

Atomare Verknüpfungen in
(Carbo)-Borosilazan-Hochleistungskeramiken:
Neue Erkenntnisse aus quantenchemischen
Untersuchungen von Polymerisierungsreaktionen
molekularer Vorläufer mit *ab initio*-Verfahren und
Car-Parrinello-Moleküldynamik

I n a u g u r a l - D i s s e r t a t i o n

zur
Erlangung des Doktorgrades der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf

vorgelegt von

Silke Reinhardt

aus Datteln

Düsseldorf
2002

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

Referentin: Frau Prof. Dr. Christel M. Marian
Korreferent: Herr Prof. Dr. Joachim Degen

Tag der mündlichen Prüfung: 05.12.2002

Das Sichtbare erschließt den Blick in das Unsichtbare

Anaxagoras von Klazomenai

Inhaltsverzeichnis

Abkürzungsverzeichnis	v
1 Einleitung	1
1.1 Amorphe Werkstoffe	1
1.2 Theoretische Hilfsmittel zur Strukturuntersuchung	2
1.3 Darstellung von Si/B/N/(C)-Hochleistungskeramiken und bereits bekannte Fakten zu ihrer Struktur	4
1.3.1 $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$	6
1.3.2 $\text{Si}_2\text{B}_2\text{N}_5\text{C}_4$	7
1.4 Zielsetzung und Vorgehensweise	8
I Theoretische Grundlagen	9
2 Grundlagen der statistischen Thermodynamik	11
3 Die Kinetik einer Reaktion	15
3.1 Die Stoßtheorie	15
3.2 Die Theorie des aktivierten Komplexes	16
4 Approximationen der zeitabhängigen Schrödingergleichung	25
4.1 Abspaltung der Zeitvariable und Separation von Kern- und Elektronenbewegung	26
4.1.1 Adiabatische Näherung	29
4.1.2 Born-Oppenheimer-Näherung	29
4.2 Herleitung der Newtonschen Bewegungsgleichung nach Tully	29
5 Zeitunabhängige Berechnung der elektronischen Struktur	37
5.1 Die SCF-Methode	37
5.2 Störungstheorie	43
5.3 Dichtefunktionaltheorie	48
5.3.1 Kohn-Hohenberg-Theoreme I und II	48
5.3.2 Die Kohn-Sham-Gleichungen	49
5.3.3 Die Local-Density-Approximation	51

5.3.4	Die Generalisierte Gradienten-Approximation	52
5.3.5	Jenseits der Generalisierten Gradienten-Approximation	53
6	CPMD — Ein <i>ab initio</i>-Moleküldynamik-Verfahren	55
6.1	Theoretische Grundlagen	55
6.1.1	Car-Parrinello-Bewegungsgleichungen	55
6.1.2	Erhaltung von Energie und Kräften	58
6.2	Technische Umsetzung	61
6.2.1	Elektron-Elektron-Wechselwirkungen	61
6.2.2	Periodische Zellen	62
6.2.3	Elektron-Ion-Wechselwirkungen—Pseudopotenzialnäherung	64
6.2.4	Ion-Ion-Wechselwirkungen	68
6.2.5	Integrationsverfahren	69
7	Optimierungsverfahren	75
7.1	Lokale Optimierungsverfahren	75
7.1.1	Auffinden von Minima	76
7.1.2	Lokalisierung von Sattelpunkten	79
7.2	Globale Optimierungsverfahren	81
7.2.1	Stochastische und Monte Carlo-Methoden	81
7.2.2	Moleküldynamik	81
7.2.3	Simulated Annealing	82
8	Die Berechnung von Schwingungsfrequenzen	83
II	Resultate	85
9	Untersuchungen an Gasphasenreaktionen	87
9.1	Ammonolyse von BCl ₃	88
9.1.1	Substitution der Chloratome gegen Aminogruppen	90
9.1.2	Oligomerisierung der Aminochlorboranmonomere	94
9.1.3	Zwischenresümee	96
9.2	Ammonolyse von TADB	99
9.2.1	Initialreaktionen	102
9.2.2	Folgereaktionen	106
9.2.3	Diskussion	114
9.2.4	Zwischenresümee	117
9.3	Aminolyse von TSDE	119
9.3.1	Initialreaktionen	119
9.3.2	Folgereaktionen	125
9.3.3	Diskussion	131
9.3.4	Zwischenresümee	133
9.4	Vergleich der Systeme	134

10 Abschätzung von Lösungsmittelleffekten	139
10.1 Ammonolyse von TADB	139
10.1.1 Erste Ammonolysen: Abschätzung der Solvenseffekte mit Hilfe von Clustermodellen	140
10.1.2 Weitere Reaktionen	145
10.1.3 Diskussion	152
10.1.4 Zwischenresümee	156
10.2 Ammonolyse von BCl ₃	159
10.2.1 Die Reaktion von BCl ₃ mit zwei NH ₃ -Molekülen: Statische Betrachtungen	159
10.2.2 CPMD-Simulation der ersten Ammonolyse von BCl ₃	160
10.2.3 Zwischenresümee	166
10.3 Aminolyse von TSDE	167
10.3.1 Berechnung von Minimumenergiepfaden unter Zwangsbedin- gungen	167
10.3.2 Der Verlauf der freien Energie während der ersten Ammonolyse	168
10.3.3 Zwischenresümee	171
10.4 Vergleich der Systeme	173
 11 Zusammenfassung und Ausblick	 175
 A Die Verlässlichkeit des CPMD-Verfahrens	 179
 Literaturverzeichnis	 187
 Tabellenverzeichnis	 205
 Abbildungsverzeichnis	 207
 Publikationen	 211
 Danksagung	 213

Abkürzungsverzeichnis

ADCB	Aminodichlorboran
ADDBA	(Aminodichlorsilyl)(dichlorboryl)amin
CLD	chemical liquid deposition
CMC	ceramic matrix composite
CVD	chemical vapour deposition
DACB	Diaminochlorboran
HOMO	highest occupied orbital
LUMO	lowest unoccupied orbital
MC	Monte Carlo
MD	Moleküldynamik
MDSDE	1-(Methylaminodichlorsilyl)-1-(dichlorboryl)ethan
PACVD	plasma aided chemical vapour deposition
PHF	Potenzialhyperfläche(n)
PVD	physical vapour deposition
SST	solid state thermolysis
TAB	Triaminochlorboran
TACB	Di-trichlorsilylamino-chlorboran
TACBA	(Trichlorsilyl)aminochlorborylamin
TADB	[(Trichlorsilyl)amino]dichlorboran
TSDE	1-(Trichlorsilyl)-1-(dichlorboryl)ethan
TSMCE	1-(Trichlorsilyl)-1-(methylaminochlorboryl)ethan
TSDME	1-(Trichlorsilyl)-1-(dimethylaminoboryl)ethan
ZPVE	Nullpunktsschwingungsenergie

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Amorphe Werkstoffe

Amorphe Hochleistungskeramiken sind aus dem heutigen Leben nicht mehr weg zu denken. Sie werden z.B. im Flugzeugbau (Turbinen), im Autobau (Bremsen, Ventile, Zylinderlaufflächen) in der Medizintechnik (Gelenke und Zahnimplantate) und in Haushaltsgeräten (Mahlwerke, Heizplatten) eingesetzt.

Nach ihrer Zusammensetzung unterscheidet man drei Gruppen von keramischen Werkstoffen:

1. Silikatkeramiken
2. Oxidkeramiken
3. Nichtoxidkeramiken.

(1.) Silikatkeramiken (Steingut oder technische Porzellane) werden aus natürlichen Rohstoffen wie z.B. Quarz, Ton, Feldspat, Speckstein hergestellt. Diese spröden Werkstoffe sind beständig gegen Temperaturwechsel und chemisch aggressive Substanzen. (2.) Zu den Oxidkeramiken zählen u.a. Aluminiumoxid, Magnesiumoxid und Titandioxid. Sie zeichnen sich dadurch aus, dass die hart, druckfest und elektrisch isolierend sind. Ihre guten Sinter Eigenschaften sind jedoch mit einer geringen thermischen Belastbarkeit verbunden. (3.) Nichtoxidkeramiken bestehen aus z.B. Silicium, Bor, Aluminium mit Stickstoff und Kohlenstoff und sind besonders leicht und stabil. Da zwischen den hoch vernetzten Elementen sehr stabile kovalente Bindungen ausgebildet werden, halten diese Keramiken auch Belastungen bei sehr hohen Temperaturen stand. Wichtige Vertreter dieser Gruppe sind die binären Keramiken Siliciumnitrid, Bornitrid, Siliciumcarbid und Borcarbid, die bereits seit langer Zeit als keramische Werkstoffe eingesetzt werden. In neuerer Zeit wurden auch ternäre und quarternäre Materialien (Si/C/N, Si/B/N, Si/B/N/C) entwickelt, die noch stärker vernetzt sind als die binären Verbindungen und daher noch bessere Eigenschaften besitzen. [1–8] Die in dieser Arbeit untersuchten Materialien sind der Gruppe der Nichtoxidkeramiken zuzuordnen.

Es stellt sich die Frage, warum amorphe Materialien als Hochleistungskeramiken eingesetzt werden können, obwohl sie sich nicht im thermodynamischen Gleichgewicht befinden und daher instabil bezüglich der Umwandlung oder des Zerfalls in kristalline Phasen sind. Bei amorphen Materialien mit hoher thermischer Belastbarkeit ist der Übergang in kristalline Phasen kinetisch gehemmt. Diese kinetische Hemmung wird bei Nichtoxidkeramiken dadurch verursacht, dass ein großer Teil der Gesamtbindungsenergie durch kovalente Bindungen und weniger von Madelungstermen bestimmt wird. Des Weiteren ist die Rissbildung in amorphen Keramiken erschwert, denn Risse breiten sich bevorzugt entlang von Korngrenzen und niedrig indizierten Netzebenen aus, die in diesen Materialien i.A. nicht vorhanden sind. Im Fall einer Rissbildung kann die Rissenergie durch nicht abgesättigte Bindungen absorbiert werden. Ein Grund für die Stabilität der amorphen Nichtoxidkeramiken gegenüber Oxidation mag auch auf das Fehlen von Korngrenzen zurückzuführen sein, denn entlang von Korngrenzen ist die Diffusion erleichtert.

Eine genaue Kenntnis des atomaren Aufbaus von Materialien ist eine Voraussetzung für das Verständnis ihrer physikalischen Eigenschaften. Wenn der Zusammenhang zwischen Struktur und Eigenschaften geklärt ist, lassen sich im Gegenzug auch neue Materialien mit modifizierten Eigenschaften synthetisieren. Die Struktur kristalliner Substanzen lässt sich auf Grund der vorhandenen Translationssymmetrie in den meisten Fällen einfach aufklären. Amorphe Materialien sind nicht-kristallin und ihre Struktur lässt sich daher auch nicht mit Hilfe periodisch fortgesetzter Elementarzellen, die nur wenige Atome enthalten, erklären. Dennoch sind die Atome in diesen Materialien nicht regellos angeordnet. Da die verschiedenen Atomsorten über bevorzugte Muster miteinander verknüpft sind, ist in diesen Materialien eine Nahordnung vorhanden. [9–11] Aufgrund der verschiedenen, aber doch sehr ähnlichen Koordinationen eines Elements in einer amorphen Substanz, erhält man aus Untersuchungen mit experimentellen Verfahren wie Elektronen- oder Röntgenbeugung oder auch aus Festkörper-NMR- und Festkörper-IR-Experimenten unzureichende Informationen. Häufig lassen sich nur Aussagen über die erste Koordinationsschale eines Bezugatoms machen. Mehr Informationen über die atomaren Verknüpfungsmuster in amorphen Substanzen liefern Untersuchungen mit theoretischen Methoden.

1.2 Theoretische Hilfsmittel zur Strukturuntersuchung

Um die experimentelle Strukturaufklärung von amorphen Festkörpern mit theoretischen Methoden zu unterstützen, gibt es verschiedene Ansatzpunkte. Ein Weg, Informationen über die Struktur eines amorphen Festkörpers zu erhalten, besteht darin, experimentelle NMR- oder auch IR-Spektren zu interpretieren. Dazu werden quantenchemische Rechnungen an kleineren Molekülen oder Festkörperausschnitten durchgeführt, um einen Zusammenhang zwischen dem atomaren Aufbau der Keramik sowie Lage und Breite der experimentellen Banden zu finden. [12] Eine weitere Möglichkeit besteht darin, einen amorphen Zustand mit Hilfe von Monte Carlo (MC) oder Moleküldynamik- (MD) Rechnungen zu simulieren und die berechneten

Eigenschaften mit den experimentell zugänglichen Daten zu vergleichen (vgl. Abschnitt 7.2). [13, 14] Bei diesen Verfahren wird die potenzielle Energie des Systems i.d.R. durch ein angepasstes Kraftfeld beschrieben. Da die Kristallstruktur der zu untersuchenden Substanz in den meisten Fällen experimentell gut charakterisiert ist, wählt man diese häufig als Startpunkt der Simulationen. Das Minimum auf der Potenzialhyperfläche (PHF), das der Kristallstruktur entspricht (globales Minimum in Abbildung 1.1), könnte jedoch sehr weit von dem lokalen Minimum, dem die Struktur der experimentell hergestellten Keramik zuzuordnen ist, entfernt und daher während der möglichen Simulationszeit nur schwer zu erreichen sein. Des Wei-

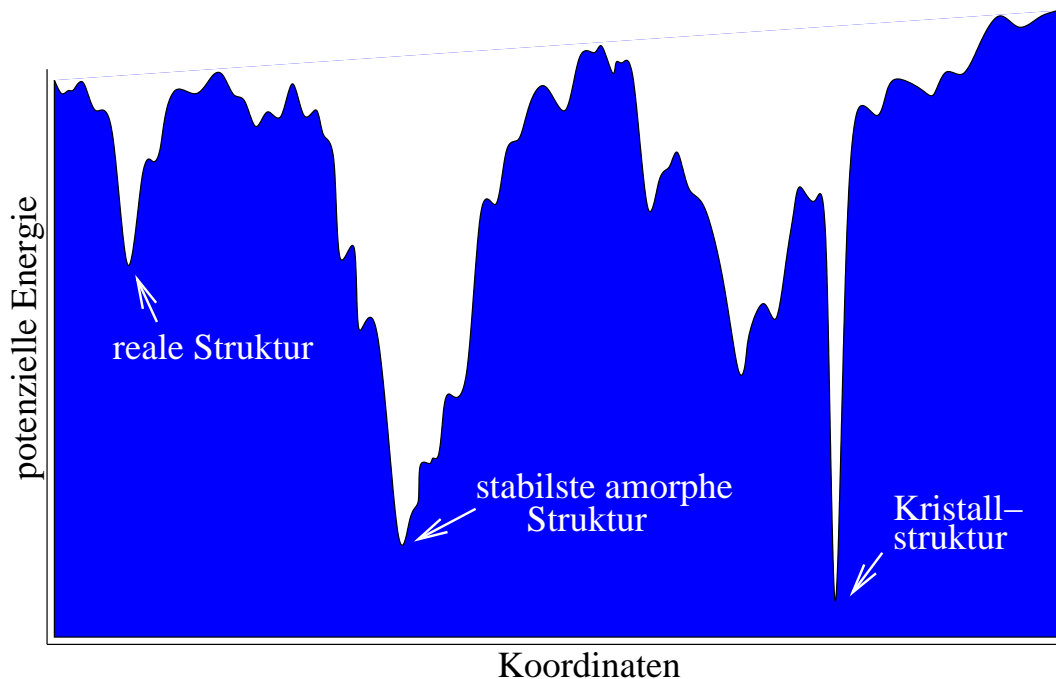


Abbildung 1.1: Lagen des globalen und der lokalen Minima auf einer Potenzialhyperfläche: Dem globalen Minimum ist die Kristallstruktur zuzuordnen, den lokalen Minima entsprechen amorphe Strukturen. Die Struktur der experimentell hergestellten Keramik (reale Struktur), ist nicht die mit der niedrigsten potenziellen Energie.

teren muss die „reale Struktur“ der Keramik nicht unbedingt der amorphen Struktur mit der niedrigsten potenziellen Energie entsprechen. Da das Ziel einer MC- oder MD-Simulation oft ist, eine möglichst stabile amorphe Struktur zu finden, können die simulierten Strukturen stark von der Struktur der experimentell dargestellten Keramik abweichen. Diese Probleme werden durch den folgenden Ansatz umgangen: Man stellt den Herstellungsweg der Keramik nach und untersucht die Initialreaktionen der Bildung von amorphen Substanzen mit statischen *ab initio*-Methoden oder simuliert sie mit zeitabhängigen MD-Verfahren. Wenn bekannt ist, welche Prozesse während des Darstellungsprozesses bevorzugt ablaufen, lässt sich unter Umständen

folgern, welche Verknüpfungsmuster in der fertigen Keramik zu finden sind. Da sich Bindungsbrüche und -bildungen in einem System nicht so einfach mit Hilfe eines Kraftfelds beschreiben lassen, ist es erforderlich, die potenzielle Energie quantenchemisch zu berechnen. Solche Rechnungen lassen sich u.a. mit dem Car-Parrinello-Moleküldynamik-Verfahren (vgl. Kapitel 6) durchführen.

1.3 Darstellung von Si/B/N/(C)-Hochleistungskeramiken und bereits bekannte Fakten zu ihrer Struktur

Mit multinären Verbindungen lässt sich ein größeres Eigenschaftsspektrum abdecken als mit binären Verbindungen. Außerdem lassen sich, wie bei oxidischen Werkstoffen, verschiedene Eigenschaften gezielt optimieren.¹

Die Darstellung multinärer, kovalenter Materialien gelingt nicht über den klassischen Weg des Aufschmelzens von binären Komponenten und Abkühlen zu einer unterkühlten Schmelze. Ein Grund für diese Tatsache liegt in den niedrigen Selbstdiffusionskoeffizienten von Bor und Silicium in ihren Carbiden und Nitriden: Nur bei Reaktionstemperaturen oberhalb der Zersetzungstemperatur möglicher Edukte würden die Festkörperreaktionen in einem sinnvollen Zeitraum ablaufen. Die kovalenten Keramiken werden daher sehr häufig aus molekularen Vorläufern hergestellt. Mit diesem Verfahren erzielt man außerdem eine homogene Elementverteilung in den Materialien.²

Es gibt verschiedene Wege, einen Einkomponentenvorläufer in eine Keramik zu überführen: [6]

1. die *solid state thermolysis* (SST)
2. die *chemical vapour deposition* (CVD) oder auch *plasma assisted chemical vapour deposition* (PACVD)
3. die *chemical liquid deposition* (CLD)
4. die *physical vapour deposition* (PVD).

