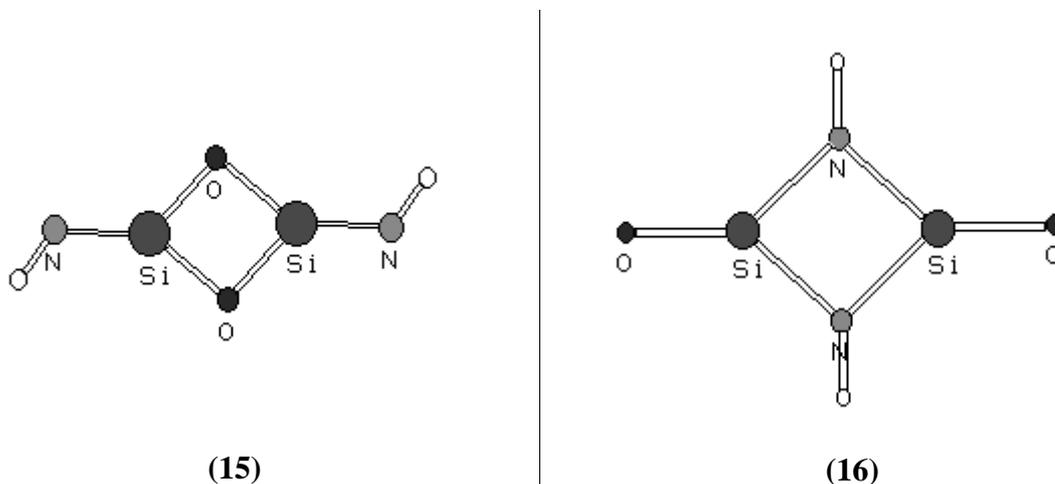
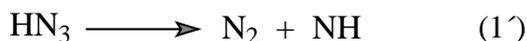


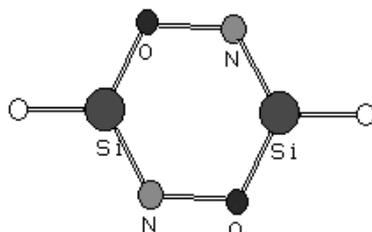
Abb. 7.6: Stabile Dimerisierungsprodukte (**15**) und (**16**) der HNSiO (**8**) mit zentralem Vierring.

Weitere interessante Größen sind in diesem Zusammenhang die Reaktionsenthalpien der Reaktionen (1') und (4). Sie wurden auch auf dem theoretischen Niveau^b obiger Enthalpiewerte ermittelt.



Die quantenchemische Auswertung ergibt in guter Übereinstimmung mit dem Experiment (+74 kJ/mol [88]) einen endothermen Wert für die Reaktionsenergie von +88.14 kJ/mol unter der Annahme, daß Imidogen NH als Diradikal im Zustand $X^3\Sigma^-$ entsteht. Die quantenchemi-

^a Gleichgewichtsgeometrie eines Dimeren der Silico-Knallsäure (HSiNO)₂ mit planarer Sechsringgeometrie (C_s-Symmetrie):



^b DFT/B3-LYP-Niveau, 6-31G**-Basis

sche Dissoziationsenergie unter Spinerhaltung (NH ($a^1\Delta$)) ist auf obigem Niveau etwa 304 kJ/mol und wird damit gegenüber dem experimentellen Wert von 224 kJ/mol deutlich zu hoch berechnet.

Die berechnete Reaktionsenthalpie der Reaktion zwischen SiO und dem Diradikal NH ($X^3\Sigma^-$)



beträgt -217 kJ·mol⁻¹. Auf gleichem Niveau ergibt sich für die analoge Bildungsreaktion von HNCO eine Reaktionsenthalpie von -376 kJ·mol⁻¹, die Reaktion des Kohlenmonoxids ist wesentlich exothermer. Auch Reaktion (3) ist spinverboten unter der Annahme, daß alle Spezies im elektronischen Grundzustand (NH ($X^3\Sigma^-$) und SiO ($X^1\Sigma^+$)) vorliegen.

7.3.2 *Berechnete IR-Spektren*

Die folgenden Abbildungen sollen verdeutlichen, welchen Stellenwert die Berechnung theoretischer Spektren für die Deutung von experimentellen IR-Spektren hat. Sämtliche dieser Spektren wurden auf DFT- bzw. MP2-Niveau berechnet. Die MP2-Methode zur Berücksichtigung der Elektronenkorrelation diente dabei nur bei wenigen ausgewählten Systemen (HN₃, HNSiO und den Additionsprodukten (3) und (5)) gewissermaßen als Kontrollmöglichkeit für die Zuverlässigkeit der DFT-Rechnungen. Eine Gegenüberstellung theoretischer und experimenteller Spektren aller „denkbarer“ Spezies gibt zusammen mit deren thermodynamischen Daten den entscheidenden Hinweis auf die tatsächliche Konstitution des gefundenen Produkts und damit die gewünschte Aussage über die „Chemie“ der Edukte. Dabei zeigt sich, daß auch schon bei Verwendung quantenchemischer Standardmethodik Experiment und Theorie ergänzen und so Aussagen möglich sind, die allein mit Experimenten nicht zu treffen wären.

In den Abbildungen 7.7 und 7.8 sind die berechneten IR-Spektren von Addukt (7) und von den Additionsprodukten (3) und (5) von HN₃ und SiO abgebildet; zum Vergleich und gewissermaßen als Maßstab für die Güte der Berechnung ist das berechnete IR-Spektrum von HN₃ mit abgebildet. Dieses stimmt in den Absolutpositionen und relativen Intensitäten der Absorptionen sehr gut mit den experimentellen Spektren der Stickstoffwasserstoffsäure in festen Edelgasen aus den Abbildungen 7.5 und 7.6 überein. Die IR-Spektren der Moleküle (3) und (5) zeichnen sich durch sehr intensive Absorptionen in Bereichen (400 – 1000 cm⁻¹, 1300 – 1400 cm⁻¹, um 2100 cm⁻¹ und um 3900 cm⁻¹) aus, die im Experiment durch Eduktbanden nicht überlagert sein dürften und somit ohne weiteres detektierbar sein sollten. Das Spektrum des

„losen“ Addukts (7) weist als wesentliches Merkmal eine Bande auf, die zwischen der Absorption des monomeren SiO und der Deformationsschwingung ν_4 von HN_3 zu liegen kommt. Alle anderen Banden sind entweder sehr weit rotverschoben (kleiner 250 cm^{-1}) oder durch Eduktbanden überlagert.

In Abbildung 7.9 ist das berechnete IR-Spektrum des stabilsten Photolyseprodukts HNSiO abgebildet und ebenfalls dem von HN_3 gegenübergestellt. Die Isotopenverschiebung der Normalschwingung ν_2 , die ungefähr als antisymmetrische Streckschwingung der NSiO -Einheit betrachtet werden kann, ist je nach Rechenmethode 19 cm^{-1} (MP2/631G**) – 21 cm^{-1} (DFT / B3LYP / 6-31G**).

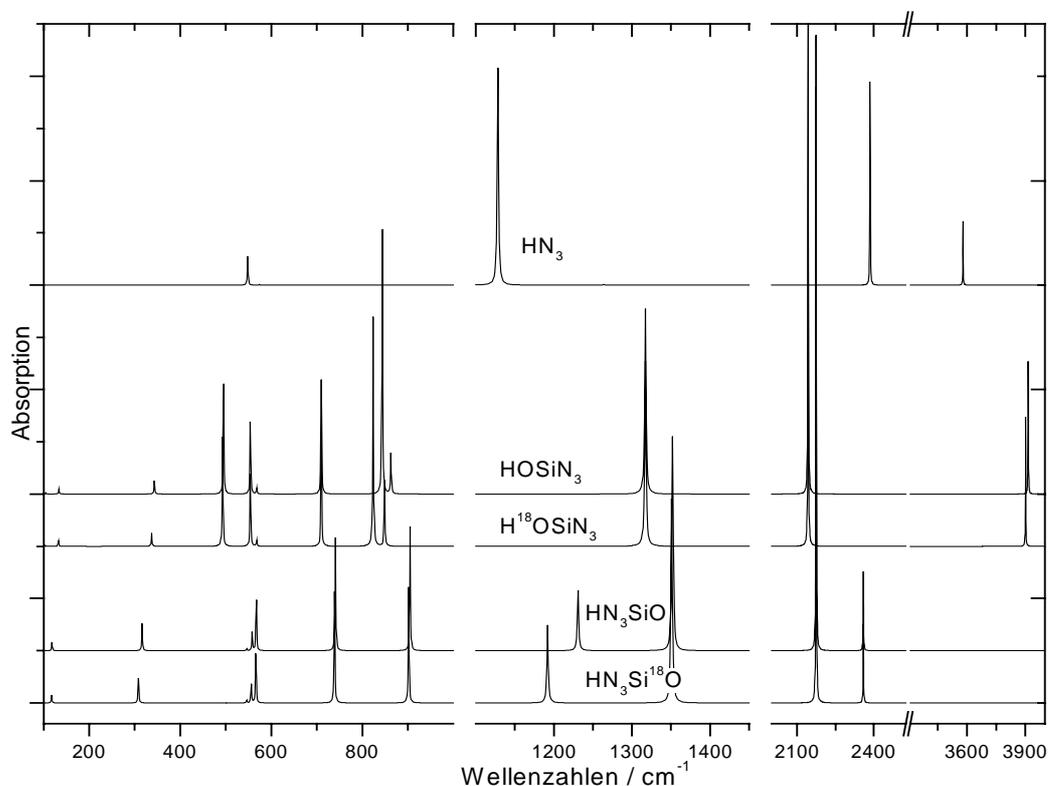


Abb. 7.7: Berechnete^a IR-Spektren von stabilen HN_3 - SiO -Additionsprodukten

^a DFT/B3-LYP-Niveau, 6-31G**-Basis

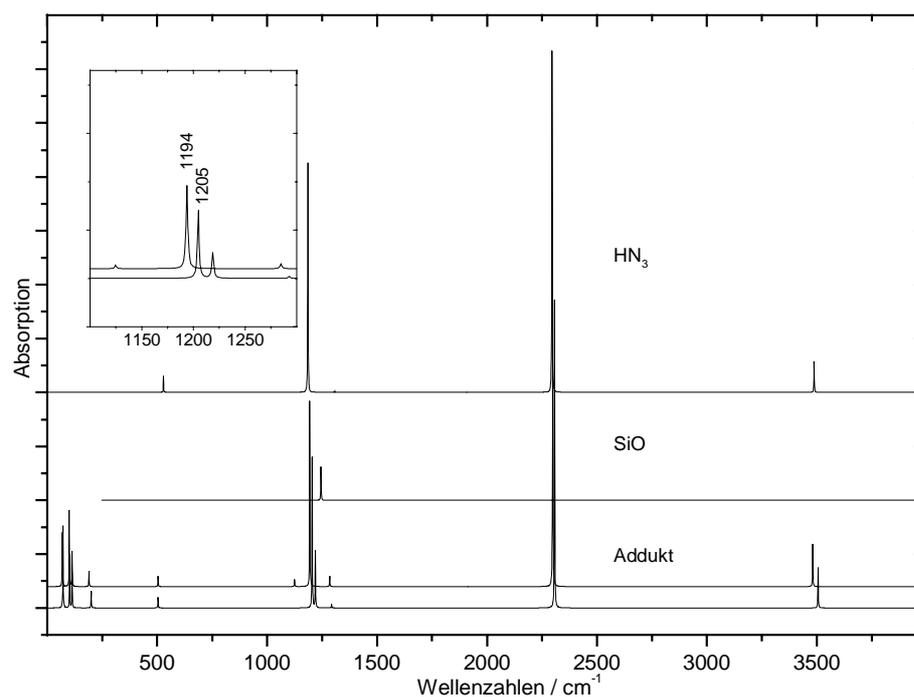


Abb. 7.8: Berechnete^a IR-Spektren eines "losen" $\text{HN}_3 \cdot \text{SiO}$ -Addukts (C_s), von HN_3 und SiO .

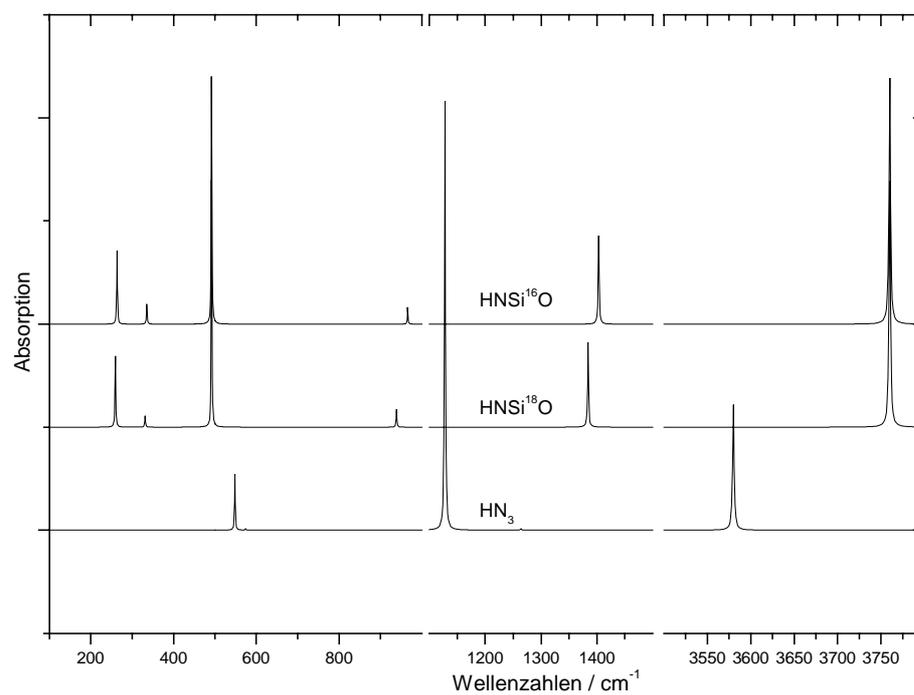


Abb. 7.9: Gegenüberstellung der berechneten^b Spektren von HN_3 und $\text{HNSi}^{16/18}\text{O}$.

^a DFT/B3-LYP, 6-31G**-Basis

^b MP2-Niveau, 6-31G**-Basis

Tabelle 7.3: Berechnete ^a Spektren von HN₃Si¹⁶O, HN₃Si¹⁸O, H¹⁶OSiN₃ und H¹⁸OSiN₃

ν [cm ⁻¹]	H ¹⁶ OSiN ₃	H ¹⁸ OSiN ₃	$\Delta(^{16}\text{O} - ^{18}\text{O})$	HN ₃ Si ¹⁶ O	HN ₃ Si ¹⁸ O	$\Delta(^{16}\text{O} - ^{18}\text{O})$
ν_1	3915 (127)	3902 (125)	13.0	2359 (75.7)	2359 (75.5)	0.0
ν_2	2143 (545)	2143 (545)	0.0	2174 (589)	2174 (589)	0.0
ν_3	1317 (178)	1317 (177)	0.0	1352 (205)	1351 (196)	1.0
ν_4	863.4 (39.7)	849.4 (63.2)	24.0	1231 (57.9)	1192 (74.5)	39
ν_5	844.3 (253)	824.2 (220)	20.1	904.8 (119)	902.5 (111)	2.3
ν_6	710.2 (110)	710.1 (110)	0.1	741.1 (108)	739.1 (107)	2.0
ν_7	568.3 (5.92)	568.3 (5.88)	0.0	566.6 (48.7)	565.5 (47.3)	1.1
ν_8	554.4 (69.4)	554.2 (69.2)	0.2	557.7 (17.5)	556.2 (17.8)	1.5
ν_9	494.8 (106)	492.7 (105)	2.1	546.2 (1.72)	545.7 (2.26)	0.5
ν_{10}	343.5 (12.7)	337.2 (12.6)	6.3	316.1 (25.9)	307.9 (23.8)	8.2
ν_{11}	133.4 (4.87)	132.2 (5.01)	1.2	118.3 (8.07)	117.1 (7.79)	1.2
ν_{12}	104.0 (1.23)	101.8 (1.11)	2.2	87.2 (9.33)	84.7 (5.70)	2.5

^a MP2-Niveau, 6-31G**-BasisTabelle 7.4: Berechnete Spektren ^a von HNSi¹⁶O, HNSi¹⁸O und HN₃

ν [cm ⁻¹] ^a	HNSi ¹⁶ O	HNSi ¹⁸ O	$\Delta(^{16}\text{O} - ^{18}\text{O})$	ν [cm ⁻¹] ^a	HN ₃
ν_1 (H-N)	3760 (119)	3760 (119)	0.0	$\nu_1(\text{A}')$ / ν (H-N)	3580 (61)
ν_2 (NSiO)	1403 (42.9)	1384 (41.2)	19	$\nu_2(\text{A}')$	2385 (195)
ν_3 (NSiO)	965.9 (8.21)	938.8 (8.68)	27	$\nu_3(\text{A}')$	1263 (0.618)
$\nu_4 / \delta(\text{H-N-Si})$	492.0 (120)	491.9 (120)	0.1	$\nu_4(\text{A}')$ / $\delta(\text{H N N})$	1128 (208)
$\nu_6(\text{A}_2) / \delta(\text{N-Si-O})$	334.0 (9.71)	330.8 (5.49)	3.2	$\nu_6(\text{A}'')$	574.4 (0.598)
$\nu_5(\text{A}_1) / \delta(\text{N-Si-O})$	263.3 (35.6)	259.2 (34.4)	4.1	$\nu_5(\text{A}')$ / $\delta(\text{N N N})$	548.1 (27.3)

^a MP2-Niveau, 6-31G**-Basis

Zusätzlich wurde auch die auf Basis der thermodynamischen Daten postulierten, denkbaren Dimere **(15)** und **(16)** berücksichtigt. Ihre berechneten IR-Spektren sind im Anhang Kapitel 9 in Abbildung 9.1 wiedergegeben abgebildet.

7.4 Experimentelle IR-Spektren

Die Abb. 7.10 und 7.11 zeigen die Experimente mit Xenon als Matrixmaterial. Zu ihrer Anfertigung wurde molekulares SiO und eine 1% ige-HN₃-Xenon-Mischung eine halbe Stunde lang kokondensiert. Nach einer IR-Spektrenaufnahme des unmittelbaren Kokondensats wurde die Matrix einer 10 minütigen Photolyse mit 254 nm ausgesetzt.

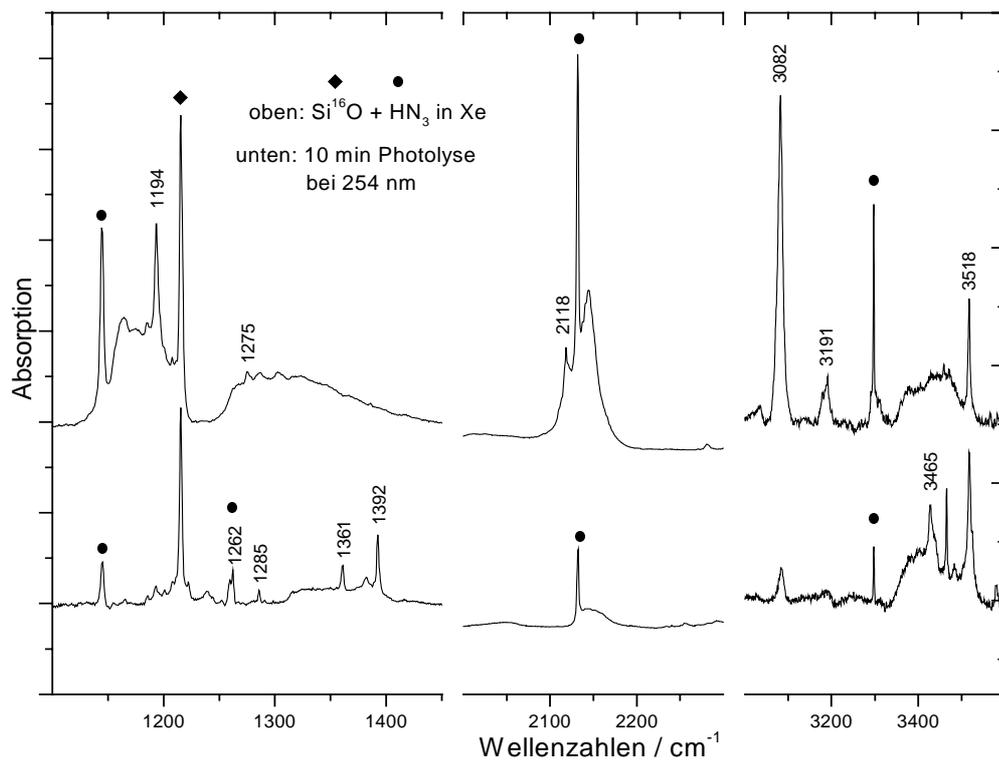


Abb. 7.10: Ergebnisspektrum der Kokondensation von HN_3 und Si^{16}O in festem Xenon und anschließender Photolyse mit 254 nm.

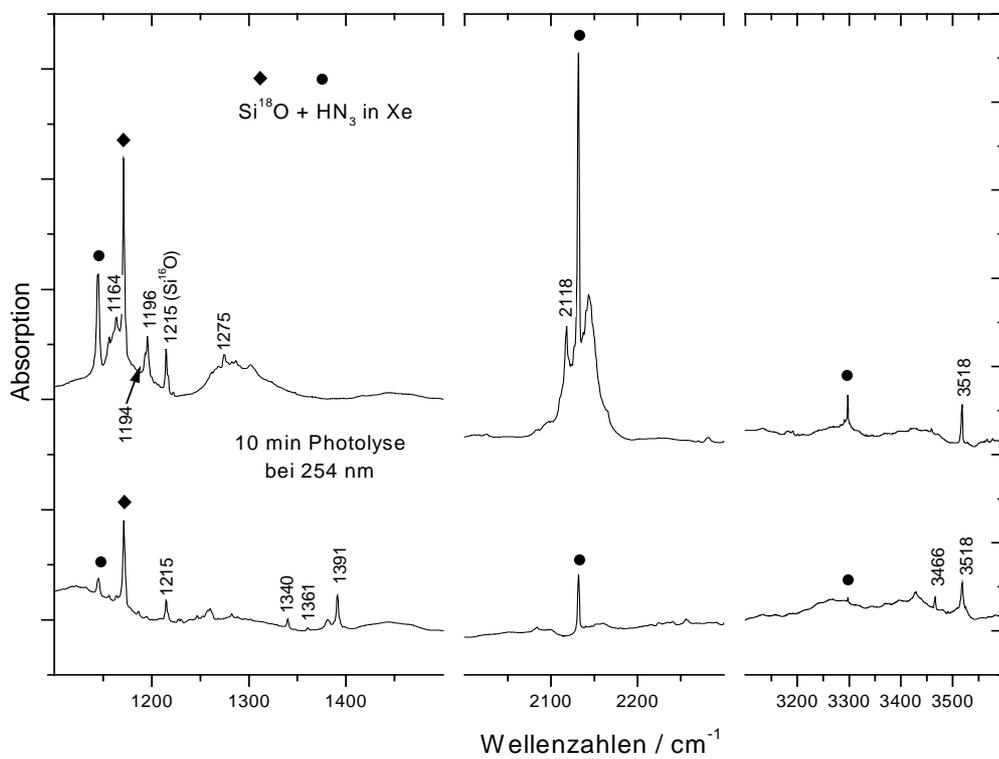


Abb. 7.11: Ergebnisspektrum der Kokondensation von HN_3 und Si^{18}O in festem Xenon und anschließender Photolyse mit 254 nm.