Bei der CVD werden die die molekularen Precursoren bei hohen Temperaturen in der Gasphase zusammengebracht und, es erfolgt eine Abscheidung der Keramik auf einem Substrat. Die Precursoren müssen unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen flüchtig sein und dürfen sich nicht zersetzen. Zur Optimierung der chemischen Reaktion werden bei der PACVD die Moleküle in einem Gasentladungsplasma energetisch angeregt oder ionisiert. Die Abscheidungstemperatur kann dadurch reduziert werden. Bei der CLD erfolgt die Abscheidung des amorphen Materials in der flüssigen Phase und bei einer PVD wird das Material durch Aufdampfen oder Sputtern

¹Als Beispiel sei Glas genannt, bei dem durch die Beimischung verschiedene Oxide Eigenschaften wie Lichtbrechung, Härte, Schmelzverhalten, Farbe etc. variiert werden kann.

²Lokale Inhomogenitäten in der Keramik können zu einer Phasenseparation führen und dadurch eine Kristallisation verursachen.

1.3. Darstellung von Si/B/N/(C)-Hochleistungskeramiken und bereits bekannte Fakten zu ihrer Struktur

aufgebracht. Die Si/B/N/(C)-Keramiken, die im Rahmen dieser Arbeit behandelt wurden, werden in zwei Schritten nach der sog. Polymerroute hergestellt. [6, 15–28] Der erste Schritt dieses Prozesses ist die Reaktion des Einkomponentenvorläufers mit einer Netzwerk bildenden Substanz zu einem Polymer. In einem zweiten Schritt wird dieses Polymer pyrolytisch (SST) in die Keramik überführt. Die präkeramischen Polymere sind zwar sehr empfindlich gegenüber Wasserstoff und Sauerstoff. Ihre viskoelastischen Eigenschaften lassen sich aber in einigen Fällen durch weitere Behandlungen so einstellen, dass sie sich gut zu Fasern spinnen lassen. Die so erhaltenen Keramikfasern dienen der Stabilisierung in faserverstärkten Keramiken (CMC, ceramic matrix composite), die ein großes Potenzial als Werkstoffe besitzen. [29–32] Die Polymerroute wird bereits seit einigen Jahren zur Darstellung von keramischen Materialien genutzt. Bereits in den 1960er Jahren stellten Chantrell und Popper Siliciumnitridkeramiken aus Polysilazanen her. [33, 34] Auch die Präparation von Keramikfasern wird seit einigen Jahren durchgeführt. Winter *et al.* von der Bayer AG erreichten es durch die Aminolyse bzw. Ammonolyse von Methylchlorsilanen, Polymere zu gewinnen, aus denen durch Pyrolyse Si/C/N-Fasern zugänglich wurden. [35] Yajima *et al.* stellten aus molekularen Vorläufern Polycarbosilane her, die in Si/C-Fasern überführt werden konnten. [36–38] Seyferth *et al.*, die in ihren Experimenten darauf abzielten, die Formbarkeit und das Sinterverhalten von Si/N-Keramiken zu verbessern, produzierten Si₃N₄-Fasern. [39–42] Zu nennen sind auch noch Paine *et al.*, die sich mit Fasern aus hexagonalem Bornitrid befassten. [43, 44] Die ersten Borosilazankeramiken wurden von Flindt sowie von Wagner und Jansen dargestellt. [15, 45, 46] In Deutschland beschäftigen sich z.Z. verschiedene Gruppen mit den sog. *precursor derived ceramics*. Zu nennen sind u.a. die Arbeitsgruppe Jansen am Max-Planck-Institut für Festkörperforschung in Stuttgart, die Gruppe um Aldinger am Max-Planck-Institut für Metallforschung in Stuttgart, die Arbeitsgruppe Riedel an der Technischen Universität Darmstadt und die Fraunhofer Institute für Silicatforschung in Würzburg und für Keramische Technologien und Sinterwerkstoffe in Dresden. Des Weiteren gibt es ein von der Deutschen Forschungsgemeinschaft gefördertes Schwerpunktprogramm mit dem Titel „Neue Precursorkeramik aus kondensierten molekularen Vorstufen“. Die genannten Arbeitsgruppen haben das Ziel, die Keramiken noch stabiler zu machen und Polymere herzustellen, die sich in großen Mengen spinnen lassen, um in einem wirtschaftlichen Maßstab keramische Fasern gewinnen zu können. Zu diesem Zweck werden z.B. Vorläufermoleküle entwickelt, die bereits sehr stabile Ringe (BN-Sechsringe) enthalten. Diese sollen Keramiken liefern, in denen diese Struktureinheiten auch zu finden sind und die dementsprechend eine höhere Stabilität besitzen. [6, 20, 47] Des Weiteren wird versucht, über die Reaktivität des Vorläufermoleküls ³ die Verarbeitbarkeit des Polymers und die Stabilität Keramik einzustellen. [48] Die Degussa AG will in Zukunft die Keramikfasern wirtschaftlich nutzen.

Die für diese Arbeit relevanten Keramiken wurden im Arbeitskreis von Prof. Jan-

³Anstatt von sehr reaktiver Chlorsubstituenten werden in einem Precursormolekül Methylgruppen eingesetzt.

sen im Rahmen des SFB 408 an der Universität Bonn entwickelt. Sie haben die ungefähren Zusammensetzungen $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ und $\text{Si}_2\text{B}_2\text{N}_5\text{C}_4$.

1.3.1 $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$

Die $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Keramik wurde in den 1990ern durch Eintropfen des molekularen Precursors [(Trichlorsilyl)amino]dichlorboran (TADB ⁴, Abbildung 1.2) in flüssiges Ammoniak und anschließende Pyrolyse (bei ca. 1200°) des gereinigten, festen Polymers hergestellt. [15, 16] Die praktische Anwendbarkeit dieses Materials wird jedoch dadurch verhindert, dass es sich ausschließlich als Pulver darstellen lässt. Die $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -

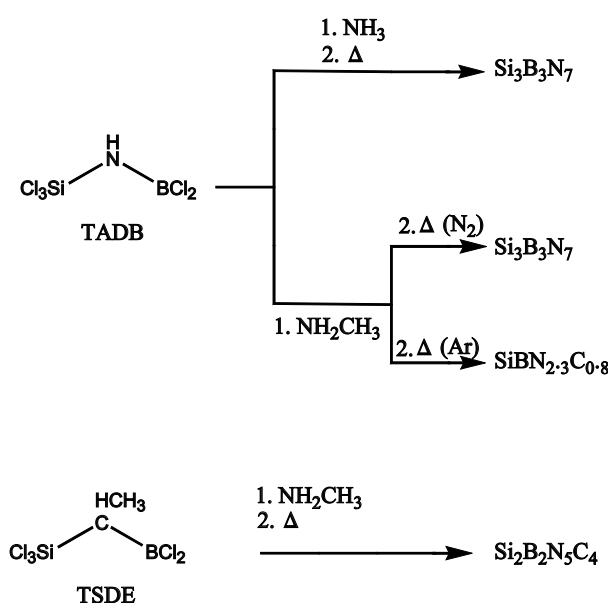


Abbildung 1.2: Darstellung verschiedener Si/B/N- und Si/B/N/C-Keramiken

Keramik lässt sich auch über einen anderen Weg darstellen. Essafti *et al.* führten eine CVD mit einer Silan/Diboran/Ammoniak Mischung durch, um Borsiliciumnitridfilme darzustellen. [50, 51] Die Aminolyse von TADB mit Methylamin und das anschließende Erhitzen des Polymers im Argonstrom liefert eine kohlenstoffhaltige Keramik mit der Zusammensetzung $\text{SiBN}_{2.3}\text{C}_{0.8}$. [48] Kohlenstoff lässt sich im NH_3 -Strom austreiben und man erhält $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$. Beide Keramiken sind thermisch sehr stabil ($\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ bis 1600° und $\text{SiBN}_{2.3}\text{C}_{0.8}$ bis 1900°).

Über die Nahordnung der $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Keramik ist bereits einiges bekannt. NMR-Spektren zeigen, dass Bor eine trigonal planare Stickstoffumgebung und Silicium vier Stickstoffnachbarn hat (verzerrt tetraedrische Koordination). [52, 53] Bisher gab es keine experimentellen Hinweise auf $(\text{Si}-\text{N})_2$ -Vierringe. Es scheint, dass Stickstoff trigonal von Bor oder Silicium koordiniert ist. Dafür gibt es vier Möglichkeiten: NB_3 ,

⁴O. Wagner stellte TADB dar. [46] Die genaue Untersuchung des Moleküls mit quantenchemischen Methoden erfolgte durch M. Mühlhäuser *et al.* [49]

1.3. Darstellung von Si/B/N/(C)-Hochleistungskeramiken und bereits bekannte Fakten zu ihrer Struktur

NB_2Si , NBSi_2 und NSi_3 . In ^{15}N -MAS-NMR Experimenten können die zu diesen Koordinationen gehörenden Signale bislang nicht aufgelöst werden. [53] $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ lässt sich auf drei verschiedenen Wegen mit ^{15}N anreichern: (1) Man führt eine Ammonolyse mit $^{15}\text{NH}_3$ durch, (2) man setzt $\text{Cl}_3\text{Si}-^{15}\text{NH}-\text{BCl}_2$ ein oder (3) man arbeitet mit $^{15}\text{NH}_3$ und $\text{Cl}_3\text{Si}-^{15}\text{NH}-\text{BCl}_2$. Die ^{15}N -MAS-NMR-Spektren dieser drei unterschiedlich angereicherten Keramiken unterscheiden sich. Das weist darauf hin, dass die Si-N-B Brücke in TADB während des Herstellungsprozesses wenigstens teilweise erhalten bleibt. Neuere ^{11}B - $\{^{29}\text{Si}\}$ -REDOR NMR-Untersuchungen haben gezeigt, dass Bor und Silicium auf einer kurzreichweitigen Skala nicht gleichmäßig verteilt sind. [54] Das Bor soll im Mittel nur 1.4 ± 0.1 übernächste Siliciumnachbarn haben. Wenn man eine rein statistische Verteilung der Si und B Atome annimmt, erhalte man einen Mittelwert von 3.43 übernächsten Si-Nachbarn. Die Resultate dieser REDOR-Untersuchung können auf drei verschiedene Arten interpretiert werden: Die Ungleichverteilung könnte (1.) aufgrund des Aufbrechens der Si-B-N-Einheit des TADBs und einer anschließenden Bildung von BN- und Si_3N_4 -reichen Gebieten, (2.) durch eine bevorzugte Verknüpfung der TADB Einheiten über ihre Borseiten (die Borseite hat eine höhere Lewis-Acidität als die Siliciumseite) oder (3.) durch beide Prozesse zustande kommen.

1.3.2 $\text{Si}_2\text{B}_2\text{N}_5\text{C}_4$

Genauso wie im Fall der $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ Keramik gelingt die Darstellung von $\text{Si}_2\text{B}_2\text{N}_5\text{C}_4$ in zwei Schritten: Zur Polymerisierung wird bei -65°C der molekulare Vorläufer 1-(Trichlorsilyl)-1-(dichlorboryl)ethan (TSDE, ⁵ Abbildung 1.2) in Methylamin eingetropt. Anschließend wird das Polymer bei 1500°C in Stickstoffatmosphäre pyrolysiert. Die $\text{Si}_2\text{B}_2\text{N}_5\text{C}_4$ -Keramik kristallisiert nicht unterhalb von 2000°C , und sie ist an der Luft bis zu 1500°C oxidationsstabil. [55, 56] Es wird angenommen, dass diese Oxidationsstabilität auf eine passivierende SiO_2 -Schicht zurückzuführen ist. [58] Die Struktur von $\text{Si}_2\text{B}_2\text{N}_5\text{C}_4$ wurde mit Hilfe verschiedener experimenteller Methoden untersucht. Aus ^{11}B - und ^{29}Si -MAS-NMR-Experimenten ist bekannt, dass genauso wie in $\text{Si}_3\text{N}_3\text{N}_7$ das Bor eine trigonal planare Stickstoffumgebung hat und dass das Silicium vierfach von N umgeben ist. [55, 56, 59] Da die NMR-Spektren keine Hinweise auf Si-C- oder B-C-Bindungen geben, wurde angenommen, dass die in TSDE vorhandene Si-C-B-Brücke während der Polymerisierung oder der Pyrolyse bricht. [59] Wenn ausschließlich SiN_4 - und BN_3 -Polyeder in der Keramik vorhanden sind, können Kohlenstoffatome keine anionischen Positionen einnehmen. Van Wüllen und Jansen schlossen daraus, dass sich Kohlenstoff auf kationischen Plätzen befindet und die Position von Silicium oder Bor im Gitter einnimmt. [59] Aufnahmen von XANES-Spektren an der K-Kante von Si, B, N und C an einer SiBNC-Keramik mit einer ähnlichen Zusammensetzung ($\text{Si}_2\text{B}_2\text{N}_4\text{C}_5$) bestätigen die trigonal planare Stickstoffumgebung von Bor. [60] Im Gegensatz zu den NMR-Experimenten, geben diese Untersuchungen jedoch Hinweise auf gemischte SiN_xC_y -Einheiten ($y < 4$). Si-Si

⁵Die Darstellung von TSDE erfolgte durch H. Jüngermann. [55, 56]. Das Molekül wurde durch M. Gastreich *et al.* mit quantenchemischen Methoden charakterisiert. [57]

Bindungen werden dagegen ausgeschlossen. Des Weiteren nehmen die Autoren an, dass die $\text{Si}_2\text{B}_2\text{N}_4\text{C}_5$ -Keramik Graphit-ähnliche $\text{C}=\text{C}$ -Einheiten enthält, die in das nitridische Netzwerk eingebettet sind, worauf auch die schwarze Farbe der Keramik hinweist.

1.4 Zielsetzung und Vorgehensweise

Im Rahmen dieser Arbeit sollen weitere Informationen über die atomaren Verknüpfungsmuster in den $\text{Si}_2\text{B}_2\text{N}_5\text{C}_4$ - und $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Hochleistungskeramiken gewonnen werden. Wesentlich ist in diesem Zusammenhang, welche Prozesse zu einer Ungleichverteilung von Bor und Silicium in der Keramik führen, wie sie in den Festkörper-NMR-Experimenten beobachtet wurden. Um dieser Frage nach zu gehen, werden die ersten Reaktionen der molekularen Precursoren TADB und TSDE mit den Vernetzungsgasen Ammoniak und Methylamin mit quantenchemischen Methoden untersucht und einige Prozesse mit Moleküldynamik simuliert.

Die konkrete Vorgehensweise gestaltet sich wie folgt: In einem ersten Schritt erfolgt die Behandlung von Gasphasenreaktionen. Um einen Einblick zu bekommen, wie sich die Borzentren in TADB und TSDE während der Polymerisierungsschritte verhalten, wird zunächst ein Modellsystem — die Reaktion von Bortrichlorid mit Ammoniak zu Bornitrid — untersucht. Diese Rechnungen dienen darüber hinaus dazu, ein tieferes Verständnis für die Vorgänge bei der CVD von BN zu bekommen, wie es in der Vergangenheit auch bei anderen Systemen möglich war. [61–64] Die aus der Untersuchung der Reaktion von Bortrichlorid mit Ammoniak gewonnenen Informationen werden als Grundlage für die Untersuchungen der Initialreaktionen in den TADB/ NH_3 - und TSDE/ NH_2CH_3 -Systemen verwendet.

In einem zweiten Schritt wird untersucht, wie sich die Mechanismen von Reaktionen und deren energetischen Verläufe bei einer Solvolyse ändern, denn die Ammonolysen von BCl_3 und TADB und die Aminolyse von TSDE werden nicht in der Gasphase, sondern in einem NH_3 - bzw. NH_2CH_3 -Überschuss durchgeführt.

Teil I

Theoretische Grundlagen

Kapitel 2

Grundlagen der statistischen Thermodynamik

Die statistische Thermodynamik ist das Bindeglied zwischen Thermodynamik und Quantenchemie. [65, 66] In der Quantenchemie berechnet man zumeist die Eigenschaften einzelner Moleküle oder Molekülverbände. Die Thermodynamik ermöglicht es, z.B. Aussagen darüber zu machen, wo das Gleichgewicht einer chemischen Reaktion liegt. Das heißt, sie befasst sich mit den Eigenschaften eines ganzen Systems. In der statistischen Thermodynamik beschreibt man diese Makrozustände mit Hilfe der Zustände, die die Atome und Moleküle, kurz Molekel, einnehmen können. Da eine Summation über die Eigenschaften aller Molekel eines Systems aufgrund deren großer Anzahl nicht möglich ist, setzt man Hilfsmittel aus der Statistik ein.