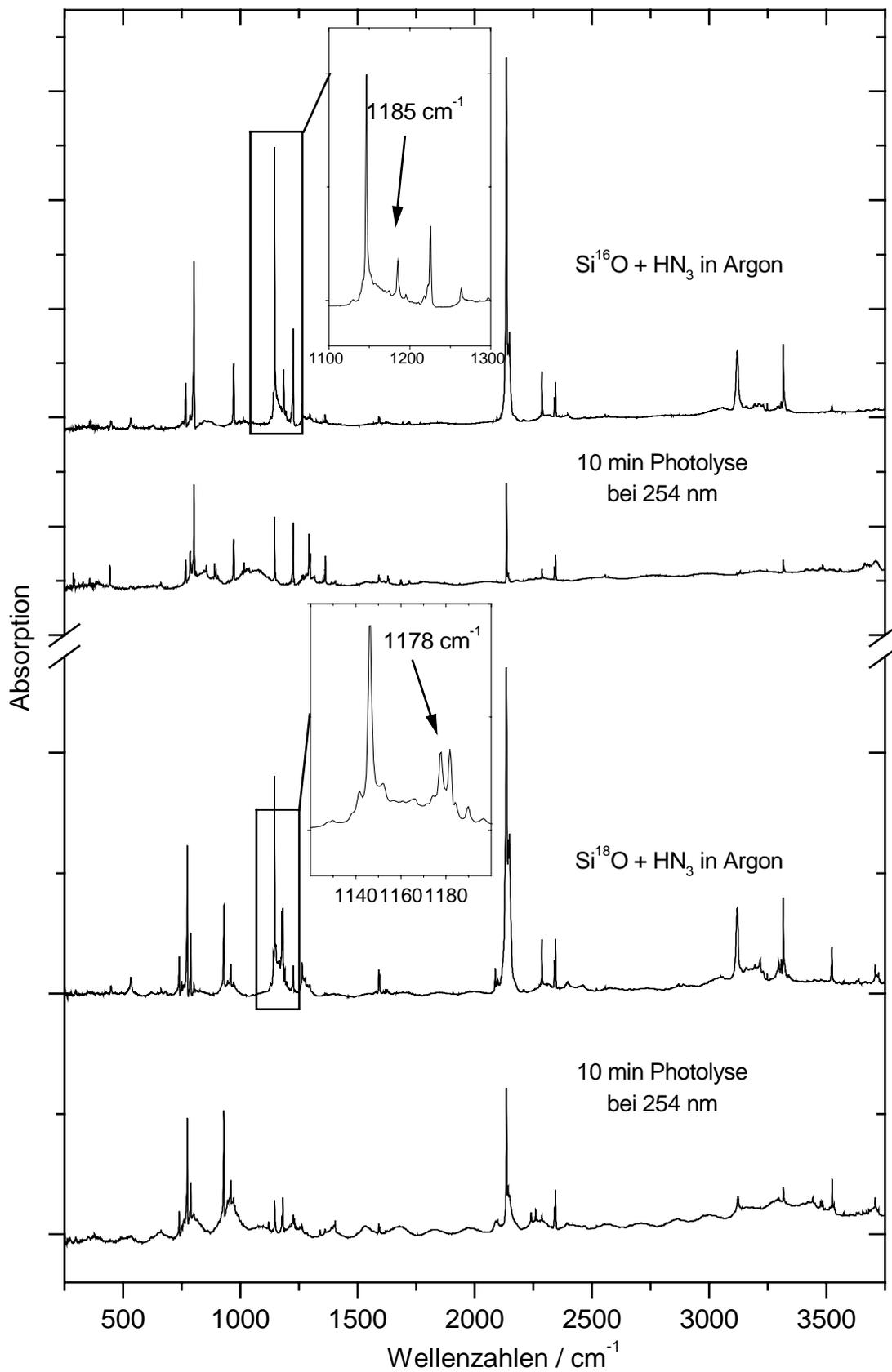


Abb. 7.12: Ergebnisspektren der Kokondensation von $\text{Si}^{16/18}\text{O}$ mit HN_3 in festem Argon und anschließender Photolyse bei 254 nm.

Unmittelbar nach einer Kokondensation der Spezies HN_3 und SiO in Argon, bzw. Xenon in einem Verhältnis von etwa 1 : 0.5 : 100 beobachtet man zusätzlich zu den oben beschriebenen neue Absorptionen. Bei einer Photolysezeit von 10 Minuten mit Licht der Wellenlänge 254 nm verlieren die Banden der HN_3 etwa 90 % ihrer Intensität, die Banden von SiO und Si_2O_2 nehmen gleichzeitig um ein Drittel ab. Gleichzeitig tauchen einige neue Banden auf. Der Übersichtlichkeit halber sind diese in den Tabellen 7.5 und 7.6 notiert.

Tabelle 7.5: Experimente mit Si^{16}O und HN_3 in festem Argon und Xenon.

ν [cm^{-1}] in Argon		ν [cm^{-1}] in Xenon	
Kokondensation bei 15 K	254 nm-Photolyse bei 15 K	Kokondensation bei 30 K	254 nm-Photolyse bei 40 K
		3518	
			3466
		3083	–
		2118	–
			1393
			1361
			1286
			1262
			1260
			1222
1185	–	1196	–
			796.3
		793	Abnahme
		789.2 (sh)	Abnahme
		780	–

Tabelle 7.6: Experimente mit Si^{18}O und HN_3 in festem Argon und Xenon.

ν [cm^{-1}] in Argon		ν [cm^{-1}] in Xenon	
Kokondensation bei 15 K	254 nm-Photolyse bei 15 K	Kokondensation bei 30 K	254 nm-Photolyse bei 40 K
		3518	3518
		–	3466
		2118	–
		–	1391

		–	1361
		–	1340
		1275	–
		–	1260
1178	–	1196	–
		1194	–
		1164	–
		1156	–

Zusammenfassend läßt sich für alle Spektren nach der Photolyse feststellen, daß die Intensitäten der entstehenden Banden sehr schwach im Vergleich zu denjenigen der Eduktbanden sind. Diese Tatsache erschwert eine Diskussion und eindeutige Zuordnung zu möglichen entstandenen Spezies. Die möglichen Ursachen hierfür sollen im folgenden Kapitel diskutiert werden.

7.5 Diskussion und Ausblick

Sowohl im Matrixmaterial Argon als auch in Xenon zeigt sich schon ohne Belichtung sofort nach der Kokondensation als eindeutiges Indiz für eine Wechselwirkung zwischen HN₃ und SiO eine Bande zwischen der $\nu_4(A')$ von HN₃ und der SiO-Valenzschwingung. Diese hat ungefähr die Intensität der SiO-Absorption und zeigte mit einer Verschiebung von 7 cm⁻¹ in Argon und nur 2 cm⁻¹ in Xenon einen schwachen ¹⁶O-¹⁸O-Isotopenshift. Dieser erschwert eine eindeutige Zuordnung der Bande zu einem der Reaktionsprodukte von HN₃ und SiO. Die nach den thermodynamischen Überlegungen in Frage kommenden Spezies HN₃SiO (**5**) und HOSiN₃ (**3**) sollten in diesem Bereich keine Absorptionen haben. Eine aufgrund ihrer Position in Frage kommende Bande $\nu_9(\text{HOSiN}_3)$, zeigt laut Theorie einen mit 39 cm⁻¹ wesentlich ausgeprägteren Isotopenshift als das Experiment. Benachbarte Absorptionen bei höheren Energien zeigen zwar eine mit 0 - 1 cm⁻¹ schwache Abhängigkeit von der Sauerstoffisotopenmasse, sind aber im Rahmen der auf diesem Niveau zu erwartenden Fehlerspannen (vgl. berechnetes und experimentelles HN₃-Spektrum) zu weit blauverschoben. Eine Zuordnung der beobachteten Absorption zur Bande ν_5 des Addukts (**7**) ergibt unter Berücksichtigung von Position und Isotopenshift eine denkbare Erklärung. Allerdings muß in diesem Zusammenhang erwähnt werden, daß die Absorptionen einer solchen schwach gebundenen Spezies sicherlich stark von deren Umgebung abhängen. D. h. der Einfluß eines Matrixkäfigs auf die Gleichgewichtsgeometrie von (**7**) und damit auf dessen Schwingungsspektrum darf nicht vernachlässigt werden und ist nur schwer abzuschätzen. Die Bestrahlung der Matrizes (sowohl Argon als auch Xe-

non) mit UV-Licht einer Hg-Niederdrucklampe (254 nm) läßt diese Absorption schon nach wenigen Minuten verschwinden. Beispielsweise gelingt es bei einer Photolyse von 10 Minuten, sämtliche Absorptionen der HN₃ auf etwa 10 % ihrer ursprünglichen Intensität zu schwächen; es zeigt sich aber, daß die der beschriebenen Bande zugrunde liegende Spezies schon in etwa einem Drittel dieser Dauer vollständig verschwindet, diese ist also noch photolabiler als HN₃. Es wird als wahrscheinlich angenommen, daß die Azid-Funktion ein Bestandteil des Moleküls ist.

Einen experimentellen Hinweis auf möglicherweise entstandenes Hydroxy-Azidosilylen (**3**) HO-Si-N₃ findet sich in den Spektren vor der Photolyse zum einen im Bereich der „antisymmetrischen“ Streckschwingung von HN₃ ($\nu_2(A_1)$) bei 2118 cm⁻¹ und zum anderen im NH-, bzw. OH-Valenzschwingungsbereich bei Wellenzahlen größer als 3500. Unabhängig vom verwendeten Sauerstoffisotop findet man beim Arbeiten mit Xenon als Matrixmaterial eine Bande bei 2118 cm⁻¹, die gegenüber der $\nu_2(\text{HN}_3)$ etwas rotverschoben ist. Qualitativ sagen dies auch die berechneten IR-Spektren für (**3**) voraus. Problematischer ist die Zuordnung einer bei hohen Wellenzahlen auftauchenden Bande bei 3518 cm⁻¹. Sie weist im Experiment keinen meßbaren Isotopenshift auf. Der nach Berechnungen vorhergesagte Isotopenshift von $\nu_1(\text{HO-Si-N}_3)$ ist demgegenüber allerdings 13 cm⁻¹, der des Addukts (**7**) ist in diesem Bereich 25 cm⁻¹. Insbesondere bei den Experimenten mit Xenon als Matrixmaterial konnten infolge der 254 nm-Bestrahlung im wesentlichen zwei neue Banden beobachtet werden. Bei der Deutung dieser soll vor allem der ¹⁶O - ¹⁸O-Isotopenshift und die Bandenlage als Zuordnungshilfe zu den theoretischen Spektren gerechneter Moleküle dienen.

Die entstehenden Banden tauchen nach der Photolyse im ¹⁶O-Experiment bei 1391 cm⁻¹ und 1361 cm⁻¹ auf, im ¹⁸O-Experiment bei 1391 cm⁻¹ und 1340 cm⁻¹. Der nicht vorhandene Isotopenshift der Bande bei 1391 cm⁻¹ macht die Zuordnung zu einem sauerstoffhaltigen Molekül des Systems SiO / HN₃ ((**8**) – (**12**)), das nach der Photolyse entstanden sein muß, nahezu unmöglich. Der Isotopenshift von 21 cm⁻¹ der tiefer liegenden Bande hingegen gibt zumindest einen Hinweis auf die mögliche Entstehung der Spezies HNSiO (**8**). Diese hat lt. berechneter Spektren (siehe Kap. 9., Abb. 7.9 und Tab. 7.4) in diesem Bereich eine Absorption $\nu_2(\text{NSiO})$, die einen „harmonischen“ Isotopenshift von etwa 20 cm⁻¹ aufweist. Die $\nu_1(\text{HNSiO})$ ist gegenüber der $\nu_1(\text{HN}_3)$ um etwa 200 cm⁻¹ blauverschoben und zeigt keinen ^{16/18}O-Isotopenshift. Problematisch ist die Zuordnung der erwähnten Banden zu HNSiO auch, weil diese Spezies lt. berechneter Spektren im Bereich von 500 cm⁻¹ eine starke Absorption $\nu_4(\delta(\text{H-N-Si}))$ haben

müßte, die jedoch im Experiment nicht beobachtet wird. Eine mögliche Deutung dieses Befundes könnte sein, daß eine ionische Spezies NSiO⁻ (**12**) entstanden ist; diese hat, genau wie HNSiO im Bereich von 1300 – 1400 cm⁻¹ eine Absorption mit einem Isotopenshift von etwa 20 cm⁻¹, jedoch keine Biegeschwingung $\nu(\delta(\text{H-N-Si}))$, an der Wasserstoff beteiligt ist (siehe Kap. 9.). Allerdings sollten in diesem Fall auch die Absorptionen eines Gegenions (siehe z. B. Kap. 9.: N₂H⁺) beobachtbar sein. Einer radikalischen Spezies OSiN (**14**) kommt nach den IR-Spektrenberechnungen auf diesem theoretischen Niveau keine Bedeutung zu, da ihre ^{16/18}O-Isotopenauspaltung danach größer als 30 cm⁻¹ sein sollte. Es muß jedoch angemerkt werden, daß für argonmatrixisolierte HNCO sehr wohl eine Spaltung der N–H-Bindung unter Vakuum-UV-Bestrahlung ($\lambda < 206$ nm) und damit die Bildung der radikalischen Spezies CNO diskutiert wird [101]. Die Bindungsenergie der N–H-Bindung im HNSiO ist nach obigen Berechnungen 465.3 kJ/mol, dies entspricht einer Wellenlänge von 257 nm.

Zusammenfassend muß angemerkt werden, daß es in den Experimenten zu HN₃ / SiO leider nicht gelang, neue Absorptionen einer der Spezies (**1**) – (**15**) eindeutig zuzuordnen. Die neuen Produktbanden konnten unter Zuhilfenahme berechneter Spektren lediglich als Hinweise auf die Entstehung von (**3**), (**7**) und (**8**)/(**12**) gedeutet werden.

Abschließend soll in diesem Kapitel auf die Ursachen für die unzureichende Intensität und damit problematische Auswertung der Absorptionen möglicher entstandener Spezies eingegangen werden.

Die durchweg geringe Intensität der Produktbanden nach der Photolyse hat lt. berechneter Spektren ihre Ursache nicht in einer schwachen IR-Aktivität der Spezies. Die Ursache muß folglich in einer zu geringen Konzentration der absorbierenden Spezies (relativ zu den Edukten, die ebenfalls sehr stark absorbieren) gesucht werden. Für die geringe Konzentration möglicher Produktspezies kommen möglicherweise zwei Effekte in Betracht.

Zum einen muß der geringe Partialdruck an molekularem SiO als Ursache für eine zu geringe Relativkonzentration an SiO in der Matrix betrachtet werden. Er ist nicht beliebig steigerbar durch Erhöhung der Sauerstoffeinlaßrate, da sehr bald der Dampfdruck des SiO bei Ofentemperatur erreicht ist und sich ab dann festes SiO auch im Hochtemperaturbereich abscheidet. Eine mögliche Lösung dieses Problems wäre, den Anteil an HN₃ im Matrixgas deutlich zu senken (z. B. auf 0.1 %). Dadurch steigt der relative Anteil an SiO in der Matrix. Allerdings wären dann auch deutlich verlängerte Aufdampfzeiten nötig.

Zum anderen muß eine wohl wichtigere Ursache für die geringe Intensität der Produktbanden und damit Konzentration der Produkte in der Matrix in der photochemischen Aktivität von Imidogen NH und SiO gesucht werden. Obwohl argonmatrixisoliertes SiO unseres Wissens nur im UV-Wellenlängenbereich von 200 – 250 nm untersucht wurde [102], muß als wahrscheinlich angenommen werden, daß sich matrixisoliertes SiO durch einen nicht zu geringe Intensität des Photolyselichts im Wellenlängenbereichs um 300 nm unter Bestrahlung in einen Triplettzustand ($\text{SiO} (\text{X } ^1\Sigma^+) \rightarrow \text{SiO} (\text{a } ^3\Sigma^+)$, $\Delta E = 33630 \text{ cm}^{-1} / 297.4 \text{ nm} / 4.17 \text{ eV}$) überführen läßt [40]. Das ebenfalls photochemisch aktive Imidogen (siehe oben) entsteht bei einer 254 nm-Bestrahlung von HN₃ zunächst im Singulett Zustand (NH ($\text{a } ^1\Delta$)). Als solches ist es unter Bestrahlung – unter dem Zwang zur Spinerhaltung während der Reaktion – nicht in der Lage, mit Triplett-SiO ($\text{a } ^3\Sigma^+$) zu reagieren. Wird die Bestrahlung beendet, so relaxieren beide Spezies in ihren Grundzustand, d. h. SiO liegt dann wieder als Singulett ($\text{X } ^1\Sigma^+$) vor, NH geht hingegen in seinen Triplett-Grundzustand ($\text{X } ^3\Sigma^-$) über^a. Eine Reaktion, wie sie zwischen NH ($\text{a } ^1\Delta$) und CO ($\text{X } ^1\Sigma^+$) so eindrucksvoll stattfindet, ist wiederum nicht möglich. Eine Verbesserung der photochemischen Reaktionsbedingungen ist nur dann denkbar, wenn es gelingt, NH zunächst durch die sehr effektive 254 nm Bestrahlung von HN₃ zu erzeugen und anschließend selektiv durch Einsatz spezieller Lichtquellen^b oder schmalbandiger Filter in seinem Singulettzustand anzuregen. SiO muß dabei im Singulettzustand SiO ($\text{X } ^1\Sigma^+$) verbleiben. Dies sollte allerdings möglich sein, da die Singulett-Triplett-Aufspaltung der beiden Spezies (SiO: 297.4 nm, NH: 788 nm [89]) stark unterschiedlich ist.

^a Es kann angenommen werden, daß photochemisch angeregtes SiO ($\text{a } ^3\Sigma^+$) ähnlich wie Singulett-Imidogen (NH: $\text{a } ^1\Delta$) nach kurzer Zeit in seinen Grundzustand übergeht und somit die Matrix wenige Sekunden nach Bestrahlungsende nur noch SiO im elektronischen Grundzustand enthält.

^b Als Lichtquelle käme zum Beispiel der aufgeweitete Lichtstrahl eines Titan-Saphir-Lasers in Frage. Seine Emissionsfrequenz kann genau auf die Absorptionsfrequenz des Imidogens (788 nm) abgestimmt werden.

8. Versuche zur Matrixisolation von Silylen SiH₂

8.1 Ziel und Motivation

Ziel der zu beschreibenden Experimente war die Reindarstellung des unsubstituierten Silylens SiH₂. Es sollte versucht werden, durch Verwendung geeigneter Precursor das kleinste denkbare Silylen, SiH₂, möglichst ohne Nebenprodukte darzustellen, um es dann als reaktives Edukt für die Synthese von Modellverbindungen mit SiH₂-Einheit (Si₂H₄, OSiH₂, SSiH₂, usw.) in der Matrix zur Verfügung stellen zu können. Solche Matrixisolationsexperimente sollten auch Aufschluß darüber geben, ob eine spätere Synthese im präparativen Maßstab möglich sei.

8.2 Thermodynamik des Silylens

Um die thermodynamische Stabilität eines bestimmten Moleküls zu charakterisieren, gibt man üblicherweise seine Standardbildungsenthalpie $\Delta_f H^\ominus$ an. Sie erteilt Auskunft über die Wärmetönung der Bildungsreaktion der molekularen Spezies aus den Elementen in ihrem Standardzustand unter Standardbedingungen. Ist sie negativ, so bedeutet dies, daß bei der Reaktion der Elemente zum Molekül Wärme frei wird.

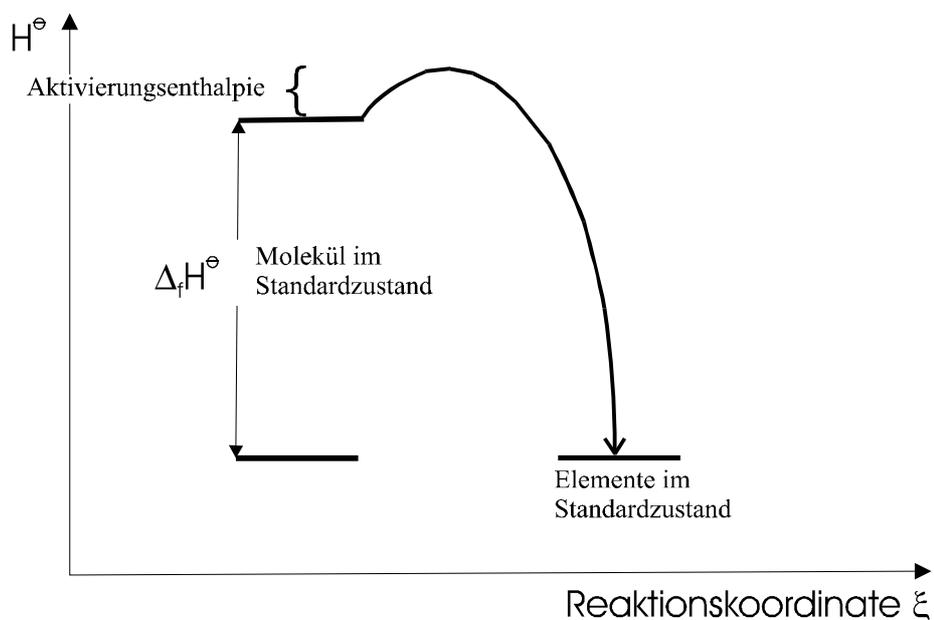


Abb. 8.1: Auftragung des Enthalpieverlaufs gegen die Reaktionskoordinate für den Zerfall eines endothermen Moleküls in die Elemente.

Dabei wird keine Aussage über die für diesen Vorgang nötige Aktivierungsenthalpie getroffen. Diese kann unterschiedlich hoch sein, man findet deswegen sowohl „exotherme“ als auch „endotherme“ molekulare Spezies, obwohl letztere in bezug auf den Zerfall in ihre Elemente im Standardzustand nicht stabil sind. D. h. wird die für die Zerfallsreaktion nötige Aktivierungsenthalpie aufgebracht, so tritt der Zerfall auch ein. Anders formuliert ist es nicht möglich, solche endothermen Verbindungen direkt aus den Elementen herzustellen, solange sich diese im Standardzustand befinden.

Ein Zerfall von Molekülen in die Elemente wird entropiebedingt immer – auch für exotherme Moleküle – eintreten, wenn die Temperatur hoch genug gewählt wird, da letztlich nur die Freie Reaktionsenthalpie kleiner Null sein muß, damit eine Reaktion ablaufen kann. Dies kann bei einer negativen Reaktionsentropie durch Temperatursteigerung immer erreicht werden.

Für die Bildungsenthalpie des Silylens ergab eine Auswertung experimenteller und theoretischer Arbeiten [103, 104] in guter Übereinstimmung einen Wert von +60 bis +65 kcal·mol⁻¹ (251 kJ·mol⁻¹ – 272 kJ·mol⁻¹). Zum Vergleich sei der Wert des ebenfalls endothermen Monosilans SiH₄ genannt: Seine Bildungsenthalpie ist +34.3 kJ·mol⁻¹ [57], es ist – obwohl ebenfalls endotherm – eine unter den entsprechenden experimentellen Voraussetzungen durchaus handhabbare, bei Raumtemperatur „stabile“ Verbindung, die sich erst ab etwa 300 °C in festes Silicium und Wasserstoff zersetzt^{a, b} [105]. D. h. Monosilan ist in Reinsubstanz zu erhalten, obwohl das thermodynamische Minimum (Si(f) + H₂(g)), erkennbar an seiner Bildungsenthalpie, noch nicht erreicht ist. Trotz seiner hohen Reaktivität ist Monosilan für den Chemiker noch „beherrschbar“. Eine drastische Steigerung des endothermen Molekülcharakters beim Gang

^a Man nützt die SiH₄-Thermolyse zur Gewinnung hochreinen Siliciums bei der Herstellung von halbleitenden Materialien, sowie zur Siliciumbeschichtung von Fremdmaterialien [105].

^b Wie aus dem vorhergehenden Kapitel zu entnehmen ist, handelt es sich z. B. auch bei der Stickstoffwasserstoffsäure HN₃ um eine mit $\Delta_f H^\circ = +264 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ebenfalls sehr stark endotherme Verbindung. HN₃ ist jedoch – anders als SiH₂, das als Singulett aus einem rotatorisch hoch angeregten Zustand (\tilde{A}^1B_1) in die Singulettpezies Si (Grundzustand des Siliciumatoms ist $3p^2\ ^3P_0$, die Singulettzustände 1P_1 und 1D_2 wurden jedoch beobachtet [104]) und H₂ ($^1\Sigma_g^+$) zerfallen kann – gegenüber dem Zerfall in die Elemente N₂ und H₂ durch eine hohe Aktivierungsenergie „geschützt“ ist. Diese rührt daher, daß der Dissoziationspfad in die Elemente über die Bruchstücke NH und N₂ verläuft. Diese haben in ihrem elektronischen Grundzustand unterschiedliche Multiplizität, die Zerfallsreaktion in diese beiden Bruchstücke ist also „spinverboten“.

von SiH₄ zum Silylen läßt eine ebenso deutliche Steigerung der Reaktivität erwarten. In der folgenden Tabelle 8.1 sind einige thermodynamische Daten zum System Si / H zusammengefaßt. Die Übereinstimmung zwischen den berechneten und experimentellen Entropiedaten ist so gut, daß keine Korrektur an dem Wert für SiH₂ vorgenommen werden muß. In der folgenden Tabelle 8.2 werden aus diesen Daten die Reaktionsenthalpien und –entropien berechnet, wobei möglichst auf experimentelle Daten zurückgegriffen wurde. Sämtliche Reaktionen sind danach bei Raumtemperatur und Standardbedingungen stark exotherm und liegen entsprechend deutlich auf der Seite der Produkte, die Gleichgewichtskonstanten sind groß.

Tabelle 8.1: Thermodynamische Daten im System Si / H.

	$\Delta_f H^\circ_{\text{exp.}}$ in kJ·mol ⁻¹ [57]	$S_{\text{exp.}}$ [57] / $S_{\text{theor.}}^a$ in J·(mol·K) ⁻¹
Si (g)	+450.000	167.980 / 159.4
Si (f)	0.000	18.820 / –
SiH ₄	+34.309	204.665 / 204.5
SiH ₂	+272 [104]	207.3 [109] / 207.4
H ₂	0.000	130.680 / 130.3

^a DFT/B3-LYP, TZVPP-Basis;

Für SiH₂ wurde auf diesem Niveau folgendes Spektrum berechnet:

$$\nu_{B_1} = 2033 \text{ cm}^{-1} (276 \text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}), \nu_{A_1} = 2032 \text{ cm}^{-1} (226 \text{ km}\cdot\text{mol}^{-1}), \delta_{A_1} = 1020 \text{ cm}^{-1} (74.6 \text{ km}\cdot\text{mol}^{-1})$$

Dieses stimmt mit dem experimentellen Spektren sehr gut überein, die thermodynamischen Daten werden deshalb als zuverlässig eingeschätzt.

Tabelle 8.2: Reaktionsenthalpien, -entropien und Gleichgewichtskonstanten im System Si / H.

	$\Delta_R H_m^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_R S_m^\circ / \text{J}\cdot(\text{mol}\cdot\text{K})^{-1}$	$\ln(K)$ bei 298 K
$\text{SiH}_2(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SiH}_4(\text{g})$	-238	-133	80.1
$2 \text{SiH}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SiH}_4(\text{g}) + \text{Si}(\text{f})$	-510	-191	183
$\text{Si}(\text{g}) + \text{H}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{SiH}_2(\text{g})$	-178	-91.3	60.9

Über die Aktivierungsenthalpie der Zerfallsreaktion ($\text{SiH}_2(\text{g}) \rightleftharpoons \text{Si}(\text{f/g}) + \text{H}_2(\text{g})$) existiert in der Literatur keine einhellige Meinung. Tatsächlich ist es aber genau diese Größe, welche über den Sinn der zu beschreibenden Experimente entscheidet. Hinzu kommt, daß die Reaktionsbarriere für die Einschleppungsreaktionen des Silylens in die Einfachbindung diatomarer Moleküle in der Literatur durchweg als sehr klein (0 – 13 kJ/mol) beschrieben wird [106]. D. h. hat der Zerfall des SiH₂ in Si-Atome und H₂ einmal stattgefunden, so steht einer Insertion des Silylens SiH₂ in den so entstandenen Wasserstoff H₂ unter Bildung von SiH₄ nichts mehr im Wege. Daraus ergab sich die Notwendigkeit, eventuell entstandenes SiH₂ stoßfrei, d.h. möglichst ohne Wechselwirkung mit anderen Molekülen, Atomen oder „inerten“ Oberflächen auf die Matrix zu bringen. Es mußte also in hoher Verdünnung und bei möglichst niedrigem Druck gearbeitet werden.

8.3 Methoden der Silylendarstellung in der Literatur

Zunächst sollen im vorliegenden Kapitel die beiden Wege beschrieben werden, die grundsätzlich einen Zugang zu SiH₂ ermöglichen. Diese Methoden werden nicht dem Anspruch gerecht werden, Silylen in möglichst reiner Form zu erzeugen. Vielmehr stellen sie einen „sicheren“ Zugang zu SiH₂ dar unter Inkaufnahme einer Vielzahl von Nebenreaktionen und den damit verbundenen Nebenprodukten wie Si_xH_y, x = 1..2, y = 1..6. Diese Methoden kamen somit für die Zielsetzung der vorliegende Arbeit von vornherein nicht in Frage. Der Nutzen, den die Auswertung dieser, neben einer ganzen Reihe theoretischer Arbeiten zu SiH₂ lieferte, lag vielmehr darin, eine Vorstellung über die Bandenlagen im Schwingungsspektrum von SiH₂ zu erhalten. Die sich z. T. widersprechenden Angaben mögen einen Eindruck über die Schwierigkeiten bei der eindeutigen Charakterisierung von Silylen vermitteln.

8.3.1 *Photolyse von Silanen*

Die ersten Versuche, Photolyseprodukte einfacher Silane matrixspektroskopisch zu charakterisieren, unternahmen Milligan und Jacox in den späten sechziger Jahren [107]. Sie setzten dabei im wesentlichen hochverdünnte Ar-SiH₄-Gemische (200 – 2000:1) während des Aufdampfens einer Vakuum-UV-Photolyse aus. Die daraus resultierenden Spektren enthalten nach Meinung dieser Autoren Banden, die auf SiH, SiH₂, SiH₃ und SiH₄ zurückzuführen sind. Dem Silylen SiH₂ werden von den Autoren folgende Absorptionen zugeordnet:

$$\nu_1(\text{B}_1) = 2032 \text{ cm}^{-1}, \nu_2(\text{A}_1) = 2023.1 \text{ cm}^{-1}, \delta(\text{A}_1) = 1008 \text{ cm}^{-1}$$

8.3.2 *Kokondensation von Siliciumatomen mit Wasserstoff H₂*

Ein anderer, auch in jüngster Zeit von Maier et al. [108] wieder bestätigter Zugang zu SiH₂ wurde erstmals von Kafafi et al. [109] durch Kokondensation von Siliciumatomen mit Wasserstoff in einer Argonmatrix gefunden. Die Autoren in [109] bezeichnen die Zuordnung von Milligan und Jacox als falsch und nennen stattdessen die folgenden Absorptionen von SiH₂:

$$\nu_1(\text{B}_1) = 1973.3 \text{ cm}^{-1}, \nu_2(\text{A}_1) = 1964.4 \text{ cm}^{-1}, \delta(\text{A}_1) = 994.9 \text{ cm}^{-1}$$

Die Besonderheit dieser Vorgehensweise liegt in der hohen Reaktivität atomaren Siliciums, das selbst mit nahezu inerten Spurengasen wie N₂ reagiert und so eine Vielzahl von Verbindungen eingeht. Die resultierenden Spektren sind entsprechend unübersichtlich und schwer interpretierbar. Eine sorgfältige Auswertung quantenchemischer Rechnungen und die Kenntnis anderer, bei der Kokondensation von Wasserstoff mit Siliciumatomen entstehender Spezies und deren Spektren ermöglicht aber dennoch die Ermittlung der experimentellen Bandenlagen von SiH₂.

8.4 Experimentelle Problematik

8.4.1 *Zu erwartende Schwierigkeiten*

Ein beträchtlicher Teil der Schwierigkeiten bei der Darstellung von Silylen auf chemischem Wege wurde verursacht durch die Tatsache, daß die Ausgangsverbindungen sehr reaktionsfreudig und damit empfindlich sind. Dabei wächst die Empfindlichkeit der verwendeten Halo-

gensilane mit der Größe des verwendeten Halogenatoms. So sind die Bromderivate des Silans sehr viel empfindlicher als die Chloride gleichen Typs [110]. Dies läßt sich zurückführen auf die abnehmende Stärke der Si-X-Bindung, deren Spaltung nötig ist, um z.B. aus einer Spezies SiH₂X₂ durch Abspaltung von zwei Halogenatomen SiH₂ zu erzeugen.

8.4.2 *Die Precursorhandhabung*

Um die verwendeten Ausgangsverbindungen vom Typ Dihalogensilan praktisch verlustfrei handhaben zu können, mußte eine dazu besonders geeignete Gasmischapparatur konstruiert und eingesetzt werden. Um diese Apparatur möglichst frei von gasförmigen Verunreinigungen wie Wasser, Sauerstoff und CO₂ zu halten, wurde als Pumpeneinheit die Kombination einer zweistufigen Drehschieber-Ölpumpe und einer Öl-Diffusionspumpe eingesetzt, so daß in der Apparatur ein Vakuum von etwa $5 \cdot 10^{-3}$ mbar erreicht werden konnte. Noch wichtiger als das erreichbare Endvakuum ist aber die Leckrate einer solchen Apparatur. Es gelang, sie auf ein Größenordnung von 10^{-5} mbar/l·s zu reduzieren. Diese beiden Maßnahmen waren ausreichend, um diese Verbindungen selbst bei hoher Verdünnung nahezu verlustfrei in den Vakuumrezipienten einbringen zu können.

8.5 Strategien zur Darstellung von Silylen

Zur Darstellung des Silylens wurde von einfachen, reaktionsfreudigen Monosilanderivaten ausgegangen, die vor dem Aufkondensieren zusammen mit dem Matrixgas Argon mit einfachen anorganischen Reagenzien umgesetzt wurden. Im folgenden sollen beispielhaft einige der denkbaren synthetischen Pfade zum SiH₂ aufgelistet und kurz kommentiert werden.

8.5.1 *Dehydrohalogenierung von Monobromsilan*

Monohalogenmonosilane des Typs SiH₃X (X = Cl, Br) sollten bei einer Dehydrohalogenierung mittels einer Base wie z.B. Calciumoxid CaO durch Bindungsbruch und resultierender Eliminierung von HX in Silylen überführt werden. Dazu wurde das verwendete CaO über mehrere Stunden in einem Quarzrohr bei ~ 1000 °C geglüht, um es praktisch vollständig von Wasser und Kohlendioxid zu befreien. So präpariert wurde es unter Schutzgas in eine Knudenzelle aus ebenfalls vorgetrocknetem Quarzglas eingebracht und schließlich in den Vakuumrezipienten überführt. Das locker gepackte CaO wurde im Hochvakuum von einer etwa ein-

prozentigen Mischung von SiH₃X in Argon überströmt. Die Reaktionstemperatur wurde mit Rücksicht auf den endothermen Charakter des Silylens niedrig gehalten, gleichzeitig mußte zur Erzielung einer ausreichenden Reaktionsgeschwindigkeit eine Mindesttemperatur eingehalten werden. Der durchschnittliche Temperaturbereich reichte von 150 bis etwa 400 °C.

8.5.2 *Dehalogenierung von Dihalogenmonosilan SiH₂X₂ an festem Magnesium*

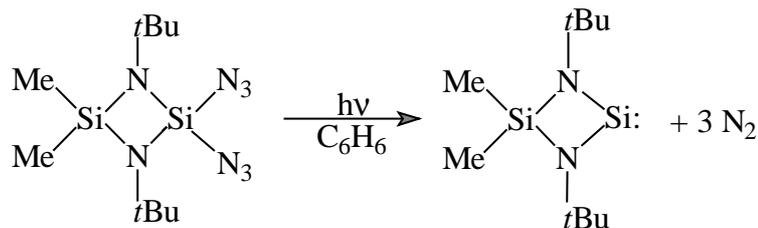
An halogenierten Silanen vom Typs SiH₂X₂ standen zum Zeitpunkt der Experimente das Brom- und Chlorderivat zur Verfügung. Grundgedanke der Experimente war eine Halogenabstraktion unter gleichzeitiger Bildung von SiH₂ und des stabilen Magnesiumhalogenids, dessen Bildungsenthalpie (298 K: -641.6 kJ/mol, [57]) so groß ist, daß sie für die Gesamtreaktion eine ausreichende Triebkraft darstellt. Es wurde also eine Reaktion nach folgendem Muster erwartet:



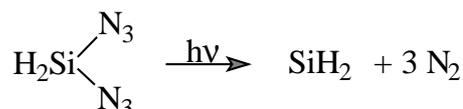
Ausgegangen wurde von einem Argon-SiH₂X₂-Verhältnis von 100:1. Dieses Gemisch wurde dann mittels eines Feindosierventils in den Reaktor eindosiert, so daß sich im Vakuumrezipienten bei gekühltem Kryostat ein Betriebsdruck von $2 \cdot 10^{-5}$ mbar bis $5 \cdot 10^{-5}$ mbar einstellte. Magnesium wurde in Form von feinen Spänen eingesetzt. Sie wurden vor dem eigentlichen Experiment durch mehrstündiges Überleiten der beschriebenen Gasmischung bei Temperaturen um 200 °C behandelt. Dabei wurden Spuren von Feuchtigkeit und eine dem Magnesium anhaftende Carbonatschicht entfernt. Als Indiz für die Vollständigkeit dieser Vorbehandlung wurde die Intensität der Wasser- und Kohlendioxidbanden in einem vorgeschalteten Matrixisolationsexperiment gewertet.

8.5.3 *Azidspaltung*

Ausgangspunkt für diese Variante war eine Arbeit von Veith et al. [111], die ein Bis(amino)silylen durch Photolyse eines geeigneten Silylazids in glatter Reaktion erzeugten:



In Analogie zu dieser Reaktion sollte versucht werden, aus einem Bis(azido)silan durch photolytische Stickstoffabspaltung Silylen zu erzeugen:



Die Darstellung des Silylenprecursor Bis(azido)monosilan sollte durch Halogen-Azid-Austausch geschehen, wie es für substituierte Silylenvorläufer in der Literatur beschrieben ist [112, 113]. Im Unterschied zu den genannten Literaturstellen wurde die Synthese allerdings nicht in kondensierter Phase und präparativem Maßstab durchgeführt, sondern vielmehr durch Überleiten verdünnter Mischungen (100:1) aus Argon und Dihalogensilan SiH₂X₂ über präpariertes XAD-4-Kunstharzpolymer [vgl. dazu Kapitel 7 und 112, 113]. Das Polystyrolkunstharzpolymer wird dabei mit einer wässrigen Natriumazidlösung zusammengebracht. Anschließend wird das Lösungsmittel im Vakuum abgezogen. Eine Vervollständigung der Trocknung läßt sich durch Überströmung mit verdünnten Dichlorsilan-Argon-Mischungen (1 : 100) erreichen. Ein kritischer Punkt bei der beschriebenen Vorgehensweise besteht darin, daß sich in Abhängigkeit von der zu durchströmenden Schichtdicke des Polymers und des daraus resultierenden Strömungswiderstandes unterschiedlich lange Kontaktzeiten zwischen adsorbiertem Natriumazid und Halogensilan ergeben, woraus ein unterschiedlicher Umsatz der Edukte resultiert. Eine zu hohe Strömungsgeschwindigkeit erschwert Reaktionen; bei zu langsamen Überleiten wird das Edukt gewissermaßen im Reaktionsbereich verbraucht und es sind ebenfalls keine Produkte zu erkennen. Als Folge der großen Oberfläche des Polymers wird ein großer Teil des Edukts adsorbiert und auch entstehende Produkt wird nur sehr langsam desorbiert. Die aus diesen Problemen resultierende Aufdampfgeschwindigkeit war für die Matrixexperimente deutlich zu klein; sie konnte aufgrund des endothermen Charakters des zu erwartenden Produkts auch nicht durch Temperaturerhöhung merklich erhöht werden.

8.5.4 *Thermische Behandlung von Kaliumsilyl*

In der Literatur [114] wird Kaliumsilyl K^+SiH_3^- eingesetzt, um metallorganische Moleküle über Silylenbrücken (μ -Silylen-Brückenligand) zu verknüpfen. Das Siliciumatom geht dabei vom formal zweiwertigen (terminales Silylen) in den vierwertigen Zustand (verbrückendes „Silylen“) über.

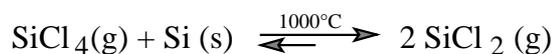
Dementsprechend ist die Idee dieser Synthesevariante, durch thermische Zersetzung des salzartigen K^+SiH_3^- unter milden Bedingungen, d. h. bei niedrigem Druck und der Mindesttemperatur, bei der diese Reaktion einzusetzen beginnt, zu arbeiten. Es sollte eine Spaltung nach dem Muster



eintreten. In Analogie zu oben beschriebenen Synthesen wäre die Stabilität des Kaliumhydrids die treibende Kraft für die Reaktion.

8.5.5 *Halogen-Wasserstoffaustausch an Dihalogenosilylenen SiX₂*

Grundidee ist die leichte Zugänglichkeit von halogenierten Silylenen wie z.B. SiCl₂ und SiBr₂. Sie entstehen problemlos, indem man z.B. die Tetrahalogenide des Siliciums mit festem Silicium reagieren läßt [61, 62, 115, 116, 117, 118]. Beide Edukte sind billig und sehr rein verfügbar. Dabei wird Silicium im Ofen der Apparatur vorgelegt. Das Silylen SiCl₂ entsteht dann, wenn man bei etwa 1000 °C das gasförmige Tetrahalogensilan überleitet.

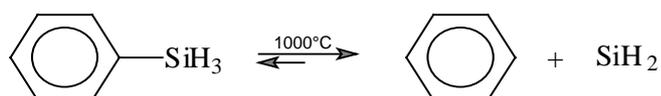


Der Austausch der Halogenatome gegen Wasserstoffatome sollte an einem festen Hydrid (z.B. LiAlH₄, NaBH₄ oder LiH) erfolgen, das unmittelbar nach der Reaktionszone für obige Reaktion positioniert sein mußte. Problematisch war dabei, daß das Hydrid einerseits so gepackt sein mußte, daß im Hochtemperaturbereich kein Druckanstieg erfolgte und daß andererseits trotzdem der Kontakt zwischen Halogenosilylen und Hydrid zustande kam. Außerdem durften die Hydride auf keinen Fall zu warm werden, da diese Verbindungen schon ab wenigen hundert Grad Celsius einen deutlichen Dissoziationsdruck durch Wasserstoffabspaltung aufweisen. Da Wasserstoff mit eventuell entstehendem SiH₂ sofort zu Monosilan SiH₄ reagiert, sind

ebenfalls Probleme zu erwarten. Als Triebkraft für den erwarteten Halogen-Wasserstoffaustausch am Silylen wurde die deutlich höhere Bildungsenthalpie der Metallhalogenide gegenüber den vorgelegten Lithium- oder Natriumhydriden angesehen.

8.5.6 *Thermische Spaltung von Silanen*

Die thermische Spaltung kleiner Silane wurde von Anfang an als brauchbare Methode zur Erzeugung „reinen“ Silylens ausgeschlossen, da dort methodenimmanent viele Produkte entstehen sollten, die entweder unmittelbare Thermolyseprodukte sind oder durch erneute Reaktion dieser Produkte untereinander. Trotzdem wurde Phenylsilan einem solchen Experiment unterzogen, weil hier die Aussicht auf eine übersichtliche Produktverteilung entsprechend dem folgenden Reaktionsschema bestand.



Als Triebkraft für den skizzierten Reaktionsverlauf wurde die günstige Bildungsenthalpie des Benzols angesehen, das durch seine Mesomeriestabilisierung gegenüber anderen Zerfallsprodukten deutlich bevorzugt ist und außerdem schwingungsspektroskopisch eindeutig charakterisiert sein sollte.

8.6 Ergebnisse

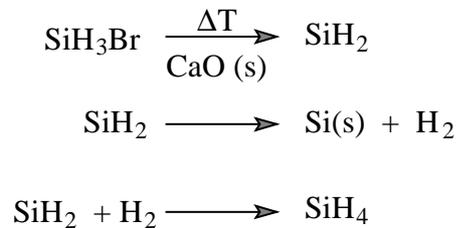
Trotz der vielfältigen Vorgehensweisen bei den Versuchen zur Darstellung von Silylen, entzog sich dieses bisher hartnäckig einer Isolierung in festem Argon und der matrixspektroskopischen Charakterisierung. In diesem Kapitel sollen trotzdem beispielhaft die Beobachtungen für einige Experimente beschrieben werden.