Eine grundlegende Frage ist, wie viele Molekel N_i eines Systems mit insgesamt N Molekeln einen mikroskopischen Zustand i mit der quantenmechanischen Energie E_i bei einer vorgegebenen Temperatur T einnehmen. Sie lässt sich mit Hilfe der Boltzmann-Verteilung

$$N_i = \frac{N \cdot e^{-E_i/k_B T}}{\sum_{i=1}^n g_i \cdot e^{-E_i/k_B T}} \quad (2.1)$$

beantworten. k_B in Gleichung 2.1 ist die sog. Boltzmann-Konstante. Insgesamt können n Zustände eingenommen werden und g_i ist der Entartungsfaktor eines Mikrozustands. Den Nenner der Boltzmann-Verteilung bezeichnet man als kanonische Zustandssumme Z des untersuchten Systems.

$$Z = \sum_{i=1}^n g_i \cdot e^{-E_i/k_B T}. \quad (2.2)$$

Für molekulare Spezies lassen sich auch molekulare Zustandssummen aufstellen.

$$z = \sum_{s=1}^n g_s \cdot e^{-\epsilon_s/k_B T}. \quad (2.3)$$

Bei diesen molekularen Zustandssummen läuft die Summe über alle möglichen Energieniveaus s eines einzelnen Moleküls. Die molekulare Energie ϵ_s lässt sich näherungsweise in Translations-, Rotations-, Vibrations- und elektronische Energie separieren.

$$\epsilon_s = \epsilon_{tr,t} + \epsilon_{rot,r} + \epsilon_{vib,u} + \epsilon_{el,v} \quad (2.4)$$

r, t, u, v in dieser Gleichung geben die translatorischen, vibratorischen, rotatorischen und elektronischen Zustände an. In dieser Näherung ist die molekulare Zustandssumme z darstellbar als Produkt der translatorischen, vibratorischen, rotatorischen und elektronischen Zustandssummen.

$$z = z_{tr} \cdot z_{rot} \cdot z_{vib} \cdot z_{el} = \sum_s e^{-(\epsilon_{tr,t} + \epsilon_{rot,r} + \epsilon_{vib,u} + \epsilon_{el,v})/k_B T} \quad (2.5)$$

Für ein ideales Gas lassen sich die molekularen Zustandssummen berechnen. Wenn man einen Kasten mit dem Volumen V betrachtet, ergibt sich für die Zustandssumme der Translation:

$$z_{tr} = \frac{(2\pi m k_B T)^{3/2} V}{h^3}. \quad (2.6)$$

m ist die Masse des Moleküls und h das Plancksche Wirkungsquantum. Die Zustandssumme der Vibration für ein Molekül mit $(3N - 6)$ Freiheitsgraden ist in der Näherung des harmonischen Oszillators als Produkt über alle Schwingungsniveaus darstellbar.

$$z_{vib} = \prod_{u=1}^{3n-6} z_{vib,u} = \prod_{u=1}^{3n-6} \frac{1}{1 - e^{-h\nu_u/k_B T}} \quad (2.7)$$

ν_u ist die Schwingungsfrequenz des Zustands u . Die Zustandssumme der Rotation für ein polyatomares Molekül ist:

$$z_{rot} = \frac{\pi^{1/2}}{\sigma} \prod_{r=1}^3 \left(\frac{8\pi^2 I_r k_B T}{h^2} \right) \quad (2.8)$$

I_r sind die Trägheitsmomente des Moleküls bezüglich seiner Hauptträgheitsachsen, σ gibt die Anzahl der ununterscheidbaren Orientierungen des Moleküls an, die durch Rotation um molekulare Drehachsen erhalten werden. Für die elektronische Zustandssumme z_{el} wird eine grobe Näherung angenommen. Es wird davon ausgegangen, dass bei Raumtemperatur nur der elektronische Grundzustand besetzt ist. z_{el} wird daher als $g_{el,0}$ angesetzt, wobei $g_{el,0}$ die Entartung des Grundzustands angibt. Die Zustandssumme eines makroskopischen Systems lässt sich nicht so einfach bestimmen wie die molekularen Zustandssummen: Es müssen Näherungen eingeführt werden.

Für ein ideales Gas, in dem es keine Wechselwirkungen zwischen den N ununterscheidbaren Teilchen gibt, kann die Zustandssumme angegeben werden als

$$Z = \sum_i e^{-E_i/k_B T} = \frac{z^N}{N!}. \quad (2.9)$$

Dabei ist z die molekulare Zustandssumme, die in Gleichung 2 definiert wurde. Um auch Systeme behandeln zu können, in denen es Wechselwirkungen zwischen den Teilchen gibt, definiert man Gesamtheiten (engl. *ensembles*). Diese Gesamtheiten werden als eine Ansammlung aus unendlich vielen, endlich großen Systemen betrachtet. Die mikrokanonische Gesamtheit besteht z.B. aus eine Vielzahl isolierter Systeme, für die jeweils die gleiche Energie E , das gleiche Volumen V und die gleiche Teilchenzahl N vorgegeben sind (Abbildung 2.1). Es lassen sich noch weitere

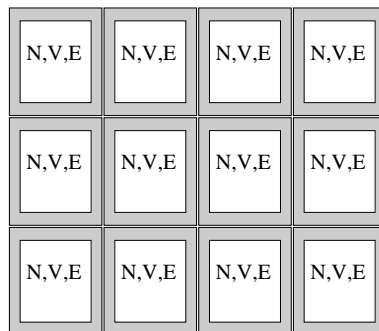


Abbildung 2.1: Eine mikrokanonische Gesamtheit mit 12 isolierten Systemen.

Gesamtheiten definieren:

- die kanonische Gesamtheit (Teilchenzahl, Temperatur und Volumen eines Systems bleiben konstant)
- die großkanonische Gesamtheit (Volumen, Temperatur und chemisches Potenzial eines Systems bleiben unverändert)
- isotherm-isobaren Gesamtheit (Temperatur, Teilchenzahl und Druck werden beibehalten)

Für diese unterschiedlichen Gesamtheiten lassen sich die Zustandssummen aufstellen und berechnen. Die Zustandssummen spielen eine wichtige Rolle, denn alle thermodynamischen Funktionen können unter Benutzung thermodynamischer Relationen aus der Zustandssumme berechnet werden. Da bei den verschiedenen Ensembles unterschiedliche Variablen konstant gehalten werden, ergeben sich auch unterschiedliche Formeln für die thermodynamischen Funktionen. Beim mikrokanonischen Ensemble lässt sich z.B. die Entropie S durch

$$S = k_B \ln \Omega \quad (2.10)$$

(Ω ist die Zustandssumme des mikrokanonischen Ensembles) und die Änderung der Entropie durch

$$dS = \frac{1}{T} dT + \frac{p}{T} dV - \frac{\mu}{T} dN \quad (2.11)$$

bestimmen. p ist der Druck in dem System, das das Volumen V einnimmt, und μ ist das chemische Potenzial.

Die Bestimmung thermodynamischer Größen während einer Moleküldynamik-Simulation erfordert die Berechnung von Zustandssummen. Die dazu notwendigen Summationen über alle Zustände des Systems ist aufgrund der großen Zahl der möglichen Zuständen nicht möglich. Man nähert daher die Summe über alle Zustände durch einen Mittelwert über einen finiten Satz von Konfigurationen X an. Die gewählten Konfigurationen sollten repräsentativ sein, d.h. die Zahl der Konfigurationen mit einer bestimmten Energie E_i sollte proportional zu der sein, die die Boltzmann-Verteilung liefert. Wenn M die Anzahl der untersuchten Konfigurationen ist, lässt sich das sog. Ensemblemittel $\langle \dots \rangle_M$ berechnen nach

$$\langle X \rangle_M = \frac{1}{M} \sum_i^M X(E_i). \quad (2.12)$$

Wenn man Konfigurationen generiert, indem man die zeitliche Entwicklung eines Systems verfolgt, ist der Mittelwert ein zeitliches Mittel.

$$\langle X \rangle = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau X(t) dt. \quad (2.13)$$

Die Ergodenhypothese, die von Boltzmann formuliert und von P. Ehrenfest und T. Ehrenfest in mathematischer Form aufgestellt wurde, [67, 68] besagt, dass bei einer „natürlichen Entwicklung“ eines Systems jeder erlaubte Mikrozustand im Laufe der Zeit erreicht (bzw. beliebig nahe approximiert) wird, und zwar mit gleicher relativer Häufigkeit. Das heißt, die Trajektorie kommt jedem Punkt auf der Energiefläche beliebig nahe. Aus der Ergodenhypothese schloss Birkhoff, [69] dass Zeit- und Ensemblemittel gleich sind. Im Rahmen von Moleküldynamik-Simulationen können daher Zeit- und Ensemblemittel gleichermaßen benutzt werden, um Mittelwerte zu berechnen. Die Ergodenhypothese kann nicht allgemein bewiesen werden; sie gilt auch nicht in jedem Fall. Für viele relevante Systeme, wie z.B. Gase oder Flüssigkeiten unter normalen Bedingungen, ist sie aber gut erfüllt. Die Zeitspanne, die zum Durchlaufen der Energiefläche nötig ist, liegt dann weit unter einer typischen experimentellen Beobachtungsdauer. Zu jenen Systemen, die „schlecht ergodisch“ oder nicht-ergodisch sind, gehören unterkühlte Flüssigkeiten sowie Gläser. Bei solchen Systemen befindet sich die Trajektorie lange in einem Teilbereich der Energiefläche und findet erst nach Zeiten, die den Sekundenbereich weit überschreiten können, zu anderen Teilen der mikrokanonischen Zustandsfläche.

Kapitel 3

Die Kinetik einer Reaktion

Im vorausgegangenen Abschnitt wurde erläutert, wie man mit Hilfe von Zustandssummen thermodynamische Größen wie z.B. die Entropie berechnen kann. Diese thermodynamischen Größen lassen sich bestimmen, wenn ein System sich im Gleichgewicht befindet. Nun soll die zeitliche Änderung von Eigenschaften eines Systems in chemischen Reaktionen genauer betrachtet werden.

3.1 Die Stoßtheorie

Die klassische Stoßtheorie ist ein einfacher Ansatz, mit dem sich die zeitliche Entwicklung einer Gasphasenreaktion in Abhängigkeit von der Temperatur berechnen lässt. [70–72] Sie geht davon aus, dass die Reaktionsgeschwindigkeit gegeben ist durch das Produkt der Anzahl der Stöße Z der Reaktionspartner und dem Bruchteil der Stöße F , die so erfolgen, dass eine Reaktion erfolgen kann

Voraussetzung für die Gültigkeit dieser Annahmen ist, dass eine Reaktion nur bei einem Stoß eintritt, wenn die kinetische Energie, mit der sich die Stoßpartner nähern, eine bestimmte Mindestenergie — die Aktivierungsenergie E_a — überschreitet. Nach der Boltzmann-Verteilung ist bei der Temperatur T der Anteil der Stöße mit der Mindestenergie E_a proportional zu $e^{-E_a/k_B T}$. Für die Reaktionsgeschwindigkeit folgt daraus:

$$k_R = Z(T) \cdot e^{-E_a/k_B T}. \quad (3.1)$$

Bei der klassischen Stoßtheorie geht man von einem Modell aus, bei dem sich ein Molekül A durch einen Raum mit ruhenden Molekülen B bewegt. Die Anzahl der Stöße ist hier gleich dem Produkt aus Stoßquerschnitt σ und der relativen Geschwindigkeit \bar{v}_{AB} eines Moleküls A gegenüber der von Molekül B multipliziert mit der Teilchenzahl pro Volumeneinheit.

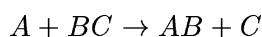
$$Z(T) = \sigma \bar{v}_{AB} N_A N_B \quad (3.2)$$

Da die Relativgeschwindigkeit temperaturabhängig ist, ist die Stoßzahl Z ebenfalls temperaturabhängig. Die Berechnung des Stoßquerschnitts σ ist schwierig. Man

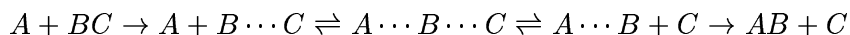
kann als einfachen Ansatz von einem elastischen Stoß zwischen zwei Kugeln ausgehen, zwischen denen es keine Wechselwirkungen gibt und den Stoßquerschnitt als $\sigma = \pi (R_A + R_B)^2$ definieren (R_A und R_B sind die Radien der stoßenden Kugeln). In der Realität gibt es nicht nur elastische sondern auch inelastische und reaktive Stöße. In der „verfeinerten Stoßtheorie“ bzw. molekularen Reaktionsdynamik befasst man sich daher nicht nur mit dem Bruchteil der reaktionsfähigen Moleküle sondern mit dem dynamischen Verhalten der einzelnen Moleküle während einer Reaktion. Neben ausführlichen Berechnungen über die Stöße der einzelnen Teilchen werden experimentelle Untersuchungen an Reaktionen durchgeführt. Eine häufig benutzte Methode ist die Molekularstrahltechnik, die es ermöglicht, Moleküle in definierte Energiezustände zu überführen und ihre Stöße genau zu untersuchen.

3.2 Die Theorie des aktivierten Komplexes

Evans und Polanyi sowie Eyring haben 1935 einen Weg beschrieben, [73–75] wie sich aus der Kenntnis der PHF die Geschwindigkeitskonstante einer Reaktion berechnen lässt. Zur Hilfe nimmt man die statistische Thermodynamik. Für ihre Herleitung wählten sie eine einfache bimolekulare Reaktion



die kollinear, also auf einer Geraden ablaufen soll. Während sich A an BC annähert, lockert sich die BC -Bindung. Es wird dann ein aktivierter Komplex $A \cdots B \cdots C$ durchlaufen. Dieser aktivierte Komplex zerfällt entweder wieder in die Edukte, oder reagiert zu AB und C weiter. Der Reaktionsweg lässt sich also durch



darstellen. Der energetische Ablauf der Reaktion ist einfach. Wenn A noch weit von BC entfernt ist, befindet sich das Molekül BC in einem Energieminimum. Nähert sich A dem BC Molekül, muss das System langsam eine Energiebarriere hoch wandern bis der Sattelpunkt erreicht ist. Verringert sich der Abstand zwischen A und B weiter, so nimmt bei gleichzeitiger Aufweitung des BC Abstands die Energie ab, bis sich das neugebildete Molekül AB bei einem unendlichen BC Abstand in seinem Energieminimum befindet.

Um die Geschwindigkeit dieser Reaktion zu berechnen, behandelt man den aktivierten Komplex, der im Bereich δ vorliegt, wie ein Molekül. Im weiteren Verlauf wird er als M^\ddagger bezeichnet. Außerdem nimmt man an, dass alle Edukte, die den Übergangszustand erreichen, in Produkte überführt werden. Sobald sich aber AB und C gebildet haben, kann die Rückreaktion stattfinden. So kann es dann zu einer Gleichgewichtseinstellung kommen.



Das Kernstück dieser Theorie ist, dass die Hin- und Rückreaktion als unabhängig voneinander betrachtet werden. Das heißt, die Geschwindigkeit der Hinreaktion wird

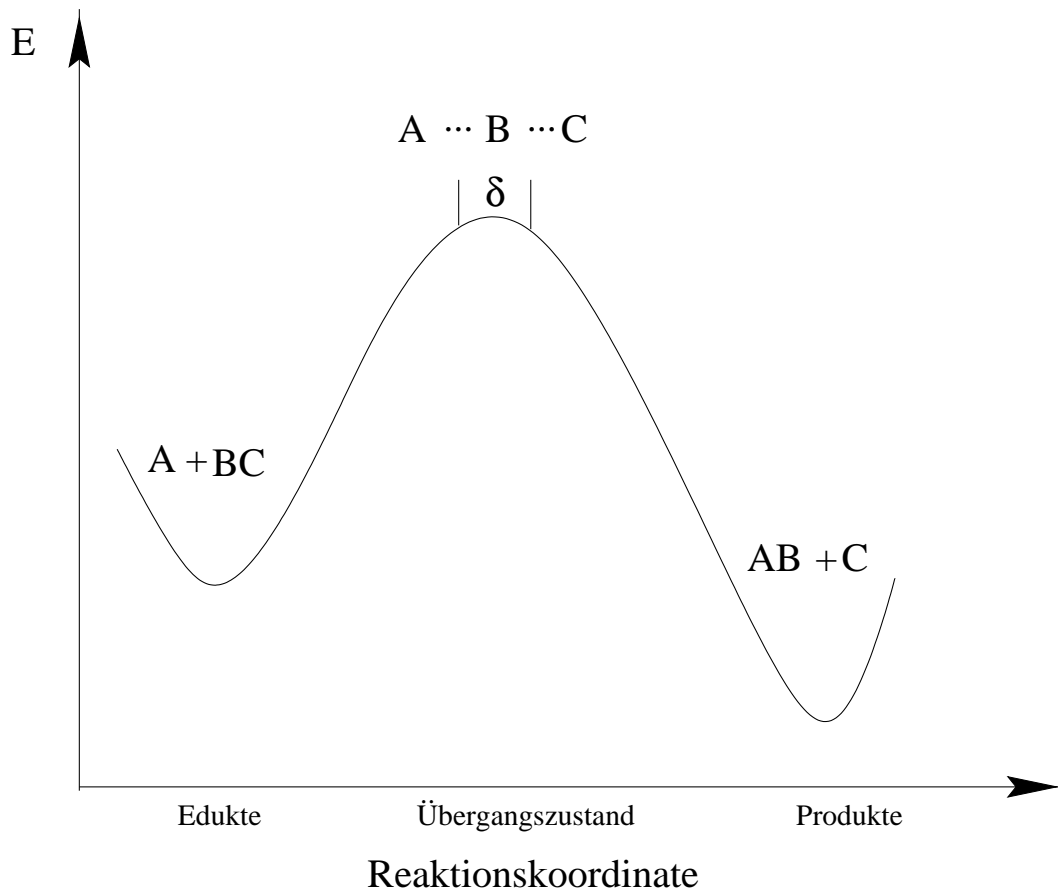


Abbildung 3.1: Schematische Darstellung der potenziellen Energie als Funktion der Reaktionskoordinate

nur durch die Anzahl der Stöße zwischen A und BC bestimmt, unabhängig davon, ob sich das Gleichgewicht für die gesamte Reaktion schon eingestellt hat oder nicht. Für das Gleichgewicht zwischen den Edukten und dem aktivierten Komplex lautet die Gleichgewichtskonstante dann

$$K = \frac{[M^\ddagger]}{[A][BC]} \quad (3.4)$$

Für die Konzentration des aktivierten Komplexes erhält man

$$[M^\ddagger] = K \cdot [A][BC]. \quad (3.5)$$

Im Vergleich zu den Konzentrationen der Edukte und Produkte ist die Konzentration des aktivierten Komplexes vernachlässigbar klein, weil er immer sehr schnell durchlaufen wird. Die Konzentration $[M^\ddagger]$ ist daher nicht messbar und muss in Gleichung 3.4 substituiert werden. Dazu bestimmt man die mittlere Geschwindigkeit, mit der sich die Komplexe durch den Übergangszustand bewegen mit Hilfe der

Maxwell-Verteilung $F(v)$.

$$\bar{v} = \int_0^\infty v F(v) dv = \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m^\ddagger}} \quad (3.6)$$

m^\ddagger ist in dieser Gleichung die Masse des aktivierten Komplexes. Der Übergangszustand existiert entlang der Strecke δ . Die Zeit, in der der Übergangszustand durchlaufen wird, ist also

$$t = \frac{\delta}{\bar{v}} = \frac{\delta}{(2k_B T / \pi m^\ddagger)^{1/2}} \quad (3.7)$$