8.6.1 *Dehydrohalogenierung von Monobromsilan an festem Calciumoxid*

Bei diesem Experiment entsteht nahezu reines Monosilan SiH₄. Das Edukt SiH₃Br war nach Überleiten über festes CaO bei Temperaturen zwischen 200 und 400 °C nicht mehr im Reaktionsgasstrom enthalten. In Abbildung 8.1 ist ein typisches Spektrum nach Kondensation des Produktgasstroms mit Argon abgebildet. Eine mögliche Deutung dieser Beobachtung besteht darin, daß entstehendes Silylen aufgrund des stark endothermen Charakter bei einer Aktivie-

8. Versuche zu SiH₂

zung durch Stöße mit der Wand oder anderen Gasteilchen in H₂ und Silicium zerfällt. Der so entstehende Wasserstoff kann dann laut Literatur [s. o. und 119] nahezu ohne Reaktionsbarriere mit SiH₂ zu Monosilan SiH₄ abreagieren. Dabei schiebt sich letzteres in die H–H-Bindung ein. Das Reaktionsgeschehen läßt sich in folgenden Gleichungen zusammenfassen:



Als Indiz für diese Deutung mag neben dem Spektrum von SiH₄ eine braune Siliciumschicht im Reaktionsraum gelten.

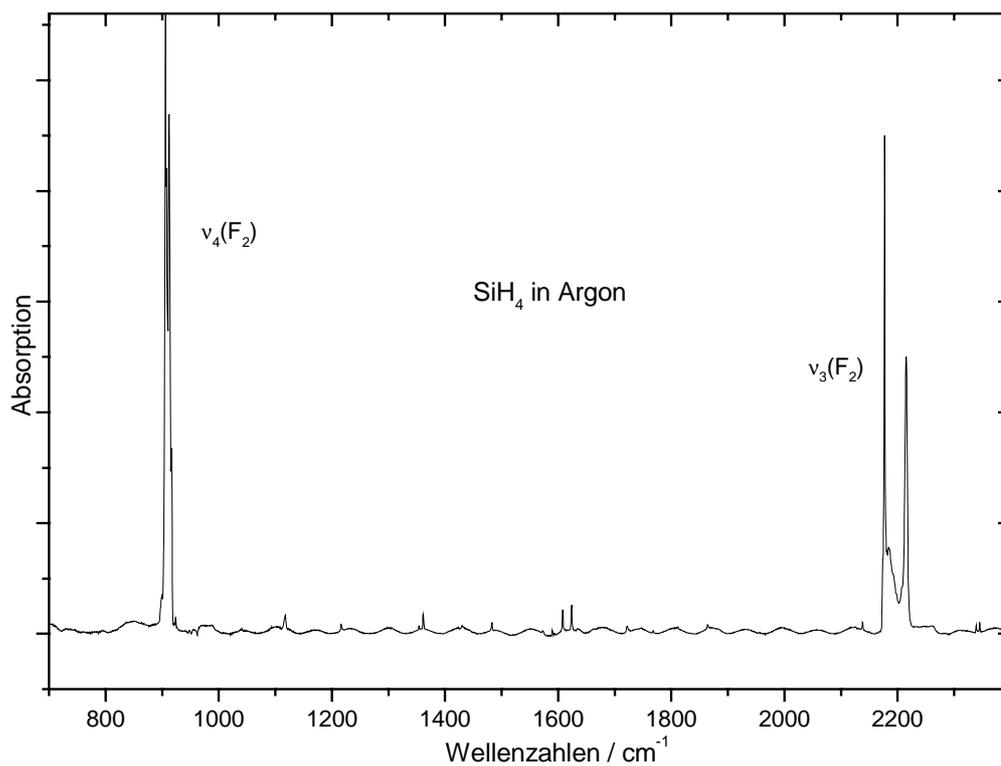


Abb. 8.1: Spektrum von SiH₄ in festem Argon [107], entstanden beim Überleiten einer SiH₃Br-Ar-Mischung über CaO 300 °C.

8.6.2 Dehalogenierung von Dihalogenmonosilan SiH₂X₂ mit Magnesium

Zunächst mußten die Spektren der bei Raumtemperatur gasförmigen Edukte **Dichlor-** bzw. **Dibrommonosilan** (DCS bzw. DBS) in einer festen Argonmatrix gemessen werden, da bisher nur die Gasphasenspektren [120] existierten. Dazu wurden die Substanzen im Verhältnis 1 : 100 mit Argon verdünnt und anschließend aufgedampft. Eine Gegenüberstellung der Matrix- und Gasphasen-IR-Spektren von DCS und DBS zeigt Tabelle 8.1.

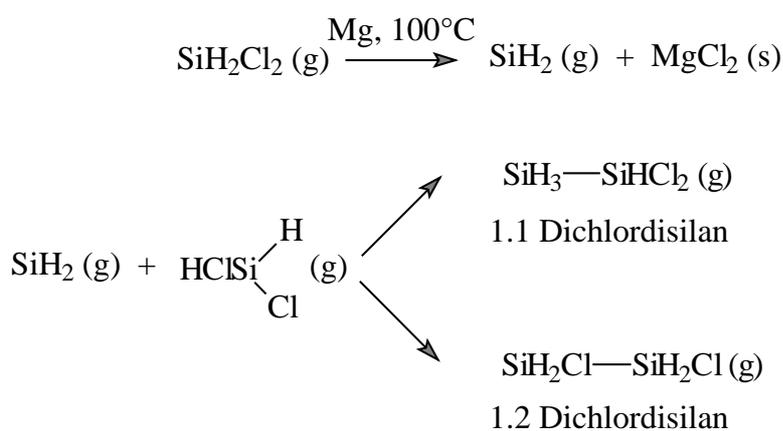
Tabelle 8.1: IR-Absorptionsfrequenzen der Dihalogensilane DCS und DBS als Gasphasenwerte [120] und in festem Argon.

ν [cm ⁻¹]	Rasse	SiH ₂ Cl ₂ [120]	in Ar (15 K)	SiH ₂ Br ₂ [120]	in Ar (15 K)
ν_{as} (SiH)	B ₁	2221	2222	2220	2213
ν_{s} (SiH)	A ₁	2200	2209	2200	2198
δ (SiH ₂)	A ₁	950	957.5 950.6 946.9	940	943.6 937.6 934.6
δ (HSiX)	B ₂	870	847.7 867.6	835	840.5 833.3
τ	A ₂	710	n. b.	688	675.3
δ (HSiX)	B ₁	620	601.9	556	559.9
ν_{as} (SiX ₂)	B ₂	580	582.6	456	467.0
ν_{s} (SiX ₂)	A ₁	520	527.0 523.5	400	401.4
δ (SiX ₂)	A ₁	190	n. b.	122	n. b.

Bei dem Versuch SiH₂ durch Reaktion von Dihalogenmonosilanen mit Magnesium darzustellen zeigte sich, daß das Metall schon bei verhältnismäßig tiefen Temperaturen (DCS: 100 °C, DBS: 25 °C) reagiert, d. h. bei konstanter Aufdampftrate ($\sim 10^{-3}$ mbar·l/s) und gleicher Aufdampfzeit werden gegenüber dem Experiment ohne Magnesium im Reaktionsraum DCS und DBS verbraucht, die resultierenden Eduktbanden sind bei gleicher Aufdampfzeit und – rate weniger intensiv. Darüber hinaus konnte im Gegensatz zur geplanten Reaktionsweise beob-

achtet werden, daß im Si–H-Valenzschwingungsbereich gegenüber den Banden der Edukte DCS und DBS rotverschobene Absorptionen auftauchen, die allerdings nicht SiH₂ zugeordnet werden können.

Eine mögliche Deutung dieser Beobachtung ist die Bildung von 1.1- und 1.2-Dichlordisilan, die nach dem Schema einer Insertion von SiH₂ in eine Si-X oder Si-H-Bindung der Dihalogenmonosilane erfolgen könnte. Dies sei am Beispiel der Reaktion des DCS mit Magnesium aufgezeigt:



Daß eine Reaktion im Sinne einer Silylen-Abfangreaktion nach obigem Reaktionsmuster verlief, soll durch Gegenüberstellung der Spektren einer Dichlorsilan-Argonmischung (1:100) und der Produkte bei einer Ofentemperatur von 100 °C nahegelegt werden.

Die experimentellen Absorptionsfrequenzen für die Spezies 1.1- und 1.2-Dichlordisilan können der Literatur entnommen werden [121, 122]. Besondere Bedeutung bei der Interpretation der Ergebnisspektren dieser Arbeit kommt dabei dem Si-H-Valenzschwingungsbereich zu. Die gefundenen Bandenpositionen (DCS: Abb. 8.3, DBS: Abb. 8.5) können in befriedigender Übereinstimmung den Gasphasenwerten der Dichlordisilane der Literaturstellen [121, 122] zugeordnet werden. Auf eine Darstellung des Wellenzahlenbereichs um 2000 cm⁻¹ wurde verzichtet, da dort keinerlei Absorptionen beobachtet wurden.

Auch eine Gegenüberstellung der Produktspektren (DCS: Abb. 8.3, DBS: Abb. 8.5) mit berechneten^a IR-Spektren legt den Schluß nahe, daß es sich bei dem (den) entstandenen Produkt(en) um die Resultate einer „einfachen“ Insertion des Silylens in die Si–Cl- oder Si–H-

^a DFT/B3-LYP, 6-31G**-Basis

Bindung der Dihalogenmonosilane SiH₂X₂ handelt. Diese Spektren sind für DCS (1), bzw. 1.1- (3) und 1.2-Dichlordisilan (4) in Abb. 8.4 dargestellt, für DBS (2), bzw. 1.1-Dibromdisilan zeigt sie die Abb. 8.6. Literaturangaben [123, 124, 125, 126] über die Barriere einer SiH₂-Insertion in eine Si-H-Bindung liegen zwischen 0 und 13 kJ/mol. Diese sehr kleinen Werte legen trotz fehlender Angaben über die Aktivierungsenergie der Insertion in die Si-Cl-Bindung den Schluß nahe, daß eine kinetische Kontrolle der Reaktion vorwiegt, d. h. entstandenes Silylen wird sich in eine Si-H-Bindung einschleichen. Diese Vermutung wird zudem gestützt durch den theoretisch^a ermittelten thermodynamischen Stabilitätsunterschied der beiden Konstitutionsisomeren (3) und (4), der mit nur etwa 10 kJ/mol für die beiden denkbaren Insertionsprodukte sehr klein und deshalb vermutlich nicht ausschlaggebend für den Reaktionsverlauf ist. Eine thermodynamische Kontrolle der Reaktion ist deshalb nicht wahrscheinlich.

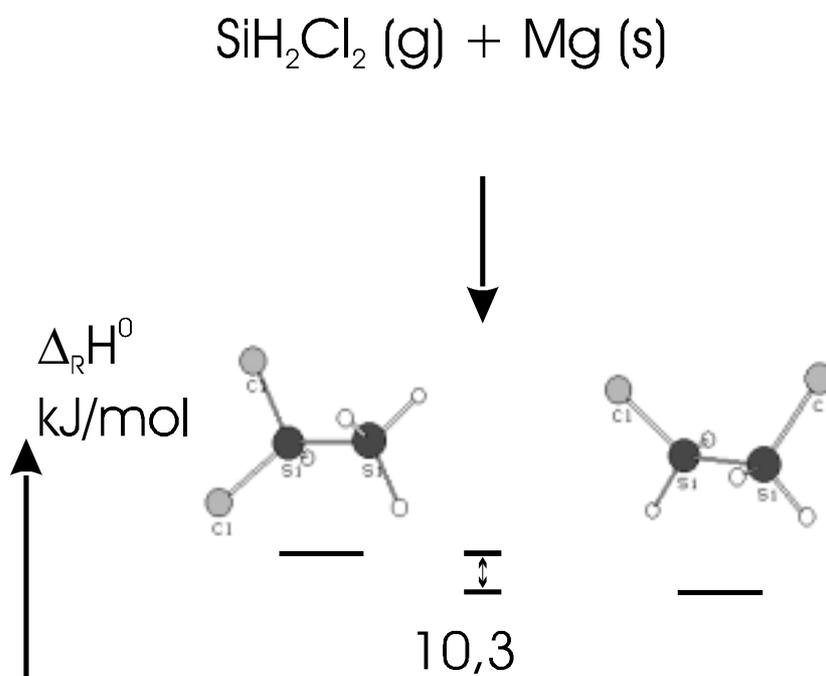


Abb. 8.2: Berechnete^a Enthalpiedifferenz zwischen den beiden möglichen Insertionsprodukten 1.1- (3) und 1.2-Dichlordisilan (4).

^a DFT/B3-LYP-Niveau, 6-31G**-Basis

Auch mit Hilfe der Quantenchemie ist allerdings ohne weitere Anstrengungen letztlich nicht zu entscheiden, welches der beiden Isomeren entstanden ist.

8. Versuche zu SiH₂

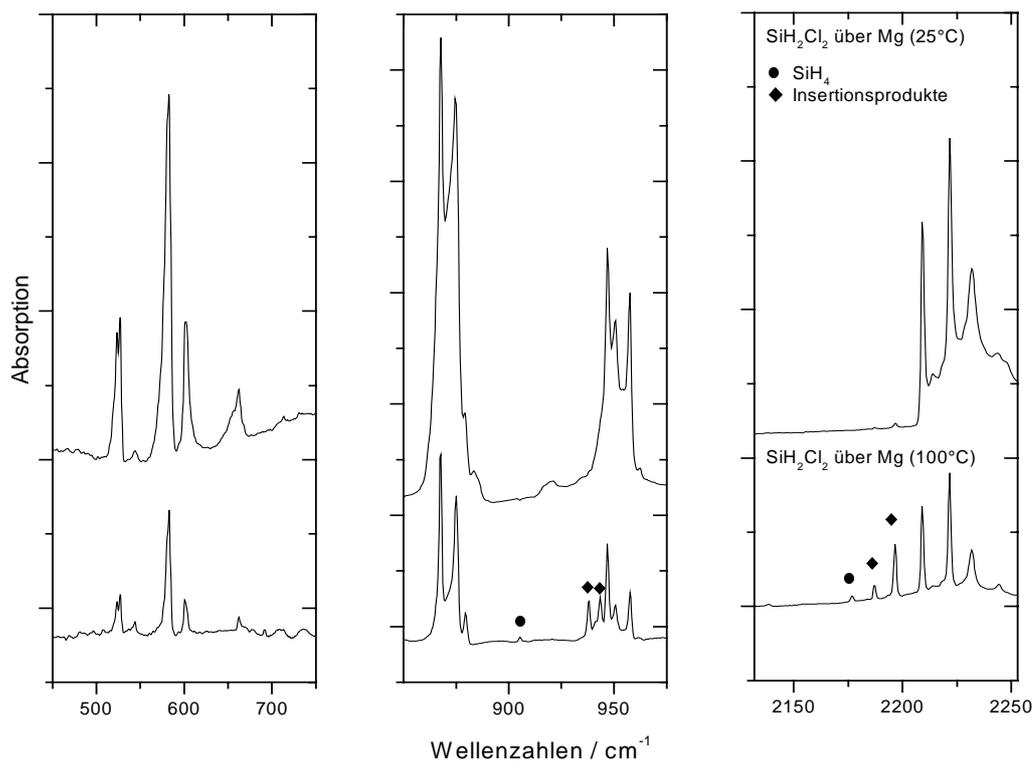


Abb. 8.3: Matrix-IR-Spektren der Reaktionsprodukte von Magnesium mit 1 % Dichlorsilan in Argon bei 25 °C und 100 °C.

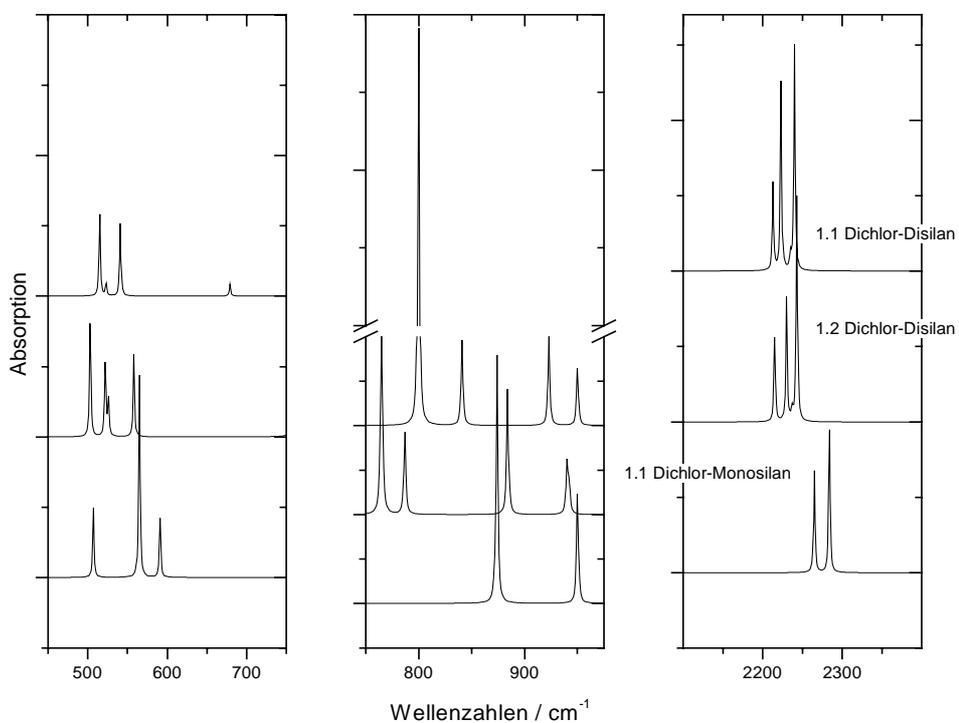


Abb. 8.4: Berechnete^a IR-Spektren für 1.1-Dichloromonosilan (**1**), 1.1-Dichlordisilan (**3**) und 1.2-Dichlordisilan (**4**).

^a DFT/B3-LYP-Niveau, 6-31G**-Basis

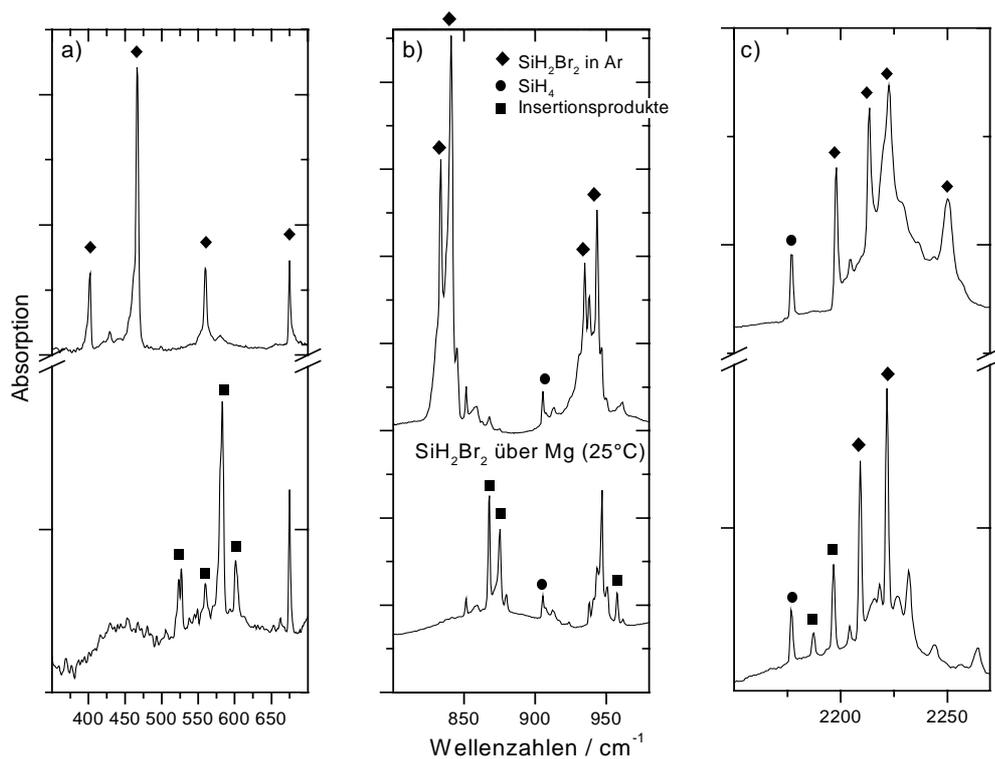


Abb. 8.5: Matrix-IR-Spektren von 1 % Dibromsilan in Argon und der Produkte der Reaktion von Magnesium mit 1 % Dibromsilan in Argon bei 25 °C.

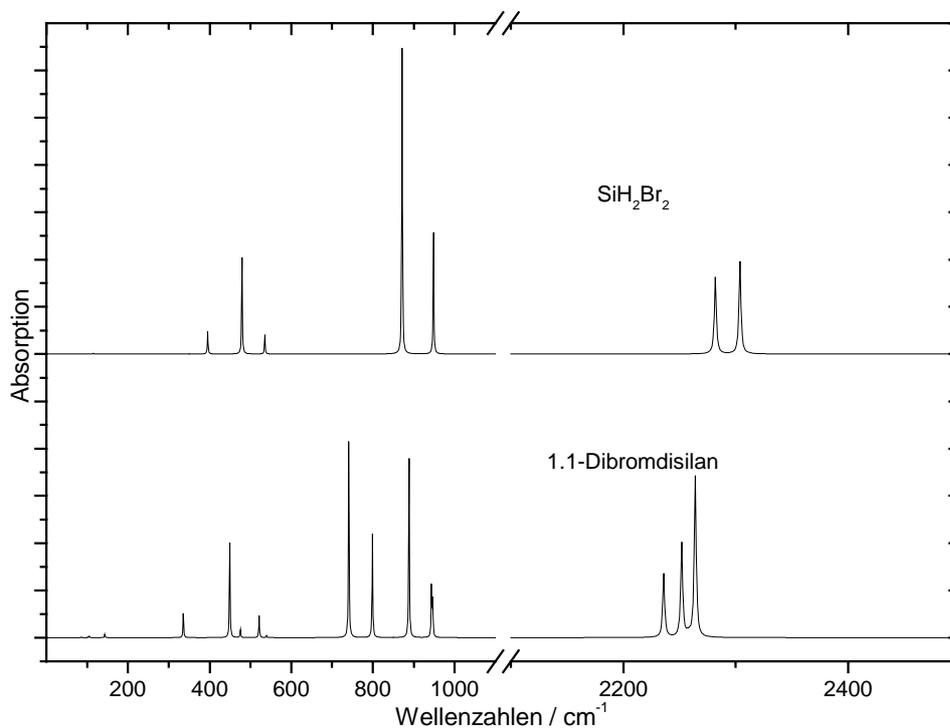


Abb. 8.6: Berechnete^a IR-Spektren für Dibrommonosilan (**2**) und 1.1-Dibromdisilan

^a DFT/B3-LYP-Niveau, 6-31G**-Basis

8.6.3 *Interpretation der Ergebnisse*

Es gelang mit den verschiedenen Methoden nicht, SiH₂ als „reine“ Verbindung in einer Inertgasmatrix zu kondensieren und spektroskopisch zu charakterisieren. Jedoch deuten verschiedene neue Absorptionsbanden auf eine schnelle chemische Abfangreaktion dieser hochreaktiven Spezies schon im Reaktionsraum hin. Die Ursache dafür ist zu sehen in der hohen Instabilität des Silylens in bezug auf seinen Zerfall in H₂ und festes Silicium (hohe positive Standardbildungsenthalpie) bei gleichzeitiger sehr hoher Reaktivität, durch seine sehr kleine Aktivierungsenergie für Insertionsreaktionen.