Die Reaktionsgeschwindigkeit lässt sich nun berechnen. Da der Übergangszustand im Gleichgewicht ebenso häufig von links nach rechts durchlaufen wird wie von rechts nach links, ist sie gleich der halben Konzentration von $[M^\ddagger]$ dividiert durch die Zeit, in der sich das Molekül im Übergangszustand befindet.

$$r = \frac{1}{2} \cdot [M^\ddagger] \cdot \frac{1}{\delta} \cdot \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m^\ddagger}} \quad (3.8)$$

Nun kann man Gleichung 3.5 einsetzen.

$$r = \frac{1}{2} \cdot K \cdot [A][BC] \cdot \frac{1}{\delta} \cdot \sqrt{\frac{2k_B T}{\pi m^\ddagger}} \quad (3.9)$$

Andererseits lässt sich die Reaktionsgeschwindigkeit durch

$$r = k_R [A][BC] \quad (3.10)$$

beschreiben. Die Geschwindigkeitskonstante k_R der Gesamtreaktion ist daher

$$k_R = \frac{K}{\delta} \sqrt{\frac{k_B T}{2\pi m^\ddagger}} \quad (3.11)$$

Die Geschwindigkeitskonstante k_R der Reaktion lässt sich also aus der Gleichgewichtskonstante K und der Größe δ bestimmen. Der Bereich δ ist jedoch nicht bekannt und weitere Umformungen sind erforderlich. Mit Hilfe der statistischen Thermodynamik lässt sich zeigen, dass die Gleichgewichtskonstante K auch über die Zustandssumme der molekularen Spezies zu bestimmen ist.

$$K = \frac{z_{M^\ddagger} / N_L \cdot V}{(z_A / N_L \cdot V) \cdot (z_{BC} / N_L \cdot V)} \cdot e^{-\Delta E_0^\ddagger / k_B T} \quad (3.12)$$

Die Zustandssumme des Übergangszustands ist wie bei jedem anderen Molekül gegeben als $z_{M^\ddagger} = z_{tr}^\ddagger \cdot z_{rot}^\ddagger \cdot z_{vib}^\ddagger \cdot z_{el}^\ddagger$. Die Zustandssumme der Vibration des aktivierten Komplexes lässt sich auch als

$$z_{vib}^\ddagger = z_{vib}^{\ddagger'} \cdot z_{rc}, \quad (3.13)$$

3.2. Die Theorie des aktivierten Komplexes

schreiben wobei z_{rc} die Zustandssumme für die Bewegung des aktivierten Komplexes entlang der Reaktionskoordinate und $z_{vib}^{\ddagger'}$ das Produkt über (3N-6) Schwingungsmoden bei linearen Molekülen oder (3N-7) Schwingungsmoden bei sonstigen Molekülen ist. Die Gesamtzustandssumme des Übergangszustands kann daher auch als $z_{M^{\ddagger}} = z_{M^{\ddagger}}^* z_{rc}$ ausgedrückt werden. Die Bewegung des aktivierten Komplexes entlang der Reaktionskoordinate ist eine Translation in einem eindimensionalen Kasten der Länge δ (vgl. Gleichung 2.6).

$$z_{rc} = \left(2\pi m^{\ddagger} k_B T\right)^{1/2} \cdot \delta / h \quad (3.14)$$

Die Gleichgewichtskonstante lässt sich also schreiben als

$$K = \frac{\left(z_{M^{\ddagger}}^* / N_L \cdot V\right) \left(2\pi m^{\ddagger} k_B T\right)^{1/2} \cdot \delta / h}{\left(z_A / N_L \cdot V\right) \cdot \left(z_{BC} / N_L \cdot V\right)} \cdot e^{-\Delta E_0^{\ddagger} / k_B T}. \quad (3.15)$$

Daraus ergibt sich für die Geschwindigkeitskonstante k_R

$$k_R = \frac{k_B T}{h} \frac{\left(z_{M^{\ddagger}}^* / N_L \cdot V\right)}{\left(z_A / N_L \cdot V\right) \cdot \left(z_{BC} / N_L \cdot V\right)} \cdot e^{-\Delta E_0^{\ddagger} / k_B T}. \quad (3.16)$$

Diese Gleichung ist dazu geeignet, die Geschwindigkeitskonstante für die hier betrachtete Elementarreaktion zu berechnen und damit auch etwas über die Temperaturabhängigkeit einer Reaktion aussagen zu können. Zur Durchführung dieser Rechnungen müssen nur die Massen von A, BC und M^{\ddagger} und die Kraftkonstanten der Bindungen (zur Bestimmung von Trägheitsmomenten und Schwingungsfrequenzen) bekannt sein.

Mit den eingeführten Gleichungen, besteht nun die Möglichkeit, eine Brücke zur Thermodynamik zu schlagen. Wenn eine Pseudo-Gleichgewichtskonstante K^{\ddagger} definiert wird, bei der die Zustandssumme z_{rc} des aktivierten Komplexes vernachlässigt wurde

$$K^{\ddagger} = \frac{\left(z_{M^{\ddagger}}^* / N_L \cdot V\right)}{\left(z_A / N_L \cdot V\right) \cdot \left(z_{BC} / N_L \cdot V\right)} \cdot e^{-\Delta E_0^{\ddagger} / k_B T}, \quad (3.17)$$

kann man die freie Standard-Aktivierungsenthalpie ΔG^{\ddagger}

$$\Delta G^{\ddagger} = -RT \ln K^{\ddagger} \quad (3.18)$$

sowie die Standard-Aktivierungsenthalpie ΔH^{\ddagger} und -entropie ΔS^{\ddagger}

$$\Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger} \quad (3.19)$$

angeben. Wenn diese Gleichungen nun in die Formel für die Geschwindigkeitskonstante 3.16 eingesetzt werden, wird die Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten von der Temperatur ersichtlich.

$$k_R = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\Delta G^{\ddagger} / RT} = \frac{k_B T}{h} \cdot e^{-\Delta H^{\ddagger} / RT} \cdot e^{\Delta S^{\ddagger} / R} \quad (3.20)$$

Ein Vergleich mit der Arrhenius-Gleichung

$$k_R = Z(T) \cdot e^{E_A/k_B T} \quad (3.21)$$

zeigt, dass die Aktivierungsenergie E_A der Standard-Aktivierungsenthalpie entspricht und der präexponentielle Faktor A gleich $\frac{k_B T}{h} \cdot e^{\Delta S^\ddagger/R}$ ist. Es ist nun möglich, eine Verbindung zur klassischen Stoßtheorie herzustellen; dort wurde der Faktor $Z(T)$ als Stoßzahl definiert. Bei einem Stoß nähern sich die Teilchen und die Unordnung im System wird geringer. Das heißt, ein Stoß entspricht einer Entropieerniedrigung und ΔS^\ddagger hat einen negativen Wert. Die Entropie nimmt besonders bei solchen Stößen stark ab, bei denen die Stoßpartner sich in einer wohldefinierten gegenseitigen Orientierung annähern. Der präexponentielle Faktor A hat dann einen sehr kleinen Wert. Diese Auswirkungen können in der Stoßtheorie durch einen sterischen Faktor P berücksichtigt werden, der in den den Faktor A mit einbezogen wird.

Nun soll die Frage geklärt werden, inwieweit die im Rahmen dieser Arbeit berechneten Übergangszustände mit denen aus der Theorie des aktivierten Komplexes übereinstimmen. [76] Um einen Übergangszustand zu bestimmen, wird ein Sattelpunkt erster Ordnung auf der Potenzialhyperfläche gesucht, der zwei Energieminima voneinander trennt. Dabei wird i.A. der Weg minimaler Energie gewählt. Diese Übergangsstruktur entspricht nicht dem Übergangszustand aus der Eyring-Theorie, denn der Übergangszustand nach Eyring ist ein Maximum an freier Enthalpie auf der Reaktionskoordinate, der zwei freie-Enthalpie-Minima voneinander trennt. Der Zusammenhang zwischen Energie und freier Enthalpie ist gegeben als

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S. \quad (3.22)$$

Die Enthalpiedifferenz ΔH ist definiert als

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V = \Delta U + nR\Delta T \quad (3.23)$$

wobei n die Änderung der Anzahl der Moleküle während der Reaktion angibt. ΔU ist die Summe

$$\Delta U = \sum (\Delta E + ZPVE + C_v \Delta T). \quad (3.24)$$

Mit quantenchemischen Methoden berechnet man stationäre Punkte auf einer „schwingungslosen“ PHF. Um die innere Energie U zu bestimmen, ist es daher nötig, zu der berechneten potenziellen Energie die Nullpunktsschwingungsenergie (*zero point vibrational energy*, ZPVE) = $\frac{1}{2} \sum_i h\nu_i$, sowie die Energie $C_v \Delta T$ mit einzubeziehen. Im Einzelnen wird berücksichtigt, dass sich die Moleküle in angeregten Zuständen befinden können. Einen Vergleich zwischen berechneten Energien und der Enthalpie findet man in Abbildung 3.2. Die Berechnung der Wärmekapazität C_v gelingt auch über Zustandssummen. Man erhält für ein ideales Gas

$$C_{tr,t} = \frac{3}{2} nR \quad (3.25)$$

$$C_{rot,r} = \begin{cases} nR & \text{(lineare Moleküle)} \\ 3/2 nR & \text{(nicht – lineare Moleküle)} \end{cases} \quad (3.26)$$

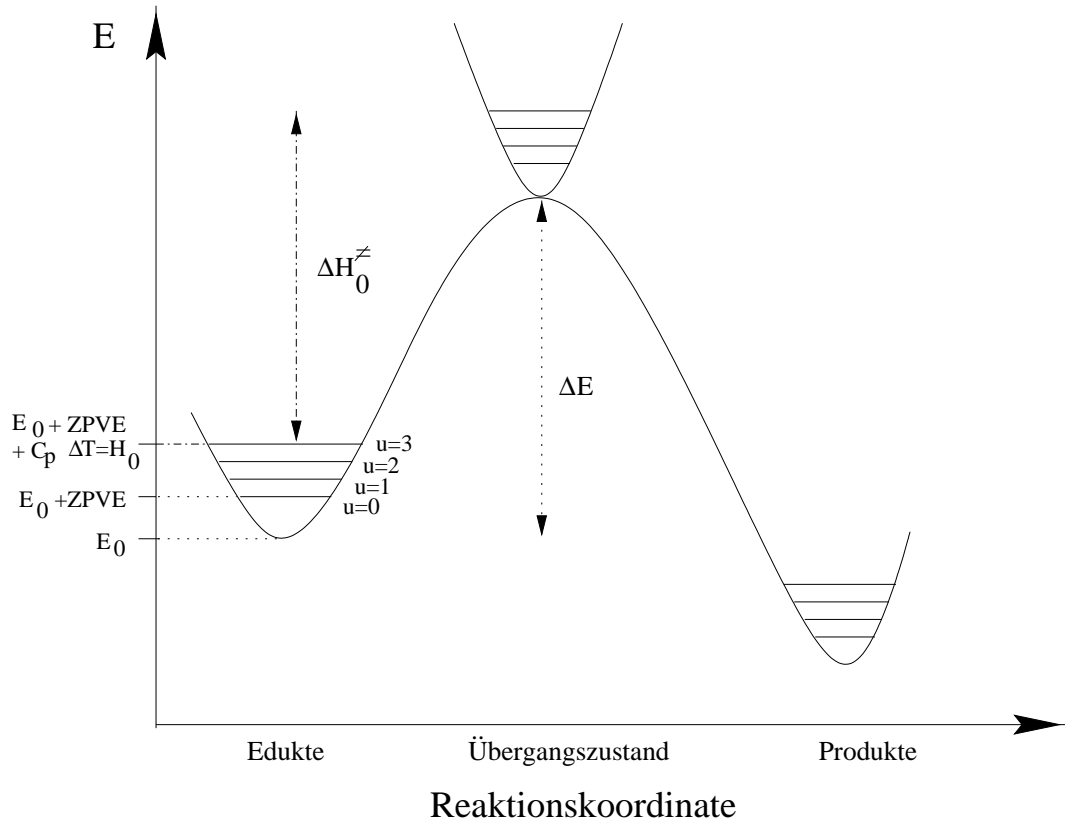


Abbildung 3.2: Darstellung des Zusammenhangs zwischen der berechneten Energie und der experimentell bestimmten Reaktionsenthalpie. (E_0 = berechnete Energie des Edukts, ZPVE = Nullpunktsschwingungsenergie, C_p = Wärmekapazität ($C_p = C_v + nR$), ΔE = berechnete Energiedifferenz zwischen Edukten und Übergangszustand, ΔH_0^\ddagger = Enthalpiedifferenz zwischen den Edukten und dem Übergangszustand)

$$C_{vib,u} = \sum_{u=1}^{3N-6} nR \left(\frac{h\nu_u}{k_B T} \right)^2 \frac{e^{h\nu_u/k_B T}}{(e^{h\nu_u/k_B T} - 1)^2} \quad (3.27)$$

$$C_{el,v} = 0. \quad (3.28)$$

Um die innere Energie näherungsweise zu berechnen, ist es demnach erforderlich Schwingungsfrequenzen zu berechnen. Das gelingt in der Näherung des harmonischen Oszillators über die Kraftkonstanten k einer Bindung. Die Kraftkonstanten sind die zweiten Ableitungen der potenziellen Energie bezüglich der Kernkoordinaten.

$$k = \nabla^2 U(\mathbf{R}) \quad (3.29)$$

ΔG unterscheidet sich von ΔH um die Größe $T\Delta S$.

Die Entropie des Moleküls oder des Übergangszustands kann, genauso wie die Wärmekapazität, über Zustandssummen bestimmt werden. Für ein ideales Gas erhält

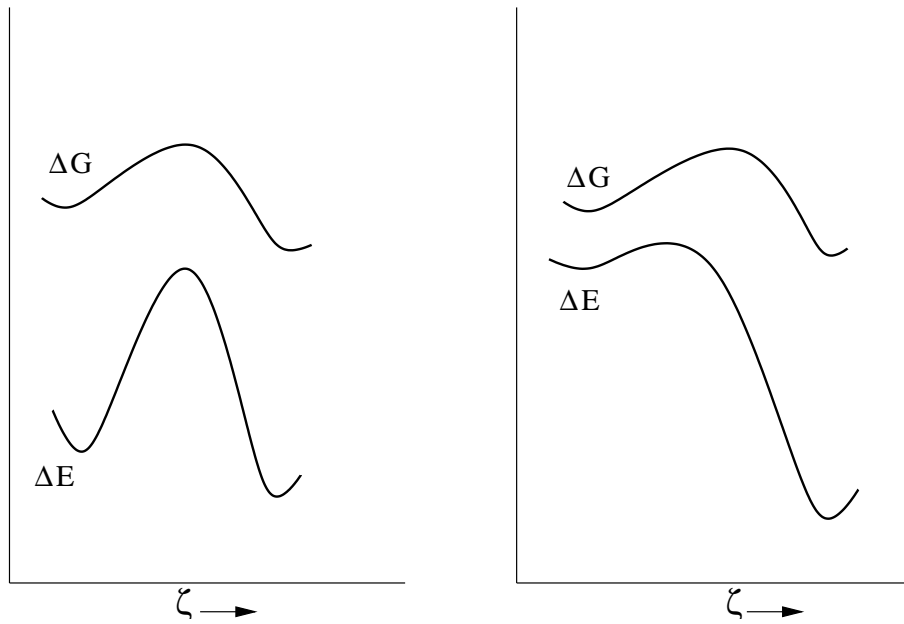


Abbildung 3.3: Einfluss des Entropieterms auf die Lage des Übergangszustands. ΔG ist die freie Enthalpie-Fläche, ΔE entspricht dem mit theoretischen Methoden berechneten Energieverlauf.

man

$$S_{tr} = \frac{5}{2}nR + nR \ln \left[\frac{(2\pi m)^{3/2} (kT)^{5/2}}{h^3 p} \right] \quad (3.30)$$

$$S_{rot} = \frac{3}{2}nR + nR \ln z_{rot} \quad (\text{nicht - lineare Moleküle}) \quad (3.31)$$

$$S_{vib} = nR \frac{\Theta_{vib,u}}{T} \frac{1}{e^{-\Theta_{vib,u}/T} - 1} - nR \ln (1 - e^{-\Theta_{vib,u}/T}) \quad (3.32)$$

$$S_{el} = nR \ln g_{el,0} \quad (3.33)$$

mit $\Theta_{vib,u} = \frac{h\nu_u}{k_B}$. Auf Grundlage dieser Formeln können mit Hilfe des Gaussian-Programmpakets Entropieberechnungen durchgeführt werden. [77] In dieser Arbeit wurde mit der thermodynamischen Integration unter Benutzung des *Blue-Moon-Ensembles* freie Energien ($\Delta F = \Delta U - T \cdot \Delta S$) berechnet um Informationen über Entropieänderungen während einer Reaktion zu bekommen. Die theoretischen Grundlagen dazu werden in Abschnitt 6.2.5 genauer erläutert.