Ein gemeinsames Problem aller oben beschriebenen Strategien zur Silylendarstellung war, daß sich das Reaktionsgeschehen, das zu SiH₂ führen sollte, nicht in der Matrix, sondern in der Reaktionszone davor abspielte. Mit der anschließenden spektroskopischen Analyse konnten so nur die flüchtigen Insertionsprodukte erfaßt werden, die stabil genug waren. Die entscheidenden Primärvorgänge waren damit nicht erfaßbar, eine direkte Beobachtung des Reaktionsverlaufs war so nicht möglich. Vielmehr mußte die Entstehung verschiedener Reaktionsprodukte des Silylens zuerst gedeutet werden.

Eine Verbesserung der Chancen, in der Gasphase entstandenes SiH₂ in einer Matrix zu isolieren sind erst dann zu erwarten, wenn es gelingt, beschriebene Reaktionen so durchzuführen, daß das entstehende SiH₂ gewissermaßen ohne Stoß auf die Kaltfläche trifft.

9. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Strategien zur Synthese und zur Untersuchung des Reaktionsverhaltens neuer Moleküle angewandt. Experimentelle Methoden waren dabei die Matrixisolationstechnik, die FT-IR- und die Ramanspektroskopie. Ergänzend wurden an den jeweiligen Spezies umfangreiche quantenchemische Rechnung durchgeführt, die Aufschluß über die Thermochemie, das Schwingungsspektrum und die Bindungsverhältnisse der untersuchten Spezies geben.

In den Kapiteln 4, 5, 6 und 7 wurde dabei vom Hochtemperaturmolekül SiO als Edukt ausgegangen. Die bislang unbekannt Radikale OSiCl und AlOSi entstanden durch Reaktion des molekularen Siliciummonoxids mit Chlor-, bzw. Aluminiumatomen in der Matrix. Der Vier-ring SiOSiS konnte nach Kokondensation von SiO(g) mit SiS(g) nachgewiesen werden. Seine Charakterisierung ergänzt unsere Bemühungen zur Untersuchung des Oligomerisierungsverhaltens der Hochtemperaturmoleküle SiO, SiS, GeO und GeS, die in jüngster Zeit Dank der Matrix-Ramanspektroskopie erfolgreich durchgeführt wurden.

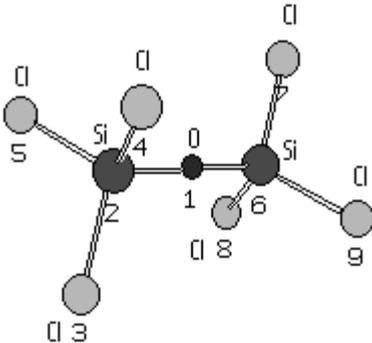
Bei den Radikalen AlOSi und OSiCl standen neben strukturellen und bindungstheoretischen Fragen thermochemische Überlegungen im Mittelpunkt. Dabei sollte vor allen Dingen geklärt werden, unter welchen Bedingungen (hohe Temperatur, niedriger Druck) mit meßbaren Konzentrationen dieser ungewöhnlichen Moleküle zu rechnen ist. Zu ihrer Beantwortung wurden die quantenchemischen Ergebnisse ausgewertet und an experimentellen Daten skaliert. So konnten Aussagen zu den Standardbildungsenthalpien und Standardentropien dieser Spezies erhalten werden. Bei der Spezies OSiCl erfolgte die Auswertung im Zusammenhang mit Gleichgewichtsrechnungen im System Si / O / Cl (SiCl₄-Verbrennung mit O₂). Dabei wurden zahlreiche andere gasförmige Spezies, wie z. B. OSiCl₂ und SiCl₄ berücksichtigt. Spezielles Augenmerk hatten diese thermodynamischen Gleichgewichtsrechnungen – die zusammen mit Professor M. Binnewies (Universität Hannover) angefertigt wurden – auf das Vorkommen der Spezies OSiCl₂ unter den Bedingungen der SiCl₄-Verbrennung mit Sauerstoff O₂ bei hohen Temperaturen (> 1300 K). Durch Matrixisolationsexperimente, in denen die Verbrennungsprodukte zusammen mit einem Überschuß an Argon kokondensiert und anschließend IR-spektroskopisch analysiert wurden, konnte gezeigt werden, daß OSiCl₂ unter den Pyrolysebedingungen in der Gasphase existiert, wohingegen sich OSiCl erst unter den Bedingungen der Matrix bildet.

Zur Untersuchung der Reaktion von SiO und HN₃ unter den „Bedingungen der Matrix“ wurde beide Spezies in Analogie zu den anderen Experimenten vorher erzeugt und mit einem Überschuß an Argon, bzw. Xenon kokondensiert. Obwohl sich eine Wechselwirkung zwischen diesen beiden Spezies schon unmittelbar nach der Kokondensation andeutet, wurde die eigentlich reagierende Komponente Imidogen NH erst durch Photolyse erzeugt. Es stellte sich allerdings heraus, daß SiO – im Unterschied zum leichteren CO – mit dem Imidogen unter den Bedingungen der 254 nm-Photolyse nicht oder nur sehr schwach reagiert. Die resultierenden Banden sind trotz umfangreicher quantenchemischer Berechnungen am System SiO / HN₃ nicht eindeutig interpretierbar. Um die gewünschte Reaktion zwischen NH und SiO zu initiieren, dürfte eine selektive Anregung des Imidogens erforderlich sein, deren Optimierung Gegenstand laufender Untersuchungen ist.

Im letzten experimentellen Kapitel dieser Arbeit werden verschiedene denkbare Strategien zur Erzeugung des sehr instabilen und reaktiven Silylens SiH₂ aufgezeigt. Trotz Anwendung zahlreicher unterschiedlicher „Synthesemethoden“ gelang es bisher nicht, diese Spezies in einer Argonmatrix zu isolieren. Vielmehr konnte in Übereinstimmung mit Literaturangaben zu seiner Reaktivität gezeigt werden, daß SiH₂ gewissermaßen im Augenblick seiner Entstehung und ohne Aktivierung weiter reagiert. Dem endothermen Charakter des Silylens entsprechend war dies überwiegend der Zerfall in Silicium und Wasserstoff, in Anwesenheit von anderen Molekülen die Insertion in geeignete Bindungen dieser Spezies. Auf der Grundlage solcher Reaktionen konnten Monosilan SiH₄ und Dihalogendisilane als Insertionsprodukte von SiH₂ in H₂ oder SiH₂X₂ gedeutet werden.

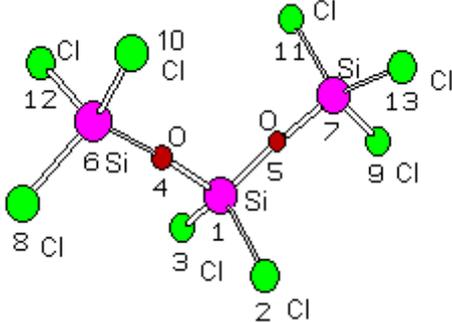
10. Anhang

10.1 Anhang zu Kapitel 5

$\text{Cl}_3\text{SiOSiCl}_3$	(1)	Punktgruppe:	C_2
Methode:	DFT/B3-LYP	Basis:	6-31G**
Geometrie:			
			
Interne Koordinaten [Å, Grad]:			
R1	R(2,1)	1.625	
R2	R(3,2)	2.0442	
R4	R(6,2)	3.2499	
A1	A(1,2,3)	109.033	
A2	A(1,2,4)	108.9905	
A3	A(3,2,4)	109.9154	
A4	A(1,2,5)	109.0485	
A5	A(2,1,6)	179.2985	
A6	A(3,2,6)	109.0322	
A7	A(4,2,6)	109.2944	
A8	A(5,2,6)	108.7449	
D1	D(3,2,1,6)	270.0639	
H_m° bei 298 K / a.u.	-3415.754558		
S_m° [cal/(mol·K)], 298 K	122.918		

10. Anhang

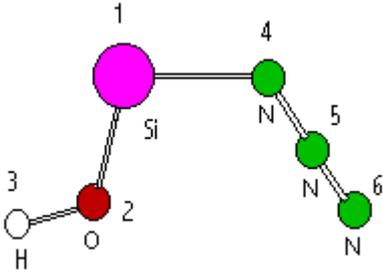
$\text{Cl}_3\text{SiOSi}(\text{O})\text{Cl}$	(2)	Punktgruppe:	C_1
Methode:	DFT/B3-LYP	Basis:	6-31G**
Geometrie:			
Interne Koordinaten [Å, Grad]:			
R1	R(2,1)	1.6315	
R2	R(3,2)	2.0392	
R3	R(4,2)	2.0428	
R4	R(5,2)	2.0431	
R5	R(6,1)	1.6176	
R6	R(6,2)	3.2492	
R7	R(7,6)	2.0315	
R8	R(8,6)	1.5200	
A1	A(1,2,3)	109.3036	
A2	A(1,2,4)	108.3604	
A3	A(3,2,4)	110.263	
A4	A(1,2,5)	108.4803	
A5	A(3,2,5)	110.0458	
A6	A(4,2,5)	110.342	
A7	A(2,1,6)	179.7389	
A8	A(3,2,6)	109.2672	
A9	A(4,2,6)	108.4865	
A10	A(1,6,8)	127.0985	
A11	A(2,6,8)	127.0864	
D1	D(7,6,1,2)	264.736	
D2	D(8,6,2,5)	130.8849	
H_m° bei 298 K / a.u.	-2570.479731		
S_m° [cal/(mol·K)], 298 K	114.922		

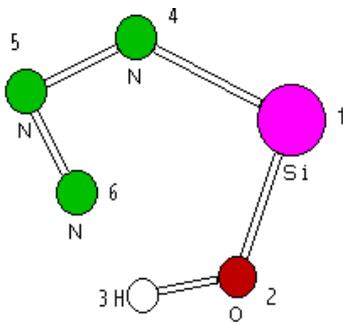
$\text{Cl}_3\text{SiOSiCl}_2\text{OSiCl}_3$	(3)	Punktgruppe:	C_2
Methode:	DFT/B3-LYP	Basis:	6-31G**
Geometrie:			
			
Interne Koordinaten [Å, Grad]:			
R1	R(2,1)	2.0414	
R3	R(4,1)	1.6234	
R4	R(5,1)	1.6238	
R5	R(6,4)	1.6304	
R6	R(7,5)	1.6235	
R7	R(8,6)	2.0466	
R8	R(9,7)	2.0448	
A1	A(2,1,3)	110.2464	
A2	A(2,1,4)	109.5301	
A4	A(2,1,5)	109.4926	
A6	A(4,1,5)	108.5739	
A7	A(1,4,6)	173.1188	
A9	A(4,6,8)	109.7317	
A11	A(4,6,10)	108.8406	
A12	A(8,6,10)	109.7396	
A15	A(4,6,12)	108.6069	
A16	A(8,6,12)	110.0158	
A17	A(10,6,12)	109.8815	
D1	D(6,4,1,2)	57.0954	
D5	D(7,5,1,3)	57.5358	
D9	D(12,6,4,1)	120.9098	
H_m° bei 298 K / a.u.	-4701.051619		
S_m° [cal/(mol·K)], 298 K	163.227		

10.2 Anhang zu Kapitel 7

SiO	(1)	Punktgruppe:	$C_{\infty v}$
Methode:	DFT/B3-LYP	Basis:	6-31G**
Geometrie:	Interne Koordinaten [\AA , Grad]:		
	R1	R(2,1)	1.524
H_m° bei 298 K / a.u.	-364.713860		
S_m° [cal/(mol·K)], 298 K	50.561		
Frequenzen [cm^{-1}] (IR-Intensitäten [$\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$])	v(Si-O)		1245 (31)

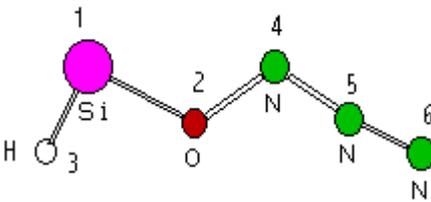
HN ₃	(2)	Punktgruppe:	C_s
Methode:	DFT/B3-LYP	Basis:	6-31G**
Geometrie:	<p style="text-align: center;">Interne Koordinaten [\AA, Grad]:</p>		
	R1	R(2,1)	1.0221
	R2	R(3,2)	1.2421
	R3	R(4,3)	1.1389
	A1	A(1,2,3)	109.8387
	A2	A(2,3,4)	171.4613
	D1	D(4,3,2,1)	180.
H_m° bei 298 K / a.u.	-164.760244		
S_m° [cal/(mol·K)], 298 K	57.177		
Frequenzen [cm^{-1}] (IR-Intensitäten [$\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$])	v ₁ (A') / v(H-N)		3487 (29)
	v ₂ (A')		2296 (317)
	v ₃ (A')		1306 (1.1)
	v ₄ (A') / δ (H N N)		1185 (213)
	v ₆ (A'')		602 (0.12)
	v ₅ (A') / δ (N N N)		529 (15)

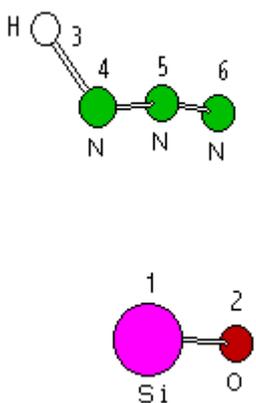
HO-Si-N ₃	(3)	Punktgruppe:	C _s																																				
Methode:	DFT/B3-LYP	Basis:	6-31G**																																				
Geometrie:	 <p style="text-align: center;">Interne Koordinaten [Å, Grad]:</p> <table border="1"> <tbody> <tr><td>R1</td><td>R(2,1)</td><td>1.6748</td></tr> <tr><td>R2</td><td>R(3,2)</td><td>0.966</td></tr> <tr><td>R3</td><td>R(4,1)</td><td>1.776</td></tr> <tr><td>R4</td><td>R(5,4)</td><td>1.233</td></tr> <tr><td>R5</td><td>R(6,5)</td><td>1.138</td></tr> <tr><td>A1</td><td>A(1,2,3)</td><td>114.9</td></tr> <tr><td>A2</td><td>A(2,1,4)</td><td>98.6</td></tr> <tr><td>A3</td><td>A(1,4,5)</td><td>125.7</td></tr> <tr><td>A4</td><td>L(4,5,6)</td><td>183.0</td></tr> <tr><td>A5</td><td>L(4,5,6)</td><td>177.4</td></tr> <tr><td>D1</td><td>D(3,2,1,4)</td><td>180.0</td></tr> <tr><td>D2</td><td>D(5,4,1,2)</td><td>-0.0637</td></tr> </tbody> </table>			R1	R(2,1)	1.6748	R2	R(3,2)	0.966	R3	R(4,1)	1.776	R4	R(5,4)	1.233	R5	R(6,5)	1.138	A1	A(1,2,3)	114.9	A2	A(2,1,4)	98.6	A3	A(1,4,5)	125.7	A4	L(4,5,6)	183.0	A5	L(4,5,6)	177.4	D1	D(3,2,1,4)	180.0	D2	D(5,4,1,2)	-0.0637
R1	R(2,1)	1.6748																																					
R2	R(3,2)	0.966																																					
R3	R(4,1)	1.776																																					
R4	R(5,4)	1.233																																					
R5	R(6,5)	1.138																																					
A1	A(1,2,3)	114.9																																					
A2	A(2,1,4)	98.6																																					
A3	A(1,4,5)	125.7																																					
A4	L(4,5,6)	183.0																																					
A5	L(4,5,6)	177.4																																					
D1	D(3,2,1,4)	180.0																																					
D2	D(5,4,1,2)	-0.0637																																					
H ^o _m bei 298 K / a.u.	-529.518243																																						
S ^o _m [cal/(mol·K)], 298 K	75.012																																						
Frequenzen [cm ⁻¹] (IR-Intensitäten [km·mol ⁻¹]):	v [cm ⁻¹]	H ¹⁶ OSiN ₃	H ¹⁸ OSiN ₃	Δ(¹⁶ O - ¹⁸ O)																																			
	v ₁	3849 (98)	3836 (96)	13																																			
	v ₂	2285 (599)	2285 (599)	0.0																																			
	v ₃	1345 (274)	1345 (274)	1.0																																			
	v ₄	841 (29)	833 (92)	8.0																																			
	v ₅	832 (249)	807 (177)	25																																			
	v ₆	699 (90)	699 (89)	0.0																																			
	v ₇	606 (15)	606 (15)	0.0																																			
	v ₈	562 (77)	562 (77)	0.0																																			
	v ₉	475 (97)	473 (97)	2.0																																			
	v ₁₀	343 (8.0)	337 (7.9)	5.0																																			
	v ₁₁	133 (4.1)	132 (4.2)	1.0																																			
	v ₁₂	108 (0.55)	105 (0.49)	3.0																																			

HO-Si-N ₃ , cycl.	(4)	Punktgruppe:	C _s																																																
Methode:	DFT/B3-LYP	Basis:	6-31G**																																																
Geometrie:	 <p>Interne Koordinaten [Å, Grad]:</p> <table> <tbody> <tr><td>R1</td><td>R(2,1)</td><td>1.6581</td></tr> <tr><td>R2</td><td>R(3,2)</td><td>0.969</td></tr> <tr><td>R3</td><td>R(4,1)</td><td>1.8258</td></tr> <tr><td>R4</td><td>R(5,3)</td><td>2.788</td></tr> <tr><td>R5</td><td>R(5,4)</td><td>1.5294</td></tr> <tr><td>R6</td><td>R(6,3)</td><td>2.3336</td></tr> <tr><td>R7</td><td>R(6,4)</td><td>1.6624</td></tr> <tr><td>R8</td><td>R(6,5)</td><td>1.187</td></tr> <tr><td>A1</td><td>A(1,2,3)</td><td>122.2071</td></tr> <tr><td>A2</td><td>A(2,1,4)</td><td>104.8352</td></tr> <tr><td>A3</td><td>A(2,3,5)</td><td>102.5389</td></tr> <tr><td>A4</td><td>A(1,4,5)</td><td>118.0146</td></tr> <tr><td>A5</td><td>A(3,5,4)</td><td>74.7997</td></tr> <tr><td>A6</td><td>A(1,2,6)</td><td>73.855</td></tr> <tr><td>D1</td><td>D(3,2,1,4)</td><td>-2.4716</td></tr> <tr><td>D2</td><td>D(6,2,1,4)</td><td>-4.263</td></tr> </tbody> </table>			R1	R(2,1)	1.6581	R2	R(3,2)	0.969	R3	R(4,1)	1.8258	R4	R(5,3)	2.788	R5	R(5,4)	1.5294	R6	R(6,3)	2.3336	R7	R(6,4)	1.6624	R8	R(6,5)	1.187	A1	A(1,2,3)	122.2071	A2	A(2,1,4)	104.8352	A3	A(2,3,5)	102.5389	A4	A(1,4,5)	118.0146	A5	A(3,5,4)	74.7997	A6	A(1,2,6)	73.855	D1	D(3,2,1,4)	-2.4716	D2	D(6,2,1,4)	-4.263
R1	R(2,1)	1.6581																																																	
R2	R(3,2)	0.969																																																	
R3	R(4,1)	1.8258																																																	
R4	R(5,3)	2.788																																																	
R5	R(5,4)	1.5294																																																	
R6	R(6,3)	2.3336																																																	
R7	R(6,4)	1.6624																																																	
R8	R(6,5)	1.187																																																	
A1	A(1,2,3)	122.2071																																																	
A2	A(2,1,4)	104.8352																																																	
A3	A(2,3,5)	102.5389																																																	
A4	A(1,4,5)	118.0146																																																	
A5	A(3,5,4)	74.7997																																																	
A6	A(1,2,6)	73.855																																																	
D1	D(3,2,1,4)	-2.4716																																																	
D2	D(6,2,1,4)	-4.263																																																	
H [°] _m bei 298 K / a.u.	-529.426973																																																		
S [°] _m [cal/(mol·K)], 298 K	77.457																																																		

HN ₃ SiO	(5)	Punktgruppe:	C _s																																							
Methode:	DFT/B3-LYP	Basis:	6-31G**																																							
Geometrie:	<p style="text-align: center;">Interne Koordinaten [Å, Grad]:</p> <table border="1"> <tbody> <tr><td>R1</td><td>R(2,1)</td><td>1.5235</td></tr> <tr><td>R2</td><td>R(3,1)</td><td>1.4801</td></tr> <tr><td>R3</td><td>R(4,1)</td><td>1.7263</td></tr> <tr><td>R4</td><td>R(5,4)</td><td>1.234</td></tr> <tr><td>R5</td><td>R(6,5)</td><td>1.136</td></tr> <tr><td>A1</td><td>A(2,1,3)</td><td>126.9082</td></tr> <tr><td>A2</td><td>A(2,1,4)</td><td>123.7149</td></tr> <tr><td>A3</td><td>A(3,1,4)</td><td>109.3769</td></tr> <tr><td>A4</td><td>A(1,4,5)</td><td>125.2015</td></tr> <tr><td>A5</td><td>L(4,5,6)</td><td>180.0</td></tr> <tr><td>A6</td><td>L(4,5,6)</td><td>174.738</td></tr> <tr><td>D1</td><td>D(5,4,1,2)</td><td>180.0</td></tr> <tr><td>D2</td><td>D(5,4,1,3)</td><td>0.0</td></tr> </tbody> </table>			R1	R(2,1)	1.5235	R2	R(3,1)	1.4801	R3	R(4,1)	1.7263	R4	R(5,4)	1.234	R5	R(6,5)	1.136	A1	A(2,1,3)	126.9082	A2	A(2,1,4)	123.7149	A3	A(3,1,4)	109.3769	A4	A(1,4,5)	125.2015	A5	L(4,5,6)	180.0	A6	L(4,5,6)	174.738	D1	D(5,4,1,2)	180.0	D2	D(5,4,1,3)	0.0
R1	R(2,1)	1.5235																																								
R2	R(3,1)	1.4801																																								
R3	R(4,1)	1.7263																																								
R4	R(5,4)	1.234																																								
R5	R(6,5)	1.136																																								
A1	A(2,1,3)	126.9082																																								
A2	A(2,1,4)	123.7149																																								
A3	A(3,1,4)	109.3769																																								
A4	A(1,4,5)	125.2015																																								
A5	L(4,5,6)	180.0																																								
A6	L(4,5,6)	174.738																																								
D1	D(5,4,1,2)	180.0																																								
D2	D(5,4,1,3)	0.0																																								
H ^o _m bei 298 K / a.u.	-529.499179																																									
S ^o _m [cal/(mol·K)], 298 K	74.627																																									
Frequenzen [cm ⁻¹] (IR-Intensitäten [km·mol ⁻¹]):	v [cm ⁻¹]	HN ₃ Si ¹⁶ O	HN ₃ Si ¹⁸ O	Δ(¹⁶ O - ¹⁸ O)																																						
	v ₁	2311 (602)	2311	0.0																																						
	v ₂	2263 (83)	2263	0.0																																						
	v ₃	1387 (296)	1386	1.0																																						
	v ₄	1252 (94)	1211	41																																						
	v ₅	876 (90)	874	2.0																																						
	v ₆	726 (98)	724	2.0																																						
	v ₇	586 (16)	586	0.0																																						
	v ₈	562 (12)	562	0.0																																						
	v ₉	538 (32)	537	1.0																																						
	v ₁₀	321 (26)	313	8.0																																						
	v ₁₁	124 (7.5)	122	2.0																																						
	v ₁₂	89.8 (8.8)	87.7	2.1																																						

10. Anhang

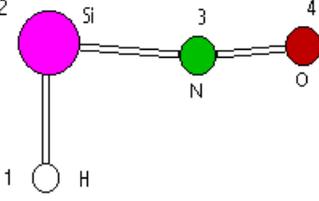
H-Si-ON ₃	(6)	Punktgruppe:	C _s																																				
Methode:	DFT/B3-LYP	Basis:	6-31G**																																				
Geometrie:	 <p style="text-align: center;">Interne Koordinaten [Å, Grad]:</p> <table border="1"> <tbody> <tr><td>R1</td><td>R(2,1)</td><td>1.7064</td></tr> <tr><td>R2</td><td>R(3,1)</td><td>1.5302</td></tr> <tr><td>R3</td><td>R(5,4)</td><td>1.1416</td></tr> <tr><td>R4</td><td>R(6,2)</td><td>1.4427</td></tr> <tr><td>R5</td><td>R(6,5)</td><td>1.2517</td></tr> <tr><td>A1</td><td>A(2,1,3)</td><td>88.832</td></tr> <tr><td>A2</td><td>A(1,2,6)</td><td>113.2119</td></tr> <tr><td>A3</td><td>L(4,5,6)</td><td>180.</td></tr> <tr><td>A4</td><td>L(4,5,6)</td><td>188.5344</td></tr> <tr><td>A5</td><td>A(2,6,5)</td><td>107.2542</td></tr> <tr><td>D1</td><td>D(6,2,1,3)</td><td>180.</td></tr> <tr><td>D2</td><td>D(5,6,2,1)</td><td>180.</td></tr> </tbody> </table>			R1	R(2,1)	1.7064	R2	R(3,1)	1.5302	R3	R(5,4)	1.1416	R4	R(6,2)	1.4427	R5	R(6,5)	1.2517	A1	A(2,1,3)	88.832	A2	A(1,2,6)	113.2119	A3	L(4,5,6)	180.	A4	L(4,5,6)	188.5344	A5	A(2,6,5)	107.2542	D1	D(6,2,1,3)	180.	D2	D(5,6,2,1)	180.
R1	R(2,1)	1.7064																																					
R2	R(3,1)	1.5302																																					
R3	R(5,4)	1.1416																																					
R4	R(6,2)	1.4427																																					
R5	R(6,5)	1.2517																																					
A1	A(2,1,3)	88.832																																					
A2	A(1,2,6)	113.2119																																					
A3	L(4,5,6)	180.																																					
A4	L(4,5,6)	188.5344																																					
A5	A(2,6,5)	107.2542																																					
D1	D(6,2,1,3)	180.																																					
D2	D(5,6,2,1)	180.																																					
H° _m bei 298 K / a.u.	-529.392373																																						
S° _m [cal/(mol·K)], 298 K	75.858																																						

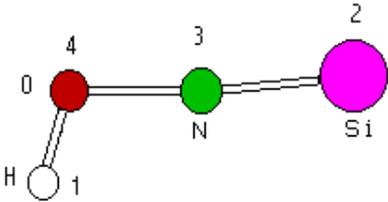
HN ₃ ·SiO	(7)	Punktgruppe:		C _s																																							
Methode:	DFT/B3-LYP	Basis:		6-31G**																																							
Geometrie:	 <p style="text-align: center;">Interne Koordinaten [Å, Grad]:</p> <table border="1" style="margin-left: auto; margin-right: auto;"> <tbody> <tr><td>R1</td><td>R(2,1)</td><td>1.5309</td></tr> <tr><td>R2</td><td>R(4,1)</td><td>2.6269</td></tr> <tr><td>R3</td><td>R(4,3)</td><td>1.0207</td></tr> <tr><td>R4</td><td>R(5,4)</td><td>1.2505</td></tr> <tr><td>R5</td><td>R(6,5)</td><td>1.1336</td></tr> <tr><td>A1</td><td>A(2,1,4)</td><td>88.7907</td></tr> <tr><td>A2</td><td>A(1,4,3)</td><td>142.5625</td></tr> <tr><td>A3</td><td>A(1,4,5)</td><td>106.4803</td></tr> <tr><td>A4</td><td>A(3,4,5)</td><td>110.9413</td></tr> <tr><td>A5</td><td>L(4,5,6)</td><td>170.1358</td></tr> <tr><td>A6</td><td>L(4,5,6)</td><td>184.0081</td></tr> <tr><td>D1</td><td>D(3,4,1,2)</td><td>178.4779</td></tr> <tr><td>D2</td><td>D(5,4,1,2)</td><td>0.1853</td></tr> </tbody> </table>				R1	R(2,1)	1.5309	R2	R(4,1)	2.6269	R3	R(4,3)	1.0207	R4	R(5,4)	1.2505	R5	R(6,5)	1.1336	A1	A(2,1,4)	88.7907	A2	A(1,4,3)	142.5625	A3	A(1,4,5)	106.4803	A4	A(3,4,5)	110.9413	A5	L(4,5,6)	170.1358	A6	L(4,5,6)	184.0081	D1	D(3,4,1,2)	178.4779	D2	D(5,4,1,2)	0.1853
R1	R(2,1)	1.5309																																									
R2	R(4,1)	2.6269																																									
R3	R(4,3)	1.0207																																									
R4	R(5,4)	1.2505																																									
R5	R(6,5)	1.1336																																									
A1	A(2,1,4)	88.7907																																									
A2	A(1,4,3)	142.5625																																									
A3	A(1,4,5)	106.4803																																									
A4	A(3,4,5)	110.9413																																									
A5	L(4,5,6)	170.1358																																									
A6	L(4,5,6)	184.0081																																									
D1	D(3,4,1,2)	178.4779																																									
D2	D(5,4,1,2)	0.1853																																									
H ^o _m bei 298 K / a.u.	-529.478851																																										
S ^o _m [cal/(mol·K)] bei 298 K	83.660																																										
Frequenzen [cm ⁻¹] (IR-Intensitäten [km·mol ⁻¹]):	v [cm ⁻¹]	Si ¹⁶ O·HN ₃	Si ¹⁸ O·HN ₃	Δ(¹⁶ O - ¹⁸ O)																																							
	v ₁	3506 (38)	3481 (39)	25.0																																							
	v ₂	2307 (286)	2299 (292)	8.0																																							
	v ₃	1293 (4)	1285 (9.6)	-																																							
	v ₄	1219 (54)	1194 (172)	-																																							
	v ₅	1205 (140)	1125 (6.6)	-																																							
	v ₆	595 (0.0)	594 (0.0)	1.0																																							
	v ₇	504 (10)	504 (9.6)	0.0																																							
	v ₈	200 (16)	190 (14)	10																																							
	v ₉	113 (33)	113 (33)	0.0																																							
	v ₁₀	102 (50)	99.8 (71)	2.2																																							

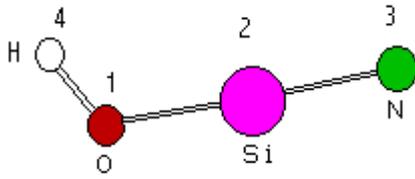
10. Anhang

v_{11}	80 (0.31)	78 (0.38)	2.0
v_{12}	72 (76)	69 (50)	3.0

HNSiO	(8)	Punktgruppe:	C_s	
Methode:	DFT/B3-LYP	Basis:	6-31G**	
Geometrie:				
Geometrie: Interne Koordinaten [Å, Grad]:				
R1	R(2,1)	1.0103		
R2	R(3,2)	1.5745		
R3	R(4,3)	1.5233		
A1	A(1,2,3)	129.6727		
A2	A(2,3,4)	165.1645		
D1	D(4,3,2,1)	180.		
H_m° bei 298 K / a.u.	-420.008085			
S_m° [cal/(mol·K)], 298 K	62.019			
Frequenzen [cm^{-1}] (IR-Intensitäten [$\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$]):	ν [cm^{-1}]	HNSi ^{16}O	HNSi ^{18}O	$\Delta(^{16}\text{O} - ^{18}\text{O})$
	$\nu_1(\text{H-N})$	3680 (91)	3680 (91)	0.0
	$\nu_2(\text{NSiO})$	1401 (72)	1380 (69)	21
	$\nu_3(\text{NSiO})$	974 (6.5)	948 (7.2)	26
	$\nu_4/\delta(\text{H-N-Si})$	497 (129)	497 (129)	0.0
	$\nu_6(\text{A}_2)/\delta(\text{N-Si-O})$	317 (6.5)	313 (3.5)	4.0
	$\nu_5(\text{A}_1)/\delta(\text{N-Si-O})$	260 (36)	257 (34)	3.0

HSiNO (9)		Punktgruppe:	C ₁																		
Methode:	DFT/B3-LYP	Basis:	6-31G**																		
Geometrie:																					
Geometrie:	Interne Koordinaten [Å, Grad]: <table border="1"> <tbody> <tr> <td>R1</td> <td>R(2,1)</td> <td>1.5162</td> </tr> <tr> <td>R2</td> <td>R(3,2)</td> <td>1.6729</td> </tr> <tr> <td>R3</td> <td>R(4,3)</td> <td>1.1862</td> </tr> <tr> <td>A1</td> <td>A(1,2,3)</td> <td>86.5721</td> </tr> <tr> <td>A2</td> <td>A(2,3,4)</td> <td>169.8573</td> </tr> <tr> <td>D1</td> <td>D(4,3,2,1)</td> <td>-178.982</td> </tr> </tbody> </table>			R1	R(2,1)	1.5162	R2	R(3,2)	1.6729	R3	R(4,3)	1.1862	A1	A(1,2,3)	86.5721	A2	A(2,3,4)	169.8573	D1	D(4,3,2,1)	-178.982
R1	R(2,1)	1.5162																			
R2	R(3,2)	1.6729																			
R3	R(4,3)	1.1862																			
A1	A(1,2,3)	86.5721																			
A2	A(2,3,4)	169.8573																			
D1	D(4,3,2,1)	-178.982																			
H° _m bei 298 K / a.u.	-419.938640																				
S° _m [cal/(mol·K)], 298 K	62.474																				

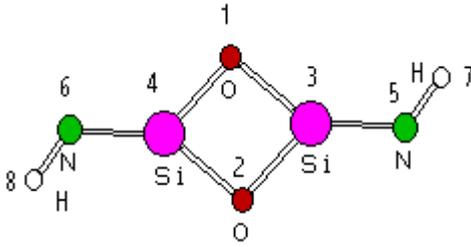
HONSi (10)		Punktgruppe:	C _s																		
Methode:	DFT/B3-LYP	Basis:	6-31G**																		
Geometrie:																					
Geometrie:	Interne Koordinaten [Å, Grad]: <table border="1"> <tbody> <tr> <td>R1</td> <td>R(3,2)</td> <td>1.5692</td> </tr> <tr> <td>R2</td> <td>R(4,1)</td> <td>0.9719</td> </tr> <tr> <td>R3</td> <td>R(4,3)</td> <td>1.3488</td> </tr> <tr> <td>A1</td> <td>A(2,3,4)</td> <td>174.4671</td> </tr> <tr> <td>A2</td> <td>A(1,4,3)</td> <td>105.7234</td> </tr> <tr> <td>D1</td> <td>D(1,4,3,2)</td> <td>180.</td> </tr> </tbody> </table>			R1	R(3,2)	1.5692	R2	R(4,1)	0.9719	R3	R(4,3)	1.3488	A1	A(2,3,4)	174.4671	A2	A(1,4,3)	105.7234	D1	D(1,4,3,2)	180.
R1	R(3,2)	1.5692																			
R2	R(4,1)	0.9719																			
R3	R(4,3)	1.3488																			
A1	A(2,3,4)	174.4671																			
A2	A(1,4,3)	105.7234																			
D1	D(1,4,3,2)	180.																			
H° _m bei 298 K / a.u.	-419.957304																				
S° _m [cal/(mol·K)], 298 K	61.744																				

HOSiN	(11)	Punktgruppe:	C ₁
Methode:	DFT/B3-LYP	Basis:	6-31G**
Geometrie:			
			
Interne Koordinaten [Å, Grad]:			
	R1	R(2,1)	1.6392
	R2	R(3,2)	1.5684
	R3	R(4,1)	0.9677
	A1	A(1,2,3)	177.1459
	A2	A(2,1,4)	117.7551
	D1	D(3,2,1,4)	-0.915
H° _m bei 298 K / a.u.	-419.951277		
S° _m [cal/(mol·K)], 298 K	64.834		

N ₂ H ⁺	(12)	Punktgruppe:	C _s
Methode:	DFT/B3-LYP	Basis:	6-31G**
Geometrie:			
Interne Koordinaten [Å, Grad]:			
	R1	R(N,N)	1.0995
	R2	R(H,N)	1.0393
	R3	R(H,N)	2.1387
	A1	A(N,N,H)	179.9751
H° _m bei 298 K / a.u.	-109.703079		
S° _m [cal/(mol·K)], 298 K	37.129		
Frequenzen [cm ⁻¹] (IR-Intensitäten [km·mol ⁻¹]):		v ₁	3402 (673)
		v ₂	2392 (16)
		v ₃	697 (152)

NSiO⁻		(13)		Punktgruppe:		C_{∞v}	
Methode:		DFT/B3-LYP		Basis:		6-31G**	
Geometrie:		Interne Koordinaten [Å, Grad]:					
	R1	R(Si-N)			1.5859		
	R2	R(Si-O)			1.5596		
	A1	A(O-Si-N)			179.9353		
H^o_m bei 298 K / a.u.		-419.433117					
S^o_m [cal/(mol·K)], 298 K		49.111					
Frequenzen [cm⁻¹] (IR-Intensitäten [km·mol⁻¹):	v [cm⁻¹]		¹⁶OSiN⁻	¹⁸OSiN⁻	Δ(¹⁶O - ¹⁸O)		
	v₁		1320 (59)	1302 (53)	13.0		
	v₂		927 (13)	899 (12)	0.0		
	v₃		212 (15)	209 (14)	0.0		

·NSiO		(14)		Punktgruppe:		C_{∞v}	
Methode:		DFT/B3-LYP		Basis:		6-31G**	
Geometrie:		Interne Koordinaten [Å, Grad]:					
	R1	R(Si-N)			1.6488		
	R2	R(Si-O)			1.5259		
	A1	A(O-Si-N)			179.9961		
H^o_m bei 298 K / a.u.		-419.332982					
S^o_m [cal/(mol·K)], 298 K		47.707					
Frequenzen [cm⁻¹] (IR-Intensitäten [km·mol⁻¹):	v [cm⁻¹]		¹⁶OSiN	¹⁸OSiN	Δ(¹⁶O - ¹⁸O)		
	v₁		1300 (17)	1267(15)	33		
	v₂		874 (2.2)	858(2.5)	16		
	v₃		191 (61)	187(59)	4.0		

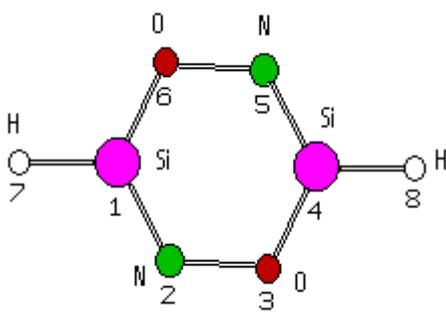
HN(SiO) ₂ NH	(15)	Punktgruppe: C ₂																																								
Methode:	DFT/B3-LYP	Basis: 6-31G**																																								
Geometrie:	 <p style="text-align: center;">Interne Koordinaten [Å, Grad]:</p> <table border="1"> <tbody> <tr><td>R1</td><td>R(3,2)</td><td>1.6808</td></tr> <tr><td>R3</td><td>R(4,3)</td><td>2.4001</td></tr> <tr><td>R5</td><td>R(6,4)</td><td>1.5789</td></tr> <tr><td>R7</td><td>R(8,6)</td><td>1.0132</td></tr> <tr><td>A1</td><td>A(2,3,4)</td><td>44.7819</td></tr> <tr><td>A3</td><td>A(2,3,5)</td><td>127.8971</td></tr> <tr><td>A4</td><td>A(4,3,5)</td><td>172.6786</td></tr> <tr><td>A7</td><td>A(3,5,7)</td><td>123.3013</td></tr> <tr><td>D1</td><td>D(1,4,3,2)</td><td>180.0432</td></tr> <tr><td>D2</td><td>D(1,4,3,5)</td><td>179.4092</td></tr> <tr><td>D4</td><td>D(6,4,3,5)</td><td>178.7746</td></tr> <tr><td>D5</td><td>D(7,5,3,2)</td><td>180.1268</td></tr> <tr><td>D6</td><td>D(7,5,3,4)</td><td>180.6933</td></tr> </tbody> </table>			R1	R(3,2)	1.6808	R3	R(4,3)	2.4001	R5	R(6,4)	1.5789	R7	R(8,6)	1.0132	A1	A(2,3,4)	44.7819	A3	A(2,3,5)	127.8971	A4	A(4,3,5)	172.6786	A7	A(3,5,7)	123.3013	D1	D(1,4,3,2)	180.0432	D2	D(1,4,3,5)	179.4092	D4	D(6,4,3,5)	178.7746	D5	D(7,5,3,2)	180.1268	D6	D(7,5,3,4)	180.6933
R1	R(3,2)	1.6808																																								
R3	R(4,3)	2.4001																																								
R5	R(6,4)	1.5789																																								
R7	R(8,6)	1.0132																																								
A1	A(2,3,4)	44.7819																																								
A3	A(2,3,5)	127.8971																																								
A4	A(4,3,5)	172.6786																																								
A7	A(3,5,7)	123.3013																																								
D1	D(1,4,3,2)	180.0432																																								
D2	D(1,4,3,5)	179.4092																																								
D4	D(6,4,3,5)	178.7746																																								
D5	D(7,5,3,2)	180.1268																																								
D6	D(7,5,3,4)	180.6933																																								
H° _m bei 298 K / a.u.	-840.167964																																									
S° _m [cal/(mol·K)], 298 K	80.180																																									
Frequenzen [cm ⁻¹] (IR-Intensitäten [km·mol ⁻¹]):	v [cm ⁻¹]	HN(Si ¹⁶ O) ₂ NH	HN(Si ¹⁸ O) ₂ NH	Δ(¹⁶ O - ¹⁸ O)																																						
	v ₁	3639 (0)	3639 (0)	0.0																																						
	v ₂	3638 (124)	3638 (124)	0.0																																						
	v ₃	1264 (0)	1263 (0)	1.0																																						
	v ₄	1226 (359)	1223 (359)	3.0																																						
	v ₅	895 (229)	867 (229)	28																																						
	v ₆	840 (0)	797 (0)	43																																						
	v ₇	771 (311)	741 (302)	30																																						
	v ₈	688 (0)	658 (0)	30																																						
	v ₉	608 (0)	607 (0)	1.0																																						
	v ₁₀	587 (188)	585 (179)	2.0																																						
	v ₁₁	514 (87)	512 (95)	2.0																																						
	v ₁₂	501 (0)	500 (0)	1.0																																						
	v ₁₃	476 (0)	474 (0)	2.0																																						

	v_{14}	376 (127)	367 (119)	9.0
	v_{15}	278 (0)	275 (0)	3.0
	v_{16}	212 (37)	210 (36)	2.0
	v_{17}	194 (0.0)	194 (0.0)	0
	v_{18}	88.8 (8.1)	87.7 (7.8)	1.1

O(SiNH) ₂ O	(16)	Punktgruppe:	C ₂
Methode:	DFT/B3-LYP	Basis:	6-31G**
Geometrie:			
Interne Koordinaten [Å, Grad]:			
R1	R(3,1)	1.7274	
R2	R(3,2)	1.7272	
R5	R(4,3)	2.5101	
R6	R(5,3)	1.5223	
R8	R(7,1)	1.0069	
A1	A(1,3,2)	86.7965	
A2	A(3,1,4)	93.2035	
A5	A(1,3,4)	43.3951	
A6	A(2,3,4)	43.4014	
A9	A(1,3,5)	136.5776	
A10	A(2,3,5)	136.6259	
A13	A(3,1,7)	133.4106	
A14	A(4,1,7)	133.3858	
D1	D(2,3,1,4)	0.037	
D2	D(2,3,1,7)	179.9462	
D3	D(4,3,1,7)	179.9092	
D4	D(5,3,1,4)	180.0146	
D5	D(5,3,1,7)	-0.0762	
D7	D(1,3,2,8)	180.0537	
D9	D(5,3,2,4)	179.9854	
H° _m bei 298 K / a.u.		-840.207959	
S° _m [cal/(mol·K)], 298 K		78.619	

10. Anhang

Frequenzen [cm^{-1}] (IR-Intensitäten [$\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$]):	ν [cm^{-1}]	$^{16}\text{O}(\text{SiNH})_2^{16}\text{O}$	$^{18}\text{O}(\text{SiNH})_2^{18}\text{O}$	$\Delta(^{16}\text{O} - ^{18}\text{O})$
	ν_1	3710 (0)	3710 (0)	0.0
ν_2	3709 (237)	3709 (237)	0.0	
ν_3	1314 (0)	1279 (0)	35	
ν_4	1300 (489)	1268 (516)	32	
ν_5	1063 (150)	1057 (118)	6.0	
ν_6	1000 (0)	999.9 (0)	0.0	
ν_7	941 (222)	941 (220)	0.0	
ν_8	920 (0)	916 (0)	4.0	
ν_9	756 (40)	748 (37)	8.0	
ν_{10}	700 (0)	699 (0)	1.0	
ν_{11}	584 (186)	584 (185)	0.0	
ν_{12}	452 (0)	440 (0)	12	
ν_{13}	398 (144)	397 (140)	1.0	
ν_{14}	365 (0)	365 (0)	0.0	
ν_{15}	297 (0)	291 (0)	6.0	
ν_{16}	277 (0)	273 (0)	4.0	
ν_{17}	235 (47)	225 (43)	10	
ν_{18}	101 (15)	96.8 (14)	4.2	