Inwieweit die berechnete Übergangsstruktur und der Übergangszustand nach Eyring übereinstimmen, bestimmt maßgeblich die Entropie. Wenn eine Reaktion eine relativ hohe (innere) Energiebarriere hat und sich der Entropieterm während der Reaktion wenig ändert, entspricht der Übergangszustand nach Eyring ungefähr dem Maximum der berechneten Energie der Reaktion (Abbildung 3.3). Die beiden gefundenen Strukturen werden dann im wesentlichen übereinstimmen. Für eine Reaktion

3.2. Die Theorie des aktivierten Komplexes

mit einer relativ niedrigen Barriere und einem sich stark ändernden Entropieterm kann sich die Geometrie des berechneten Übergangszustands sehr stark von dem Übergangszustand auf der freien Enthalpie-Fläche unterscheiden. [76]

Kapitel 4

Approximationen der zeitabhängigen Schrödingergleichung

Um den Zustand eines Systems quantenmechanisch zu beschreiben, benötigt man eine Wellenfunktion Ξ , die von den Elektronen- und Kernkoordinaten \mathbf{r}_i und \mathbf{R}_I abhängt. Da sich der Zustand eines Systems auch mit der Zeit ändert, ist Ξ zusätzlich abhängig von der Zeit t . Für ein klassisches mechanisches System lässt sich mit Hilfe der Newtonschen oder der Hamiltonschen Bewegungsgleichung bestimmen, wie der Zustand eines Systems in der Zukunft ist, wenn man den vorliegende Zustand kennt. In der Quantenmechanik nutzt man für den nicht-relativistischen Fall die zeitabhängige Schrödingergleichung, die von Schrödinger 1926 aufgestellt wurde. [78–81]

$$i \cdot \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Xi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}; t) = \hat{\mathcal{H}} \Xi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}; t) \quad (4.1)$$

$\hat{\mathcal{H}}$ ist der Hamiltonoperator

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}} &= - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \\ &\quad + \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_{I,i} \frac{e^2 \cdot Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} + \sum_{I < J} \frac{e^2 Z_I \cdot Z_J}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|} \\ &= - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + V_{n-e}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \\ &= - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \hat{\mathcal{H}}_e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}). \end{aligned} \quad (4.2)$$

\mathbf{R} sind die Koordinaten der Kerne mit den Massen M und der Kernladungszahl Z . Die Elektronen mit der Masse m_e befinden sich bei \mathbf{r} . Die folgenden Abkürzungen

sind ebenfalls geläufig: \hat{T} ist der Operator der kinetischen Energie der Elektronen, \hat{V}_{ne} der Operator für die attraktive Wechselwirkung zwischen Kernen und Elektronen und \hat{V}_{ee} beschreibt die Elektron-Elektron-Abstoßung.

$$\hat{T}_e = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \quad (4.3)$$

$$\hat{V}_{ne} = - \sum_{I,i} \frac{e^2 \cdot Z_I}{|\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|} \quad (4.4)$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i < j} \frac{e^2}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (4.5)$$

Da die zeitabhängige Schrödingergleichung in der oben beschriebenen Form nicht analytisch lösbar ist, muss sie vereinfacht werden. Dazu gibt es verschiedene Möglichkeiten, von denen ich zwei vorstellen möchte.

4.1 Abspaltung der Zeitvariable und Separation von Kern- und Elektronenbewegung

Wenn die potenzielle Energie unabhängig von der Zeit ist, lässt sich die Schrödingergleichung in zwei Gleichungen separieren, die die zeitlichen und die räumlichen Änderungen der Wellenfunktionen beschreibt. Der Separationsansatz besteht darin, die Wellenfunktion $\Xi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}, t)$ als Produkt einer Funktion der Zeit t , $f(t)$ und einer Funktion der räumlichen Koordinaten \mathbf{r}_i und \mathbf{R}_I , $\Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\})$ zu schreiben. Einsetzen in Gleichung 4.1 ergibt

$$\begin{aligned} i \cdot \hbar \cdot \Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \frac{\partial f(t)}{\partial t} &= -f(t) \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \cdot \Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \\ &\quad + \hat{\mathcal{H}}_e \cdot \Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \cdot f(t) \\ \Leftrightarrow i \cdot \hbar \frac{1}{f(t)} \frac{\partial f(t)}{\partial t} &= - \frac{1}{\Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\})} \\ &\quad \cdot \left[\sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \hat{\mathcal{H}}_e \right] \Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \end{aligned} \quad (4.6)$$

Die rechte Seite der unteren Gleichung ist unabhängig von t und die linke Seite unabhängig von den Koordinaten \mathbf{r}_i und \mathbf{R}_I . Daher muss jede Seite der Gleichung gleich einer Konstanten sein. Diese Konstante ist die Energie E . Durch Integration über die linke Seite von Gleichung 4.6 erhält man für die Zeitfunktion $f(t) = e^{-i \cdot E \cdot t / \hbar}$. Wenn man die rechte Seite gleich E setzt, erhält man die zeitunabhängige Schrödingergleichung.

$$E \Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = \left[- \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \hat{\mathcal{H}}_e \right] \Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \quad (4.7)$$

4.1. Abspaltung der Zeitvariable und Separation von Kern- und Elektronenbewegung

Auch die zeitunabhängige Schrödingergleichung ist noch sehr komplex und kann sogar für das einfachste Molekül H_2^+ nicht analytisch gelöst werden. Eine weitere Näherung beruht darauf, dass die Massendifferenz zwischen Kernen und Elektronen groß ist und dass die Elektronen sich i.A. sehr viel schneller bewegen als die Kerne. In einem ersten Schritt wird daher die Schrödingergleichung für festgehaltene Kerne gelöst. Der Term für die kinetische Energie der Kerne verschwindet in diesem Fall und die Kern-Kern-Abstoßung ist eine Konstante. Der Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}^0$ hat nun die Form

$$\hat{\mathcal{H}}^0 = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} + \text{const.} \quad (4.8)$$

Die Lösungen dieser Schrödingergleichung

$$\left(\hat{\mathcal{H}}^0 - E_n^0(\tilde{\mathbf{R}}_I)\right) \Psi_n(\{\mathbf{r}_i\}, \{\tilde{\mathbf{R}}_I\}) = 0 \quad (4.9)$$

hängen parametrisch von den Kernkoordinaten \mathbf{R}_I ab. Die Wellenfunktionen $\Psi_n(\{\mathbf{r}_i\}, \{\tilde{\mathbf{R}}_I\})$ sind orthonormal.¹

Für die zeitunabhängige Schrödingergleichung

$$\left(\hat{\mathcal{H}} - E\right) \Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = 0 \quad (4.10)$$

macht man den Ansatz

$$\Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) = \sum_n \Psi_n(\{\mathbf{r}_i\}, \{\tilde{\mathbf{R}}_I\}) \cdot \Theta_n(\{\mathbf{R}_I\}) \quad (4.11)$$

und erhält

$$\left(\sum_I -\frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + \hat{\mathcal{H}}^0 - E\right) \cdot \sum_n \Psi_n(\{\mathbf{r}_i\}, \{\tilde{\mathbf{R}}_I\}) \cdot \Theta_n(\{\mathbf{R}_I\}) = 0 \quad (4.12)$$

Wenn man nun von links mit $\Psi_k^*(\{\mathbf{r}_i\}, \{\tilde{\mathbf{R}}_I\})$ multipliziert und über \mathbf{r} integriert erhält man für die drei Terme in Gleichung 4.12:

1. Term

$$\begin{aligned} & - \sum_I \int \Psi_k^*(\{\mathbf{r}_i\}, \{\tilde{\mathbf{R}}_I\}) \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \sum_n \Psi_n(\{\mathbf{r}_i\}, \{\tilde{\mathbf{R}}_I\}) \cdot \Theta_n(\{\mathbf{R}_I\}) \, d\mathbf{r} \\ & = - \sum_I \left\{ \int \Psi_k^*(\{\mathbf{r}_i\}, \{\tilde{\mathbf{R}}_I\}) \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I \left[\sum_n \left\{ \nabla_I \Psi_n(\{\mathbf{r}_i\}, \{\tilde{\mathbf{R}}_I\}) \right\} \cdot \Theta_n(\{\mathbf{R}_I\}) + \right. \right. \\ & \qquad \qquad \qquad \left. \left. \sum_n \Psi_n(\{\mathbf{r}_i\}, \{\tilde{\mathbf{R}}_I\}) \cdot \left\{ \nabla_I \Theta_n(\{\mathbf{R}_I\}) \right\} \right] \, d\mathbf{r} \right\} \\ & = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \left\{ \nabla_I^2 \Theta_k(\{\mathbf{R}_I\}) + \right. \end{aligned}$$

¹ n nummeriert die verschiedenen elektronischen Zustände des Moleküls und $-E_n^0(\tilde{\mathbf{R}}_I)$ ist die elektronische Energie eines Zustands n .

$$2 \sum_n \left(\int \Psi_k^* (\{\mathbf{r}_i\}, \{\tilde{\mathbf{R}}_I\}) \nabla_I \Psi_n (\{\mathbf{r}_i\}, \{\tilde{\mathbf{R}}_I\}) \, d\mathbf{r} \right) \cdot \nabla_I \Theta_n (\{\mathbf{R}_I\}) + \sum_n \int \Psi_k^* (\{\mathbf{r}_i\}, \{\tilde{\mathbf{R}}_I\}) \nabla_I^2 \Psi_n (\{\mathbf{r}_i\}, \{\tilde{\mathbf{R}}_I\}) \, d\mathbf{r} \Bigg\}$$

Mit den Abkürzungen

$$\left(\int d\mathbf{r} \Psi_k^* (\{\mathbf{r}_i\}, \{\tilde{\mathbf{R}}_I\}) \nabla_I \Psi_n (\{\mathbf{r}_i\}, \{\tilde{\mathbf{R}}_I\}) \right) = A_{kn} \quad (4.13)$$

$$\left(\int d\mathbf{r} \Psi_k^* (\{\mathbf{r}_i\}, \{\tilde{\mathbf{R}}_I\}) \nabla_I^2 \Psi_n (\{\mathbf{r}_i\}, \{\tilde{\mathbf{R}}_I\}) \right) = B_{kn} \quad (4.14)$$

erhält man

$$- \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \left\{ \nabla_I^2 \Theta_k (\{\mathbf{R}_I\}) + 2 \sum_n A_{kn} \cdot \nabla_I \Theta_n (\{\mathbf{R}_I\}) + \sum_n B_{kn} \right\} \quad (4.15)$$

2. Term

$$\sum_n \left[\int \Psi_k^* (\{\mathbf{r}_i\}, \{\tilde{\mathbf{R}}_I\}) \hat{\mathcal{H}}^0 \Psi_n (\{\mathbf{r}_i\}, \{\tilde{\mathbf{R}}_I\}) \, d\mathbf{r} \Theta_n (\{\mathbf{R}_I\}) \right] = E_k^0 (\tilde{\mathbf{R}}_I) \Theta_k (\{\mathbf{R}_I\})$$

3. Term

$$\sum_n \left[\int \Psi_k^* (\{\mathbf{r}_i\}, \{\tilde{\mathbf{R}}_I\}) (-E) \Psi_n (\{\mathbf{r}_i\}, \{\tilde{\mathbf{R}}_I\}) \, d\mathbf{r} \Theta_n (\{\mathbf{R}_I\}) \right] = -E (\mathbf{R}_I) \Theta_k (\{\mathbf{R}_I\})$$

Zusammengefasst ergibt sich also

$$\left[\sum_I -\frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + E_k^0 (\tilde{\mathbf{R}}_I) - E \right] \Theta_k (\{\mathbf{R}_I\}) - \sum_n \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} (2A_{kn} + B_{kn}) \Theta_n (\{\mathbf{R}_I\}) = 0. \quad (4.16)$$

Es lässt sich zeigen, dass für reelle Wellenfunktionen Ψ_k und Ψ_n gilt:

$$A_{kn} = -A_{nk}. \quad (4.17)$$

Des Weiteren ist $A_{kk} = 0$. B_{kk} und E_k^0 lassen sich wie folgt zu einem Potenzial $U_k(\mathbf{R}_I)$ zusammenfassen.

$$E_k^0 - \sum_I B_{kk} \cdot \frac{\hbar^2}{2M_I} = U_k(\mathbf{R}_I) \quad (4.18)$$

Mit diesen Vereinfachungen sieht Gleichung 4.16 wie folgt aus:

$$\left[\sum_I -\frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + U_k(\mathbf{R}_I) - E \right] \Theta_k(\{\mathbf{R}_I\}) - \sum_{n \neq k} \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} (2A_{kn} + B_{kn}) \Theta_n(\{\mathbf{R}_I\}) = 0. \quad (4.19)$$

Der erste Summand dieser Gleichung beschreibt die Kernbewegung unter der Wirkung von Potenzial $U_k(\mathbf{R}_I)$. Durch den zweiten Summanden werden die Kernbewegungen in verschiedenen elektronischen Zuständen miteinander gekoppelt.

4.1.1 Adiabatische Näherung

Für die adiabatische Näherung nimmt man an, dass sich die Elektronen der langsameren Kernbewegung momentan anpassen. Die Außerdiagonalelemente A_{kn} und B_{kn} , die auch nichtadiabatische Kopplungsterme genannt werden, sind Null oder sehr klein und können vernachlässigt werden.

Man erhält mit dieser Annahme die folgende Kernschrödingergleichung:

$$\left[\sum_I -\frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + U_k(\mathbf{R}_I) - E \right] \Theta_k(\{\mathbf{R}_I\}) = 0. \quad (4.20)$$

4.1.2 Born-Oppenheimer-Näherung

Vernachlässigt man nicht nur die Außerdiagonalelemente A_{kn} und B_{kn} sondern auch die Diagonalelemente B_{kk} , so ist man bei der Born-Oppenheimer-Näherung angelangt. [82]

$$\left[\sum_I -\frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 + E_k^0(\tilde{\mathbf{R}}_I) - E \right] \Theta_k(\{\mathbf{R}_I\}) = 0. \quad (4.21)$$

Die Born-Oppenheimer-Näherung darf nur dort benutzt werden, wo die Potenzialflächen energetisch weit genug auseinander liegen.

4.2 Herleitung der Newtonschen Bewegungsgleichung nach Tully

Tully betrachtet einen klassischen Grenzfall der zeitabhängigen, nicht-relativistischen Schrödingergleichung. [83–85] Auf dem von ihm gewählten Weg lassen sich die theoretischen Grundlagen der klassischen und quanten-klassischen Moleküldynamik-Verfahren aus der Schrödingergleichung herleiten. In einem ersten Schritt wird die Gesamtwellenfunktion $\Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}; t)$ mit Hilfe eines Produktansatzes in ihren Kern- $\Theta(\{\mathbf{R}_I\}; t)$ und Elektronenanteil $\Psi(\{\mathbf{r}_i\}; t)$ zerlegt.

$$\Phi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}; t) \approx \Psi(\{\mathbf{r}_i\}; t) \Theta(\{\mathbf{R}_I\}; t) \exp \left[\frac{i}{\hbar} \int_{t_0}^t dt \tilde{E}_e(t) \right] \quad (4.22)$$

Die beiden Wellenfunktionen $\Theta(\{\mathbf{R}_I\}; t)$ und $\Psi(\{\mathbf{r}_i\}; t)$ sind bezüglich einer Integration zu jedem Zeitpunkt t normal. \tilde{E}_e ist ein Phasenfaktor

$$\tilde{E}_e = \int d\mathbf{r} d\mathbf{R} \Psi^*(\{\mathbf{r}_i\}; t) \Theta^*(\{\mathbf{R}_I\}; t) \hat{\mathcal{H}}_e \Psi(\{\mathbf{r}_i\}; t) \Theta(\{\mathbf{R}_I\}; t) \quad (4.23)$$

der weder von \mathbf{r}_i noch von \mathbf{R}_I explizit abhängt und dafür sorgt, dass die Gleichungen, die zum Schluss erhalten werden, eine einfache Form haben. Nun wird Gleichung 4.22 in die zeitabhängige Schrödingergleichung (Gleichung 4.1 auf Seite 25) eingesetzt. Anschließend erhält man durch Multiplikation von links mit $\Theta(\{\mathbf{R}_I\}; t)$ und Integration über \mathbf{R}_I eine effektive Schrödingergleichung für die schnellen Variablen \mathbf{r}_i .

$$\begin{aligned} i \cdot \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\{\mathbf{r}_i\}; t) = & \\ - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \Psi(\{\mathbf{r}_i\}; t) & \\ + \left\{ \int d\mathbf{R} \Theta^*(\{\mathbf{R}_I\}; t) \left[- \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \right. \right. & \\ + \left. \left. V_{n-e}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \right] \Theta(\{\mathbf{R}_I\}; t) \right\} \Psi(\{\mathbf{r}_i\}; t) & \\ + \tilde{E}_e(t) \Psi(\{\mathbf{r}_i\}; t) - i \cdot \hbar \left[\int \Theta^*(\{\mathbf{R}_I\}; t) \frac{\partial \Theta(\{\mathbf{R}_I\}; t)}{\partial t} d\mathbf{R} \right] \Psi(\{\mathbf{r}_i\}; t) & \end{aligned} \quad (4.24)$$

Gleichermaßen erhält man nach einer Multiplikation von links mit $\Psi(\{\mathbf{r}_i\}; t)$ und einer Integration über \mathbf{r}_i eine effektive Schrödingergleichung für die langsamen Variablen \mathbf{R}_I .

$$\begin{aligned} i \cdot \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Theta(\{\mathbf{R}_I\}; t) = & \\ - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \Theta(\{\mathbf{R}_I\}; t) & \\ + \left\{ \int d\mathbf{r} \Psi^*(\{\mathbf{r}_i\}; t) \left[- \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \right. \right. & \\ + \left. \left. V_{n-e}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \right] \Psi(\{\mathbf{r}_i\}; t) \right\} \Theta(\{\mathbf{R}_I\}; t) & \\ + \tilde{E}_e(t) \Theta(\{\mathbf{R}_I\}; t) - i \cdot \hbar \left[\int \Psi^*(\{\mathbf{r}_i\}; t) \frac{\partial \Psi(\{\mathbf{r}_i\}; t)}{\partial t} d\mathbf{r} \right] \Theta(\{\mathbf{R}_I\}; t) & \end{aligned} \quad (4.25)$$

Wenn in einem nächsten Schritt Gleichung 4.25 von links mit $\Theta^*(\{\mathbf{R}_I\}; t)$ multipliziert und eine Integration über \mathbf{R}_I durchgeführt wird, erhält man²

$$i\hbar \int \Psi(\{\mathbf{r}_i\}; t) \frac{\partial \Psi(\{\mathbf{r}_i\}; t)}{\partial t} d\mathbf{r}$$

²Die selbe Gleichung erhält man, wenn man Gleichung 4.24 von links mit $\Psi(\{\mathbf{r}_i\}; t)$ multipliziert und über \mathbf{r} integriert.

$$\begin{aligned}
 & + i\hbar \int \Theta^*(\{\mathbf{R}_I\}; t) \frac{\partial \Theta(\{\mathbf{R}_I\}; t)}{\partial t} d\mathbf{R} - \tilde{E}_e(t) \\
 & = \int \int \Psi^*(\{\mathbf{r}_i\}; t) \Theta^*(\{\mathbf{R}_I\}; t) \hat{\mathcal{H}}_e \Psi(\{\mathbf{r}_i\}; t) \Theta(\{\mathbf{R}_I\}; t) d\mathbf{r} d\mathbf{R} = E. \quad (4.26)
 \end{aligned}$$