H(SiNO) ₂ H	(17)	Punktgruppe:	C _s																																																						
Methode:	DFT/B3-LYP	Basis:	6-31G**																																																						
Geometrie:																																																									
																																																									
Interne Koordinaten [Å, Grad]:																																																									
<table style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tbody> <tr><td>R1</td><td>R(2,1)</td><td>1.6347</td></tr> <tr><td>R2</td><td>R(3,2)</td><td>1.4721</td></tr> <tr><td>R3</td><td>R(4,1)</td><td>2.9369</td></tr> <tr><td>R4</td><td>R(4,3)</td><td>1.648</td></tr> <tr><td>R8</td><td>R(7,1)</td><td>1.465</td></tr> <tr><td>A1</td><td>A(1,2,3)</td><td>122.0458</td></tr> <tr><td>A2</td><td>A(2,1,4)</td><td>60.9141</td></tr> <tr><td>A3</td><td>A(2,3,4)</td><td>111.1029</td></tr> <tr><td>A4</td><td>A(1,4,3)</td><td>65.9297</td></tr> <tr><td>A5</td><td>A(1,4,5)</td><td>60.9133</td></tr> <tr><td>A6</td><td>A(3,4,5)</td><td>126.8417</td></tr> <tr><td>A12</td><td>A(6,1,7)</td><td>114.7856</td></tr> <tr><td>A14</td><td>A(5,4,8)</td><td>118.3718</td></tr> <tr><td>D1</td><td>D(3,2,1,4)</td><td>0.6419</td></tr> <tr><td>D3</td><td>D(3,2,1,7)</td><td>-179.8568</td></tr> <tr><td>D4</td><td>D(4,3,2,1)</td><td>-1.0716</td></tr> <tr><td>D5</td><td>D(3,4,1,2)</td><td>-0.5323</td></tr> <tr><td>D6</td><td>D(3,4,1,6)</td><td>179.0492</td></tr> </tbody> </table>				R1	R(2,1)	1.6347	R2	R(3,2)	1.4721	R3	R(4,1)	2.9369	R4	R(4,3)	1.648	R8	R(7,1)	1.465	A1	A(1,2,3)	122.0458	A2	A(2,1,4)	60.9141	A3	A(2,3,4)	111.1029	A4	A(1,4,3)	65.9297	A5	A(1,4,5)	60.9133	A6	A(3,4,5)	126.8417	A12	A(6,1,7)	114.7856	A14	A(5,4,8)	118.3718	D1	D(3,2,1,4)	0.6419	D3	D(3,2,1,7)	-179.8568	D4	D(4,3,2,1)	-1.0716	D5	D(3,4,1,2)	-0.5323	D6	D(3,4,1,6)	179.0492
R1	R(2,1)	1.6347																																																							
R2	R(3,2)	1.4721																																																							
R3	R(4,1)	2.9369																																																							
R4	R(4,3)	1.648																																																							
R8	R(7,1)	1.465																																																							
A1	A(1,2,3)	122.0458																																																							
A2	A(2,1,4)	60.9141																																																							
A3	A(2,3,4)	111.1029																																																							
A4	A(1,4,3)	65.9297																																																							
A5	A(1,4,5)	60.9133																																																							
A6	A(3,4,5)	126.8417																																																							
A12	A(6,1,7)	114.7856																																																							
A14	A(5,4,8)	118.3718																																																							
D1	D(3,2,1,4)	0.6419																																																							
D3	D(3,2,1,7)	-179.8568																																																							
D4	D(4,3,2,1)	-1.0716																																																							
D5	D(3,4,1,2)	-0.5323																																																							
D6	D(3,4,1,6)	179.0492																																																							
Geometrie:																																																									
H° _m bei 298 K / a.u.	-839.951987																																																								
S° _m [cal/(mol·K)], 298 K	81.254																																																								
Frequenzen [cm ⁻¹] (IR-Intensitäten [km·mol ⁻¹]):	ν [cm ⁻¹]	H(¹⁶ OSiN) ₂ H																																																							
	ν ₁	3710 (0)																																																							
	ν ₂	3709 (237)																																																							
	ν ₃	1314 (0)																																																							
	ν ₄	1300 (489)																																																							
	ν ₅	1063 (150)																																																							
	ν ₆	1000 (0)																																																							
	ν ₇	941 (222)																																																							
	ν ₈	920 (0)																																																							
	ν ₉	756 (40)																																																							
	ν ₁₀	700 (0)																																																							
	ν ₁₁	584 (186)																																																							

ν_{12}	452 (0)
ν_{13}	398 (144)
ν_{14}	365 (0)
ν_{15}	297 (0)
ν_{16}	277 (0)
ν_{17}	235 (47)
ν_{18}	101 (15)

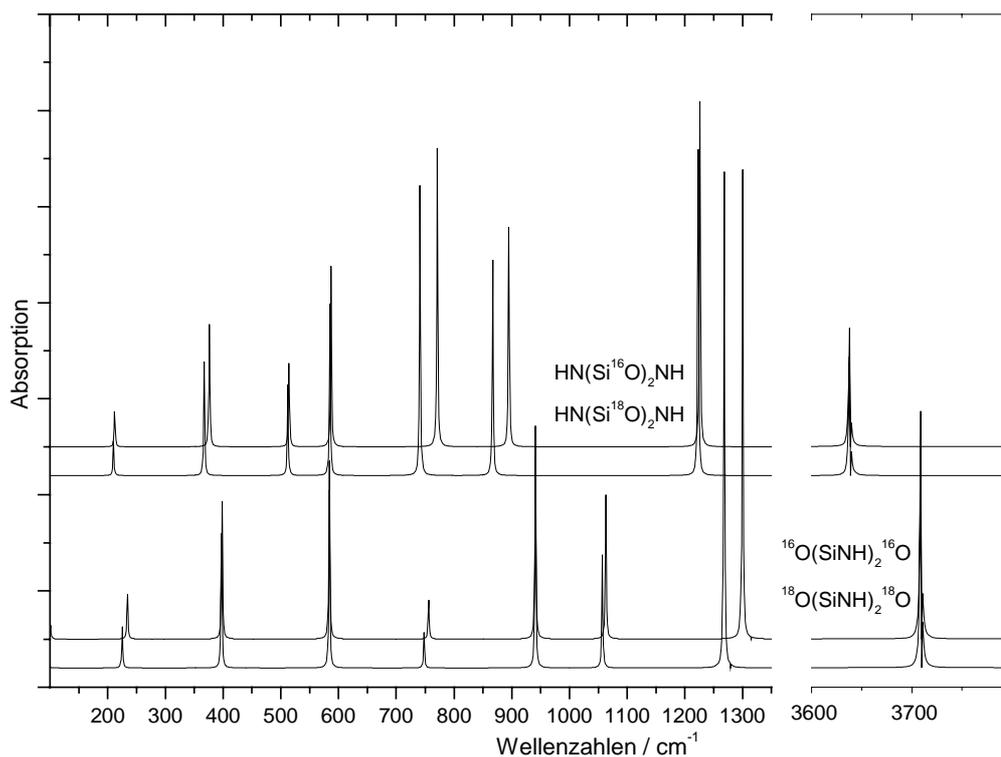


Abb. 9.1: Gegenüberstellung der berechneten^a Spektren von den $\text{HNSi}^{16/18}\text{O}$ -Dimeren **(15)** und **(16)**

^a DFT/B3-LYP, 6-31G**-Basis

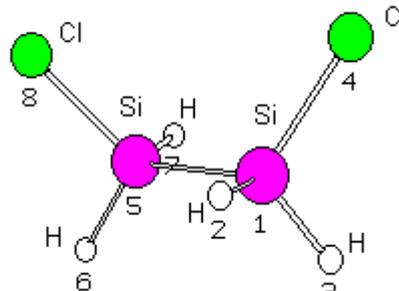
10.3 Anhang zu Kapitel 8

SiH ₂ Cl ₂	(1)	Punktgruppe:	C _{2v}
Methode:	DFT/B3-LYP	Basis:	6-31G**
Interne Koordinaten [Å, Grad]			
Geometrie:	R1 R(Si,H)	1.4752	
	R3 R(Si,Cl)	2.0659	
	A1 A(H,Si,H)	112.933	
	A2 A(H,Si,Cl)	108.3039	
	A6 A(Cl,Si,Cl)	110.7078	
H ^o _m bei 298 K / a.u.	-1211.156746		
S ^o _m [cal/(mol·K)], 298 K	68.616		
Frequenzen [cm ⁻¹] (IR-Intensitäten [km·mol ⁻¹]):	v ₁	2306	(115)
	v ₂	2288	(82.6)
	v ₃	961.0	(131)
	v ₄	889.3	(286)
	v ₅	711.9	(0.0)
	v ₆	594.5	(43.0)
	v ₇	576.7	(140)
	v ₈	514.0	(47.7)
	v ₉	184.5	(3.94)

SiH ₂ Br ₂	(2)	Punktgruppe:	C _{2v}
Methode:	DFT/B3-LYP	Basis:	6-31G**
Interne Koordinaten [Å, Grad]			
Geometrie:	R1 R(Si,H)	1.4754	
	R2 R(Si,Br)	2.2189	
	A1 A(H,Si,H)	112.9499	
	A2 A(H,Si,Br)	107.8183	
	A3 A(Br,Si,Br)	112.71	
H ^o _m bei 298 K / a.u.	-5434.181282		
S ^o _m [cal/(mol·K)], 298 K	74.196		
Frequenzen [cm ⁻¹] (IR-Intensitäten [km·mol ⁻¹]):	v ₁	2304	(98.1)
	v ₂	2282	(81.2)
	v ₃	948.0	(129)
	v ₄	870.7	(324)
	v ₅	733.3	(0.0)
	v ₆	535.4	(20.1)
	v ₇	479.2	(102)
	v ₈	394.7	(24.0)
	v ₉	114.7	(0.88)

1.1 Dichlordisilan		(3)	Punktgruppe:		C ₁
Methode:		DFT/B3-LYP		Basis: 6-31G**	
Geometrie:					
Interne Koordinaten [Å, Grad]:					
R1	R(2,1)	1.4826			
R2	R(3,1)	2.0916			
R4	R(5,1)	2.3552			
R5	R(6,5)	1.4863			
R6	R(7,5)	1.4882			
A1	A(2,1,3)	106.6034			
A2	A(2,1,4)	106.5988			
A3	A(3,1,4)	108.9543			
A4	A(2,1,5)	115.4553			
A5	A(3,1,5)	109.4857			
A6	A(4,1,5)	109.5397			
A7	A(1,5,6)	108.7904			
A8	A(1,5,7)	108.9678			
A9	A(6,5,7)	110.1452			
A10	A(1,5,8)	109.0115			
A11	A(6,5,8)	110.1393			
A12	A(7,5,8)	109.7565			
D1	D(6,5,1,2)	180.0541			
D2	D(6,5,1,3)	59.7806			
D3	D(6,5,1,4)	-59.6375			
D9	D(8,5,1,4)	60.4883			
H° _m bei 298 K / a.u.		-1501.953358			
S° _m [cal/(mol·K)], 298 K		84.978			
Frequenzen [cm ⁻¹] (IR-Intensitäten [km·mol ⁻¹]):		v ₁		2243 (150)	
		v ₂		2237 (8.41)	
		v ₃		2230 (82.3)	
		v ₄		2215 (55.6)	
		v ₅		942 (43.0)	
		v ₆		940 (54.0)	
		v ₇		884 (141)	
		v ₈		787 (93.0)	
		v ₉		765 (255)	

V ₁₀	559 (58.6)
V ₁₁	526 (29.2)
V ₁₂	522 (51.6)
V ₁₃	503 (80.4)
V ₁₄	381 (19.3)
V ₁₅	189 (6.07)
V ₁₆	145 (6.25)
V ₁₇	110 (0.86)
V ₁₈	98.2 (0.10)

1.2 Dichlordisilan	(4)	Punktgruppe:	C ₁
Methode:	DFT/B3-LYP	Basis:	6-31G**
Geometrie:			
			
Interne Koordinaten [Å, Grad]:			
R1	R(2,1)	1.4852	
R2	R(3,1)	1.4878	
R3	R(4,1)	2.0967	
R4	R(5,1)	2.3606	
R5	R(6,5)	1.4878	
R6	R(7,5)	1.4852	
R7	R(8,5)	2.0968	
A1	A(2,1,3)	109.7427	
A2	A(2,1,4)	108.094	
A3	A(3,1,4)	107.6705	
A4	A(2,1,5)	111.327	
A5	A(3,1,5)	110.2452	
A6	A(4,1,5)	109.6653	
A7	A(1,5,6)	110.2439	
A8	A(1,5,7)	111.3285	
A9	A(6,5,7)	109.7427	
A10	A(1,5,8)	109.6653	
A11	A(6,5,8)	107.6709	
A12	A(7,5,8)	108.0933	

10. Anhang

	D1	D(6,5,1,2)	66.0657
	D2	D(6,5,1,3)	-55.974
	D3	D(6,5,1,4)	-174.3577
	D4	D(7,5,1,2)	-171.8944
	D5	D(7,5,1,3)	66.0659
H_m° bei 298 K / a.u.	-1501.949454		
S_m° [cal/(mol·K)], 298 K	85.358		
Frequenzen [cm^{-1}] (IR-Intensitäten [$\text{km}\cdot\text{mol}^{-1}$]):	ν_1		2240 (151)
	ν_2		2235 (10.1)
	ν_3		2223 (126)
	ν_4		2213 (57.9)
	ν_5		950 (64.6)
	ν_6		923 (103)
	ν_7		841 (96.6)
	ν_8		800 (429)
	ν_9		696 (0.12)
	ν_{10}		679 (8.66)
	ν_{11}		541 (51.6)
	ν_{12}		523 (9.07)
	ν_{13}		515 (58.1)
	ν_{14}		422 (45.2)
	ν_{15}		385 (18.9)
	ν_{16}		158 (7.49)
	ν_{17}		93.4 (0.52)
	ν_{18}		41.2 (0.91)

Abbildungsverzeichnis

Abb. 3.1:	Matrixanlage, FT-IR-Spektrometer und Ofenflansch in der Arbeitsanordnung	26
Abb. 4.1:	Matrix-UV/VIS-Spektrum matrixisolierter Aluminiumatome bei 15 K in festem Argon	32
Abb. 4.2:	IR-Matrixspektrum von Al ¹⁶ OSi in festem Argon nach der Kokondensation von Aluminiumatomen mit Si ¹⁶ O.....	34
Abb. 4.3:	IR-Matrixspektrum von Al ¹⁸ OSi in festem Argon nach der Kokondensation von Al-Atomen mit Si ¹⁸ O.....	35
Abb. 4.4:	Ramanspektrum der Valenzschwingung ν_3 von Al ¹⁶ OSi, bzw. Al ¹⁸ OSi in festem Methan	36
Abb. 4.5:	Ramanspektrum der Valenzschwingung ν_1 von Al ¹⁶ OSi, bzw. Al ¹⁸ OSi in festem Methan	37
Abb. 4.6:	Theoretische IR-Spektren für Al ^{16/18} OSi und Al(¹⁶ OSi) ₂	44
Abb. 4.7:	SOMO von AlOSi, Molekülebene.....	52
Abb. 4.8:	LUMO von Al ₂ O, Molekülebene	52
Abb. 4.9:	Valenz-MO-Diagramm für das Al-Atom, Al ₂ O, AlOSi und SiO.....	55
Abb. 4.10:	Gegenüberstellung der geometrischen Daten und berechneter Partialladungen bisher charakterisierter molekularer Metall-SiO-Verbindungen; zum Vergleich sind auch SiO, SiO ⁻ , NaCN und Al ₂ O abgebildet.....	58
Abb. 5.1:	Abhängigkeit der Enthalpie von der Reaktionskoordinate für die Reaktion von SiCl ₄ und O ₂	60
Abb 5.2:	Konturliniendiagramme des HOMO's (¹ A') von OPCl und des SOMO's (² A') von OSiCl.....	68
Abb. 5.3:	Gleichgewichtslage der Gasphasenspezies im System O / Si / Cl bei einem Gesamtdruck von 10 ⁻⁴ mbar; SiCl ₄ : O ₂ = 1:1	71
Abb. 5.4:	Gleichgewichtslage der Gasphasenspezies im System O/Si / Cl bei einem Gesamtdruck von 10 ⁻⁴ mbar; SiCl ₄ : O ₂ = 7:3	72
Abb. 5.5:	Gleichgewichtslage der Gasphasenspezies im System O / Si / Cl bei einem Gesamtdruck von 10 ⁻⁴ mbar; SiCl ₄ : O ₂ = 3:7	73
Abb. 5.6:	Matrix-IR-Spektrum einer Hexachlordisiloxan-Ar-Mischung (1:100)	74
Abb. 5.7:	Gegenüberstellung der Matrixspektren von unzersetztem und thermolysiertem thermolysiertem Hexachlordisiloxan Cl ₆ Si ₂ O verdünnt mit Argon (1:100)	75
Abb. 5.8:	Gegenüberstellung der Matrixspektren von unzersetztem und thermolysiertem thermolysiertem Hexachlordisiloxan Cl ₆ Si ₂ O-O ₂ -(3:1)-Gemisch verdünnt mit Argon (1:100).....	76

Abb. 5.9:	Gegenüberstellung der Spektren von matrixisoliertem Octachlortrisiloxan und seinen Zersetzungsprodukten (SiO , OSiCl , SiCl_2 , SiCl_4)	78
Abb. 5.10:	Analyse der matrixisolierten Zersetzungsprodukte des Octachlortrisiloxans bei $1240\text{ }^\circ\text{C}$	79
Abb. 5.11:	Resultat der Kokondensation der Thermolyseprodukte ($1240\text{ }^\circ\text{C}$) eines 1:1- SiCl_4 - O_2 -Gemisches mit Argon	80
Abb. 5.12:	Thermolyse des 1:1- SiCl_4 - O_2 -Gemisches bei $1240\text{ }^\circ\text{C}$; nachfolgende Photolyse mit 254 nm für 10 min	81
Abb. 5.13:	Thermolyse des 5:1- SiCl_4 - O_2 -Gemisches bei $1240\text{ }^\circ\text{C}$; nachfolgende Photolyse mit 254 nm für 10 min	82
Abb. 5.14:	Gegenüberstellung der berechneten Spektren verschiedener sauerstoffhaltiger Siliciumchloride und SiO	82
Abb. 5.15:	OPUS-Integration der Banden des SiO -Valenzschwingungsbereichs der Spezies SiO , OSiCl und OSiCl_2	84
Abb. 5.16:	Matrix-IR-Spektrum nach Kokondensation von Si^{16}O und Chloratomen mit einem Überschuß an Argon.	86
Abb. 5.17:	Matrix-IR-Spektrum nach Kokondensation von Si^{18}O und Chloratomen mit einem Überschuß an Argon.	87
Abb. 6.1:	IR-Spektrum nach der Kokondensation von Si^{16}O und SiS in festem Argon.....	94
Abb. 6.2:	IR-Spektrum nach der Kokondensation von Si^{18}O , wenig Si^{16}O und SiS in festem Argon.....	95
Abb. 6.3:	Geometrie des planaren OSiSSi mit C_{2v} -Symmetrie.	98
Abb. 6.4:	Partiellladungen und Geometrie der vieratomigen Siliciumchalkogenide.....	100
Abb. 6.5:	HOMOs von Si_2S_2 , SiOSiS und Si_2O_2 , dargestellt als Konturliniendiagramm	101
Abb. 6.6:	Gegenüberstellung der berechneten IR-Spektren von $\text{Si}^{16}\text{OSiS}$ und $\text{Si}^{18}\text{OSiS}$	104
Abb. 6.7:	Berechnete IR-Spektren von SiOSiS , Si_2S_2 und Si_2O_2	105
Abb. 6.8:	Berechnete Raman-Spektren von SiOSiS , Si_2S_2 und Si_2O_2	106
Abb. 6.9:	Atomare Auslenkungen für die sechs Normalschwingungen des C_{2v} -symmetrischen OSiSSi -Moleküls.	107
Abb. 6.10:	Gegenüberstellung berechneter IR-Spektren von SiOSiS , $\text{Si}_3\text{S}_2\text{O}$ und Si_3SO_2	109
Abb. 6.11:	Minimumgeometrien von Si_3SO_2 und $\text{Si}_3\text{S}_2\text{O}$ mit ausgewählten Strukturparametern.....	110
Abb. 7.1:	Einfluß von UV-Licht (254 nm) auf HN_3 und CO in einer Argonmatrix.....	114
Abb. 7.2:	Matrix-IR-Spektrum von HN_3 in festem Xenon.	117

Abb. 7.3:	Matrix-IR-Spektrum von a): HN_3 in Argon; b): nach 10 min Photolyse bei 254 nm	118
Abb. 7.4:	Reaktionsenthalpien und Geometrien im System SiO und HN_3 , denkbare Addukte und HNOSi -Isomere.	124
Abb. 7.5:	Reaktionsenthalpien und Geometrien im System SiO und HN_3	125
Abb. 7.6:	Stabile Dimerisierungsprodukte der HNSiO mit zentralem Vierring.....	126
Abb. 7.7:	Berechnete IR-Spektren von stabilen HN_3 - SiO -Additionsprodukten	128
Abb. 7.8:	Berechnetes IR-Spektrum eines.....	129
Abb. 7.9:	Gegenüberstellung der berechneten Spektren von HN_3 und $\text{HNSi}^{16/18}\text{O}$	130
Abb. 7.10:	Ergebnisspektrum der Kokondensation von HN_3 und Si^{16}O in festem Xenon und anschließender Photolyse mit 254 nm.	131
Abb. 7.11:	Ergebnisspektrum der Kokondensation von HN_3 und Si^{18}O in festem Xenon und anschließender Photolyse mit 254 nm.	132
Abb. 7.12:	Ergebnisspektren der Kokondensation von $\text{Si}^{16/18}\text{O}$ mit HN_3 in festem Argon und anschließender Photolyse mit 254 nm.	133
Abb. 8.1:	Auftragung des Enthalpieverlaufs gegen die Reaktionskoordinate für den Zerfall eines endothermen Moleküls in die Elemente.	140
Abb. 8.1:	Spektrum von SiH_4 in festem Argon, entstanden beim Überleiten einer SiH_3Br -Ar-Mischung über CaO bei 300 °C.	150
Abb. 8.2:	Berechnete Enthalpiedifferenz zwischen den beiden möglichen Insertionsprodukten 1.1- und 1.2-Dichlordisilan.....	153
Abb. 8.3:	Matrix-IR-Spektren der Reaktionsprodukte von Mg-Spänen mit 1% Dichlorsilan in Argon bei 25 °C und 100 °C.	154
Abb. 8.4:	Theoretische IR-Spektren für 1.1 Dichlor-Monosilan, 1.1 Dichlor-Disilan, 1.2 Dichlor-Disilan.....	155
Abb. 8.5:	Matrix-IR-Spektren von 1 % Dibromsilan in Argon und der Produkte der Reaktion von Magnesium mit 1 % Dibromsilan in Argon bei 25 °C.....	156
Abb. 8.6:	Berechnete IR-Spektren für Dibrommonosilan und 1.1-Dibromdisilan.....	156
Abb. 9.1:	Gegenüberstellung der berechneten Spektren von den $\text{HNSi}^{16/18}\text{O}$ -Dimeren (15) und (16)	177