Um die Gesamtenergie E konstant zu halten, muss die Ableitung von Gleichung 4.26 nach der Zeit Null sein. Das erfordert die Einführung von Nebenbedingungen für die zwei Ableitungsfaktoren und den Phasenfaktor $\tilde{E}_e(t)$ auf der linken Seite von Gleichung 4.26. Die beiden Ableitungsfaktoren werden so gewählt, dass die beiden resultierenden effektiven Schrödingergleichungen symmetrisch in \mathbf{r}_i und \mathbf{R}_I sind. Sie werden daher für die beiden Wellenfunktionen $\Theta(\{\mathbf{R}_I\}; t)$ und $\Psi(\{\mathbf{r}_i\}; t)$ wie folgt gewählt:

$$i \hbar \int \Theta^*(\{\mathbf{R}_I\}; t) \frac{\partial \Theta(\{\mathbf{R}_I\}; t)}{\partial t} d\mathbf{R}_I = E \quad (4.27)$$

$$i \hbar \int \Psi^*(\{\mathbf{r}_i\}; t) \frac{\partial \Psi(\{\mathbf{r}_i\}; t)}{\partial t} d\mathbf{r}_i = \tilde{E}_e. \quad (4.28)$$

Die Wahl der unterschiedlichen Phasenfaktoren für die nuklearen und elektronischen Wellenfunktionen trägt der Tatsache Rechnung, dass die schnellen und langsamen Variablen im späteren Verlauf der Herleitung auch unterschiedlich behandelt werden. Mit den Gleichungen 4.27 und 4.28 erhält man die zeitabhängige Schrödingergleichung für die schnellen Elektronen und die langsamen Kerne.

$$\begin{aligned}
 i \cdot \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi(\{\mathbf{r}_i\}; t) & = - \sum_i \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \Psi(\{\mathbf{r}_i\}; t) \\
 & + \left\{ \int d\mathbf{R} \Theta^*(\{\mathbf{R}_I\}; t) V_{n-e}(\{\mathbf{r}_i, \{\mathbf{R}_I\}\}) \Theta(\{\mathbf{R}_I\}; t) \right\} \Psi(\{\mathbf{r}_i\}; t) \quad (4.29)
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 i \cdot \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Theta(\{\mathbf{R}_I\}; t) & = - \sum_I \frac{\hbar^2}{2M_I} \nabla_I^2 \Theta(\{\mathbf{R}_I\}; t) \\
 & + \left\{ \int d\mathbf{r} \Psi^*(\{\mathbf{r}_i\}; t) \hat{\mathcal{H}}_e(\{\mathbf{r}_i, \{\mathbf{R}_I\}\}) \Psi(\{\mathbf{r}_i\}; t) \right\} \Theta(\{\mathbf{R}_I\}; t). \quad (4.30)
 \end{aligned}$$

Die Gleichungen 4.29 und 4.30 bilden die Grundlage der Methode des zeitabhängigen selbstkonsistenten Feldes (*time-dependent self-consistent field*, TDSCF). [86] Bei dieser Methode bewegen sich die Kerne in einem zeitabhängigen effektiven Potenzial der Elektronen und umgekehrt. Eine Rückkopplung zwischen Kernen und Elektronen ist in beiden Richtungen möglich, jedoch nur in der Näherung des gemittelten Feldes. Der zweite Schritt befasst sich mit der klassischen Näherung der Kernwellenfunktion (Gleichung 4.30). Ein häufig benutzter Ansatz [86, 87] ist, die Kernwellenfunktion als Produkt aus einem Amplitudenterm $A(\{\mathbf{R}_I\}; t)$ und einem Phasenterm $\exp \frac{iS(\{\mathbf{R}_I\}; t)}{\hbar}$ darzustellen.

$$\Theta(\{\mathbf{R}_I\}; t) = A(\{\mathbf{R}_I\}; t) \exp \frac{iS(\{\mathbf{R}_I\}; t)}{\hbar}. \quad (4.31)$$

$A(\{\mathbf{R}_I\}; t)$ und $S(\{\mathbf{R}_I\}; t)$ sollen einen realen Wert besitzen. Setzt man diesen Ansatz in Gleichung 4.30 ein und trennt Real- und Imaginärteil, so erhält man die

Gleichungen

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 S + \int d\mathbf{r} \Psi^* \hat{\mathcal{H}}_e \Psi = \hbar^2 \sum_I \frac{1}{2M_I} \frac{\nabla_I^2 A}{A} \quad (4.32)$$

$$\frac{\partial A}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{M_I} (\nabla_I A)(\nabla_I S) + \sum_I \frac{1}{2M_I} A(\nabla_I^2 S) = 0. \quad (4.33)$$

Die klassische Näherung besteht darin, in Gleichung 4.32 \hbar gleich Null zu setzen (Gleichung 4.33 enthält bereits kein \hbar mehr).

$$\frac{\partial S}{\partial t} + \sum_I \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 S + \int d\mathbf{r} \Psi^* \hat{\mathcal{H}}_e \Psi = 0. \quad (4.34)$$

Diese Gleichung ist isomorph zur Hamilton-Jacobi Gleichung, in der S die klassische Wirkung, ³ T die kinetische Energie und $V(\mathbf{R})$ die potenziellen Energie ist.

$$\frac{\partial S}{\partial t} + T + V = \frac{\partial S}{\partial t} + \frac{M\dot{\mathbf{R}}}{2} + V(\mathbf{R}) = 0 \quad (4.35)$$

Die Gleichungen 4.32 und 4.33 beschreiben eine Flüssigkeit nicht-wechselwirkender, klassischer Kerne mit der Masse M_I , die sich in einem gemittelten Potenzial der Elektronen bewegen. Dieses gemittelte Potenzial ist durch den Erwartungswert des elektronischen Hamiltonoperators $\hat{\mathcal{H}}_e$ gegeben. Gleichung 4.33 drückt die Kontinuität der Strömung aus. Wenn man den Gradienten von Gleichung 4.35 bildet, erhält man mit

$$M\dot{\mathbf{R}} = \nabla S \quad (4.36)$$

die Newtonsche Bewegungsgleichung

$$M\ddot{\mathbf{R}} = -\nabla V(\mathbf{R}). \quad (4.37)$$

Durch einen Vergleich mit Gleichung 4.34 erhält man

$$\begin{aligned} M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) &= -\nabla_I \int d\mathbf{r} \Psi^* \hat{\mathcal{H}}_e \Psi \\ M_I \dot{\mathbf{R}}_I(t) &= -\nabla_I V_e^E(\{\mathbf{R}_I(t)\}). \end{aligned} \quad (4.38)$$

Das Potenzial V_e^E hängt parametrisch von den Kernpositionen zum Zeitpunkt t ab, da der Erwartungswert $\langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}_e | \Psi \rangle$ immer bei einer festen Kernposition $\{\mathbf{R}_I(t)\}$ berechnet wird.

Gleichung 4.29, die die elektronische Wellenfunktion definiert, enthält immer noch die Kernwellenfunktion $\Theta(\{\mathbf{R}_I\}; t)$. Diese wird nun durch eine Deltafunktion $\delta(\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_I(t))$ an der klassischen Position der Kerne \mathbf{R}_I ersetzt. Diracs Deltafunktion $\delta(x)$

³Die klassische Wirkung ist definiert als $S = \int_{t_1}^{t_2} \mathcal{L}(\mathbf{R}, \dot{\mathbf{R}}) dt = \int_{t_1}^{t_2} (\frac{1}{2} M\dot{\mathbf{R}} + V(\mathbf{R})) dt$

ist die Ableitung der Heavysidefunktion und ist definiert als $\delta(x = 0) = \infty$ und $\delta(x \neq 0) = 0$. Damit erhält man für eine zeitabhängige Wellenfunktion der Elektronen

$$\begin{aligned} i \cdot \hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi &= - \sum_I \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 \Psi + V_{n-e}(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I(t)\}) \Psi \\ &= \hat{\mathcal{H}}_e(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I(t)\}) \Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}; t) \end{aligned} \quad (4.39)$$

die sich selbstkonsistent lösen lässt, wenn die Kerne klassisch gemäß Gleichung 4.38 propagiert werden.

Ehrenfest-Moleküldynamik

Moleküldynamik-Verfahren generieren eine Reihe zeitabhängiger Punkte im Phasenraum ⁴ (Trajektorie), indem die Koordinaten und Geschwindigkeiten einer Startstruktur gemäß der Newtonschen Bewegungsgleichung propagiert werden. Die Integration der Newtonschen Bewegungsgleichung erfolgt mit einem finiten Zeitschritt. Die Methode, bei der die Gleichungen 4.38 und 4.39 gleichzeitig gelöst werden, nennt man Ehrenfest-Moleküldynamik. [84, 85, 88] Diese Methode ist eine Hybridmethode, da sich nur die Kerne wie klassische Teilchen verhalten und die Elektronen quantenmechanisch behandelt werden. Bei diesem Verfahren werden die Ehrenfest-Kräfte $\nabla_I \langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}_e | \Psi \rangle$ für jede Konfiguration $\{\mathbf{R}_I(t)\}$, die bei einem Moleküldynamikschritt generiert wurde, berechnet. Das heißt, die Wellenfunktion wird entlang der klassischen Trajektorie propagiert, indem der Hamiltonoperator auf eine erste Wellenfunktion (die durch einen einzigen SCF-Zyklus erhalten wurde) angewandt wird. Obwohl der TDSCF-Ansatz, der der Ehrenfest-Moleküldynamik zugrunde liegt, ein Ansatz des gemittelten Feldes ist, sind Übergänge zwischen verschiedenen elektronischen Zuständen möglich. Das wird klar, wenn man die elektronische Wellenfunktion in Terme vieler elektronischer Zustände Ψ_k entwickelt.

$$\Psi(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I; t\}) = \sum_{k=0}^{\infty} c_k(t) \Psi_k(\{\mathbf{r}_i\}, \{\mathbf{R}_I\}) \quad (4.40)$$

Die Koeffizienten $c_k(t)$ beschreiben die zeitliche Entwicklung der Besetzung der unterschiedlichen Zustände k und nehmen daher einen komplexen Wert an. Falls der energetische Unterschied zwischen dem elektronischen Grundzustand Ψ_0 und dem ersten angeregtem Zustand Ψ_1 groß ist im Vergleich zur thermischen Energie $k_B T$, bewegen sich die Kerne nur auf einer einzigen PHF

$$V_e^E = \int d\mathbf{r} \Psi_0^* \hat{\mathcal{H}}_e \Psi_0 \equiv E_0(\{\mathbf{R}_I\}), \quad (4.41)$$

die durch Lösen der zeitunabhängigen Schrödingergleichung

$$\hat{\mathcal{H}}_e \Psi_0 = E_0 \Psi_0 \quad (4.42)$$

⁴Der Phasenraum enthält neben den Koordinaten \mathbf{R}_I der Kerne eines Systems auch deren Impulse \mathbf{p}_I .

bestimmt werden kann. Die Beschränkung auf einen einzigen elektronischen Zustand führt zu den folgenden Gleichungen:

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = \nabla_I \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_e | \Psi_0 \rangle \quad (4.43)$$

$$i\hbar \frac{\partial \Psi_0}{\partial t} = \hat{\mathcal{H}}_e \Psi_0. \quad (4.44)$$

Da der Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}_e$ parametrisch von den Kernkoordinaten $\{\mathbf{R}_I(t)\}$ abhängt, ist er auch zeitabhängig.

Ein Vorteil der Ehrenfest-Moleküldynamik ist, dass sie auch ohne die Wahl eines Basissatzes durch direkte Propagation des Wellenpakets angewandt werden kann. Außerdem wird die Wellenfunktion, die im ersten Schritt den Erwartungswert $\langle \Psi | \hat{\mathcal{H}}_e | \Psi \rangle$ minimierte, automatisch im Minimum bleiben, wenn die Kerne propagiert werden. Der große Nachteil der Methode liegt jedoch im Zeitschritt, mit dem die Bewegungsgleichungen integriert werden, da der sich grundsätzlich nach der schnellsten Bewegung in einem System richtet. Bei der Ehrenfest-Moleküldynamik ist der Zeitschritt aufgrund der intrinsischen Bewegung der Elektronen sehr klein. Die Ehrenfest-Moleküldynamik wird daher zur Untersuchung von Kollisions- oder Streuprozessen benutzt. [89, 90] Systeme mit vielen Freiheitsgraden werden mit dieser Methode jedoch nur selten behandelt.

Born-Oppenheimer-Moleküldynamik

Das Lösen der Newtonschen Bewegungsgleichung lässt sich auch auf einem anderen Weg mit der Berechnung der elektronischen Struktur verbinden. Bei jedem Moleküldynamikschritt wird das elektronische Problem statisch, d.h. bei fester Kernposition zu gelöst. Die Berechnung der elektronischen Struktur wird daher zu einem zeitenunabhängigen Problem reduziert. Damit ist die Zeitabhängigkeit der elektronischen Struktur bei der Born-Oppenheimer-Moleküldynamik eine Konsequenz der Kernbewegung und nicht intrinsisch wie bei der Ehrenfest-Moleküldynamik. Die Born-Oppenheimer-Moleküldynamik für den elektronischen Grundzustand lässt sich mit Hilfe der Gleichungen

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I(t) = -\nabla_{I, \min_{\Psi_0}} \left\{ \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_e | \Psi_0 \rangle \right\} \quad (4.45)$$

$$E_0 \Psi_0 = \hat{\mathcal{H}}_e \Psi_0. \quad (4.46)$$

darstellen. Ein großer Unterschied zur Ehrenfest-Moleküldynamik ist, dass bei der Born-Oppenheimer-Moleküldynamik gemäß Gleichung 4.45 das Minimum des Erwartungswertes $\left\{ \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_e | \Psi_0 \rangle \right\}$ bei jedem Schritt erreicht werden muss. Dieses Vorgehen hat einen sehr großen Rechenaufwand zur Folge. Da bei der Born-Oppenheimer-MD die Elektronen nicht dynamisch behandelt werden, richtet sich der Zeitschritt für die Integration der Newtonschen Bewegungsgleichungen nach der Kernbewegung und ist demnach größer als bei der Ehrenfest-Dynamik.

Car-Parrinello-Moleküldynamik

Die Car-Parrinello-Moleküldynamik ist ein weiteres Verfahren, mit der die Kernbewegungen klassisch und die Elektronenbewegungen quantenmechanisch beschrieben werden. Diese Methode wurde in Rahmen dieser Arbeit zur Untersuchung von Reaktionsmechanismen und energetischen Verläufen benutzt. Auf die Grundlagen dieser Methode wird in Abschnitt 6 genauer eingegangen.

Klassische Moleküldynamik

Ein Problem der Hybrid-Verfahren ist, dass nur Systeme mit einer kleinen Anzahl von Teilchen betrachtet werden können, denn die Berechnung der elektronischen Struktur ist sehr aufwändig. Dieses Problem wird in der klassischen Moleküldynamik dadurch umgangen, dass das Potenzial der Elektronen, in dem sich die Kerne bewegen V_e^E , durch ein Kraftfeld V_e^{approx} angenähert wird.

$$\begin{aligned}
 V_e^E \approx V_e^{approx}(\{\mathbf{R}_I\}) &= \sum_{I=1}^N v_1(\mathbf{R}_I) + \sum_{I<J}^N v_2(\mathbf{R}_I, \mathbf{R}_J) \\
 &+ \sum_{I<J<K}^N v_3(\mathbf{R}_I, \mathbf{R}_J, \mathbf{R}_K) + \dots
 \end{aligned} \tag{4.47}$$

Die elektronischen Freiheitsgrade werden bei der Lösung der Bewegungsgleichung nicht explizit berechnet sondern durch Wechselwirkungspotenziale v_n ersetzt. Typischerweise werden Zwei-Körper-Terme v_2 und Drei-Körper-Terme v_3 benutzt, die durch Anpassen an Daten aus *ab initio*-Rechnungen und/oder experimentellen Werten ermittelt werden. In anderen Worten: die Kerne bewegen sich auf einer einzigen PHF, die durch eine Summe von Mehrkörpertermen angenähert wird. Damit wird gemischte quanten-klassische Dynamik zu einem rein klassischen Problem reduziert.

Kapitel 5

Zeitunabhängige Berechnung der elektronischen Struktur

In diesem Abschnitt werden Methoden vorgestellt, mit denen es möglich ist, die nicht-relativistische, zeitunabhängige elektronische Schrödingergleichung für ein Molekül mit einer vorgegebenen Geometrie näherungsweise zu lösen. Zunächst wird die SCF-Methode erläutert. Anschließend wird die Störungstheorie zweiter Ordnung vorgestellt und auf die Dichtefunktionaltheorie eingegangen.

5.1 Die SCF-Methode

Die SCF-(*Self-Consistent-Field*-)Methode bildet eine wesentliche Grundlage für alle im Rahmen dieser Arbeit benutzten Verfahren und soll daher kurz erläutert werden. [91–95] Die Berechnung der Energie eines Moleküls mit fester Kernanordnung erfordert das Lösen der nicht-relativistischen, zeitunabhängigen, elektronischen Schrödingergleichung (Gleichung 4.1). In atomaren Einheiten hat der Hamiltonoperator die Form

$$\hat{\mathcal{H}} = - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{i,I} \frac{Z_I}{r_{Ii}} + \sum_{i < k} \frac{1}{r_{ik}} + \sum_{I < K} \frac{Z_I Z_K}{R_{IK}} \quad (5.1)$$

wobei $r_{Ii} = |\mathbf{R}_I - \mathbf{r}_i|$, $r_{ik} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_k|$ und $r_{IK} = |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_K|$. Der Zwei-Elektronenterm verhindert eine weitere Separation der Schrödingergleichung. Zur weiteren Vereinfachung setzt man die elektronische Wellenfunktion Ψ_{el} als Produkt von Einteilchenwellenfunktionen — den Orbitalen ¹ — in einem Hartree-Produkt an.

$$\Psi_{el}(x_1 \cdots x_n) = \phi_{x_1} \phi_{x_2} \cdots \phi_{x_n} \quad (5.4)$$

¹Diese Orbitale bezeichnet man auch als Spinorbitale. Sie lassen sich als Produkt aus Raumorbital $\psi_k = \psi_k(\mathbf{r})$ und Spinfunktion darstellen.

$$\phi_k^\alpha = \psi_k(\mathbf{r})\alpha \quad (5.2)$$

$$\phi_k^\beta = \psi_k(\mathbf{r})\beta \quad (5.3)$$

Elektron 1 befindet sich in Orbital ϕ_{x_1} , Elektron 2 in Orbital ϕ_{x_2} u.s.w. Dieses Hartree-Produkt ist jedoch nicht antisymmetrisch unter Vertauschung der Koordinaten zweier Elektronen, wie es das Pauli-Prinzip fordert. Die elektronische Wellenfunktion wird daher nicht als Produkt, sondern als Determinante von Ein-Elektronenwellenfunktionen angesetzt.

$$\Psi_{el}(x_1 \cdots x_n) = \begin{vmatrix} \phi_1(x_1) & \cdots & \phi_n(x_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \phi_1(x_n) & \cdots & \phi_n(x_n) \end{vmatrix}$$

Diese Determinante heißt Slaterdeterminante. [92, 96] Sie wird abgekürzt dargestellt als

$$\Psi_{el}(x_1 \cdots x_n) = |\phi_1 \phi_2 \cdots \phi_n|. \quad (5.5)$$

Der Hamiltonoperator eines Mehrelektronensystems lässt sich in einer Summe aus einem Elektronen-unabhängigen Term sowie Ein- und Zwei-Elektronentermen schreiben.

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{h}_0 + \sum_i \hat{h}_i + \sum_{i < k} \hat{g}_{ik} \quad (5.6)$$

Da

$$\hat{h}_0 = \sum_{I < K} \frac{Z_I Z_K}{R_{IK}} \quad (5.7)$$

bei der durch die Born-Oppenheimer-Näherungen geforderten festen Kernanordnung eine additive Konstante ist, wird dieser Summand im Weiteren vernachlässigt. Der Ein-Elektronenoperator

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_I \frac{Z_I}{r_{Ii}} \quad (5.8)$$

hängt nur von einem Elektron ab und beschreibt die Bewegung eines Elektrons im Feld der Kerne. Der Zwei-Elektronenoperator

$$\hat{g}_{ik} = \frac{1}{r_{ik}} \quad (5.9)$$

beschreibt die Wechselwirkung zwischen zwei Elektronen. Der Ein-Elektronenoperator liefert die Energie

$$E^{(1)} = \sum_i \int \phi_i^* \hat{h}_i \phi_i d\tau_i \quad (5.10)$$

Der Zwei-Elektronenoperator \hat{g}_{ik} bringt nicht-verschwindende Integrale bei einer Einheitspermutation oder bei einer Zwei-Elektronen-Permutation.

$$E^{(2)} = \sum_{i < j} \left(\int \phi_i^*(i) \phi_j^*(j) \frac{1}{r_{ik}} \phi_i(i) \phi_j(j) d\tau_i d\tau_j - \int \phi_i^*(i) \phi_j^*(j) \frac{1}{r_{ik}} \phi_i(j) \phi_j(i) d\tau_i d\tau_j \right) \quad (5.11)$$

Dieser Ausdruck lässt sich vereinfachen, wenn man einen Coulomboperator \hat{J}_i und einen Austauschoperator \hat{K}_i definiert. Der Coulomboperator \hat{J}_i wirkt auf das Spinorbital $\phi_j(1)$.

$$\hat{J}_i \phi_j(1) = \left[\int \phi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_i(2) d\tau_2 \right] \phi_j(1). \quad (5.12)$$

Dieses Integral beschreibt die klassische Abstoßung zwischen zwei Ladungsverteilungen $|\phi_i(2)|^2$ und $|\phi_j(1)|^2$. Der Austauschoperator \hat{K}_i resultiert aus der Antisymmetrie der Wellenfunktion und hat keine klassische Beschreibung.

$$\hat{K}_i \phi_j(1) = \left[\int \phi_i^*(2) \frac{1}{r_{12}} \phi_j(2) d\tau_2 \right] \phi_i(1) \quad (5.13)$$

Mit $\hat{J} = \sum_i \hat{J}_i$ und $\hat{K} = \sum_i \hat{K}_i$ lässt sich der Fock-Operator als

$$\hat{F} = \hat{h} + \hat{J} - \hat{K} \quad (5.14)$$

definieren. Die Spinorbitale, aus denen die elektronische Wellenfunktion gebildet wird, müssen nun bestimmt werden. Dazu geht man davon aus, dass die Spinorbitale, die die niedrigste Energie des Energieerwartungswertes des Hamiltonoperators

$$E[\Psi_{el}] = \frac{\langle \Psi_{el} | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_{el} \rangle}{\langle \Psi_{el} | \Psi_{el} \rangle}. \quad (5.15)$$

liefern (Variationsprinzip), die besten Orbitale sind. Wenn man die elektronische Wellenfunktion Ψ_{el} mit Hilfe einer einzelnen Slaterdeterminante darstellt, ist die Energie E ein Funktional der Wellenfunktion und damit ein Funktional der Spinorbitale ϕ_i . In diesem Fall gelingt die Herleitung der Hartree-Fock-Gleichungen über die Minimierung des Energiefunktionals $E[\{\phi_i\}]$ durch Variation der Spinorbitale ϕ_i

$$\frac{\partial}{\partial \phi_i} \frac{\langle \Psi_{el} | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_{el} \rangle}{\langle \Psi_{el} | \Psi_{el} \rangle} = 0. \quad (5.16)$$

Die Nebenbedingung zueinander orthonormaler Spinorbitale

$$\langle \phi_i | \phi_j \rangle = \delta_{ij} \quad (5.17)$$

ist zu beachten. Diese Nebenbedingung wird unter Verwendung von Lagrangeschen Multiplikatoren ϵ_{ab} in Gleichung 5.16 eingeführt:

$$L(x_1 \cdots x_n) = \frac{\langle \Psi_{el} | \hat{\mathcal{H}} | \Psi_{el} \rangle}{\langle \Psi_{el} | \Psi_{el} \rangle} - \sum_{a=1}^n \sum_{b=1}^n \epsilon_{ab} (\langle \phi_a | \phi_b \rangle - \delta_{ab}). \quad (5.18)$$

Die Energie wird minimal, wenn die erste Ableitung von L verschwindet. Nach Diagonalisierung der Matrix der Lagrangeschen Multiplikatoren ϵ_{ab} , erhält man die sog. kanonischen Hartree-Fock-Gleichungen

$$\hat{F} \phi_i = \epsilon_i \phi_i. \quad (5.19)$$

Die dazugehörigen Orbitale nennt man kanonische Hartree-Fock-Orbitale und die Eigenwerte ϵ_i dieser Gleichung Orbitalenergien der Spinorbitale. Nach Koopmans Theorem entspricht die Energie ϵ_1 näherungsweise der Energie, die benötigt wird um ein Elektron aus dem Spinorbital ϕ_1 zu entfernen. [97] Es ist zu bemerken, dass die Hartree-Fock Energie nicht die Summe der Orbitalenergien

$$E \neq \sum_i \epsilon_i \quad (5.20)$$

sondern

$$E = \sum_i \left(\epsilon_i - \frac{1}{2} \int \phi_i^* (\hat{J} - \hat{K}) \phi_i d\tau \right) \quad (5.21)$$

ist. Bis zu diesem Punkt wurde die Herleitung der Hartree-Fock-Gleichung mit Spinorbitalen durchgeführt. Es ist anzumerken, dass es zwei verschiedene Arten von Spinorbitalen gibt: (1) die *restricted*- und (2) die *unrestricted*-Spinorbitale. Die *restricted*-Spinorbitale lassen sich, wie in Gleichung 5.2 gezeigt, durch Multiplikation der Spinfunktion mit den orthonormalen Raumorbitalen erzeugen. Ein Satz mit K Raumorbitalen liefert also $2K$ Spinorbitale. Bei den *unrestricted*-Spinorbitalen besetzen die Elektronen mit unterschiedlichem Spin verschiedene Raumorbitale $\psi_k^\alpha(\mathbf{r})$ und $\psi_k^\beta(\mathbf{r})$. Zur weiteren Vereinfachung wird der Fock-Operator für Spinorbitale ϕ_k in den Fock-Operator für Raumorbitale ψ_i umgeformt. Dazu werden *restricted*-Spinorbitale und ein geschlossenschaliges System angenommen, so dass die n Elektronen $n/2$ -Raumorbitale doppelt besetzen. Der Fock-Operator hat dann die Form

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{i=1}^{n/2} 2\hat{J}_i - \hat{K}_i. \quad (5.22)$$

Er ist ein effektiver Ein-Elektronenoperator, der die kinetische Energie des Elektrons, die Anziehung durch alle Kerne und die Abstoßung durch alle anderen Elektronen beschreibt. Die Hartree-Fock-Gleichungen sind Integro-Differentialgleichungen und stellen eine große Vereinfachung zur Schrödinger-Gleichung dar, denn das N -Elektronen-Problem wurde auf ein Ein-Elektronen-Problem reduziert. Die Hartree-Fock-Gleichungen können für die meisten System aber auch nicht exakt gelöst werden. Eine Näherung, die das Lösen der Hartree-Fock Gleichung ermöglicht ist die Darstellung der Raummolekülorbitale als Linearkombination einer endlichen Anzahl von Atomorbitalen χ_p . Diese Methode wird als LCAO-Ansatz (*linear combination of atomic orbitals*) bezeichnet.

$$\psi_i(\mathbf{r}) = \sum_{p=1}^n C_{pi} \chi_p(\mathbf{r}) \quad (5.23)$$

Wenn man den LCAO-Ansatz in die Hartree-Fock-Gleichung

$$\hat{F} \psi_i = \epsilon_i \psi_i \quad (5.24)$$

einsetzt, von links mit χ_i^* multipliziert und anschließend integriert, wird die Integro-Differentialgleichung in eine Matrixgleichung überführt.

$$\begin{aligned} \sum_{p,q} C_{pi} C_{qj} \int \chi_p^*(\mathbf{r}_1) \hat{F} \chi_q(\mathbf{r}_1) d\tau_1 \\ = \epsilon_1 \sum_{p,q} C_{pi} C_{qj} \int \chi_p^*(\mathbf{r}_1) \chi_q(\mathbf{r}_1) d\tau_1 \end{aligned} \quad (5.25)$$

Mit einer Überlappmatrix \mathbf{S} mit den Elementen S_{pq}

$$S_{pq} = \int \chi_p^*(\mathbf{r}_1) \chi_q(\mathbf{r}_1) d\tau_1 \quad (5.26)$$

einer Koeffizientenmatrix \mathbf{C} und einer Fockmatrix \mathbf{F} mit den Elementen F_{pq}

$$F_{pq} = \int \chi_p^*(\mathbf{r}_1) \hat{F}(\mathbf{r}_1) \chi_q(\mathbf{r}_1) d\tau_1 \quad (5.27)$$

kann man die Roothaan-Hall-Gleichung ableiten.

$$\mathbf{F} \cdot \mathbf{C} = \epsilon_a \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{C} \quad (5.28)$$

Wenn die Orbitale mit dem LCAO-Ansatz entwickelt werden, ist die Ladungsdichte $P(\mathbf{r})$ gegeben als

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}) &= 2 \sum_a^{N/2} |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \\ &= 2 \sum_{i=1}^{N/2} \left| \sum_{p,q} C_{pi}^* C_{qi} \chi_p^*(\mathbf{r}) \chi_q(\mathbf{r}) \right|^2 \\ &= \left| \sum_{p,q} D_{pq} \chi_p^*(\mathbf{r}) \chi_q(\mathbf{r}) \right|^2. \end{aligned} \quad (5.29)$$

D_{pq} sind die Elemente der Dichtematrix. Wenn diese Definitionen nun in die Gleichung für den Fock-Operator 5.22 eingesetzt werden, erhält man

$$F_{pq} = \hat{h} + \sum_{p,q} D_{pq} \left[(rs|pq) - \frac{1}{2} (rq|ps) \right] \quad (5.30)$$

$$F_{pq} = \hat{h} + \hat{g} \quad (5.31)$$

mit

$$(rs|pq) = \int \chi_r^*(\mathbf{r}_1) \chi_s(\mathbf{r}_1) r_{12}^{-1} \chi_p^*(\mathbf{r}_2) \chi_q(\mathbf{r}_2) d\tau_1 d\tau_2. \quad (5.32)$$

Basisätze, die üblicherweise in *ab initio*-Rechnungen benutzt werden, sind nicht orthonormal. Die Basisfunktionen sind zwar normalisiert aber nicht orthogonal zueinander. Um die Roothaan-Hall-Gleichung 5.28 in eine Eigenwertgleichung zu überführen, müssen die Basisfunktionen orthogonalisiert werden. Von den verschiedenen

Verfahren, die zur Auswahl stehen, wird hier die sog. symmetrische Orthogonalisierung durchgeführt. Dazu berechnet man zunächst eine neue Koeffizientenmatrix \mathbf{C}' , die mit der alten wie folgt zusammenhängt.

$$\mathbf{C} = \mathbf{S}^{(-\frac{1}{2})} \mathbf{C}' \quad (5.33)$$

Einsetzen dieser Gleichung in die Roothaan-Gleichung (Gleichung 5.28) liefert

$$\mathbf{F}\mathbf{S}^{(-\frac{1}{2})} \mathbf{C}' = \mathbf{S}\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} \mathbf{C}' \epsilon_i. \quad (5.34)$$

Multiplizieren von links mit der Adjungierten von $\mathbf{S}^{(-\frac{1}{2})}$, $\mathbf{S}^{(-\frac{1}{2})\dagger}$ ergibt

$$\left(\mathbf{S}^{(-\frac{1}{2})\dagger} \mathbf{F}\mathbf{S}^{(-\frac{1}{2})}\right) \mathbf{C}' = \left(\mathbf{S}^{(-\frac{1}{2})\dagger} \mathbf{S}\mathbf{S}^{(-\frac{1}{2})}\right) \mathbf{C}' \epsilon_i. \quad (5.35)$$

Wenn nun eine neue Matrix \mathbf{F}' mit

$$\mathbf{F}' = \mathbf{S}^{(-\frac{1}{2})\dagger} \mathbf{F}\mathbf{S}^{(-\frac{1}{2})} \quad (5.36)$$

definiert wird und man beachtet, dass

$$\mathbf{S}^{(-\frac{1}{2})\dagger} \mathbf{S}\mathbf{S}^{(-\frac{1}{2})} = 1, \quad (5.37)$$

erhält man die transformierte Roothaan-Hall-Gleichung

$$\mathbf{F}'\mathbf{C}' = \epsilon_i \mathbf{C}'. \quad (5.38)$$

Das SCF-Verfahren läuft wie folgt ab:

1. Das Molekül mit seinen Kernkoordinaten und Ordnungszahlen sowie der Basissatz werden gewählt.
2. Die Überlappmatrix \mathbf{S} und die Ein- und Zwei-Elektronenintegrale $(p|\hat{h}|q)$, $(rs|pq)$ und $(rq|ps)$ werden berechnet.
3. Die Überlappmatrix \mathbf{S} wird orthogonalisiert.
4. Eine Annahme für die Dichtematrix \mathbf{D} , der sog. *initial guess*, wird berechnet.
5. Die Matrix \hat{g} wird aus der Dichtematrix \mathbf{D} und den Zwei-Elektronenintegralen berechnet.
6. Die Matrizen \hat{g} und \hat{h} werden zur Fockmatrix kombiniert.
7. Die transformierte Fockmatrix \mathbf{F}' wird berechnet.
8. Um die Energien der Molekülorbitale zu erhalten, wird das Eigenwertproblem aus Gleichung (5.38) gelöst.
9. Die Koeffizientenmatrix \mathbf{C} wird aus $\mathbf{C} = \mathbf{S}^{(-\frac{1}{2})} \mathbf{C}'$ berechnet.
10. Die Dichtematrix \mathbf{D} wird aus der Koeffizientenmatrix \mathbf{C} bestimmt.

11. Nun wird überprüft, ob die Dichtematrix konvergiert ist, d.h. ob die Dichtematrix aus 4. mit der aus dem letztem Schritt bis auf einen vorgegebenen Konvergenzschwellwert übereinstimmt. Wenn keine Konvergenz eingetreten ist, wird mit Schritt 5. fortgefahren.
12. Wenn Konvergenz erreicht wurde, werden aus den erhaltenen Lösungen für \mathbf{C} , \mathbf{D} und \mathbf{F}' Energien, Dipolmomente etc. bestimmt

Der erste Schritt einer SCF-Rechnung ist die Wahl eines Basissatzes. Die Dichtematrix \mathbf{D} wird durch einen *initial guess* ermittelt. Ein häufiger *initial guess* besteht darin, eine Extended-Hückel-Rechnung für das jeweilige Molekül durchzuführen und einen effektiven Fock-Operator anzunehmen. Da bei diesem Verfahren die Zwei-Elektronen-Integrale vernachlässigt werden, können sehr schnell genäherte Orbitale berechnet werden.

Die Bewegungen der verschiedenen Elektronen sind korreliert. Man unterscheidet zwischen der Fermikorrelation (zwischen Elektronen mit gleichem Spin) und der Coulombkorrelation (zwischen Elektronen mit ungleichem Spin). In der Hartree-Fock-Methode ist die Bewegung der Elektronen mit gleichem Spin durch das Pauli-Prinzip korreliert. Die Coulomb-Korrelation wird nicht mit einbezogen. Dennoch ist die Elektronenkorrelationsenergie definiert als Differenz zwischen dem exakten Eigenwert eines nicht-relativistischen Hamiltonoperators und der Hartree-Fock-Energie, [98, 99] Der durch die Vernachlässigung der Elektronenkorrelation entstehende absolute Fehler bei Rechnungen auf Hartree-Fock-Niveau ist relativ klein (ca. 1% der Gesamtenergie).

5.2 Störungstheorie

Eine häufig angewandte Methode zur Berechnung von Elektronenkorrelation ist die Møller-Plesset Störungstheorie, [100] die auf der Rayleigh-Schrödinger-Störungstheorie basiert. [101] Ziel ist es, die Schrödingergleichung

$$\hat{\mathcal{H}}\psi_n = E_n\psi_n \quad (5.39)$$

zu lösen. Die Eigenfunktionen $\psi_n^{(0)}$ und Eigenwerte $\epsilon_n^{(0)}$ des Zustands n eines Systems mit dem Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}_0$ seien bekannt.

$$\hat{\mathcal{H}}_0|\psi_n^{(0)}\rangle = \epsilon_n^{(0)}|\psi_n^{(0)}\rangle \quad (5.40)$$

Der Hamilton-Operator $\hat{\mathcal{H}}$ für das zu berechnende System lasse sich als Summe aus einem ungestörten Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}_0$ und einer Störung $\lambda\hat{V}$ darstellen. λ sei eine Variable, die die Stärke der Störung bestimmt.