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Verwendete TURBOMOLE-Basissätze	19
Tabelle 4.1:	Absorptionsfrequenzen [cm^{-1}] der Si^{16}O -Oligomeren (SiO) _x , x = 1, 2, 3 in festem Argon.....	30
Tabelle 4.2:	Absorptionsfrequenzen [cm^{-1}] der gemischten und Si^{18}O -Isotopomeren in festem Argon.....	31
Tabelle 4.3:	Experimentelle und korrigierte spektroskopische Daten des AlOSi und SiO	37
Tabelle 4.4:	Ergebnis der Normalkoordinatenanalyse: Valenz- und Wechselwirkungskraftkonstanten von AlOSi	39
Tabelle 4.5:	Absorptionsfrequenzen, ^{16}O - ^{18}O -Isotopenshifts, IR- und Raman- Intensitäten von AlOSi auf UHF-SCF-Niveau	42
Tabelle 4.6:	Absorptionsfrequenzen, ^{16}O - ^{18}O -Isotopenshifts und IR-Intensitäten von AlOSi auf DFT/B3-LYP-Niveau	42
Tabelle 4.7:	Absorptionsfrequenzen, ^{16}O - ^{18}O -Isotopenshifts und IR- Intensitäten von AlOSi auf MP2-Niveau.....	43
Tabelle 4.8:	Energie und Bindungsabstände des AlOSi	43
Tabelle 4.9:	Ermittlung der quasi experimentellen Standardbildungsenthalpie von AlOSi mit einer theoretisch ermittelten Reaktionsenthalpie.....	49
Tabelle 4.10:	Ermittlung der quasi experimentellen Standardbildungsenthalpien bei 298 K und 1000 K von AlOSi mit einer theoretisch ermittelten Reaktionsenthalpie	49
Tabelle 4.11:	Spindichten und Partiaalladungen nach Mulliken	50
Tabelle 4.12:	Theoretische und experimentelle Daten zu SiO , SiO^- , AlOSi und Al_2O	53
Tabelle 4.13:	SENs der Moleküle SiO , SiO^- , AlOSi und Al_2O	54
Tabelle 5.1:	Ermittlung der quasi experimentellen Standardbildungsenthalpie und – entropie von OSiCl_2 mit theoretischen Enthalpie- und Entropiewerten	63
Tabelle 5.2:	Ermittlung der quasi experimentellen Standardbildungsenthalpie und – entropie von OSiCl mit theoretischen Enthalpie- und Entropiewerten.....	63
Tabelle 5.3:	Ab-initio-Daten des OSiCl nach unterschiedlichen Rechenmethoden	65
Tabelle 5.4:	Theoretische Schwingungsfrequenzen für OSiCl -Isotopomere.....	66
Tabelle 5.5:	Isotopenverschiebungen aus Tabelle 5.4.....	67
Tabelle 5.6:	Für Gleichgewichtsrechnungen verwendete thermodynamische Daten.	69
Tabelle 5.7:	Zuordnung beobachtbarer Absorptionen von OSiCl zu seinen Isotopomeren.....	87
Tabelle 5.8:	Aus Tabelle 5.7 resultierende Isotopenverschiebungen.....	87

Tabelle 5.9:	Anharmonizitätskorrigierte Isotopenverschiebungen der Valenzschwingungen des OSiCl.....	88
Tabelle 5.10:	Experimentelle und berechnete Schwingungsfrequenzen des OSiCl.....	89
Tabelle 6.1:	IR-Absorptionsfrequenzen [cm^{-1}] der Si^{16}O -Oligomeren $(\text{SiO})_x$, $x = 1, 2, 3$ in festem Argon.	93
Tabelle 6.2:	IR-Absorptionsfrequenzen [cm^{-1}] der gemischten und Si^{18}O -Isotopomeren in festem Argon.	93
Tabelle 6.3:	IR-Absorptionsfrequenzen [cm^{-1}] der SiS-Isotopomeren und des $^{28}\text{Si}^{32}\text{S}$ -Oligomeren in festem Argon.	93
Tabelle 6.4:	Thermodynamische Daten von SiO, SiS, deren Dimeren und OSiSi.....	96
Tabelle 6.5:	Abstände und Winkel in den vieratomigen Spezies.	99
Tabelle 6.6:	SEN von SiOSiS, Si_2O_2 , Si_2S_2 , SiO und SiS.	99
Tabelle 6.7:	HF-SCF-Schwingungsfrequenzen, in Klammer die relativen IR- / Ramanintensitäten des SiOSiS-Moleküls.	102
Tabelle 6.8:	Berechnete Schwingungsfrequenzen und Intensitäten [km/mol] der ^{16}O -, ^{18}O -, ^{28}Si - und ^{29}Si -Isotopomeren des SiOSiS.....	102
Tabelle 6.9:	Berechnete Schwingungsfrequenzen und Intensitäten [km/mol] der ^{16}O -, ^{18}O -, ^{28}Si - und ^{29}Si -Isotopomeren des SiOSiS.....	103
Tabelle 6.10:	Berechnete Schwingungsfrequenzen und Intensitäten [km/mol] der ^{16}O -, ^{18}O -, ^{28}Si - und ^{29}Si -Isotopomeren des OSiSiS.....	103
Tabelle 6.11:	Theoretische Valenz- und Winkelkraftkonstanten der Spezies OSiS, SiOSiS, Si_2O_2 , Si_2S_2 , SiO und SiS.....	108
Tabelle 6.12:	Bandenzuordnung von SiOSiS in festem Argon.	112
Tabelle 7.1:	ν [cm^{-1}] der Si^{16}O -Oligomeren und ihrer ^{18}O - und $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Isotopomeren in festem Xenon.	116
Tabelle 7.2:	Banden von Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 in Edelgasmatrizen.	116
Tabelle 7.3:	Berechnete Spektren von $\text{HN}_3\text{Si}^{16}\text{O}$, $\text{HN}_3\text{Si}^{18}\text{O}$, $\text{H}^{16}\text{OSiN}_3$ und $\text{H}^{18}\text{OSiN}_3$	130
Tabelle 7.4:	Berechnete Spektren von HNSi^{16}O , HNSi^{18}O und HN_3	130
Tabelle 7.5:	Experimente mit Si^{16}O und HN_3 in festem Argon und Xenon.....	134
Tabelle 7.6:	Experimente mit Si^{18}O und HN_3 in festem Argon und Xenon.....	134
Tabelle 8.1:	Thermodynamische Daten im System Si / H.....	142
Tabelle 8.2:	Reaktionsenthalpien, -entropien und Gleichgewichtskonstanten im System Si / H.	143
Tabelle 8.1:	IR-Absorptionsfrequenzen der Dihalogensilane DCS und DBS als Gasphasenwerte und in festem Argon	151

Literaturverzeichnis

- 1 R. J. H. Clark, D. G. Cobbold, *Inorg. Chem.* **17** (1978) 3169
- 2 R. M. Atkins, P. L. Timms, *Spectrochim. Acta A* **33 A** (1977) 853
- 3 H. Schnöckel, R. Köppe, *J. Am. Chem. Soc.*, **111** (1989) 4583
- 4 E. Whittle, D. A. Dows, G. C. J. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **22** (1954) 1943
- 5 H. Schnöckel, S. Schunk, *Ch. i. u. Z.* **21** (1987) 73
- 6 Persistent Spectral Hole-Burning: Science and Applications, ed. W.E. Moerner, Springer, Berlin, 1988
- 7 T. Baschè, C. Bräuchle, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **100** (1996) 1269
- 8 M. Moskovits, G. A. Ozin, Ed. „Cryochemistry“, Kp. 10, Wiley-Interscience, New-York, 1976
- 9 H. Schnöckel, *Z. Naturforschung* **31b** (1976) 1291
- 10 A. J. Barnes, *Theoretical treatment of matrix effects*, in *Vibrational Spectroscopy of Trapped Species*, ed. H. E. Hallam, Wiley Interscience, London 1973
- 11 E. B. Wilson, J. C. Decius, P. C. Cross, *Molecular Vibrations*, McGraw-Hill, London 1955
- 12 M. Born, J. R. Oppenheimer, *Ann. Phys.* **84** (1927) 457
- 13 C. C. J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **23** (1929) 69
- 14 W. Kutzelnigg, *Einführung in die Theoretische Chemie*, Band 2, Verlag Chemie, Weinheim 1978
- 15 R. Ahlrichs, H. Lischka, B. Zurawski, W. Kutzelnigg, *J. Phys. Chem.* **63** (1975) 4685
- 16 R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kömel, *Chem. Phys. Letters* **162** (1989) 165
- 17 Gaussian 94, Revision B.3, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J. B. Foresman, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995

- 18 R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **54** (1971) 724
- 19 W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **56** (1972) 2257
- 20 P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Mol. Phys.* **27** (1974) 209
- 21 P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theo. Chim. Acta* **28** (1973) 213
- 22 R. J. Bartlett, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **32** (1981) 359
- 23 I. N. Levine, „Quantum Chemistry“, 4th Edition, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey 1991
- 24 P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev.* **136**, (1964) B864
- 25 W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **140** (1965) A1133
- 26 A. D. Becke, „Density-functional thermochemistry.III. The role of exact exchange“, *J. Chem. Phys.* **98** (1993) 5648
- 27 G. von Büнау, T. Wolff, *Photochemie*, VCH Weinheim, 1987
- 28 G. Stösser, Diplomarbeit, Universität Karlsruhe, 1998
- 29 M. J. Linevsky, D. White, D. E. Mann, *J. Chem. Phys.* **41**(2) (1964) 542
- 30 D. A. Lynch, Jr., M. J. Zehe, K. D. Carlson, *J. Phys. Chem.* **78** (3) (1974) 236
- C. P. Marino, D. White, *J. Phys. Chem.* **77** (24) (1973) 2929
- 31 R. Köppe, Dissertation, Universität München, 1992
- 32 M. E. Alikhani, B. Tremblay, L. Manceron, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **394**(1) (1997) 5
- 33 T. Mehner, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **104** (1992) 653
- 34 I. V. Ovchinnikov, L. V. Serebrennikov, A. A. Mal'tsev, *Zh. Fiz. Khim.* **59** (1985) 1558
- 35 J. S. Anderson, J. S. Ogden, M. J. Ricks, *J. Chem Soc. Chem. Comm.* (1968) 1585
- 36 J. H. Ammeter, D. C. Schlosnagle, *J. Chem. Phys.*, **59** (9) (1973) 4784
- 37 C. Xu, L. Manceron, J. P. Perchard, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **89** (1993) 1291
- 38 P. Pullumbi, Y. Bouteiller, *Chemical Physics Letters* **234** (1995) 107
- 39 J. Hinchcliffe, J. S. Ogden, *Chem. Phys. Letters*, **234** (1995) 107
- 40 K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular spectra and molecular structure*, Vol. 4, Constants of diatomic molecules, Van Nostrand Reinhold, New York, 1979
- 41 *Infrared and Raman Spectroscopy, Methods and Applications*, Ed. by B. Schrader, VCH Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo, 1995, S. 241
- 42 J. Hinchcliffe, J. S. Ogden, D. D. Oswald, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1972) 338

- 43 R. Renner, *Z. Physik* **92** (1934) 172
- 44 A. Loettgers, Dissertation, Max-Planck-Institut für Strömungsforschung, Göttingen, 1996
- 45 MOLDEN a pre- and post processing program of molecular and electronic structure, G. Schaftenaar, CAOS/CAMM Center, the Netherlands, homepage: <http://www.caos.kun.nl/~schaft/molden/molden.html>
- 46 R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.* **23** (1955) 1833
- 47 R. Ahlrichs, C. Ehrhardt, *Ch. i. u. Z.* **4** (1985) 120
- 48 R. Köppe, H. Schnöckel; *Heteroatom Chemistry* **3 (4)** (1992) 329
- 49 T. Mehner, H. Schnöckel, M. J. Almond, A. J. Downs, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, (1988) 117
- 50 M. Binnewies, M. Jerzembeck, A. Wilkening, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **623** (1997) 1875
- 51 M. Binnewies, M. Jerzembeck, A. Kornick, *Angew. Chem.* **103** (1991) 762
- 52 D. Wichmann, Dissertation, Universität Hannover, 1997
D. Wichmann, K. Jug, *Chemical Physics* **236** (1998) 87
- 53 H. Schnöckel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **460** (1980) 37
- 54 J. M. Nicovich, K. D. Kreutter, P. H. Wine, *J. Chem. Phys.* **92** (6) (1990) 3539
- 55 M. Binnewies, H. Schnöckel, *Chem. Rev.* **90** (1990) 321
- 56 E. R. Davidson, *J. Chem. Phys.* **23** (1967) 3320
K. R. Roby, *Molec. Phys.* **27** (1974) 81
R. Heinzmann, R. Ahlrichs, *Chim. Acta* **42** (1976) 33
- 57 Ishan Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances, Part I & II*, Verlag Chemie, Weinheim, 1989
- 58 A. Wilkening, Dissertation, Universität Hannover, 1998
- 59 J. R. Durig, M. J. Flanagan, V. F. Kalasinsky, *J. Mol. Struct.* **27** (1975) 241 - 253
- 60 F. Königer, A. Müller, W. J. Orville-Thomas, *J. Mol. Struct.* **37** (1977) 199,
S. T. King, *J. Chem. Phys.* **49** (1968) 1321
- 61 H. Schäfer, J. Nickl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **274** (1953) 250
- 62 D. E. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* **49 (4)** (1968) 1938
- 63 OPUS 3.0, BRUKER OPTIK GmbH, Karlsruhe
- 64 H. Schnöckel, R. A. Eberlein, H. S. Plitt, *J. Chem. Phys.* **97 (1)** (1992) 4

- 65 H. J. Becher, Fortschritte der chemischen Forschung, Vol. 10, Springer-Verlag, Berlin 1968
- 66 H. Bürger, K. Burzyk, F. Höfler, W. Sawodny, *Spectrochim. Acta A* **25** (1969) 1891; J. R. Durig, E. L. Varetti, W. J. Natter, A. Müller, *J. Mol. Struct.* **49** (1978) 43
- 67 H. Schnöckel, Habilitationsschrift, Universität Münster, 1980
- 68 T. Mehner, Dissertation, Universität Münster, 1988
- 69 J. S. Anderson, J. S. Ogden, *J. Chem. Phys.* **51** (10) (1969) 4189
- 70 M. A. Friesen, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1998
- 71 H. Schnöckel, T. Mehner, H. S. Plitt, S. Schunk, *J. Am. Chem. Soc.* **111** (1989) 4578
- 72 A. Zumbusch, Dissertation, Universität Karlsruhe, 1996
- 73 V. E. Bondybey, J. H. English, *J. Mol. Spectrosc.* **92** (1982) 431-442
- 74 C. Wentrup, B. Gerecht, H. Briehl, *Angew. Chem.* **91** (1979) 503
- 75 J. W. Rabalais, *J. Chem. Phys.* **51** (1969) 5095
- 76 H. Okabe, *J. Chem. Phys.* **53** (9) (1970) 3507
- 77 G. Maier, A. Bothur, J. Eckwert, H. P. Reisenauer, T. Stumpf, *Liebigs Ann. / Recueil* (1997) 2505-2517
- 78 Autor ungenannt, *Nachr. Chem. Techn.* **18** (2) (1970) 26
- 79 D. E. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* **41** (9) (1964) 2838
- 80 G. C. Pimentel, S. W. Charles, K. Rosengreen, *J. Chem. Phys.* **44** (8) (1966) 3029
- 81 C. B. Moore, K. Rosengreen, *J. Chem. Phys.* **44** (11) (1966) 4108
- 82 T. Shimanouchi, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **6** (1977) 993
- 83 Laursen, S. L., Grace, J. E., Jr., DeKock, R. L., Spronk, S. A., *J. Am. Chem. Soc.*; 1998; ASAP Article, Print edition, Dec. 16, 1998
- 84 K. Rosengren, G. C. Pimentel, *J. Chem. Phys.* **43** (2) (1965) 507
- 85 K. H. Welge, *J. Chem. Phys.* **45** (1966) 4373
- 86 S. S. Brown, R. B. Metz, *J. Chem. Phys.* **105** (15) (1996) 6293
- 87 D. W. Cornell, R. S. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* **88**:3 (1966) 544
- 88 M. Röhrig, H. G. Wagner, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **98** (1994) 1073; C. F. Melius, *BAC Heats of Formation and Free Energies*, Sandia National Laboratories, Livermore, California 1990
- 89 C. R. Brazier, R. S. Ram, P. F. Bernath, *J. Mol. Spec.* **120** (1986) 381
- 90 F. Rohrer, F. Stuhl, *J. Chem. Phys.* **88** (8) (1988) 4788

- 91 Jan-Jon Chu, P. Marcus, P. J. Dagdigian, *J. Chem. Phys.* **93** (1) (1990) 257
- 92 J. Goodman, L. E. Brus, *J. Chem. Phys.* **65** (3) (1976) 1156
- 93 A. Ramsthaller-Sommer, K. E. Eberhardt, U. Schurath,
J. Chem. Phys. **85** (7) (1986) 3760
- 94 H. Esser, J. Langen, U. Schurath, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **87** (1983) 636
- 95 G. Liuti, S. Dondes, P. Harteck, *J. Chem. Phys.* **44** (10) (1966) 4051
G. Liuti, S. Dondes, P. Harteck, *J. Chem. Phys.* **44** (10) (1966) 4052
- 96 T. M. Klapötke, *Chem. Ber. / Recueil* **130** (1997) 443
- 97 M. N. Glukhovtsev, P.v.R. Schleyer, *Chem. Phys. Letters* **198** (1992) 547
- 98 R. D. Harcourt, *J. Molec. Struct.* **300** (1993) 245
- 99 H. Schäfer, M. Binnewies, *Z. Anorg. Allg. Chemie* **410** (1974) 251
- 100 T. Mehner, H. J. Göcke, S. Schunck, H. Schnöckel,
Z. Anorg. Allg. Chemie **580** (1990) 121
- 101 D. E. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* **47** (12) (1967) 5168
- 102 J. Hormes, M. Sauer, *Physica Scripta* Vol. **20** (1979) 605
- 103 a.) I. NoorBatcha, L. M. Raff, *J. Chem. Phys.* **48** (8) (1986) 4341
b.) J. G. Martin, M. A. Ring, *Int. J. Chem. Kin.* **19** (1987) 715
c.) R. S. Grev, H. F. Schaefer III, *J. Chem. Phys.* **97** (11) (1992) 8389
Bong Hyun Boo, P. B. Armentrout, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 3549
- 104 C. M. Van Zoeren, J. W. Thoman, Jr., J. I. Steinfeld, M. W. Rainbird,
J. Phys. Chem. **92** (1988) 9
- 105 A. F. Holleman, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 91. – 100. Auflage,
Walter de Gruyter, Berlin, New York 1985, S.741
- 106 a.) C. D. Eley, M. C. A. Rowe, *Chem. Phys. Letters* **126** (2) (1986) 153
b.) J. O. Chu, D. B. Beach, *Chem. Phys. Letters* **143** (2) (1988) 135
c.) J. E. Baggott, H. M. Frey, *J. Phys. Chem.* **92** (1988) 4025
d.) J. M. Jasinski, J. O. Chu, *J. Chem. Phys.* **88** (3) (1988) 1678
e.) J. E. Baggott, H. M. Frey, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **86** (1) (1990) 27
f.) M. Bowrey, J. H. Purnell, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (8) (1970) 2594
g.) S. Sakai, M. Nakamura, *J. Phys. Chem.* **97** (1993) 4960
h.) N. Al-Rubaiey, H. M. Frey, *Chem. Phys. Letters* **204** (3,4) (1993) 301
i.) C. Sosa, C. Lee, *J. Chem. Phys.* **98** (10) (1993) 8004

- j.) R. Becerra, H. M. Frey, B. P. Mason, R. Walsh,
J. Am. Chem. Soc. **104** (1992) 2751
- k.) G. Inoune, M. Suzuki, *Chem. Phys. Letters* **122** (1985) 361
- 107 D. E. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* **52** (5) (1970) 2594
- 108 G. Maier, H. P. Reisenauer, A. Meudt, H. Egenolf, *Chem. Ber.* **130** (1997) 1043
- 109 L. Fredin, R. H. Hauge, Z. H. Kafafi, J. L. Margrave, *J. Chem. Phys.* **82** (1985) 3542
- 110 Ling-Feng Li, Xiao-Zeng You, *Thermochim. Acta* **225** (1993) 85-96
- 111 M. Veith, E. Werle, R. Lisowsky, R. Köppe, H. Schnöckel,
Chem. Ber. **125** (1992) 1375
- 112 Kazuaki Sukata, *J. Org. Chem.* **50** (22) (1985) 4388
- 113 Kazuaki Sukata, *J. Org. Chem.* **53** (20) (1988) 4867
- 114 C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*,
Teubner Studienbücher Chemie, Stuttgart 1993
- 115 H. Schäfer, H. Bruderreck, B. Morcher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **352** (1967) 122
- 116 G. Maass, R. H. Hauge, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **392** (1972) 295
- 117 D. E. Milligan, M. E. Jacox, *J. Chem. Phys.* **49**(10) (1968) 4269
- 118 H. Bürger, R. Eujen, *Top. Curr. Chem.* **50** (1974) 1
- 119 J. E. Bagott, H. M. Frey, K. D. King, P. D. Lightfoot, R. Walsh, I. M. Watts,
J. Phys. Chem. **92** (1988) 4025
- 120 H. Siebert, *Anwendung der Schwingungsspektroskopie in der Anorganischen Chemie*,
Springer Verlag, Berlin, Heidelberg, New York, 1966
- 121 D. C. McKean, A. L. McPhail, H. G. M. Edwards, I. R. Lewis,
Spectrochim. Acta **49A** (8) (1993) 1079
- 122 D. C. McKean, M. H. Palmer, H. G. M. Edwards, I. R. Lewis, M. F. Guest,
J. Mol. Struct. **376** (1996) 305
- 123 R. L. Jenkins, A. J. Vanderwielen, S. P. Ruis, S. R. Gird, M. A. Ring,
Inorgan. Chem. **12** (12) (1973) 2968
- 124 M. Bowery, J. H. Purnell, *Proc. Roy. Soc., Ser. A* **321** (1971) 341
- 125 P. Estacio, M. D. Sefcik, E. K. Chan, M. A. Ring, *Inorgan. Chem.* **9** (1970) 1068
- 126 M. Bowery, J. H. Purnell, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 2594