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}_0 + \lambda\hat{V} \quad (5.41)$$

Es ist dabei sehr wichtig, dass die Störung $\lambda\hat{V}$ klein ist im Vergleich zu $\hat{\mathcal{H}}_0$.

Die Eigenfunktionen und die Eigenwerte des Hamiltonoperators des gestörten Systems lassen sich dann in einer Taylorreihe nach dem Störparameter λ entwickeln.

$$\psi_n = \psi_n|_{\lambda=0} + \frac{\partial \psi_n}{\partial \lambda} \Big|_{\lambda=0} \cdot \lambda + \frac{\partial^2 \psi_n}{\partial \lambda^2} \Big|_{\lambda=0} \cdot \frac{\lambda^2}{2!} + \dots \quad (5.42)$$

$$E_n = E_n|_{\lambda=0} + \frac{dE_n}{d\lambda} \Big|_{\lambda=0} \cdot \lambda + \frac{d^2 E_n}{d\lambda^2} \Big|_{\lambda=0} \cdot \frac{\lambda^2}{2!} + \dots \quad (5.43)$$

Wenn λ gleich 0 ist, sind ψ_n und E_n identisch mit $\psi_n^{(0)}$ und $E_n^{(0)}$. Das sind die ungestörte Wellenfunktion und die ungestörte Energie (auch Wellenfunktion und Energie nullter Ordnung genannt). Die Energie nullter Ordnung ist also gegeben als

$$E_n^{(0)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{\mathcal{H}}_0 | \psi_n^{(0)} \rangle. \quad (5.44)$$

Mit $\psi_n^{(k)} = \frac{1}{k!} \frac{\partial^k \psi_n}{\partial \lambda^k} \Big|_{\lambda=0}$ und $E_n^{(k)} = \frac{1}{k!} \frac{d^k E_n}{d\lambda^k} \Big|_{\lambda=0}$ erhält man

$$\psi_n = \psi_n^{(0)} + \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j \psi_n^{(j)} \quad (5.45)$$

und

$$E_n = E_n^{(0)} + \sum_{j=1}^{\infty} \lambda^j E_n^{(j)} \quad (5.46)$$

$\psi_n^{(j)}$ und $E_n^{(j)}$ sind die Korrekturen j ter Ordnung zur Wellenfunktion und Energie. Die Energiekorrektur erster Ordnung ist

$$E_n^{(1)} = \langle \psi_n^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle. \quad (5.47)$$

Die Energien nullter und erster Ordnung hängen also nur von der Wellenfunktion nullter Ordnung ab.

Die Energiekorrektur zweiter Ordnung lautet

$$E_n^{(2)} = \sum_{n \neq 0} \frac{\left| \langle \psi_m^{(0)} | \hat{V} | \psi_n^{(0)} \rangle \right|^2}{E_n^{(0)} - E_m^{(0)}}. \quad (5.48)$$

$\psi_n^{(0)}$ und $\psi_m^{(0)}$ sind zueinander orthogonale, ungestörte Wellenfunktionen, die Eigenfunktionen von $\hat{\mathcal{H}}_0$ sind.

Mit der Møller-Plesset-Störungstheorie verbessert man die Hartree-Fock-Theorie. $\hat{\mathcal{H}}_0$ in Gleichung 5.41 ist der der Hartree-Fock-Hamiltonoperator und \hat{V} ist die Differenz

$$\hat{V} = \sum_{i < j} \hat{r}_{ij}^{-1} - \sum_i (\hat{J}_i - \hat{K}_i). \quad (5.49)$$

Die Hartree-Fock-Wellenfunktion ψ_0 ist eine Eigenfunktion von $\hat{\mathcal{H}}_0$ mit den Eigenwerten $E_0^{(0)} = \sum_i \epsilon_i$. In der Møller-Plesset-Störungstheorie entspricht die Summe der Spinorbitalenergien der besetzten Orbitale also der Energie nullter Ordnung. Die Energie erster Ordnung ist

$$\begin{aligned}
 E_0^{(1)} &= \langle \psi_0 | \hat{V} | \psi_0 \rangle \\
 &= \langle \psi_0 | \hat{r}_{ij}^{-1} | \psi_0 \rangle - \langle \psi_0 | \hat{J}_i - \hat{K}_i | \psi_0 \rangle \\
 &= \frac{1}{2} \sum_{ij} ((ii|jj) - (ij|ji)) - \sum_i ((ii|jj) - (ij|ji)) \\
 &= -\frac{1}{2} \sum_{ij} ((ii|jj) - (ij|ji)). \tag{5.50}
 \end{aligned}$$

Die Integrale $(ij|kl)$ sind in Gleichung 5.32 definiert worden. Die Hartree-Fock-Energie ist also eine Summe von den Energien nullter und erster Ordnung.

Wenn man den Ausdruck für die Energie zweiter Ordnung betrachtet (Gleichung 5.48) stellt man fest, dass Matrixelemente des Störoperators \hat{V} zwischen der Hartree-Fock-Wellenfunktion und allen anderen möglichen Zuständen auftauchen. Da der Störoperator ein Zwei-Elektronen-Operator ist, entfallen alle Matrixelemente, die dreifach oder höher angeregte Zustände enthalten. Auch einfach angeregte Zustände ψ_i^r , die sich von ψ_0 dadurch unterscheiden, dass ein besetztes Spinorbital i durch ein virtuelles Spinorbital r ausgetauscht wird, verschwinden aufgrund des Brillouin-Theorems. Übrig bleiben doppelt angeregte Zustände ψ_{ij}^{rs} , bei denen die besetzten Spinorbitale i und j durch die virtuellen r und s ersetzt wurden. Die Eigenwerte von ψ_{ij}^{rs} unterscheiden sich von denen des Grundzustands ψ_0 nur dadurch, dass die Orbitalenergien der besetzten Orbitale ϵ_i und ϵ_j gegen die der unbesetzten Orbitale ϵ_r und ϵ_s ausgetauscht werden. Der Nenner $E_0^{(0)} - E_n^{(0)}$ aus Gleichung 5.48 kann daher auch als $\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s$ geschrieben werden. Damit erhält man für die Energie zweiter Ordnung, die auch MP2-Energie genannt wird

$$E_0^{(2)} = \sum_{rs}^{vir} \sum_{ij}^{occ} \frac{(ir|js) [2 (ri|sj) - (rj|si)]}{\epsilon_i + \epsilon_j - \epsilon_r - \epsilon_s}. \tag{5.51}$$

Es lassen sich auch Störungsenergien dritter und vierter Ordnung entwickeln, die dann mit MP3 und MP4 (Møller-Plesset Störungstheorie dritter und vierter Ordnung) bezeichnet werden. Olsen hat gezeigt, [102] dass die Møller-Plesset-Reihe bei Verwendung von Basissätzen mit kleinen Exponenten oszilliert. Ob die Møller-Plesset-Reihe überhaupt konvergiert, ist bisher nicht bekannt.

Die Anzahl der Zwei-Elektronen-Integrale steigt mit der vierten Potenz der Systemgröße N an. Der Flaschenhals der MP2-Rechnungen ist jedoch die Transformation der Integrale von der AO- zur MO-Basis, die mit N^5 wächst. Wenn diese Integrale nur einmal berechnet und dann gespeichert werden, begrenzt der vorhandene Speicher die Größe des zu berechnenden Systems. Mit den sog. direkten Methoden (die Integrale werden immer dann berechnet, wenn man sie braucht) können

unter Inkaufnahme längerer Rechenzeiten größere Systeme berechnet werden. Aus diesem Grund wurden mehrere Methoden entwickelt, bei denen die Vier-Index-Zwei-Elektronen-Integrale durch andere Ausdrücke substituiert werden um die Rechenzeiten zu verkürzen und/oder den nötigen Speicherplatz zu reduzieren. Eine dieser Näherungsverfahren ist die RI-Methode.

Die RI-Näherung

Grundgedanke der RI-Näherung ist, einen Einheitsoperator durch Zerlegung der Eins (*resolution of the identity*)

$$\hat{I} = \sum_m |m\rangle\langle m| \quad (5.52)$$

in die Zwei-Elektronen-Integrale

$$(ij|kl) = \int \phi_i^*(1) \phi_j(1) r_{12}^{-1} \phi_k^*(2) \phi_l(2) d\tau \quad (5.53)$$

einzufragen, [103–105] um die Berechnung und das Abspeichern von Vier-Index-Zwei-Elektronen-Integralen zu vermeiden.

Wenn $|m\rangle$ eine orthonormale Basis ist, dann werden die Ausdrücke besonders einfach. Durch Einfügen der Eins erhält man eine Summe über Produkte zweier Drei-Index-Integrale:

$$(ij|kl) = \sum_m (ijm)(m|kl). \quad (5.54)$$

(ijm) sind Drei-Index-Ein-Elektron-Überlappungsintegrale

$$(ijm) = \int \phi_i^*(1) \phi_j(1) \phi_m(1) d\tau. \quad (5.55)$$

$(m|kl)$ stellen Drei-Index-Zwei-Elektronen-Abstoßungsintegrale dar.

$$(m|kl) = \int \phi_m^*(1) \frac{1}{r_{12}} \phi_k^*(2) \phi_l(2) d\tau \quad (5.56)$$

Die Identität aus Gleichung 5.54 gilt nur bei einer vollständigen Hilfsbasis $|m\rangle$. Da das i.d.R. nicht gegeben ist, stellt die Gleichung 5.54 nur eine Näherung zur Berechnung der Zwei-Elektronenintegrale dar.

In der Regel wird nicht mit orthonormalen Basissätzen gearbeitet. Die Hilfsbasis sieht daher wie folgt aus

$$\hat{I} = \sum_m \sum_n \frac{|m\rangle\langle n|}{S_{mn}}. \quad (5.57)$$

S_{mn} sind die Elemente der Überlappungsmatrix der Hilfsbasis. Durch Einfügen dieser Hilfsbasis erhält man analog zu Gleichung 5.54

$$(ij|kl) \approx \sum_{mn} (ijm) S_{mn}^{-1} (n|kl). \quad (5.58)$$

Der Fehler, der durch den Einschub der Eins entsteht, lässt sich minimieren. Vahtras *et al.* zeigten, dass diese Minimierung dadurch möglich wird, dass die *resolution of identity* mehr als einmal eingefügt wird. [106] Dazu wird zunächst ein Produkt aus Basisfunktionen in einem neuen Hilfsbasissatz entwickelt.

$$\phi_i(r) \phi_j(r) \equiv |ij) \approx \sum_m C_m^{ij} |m) \equiv |\Theta_{ij}) \quad (5.59)$$

C_m^{ij} ist in dieser Gleichung eine Koeffizientenmatrix. Eine Möglichkeit diese Koeffizientenmatrix zu bestimmen, besteht über eine Restfunktion R_{ij} :

$$R_{ij}(r) = \phi_i(r) \phi_j(r) - \Theta_{ij}. \quad (5.60)$$

Diese Restfunktion kann unter verschiedenen Bedingungen minimiert werden. Die nächstliegende Möglichkeit ist, die Norm der Restfunktion ($R_{ij}|R_{ij}$) zu minimieren. Sie liefert die Koeffizientenmatrix

$$C_n^{ij} = \sum_m (ij|m) S_{mn}^{-1} \quad (5.61)$$

und damit die Näherung

$$(ij|kl) \approx \sum_{mnpq} (ij|m) S_{mn}^{-1} V_{np} V_{pq}^{-1} (wkl). \quad (5.62)$$

wobei V_{np} sind hier Zwei-Zentren-Elektronenabstoßungsintegrale. Von Vahtras *et al.* konnte gezeigt werden, dass die Näherung in den Gleichungen 5.58 und 5.62 unrealistische Energien liefern und damit in Molekülberechnungen weitgehend unbrauchbar sind. [106] Stattdessen schlagen sie vor, die Selbstabstoßung ($R_{ij}|R_{ij}$) zu minimieren. Die Koeffizientenmatrix ist in dem Fall gegeben als

$$C_n^{ij} = \sum_m (ij|m) V_{mn}^{-1} \quad (5.63)$$

und es ergibt sich für die RI-Näherung

$$(ij|kl) \approx \sum_{mn} (ij|m) V_{mn}^{-1} (kl|n) \quad (5.64)$$

Die Anwendung dieser Methode liefert gute Ergebnisse für z.B. SCF-, DFT- und MP2-Rechnungen und wurde in TURBOMOLE implementiert.

Die RI-Methode benötigt für die Zwei-Elektronenintegrale einen Speicherplatz, der proportional zu $N^2 m$ ist (m ist die Größe des Basissatzes). Bei nicht genäherten *ab-initio*-Methoden liegt er bei N^4 . Das heißt also, dass man von der Näherung nur dann profitiert, wenn die Hilfsbasis kleiner ist als N^2 . Die Hilfsbasissätze sind daher idealerweise so groß wie nötig und so klein wie möglich.

Den RI-MP2-Energieterm erhält man durch Einsetzen der Integrale aus Gleichung 5.64 in den MP2-Energieausdruck aus Gleichung 5.51

$$E_0^{(2)} = \sum_{rs}^{vir} \sum_{ij}^{occ} \sum_{mnut} \frac{(irm) V_{mn}^{-1} (n|js) [2(riu) V_{ut}^{-1}(t|sj) - (rju) V_{ut}^{-1}(t|si)]}{\epsilon_a + \epsilon_c - \epsilon_b - \epsilon_d}.$$

5.3 Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) ermöglicht es, die Energie von Molekülen und Festkörpern zu bestimmen und dabei die Elektronenkorrelationsenergie mit ein zu beziehen. Eine aktuellen Überblick zu dieser Methode bieten [107] und [108]. Die Einordnung der DFT in eine bestimmte Gruppe von Methoden ist schwierig. Sie kann i.d.R. nicht zu den *ab initio*-Methoden gezählt werden, weil das Austausch-Korrelationsintegral nicht exakt bestimmt werden kann. Sie ist aber auch keine semiempirische Methode, da keine Integrale vernachlässigt werden und die gewählten Parameter nicht molekilspezifisch sind. Für bestimmte Substanzklassen wie z.B. organische Moleküle ist die DFT eine Alternative zu „korrelierten“ *ab initio*-Methoden wie Møller-Plesset Störungstheorie und Coupled-Cluster, da bei geringem Rechenaufwand auch sehr große Moleküle berechnet werden können.

5.3.1 Kohn-Hohenberg-Theoreme I und II

Um die Energie eines N -Elektronen-Systems zu bestimmen, geht man von der zeitunabhängigen elektronischen Schrödingergleichung (Gleichung 4.1) mit dem Hamiltonoperator

$$\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{ee} \quad (5.65)$$

aus.

Im Gegensatz zur Hartree-Fock-Theorie wird in der Dichtefunktionaltheorie die Energie als Funktional der Ein-Elektronen-Dichte $\rho(\mathbf{r})$ definiert. Die Ein-Elektronendichte beschreibt als nicht-negative Funktion die Dichte von Elektronen, d.h. ihre Anzahl pro Volumeneinheit. Wenn N die Anzahl der Elektronen ist, ist die Elektronendichte über

$$\rho(\mathbf{r}) = N \int \cdots \int |\psi(x_1, x_2, x_3, \dots, x_N)|^2 dx_2 \cdots dx_N \quad (5.66)$$

mit der Wellenfunktion verknüpft. x_i enthält die Raum- und die Spinkoordinaten des i -ten Elektrons. Durch Integration über den gesamten Raum erhält man die Anzahl der Elektronen N .

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (5.67)$$

Für System mit einem nicht-entarteten Grundzustand stellten Kohn und Hohenberg 1964 zwei Theoreme auf. [109]

1. Theorem: Das erste Theorem besagt, dass ein System mit zwei grundlegend unterschiedlichen Potenzialen nicht die gleiche Elektronendichte haben kann. Durch $\rho(\mathbf{r})$ wird also die Grundzustandswellenfunktion ψ eindeutig bestimmt. Der Beweis lässt sich wie folgt führen: Man stelle sich vor, es gäbe zwei verschiedene Potenziale $v_1(\mathbf{r})$ und $v_2(\mathbf{r})$, die von den Kernen verursacht werden aber von der gleichen Dichte $\rho(\mathbf{r})$ stammen. Es muss daher zwei Hamiltonoperatoren \hat{H}_1 und \hat{H}_2 mit der gleichen

Grundzustandsdichte und zwei unterschiedliche Wellenfunktionen ψ_1 und ψ_2 geben. Nach dem Variationsprinzip gilt

$$\begin{aligned} E_1^0 &< \langle \psi_2 | \hat{\mathcal{H}}_1 | \psi_2 \rangle \\ \langle \psi_2 | \hat{\mathcal{H}}_1 | \psi_2 \rangle &= \langle \psi_2 | \hat{\mathcal{H}}_2 | \psi_2 \rangle + \langle \psi_2 | \hat{\mathcal{H}}_1 - \hat{\mathcal{H}}_2 | \psi_2 \rangle \\ &= E_2^0 + \int \rho(\mathbf{r}) [v_1(\mathbf{r}) - v_2(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \end{aligned} \quad (5.68)$$

E_1^0 und E_2^0 sind die Grundzustandsenergien von $\hat{\mathcal{H}}_1$ und $\hat{\mathcal{H}}_2$. Wenn man die Indices 1 und 2 vertauscht, was ohne weiteres möglich ist, erhält man eine zweite Ungleichung. Durch Gleichsetzen ergibt sich der Widerspruch

$$E_1^0 + E_2^0 < E_2^0 + E_1^0. \quad (5.69)$$

Die Dichte $\rho(\mathbf{r})$ die durch ein externes Potenzial $v(\mathbf{r})$ bestimmt wird, kann also nur dann durch ein anderes Potenzial $v'(\mathbf{r})$ bestimmt werden, wenn gilt

$$v'(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + c \quad (5.70)$$

und c eine Konstante ist.

2. Theorem: Das zweite Kohn-Hohenberg-Theorem erlaubt die Einführung des Variationsprinzips, beschränkt die DFT-Methode damit aber auf die Berechnung von Grundzuständen. Wenn eine genäherte Elektronendichte $\rho'(\mathbf{r})$ vorliegt, die sich zur Anzahl der Elektronen N integrieren lässt,

$$\int \rho'(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N \quad (5.71)$$

ist die Energie, die durch diese Dichte gegeben wird, eine obere Grenze zur exakten Grundzustandsenergie, solange ein exaktes Funktional benutzt wird.

$$E_0[\rho(\mathbf{r})] \leq E_0[\rho'(\mathbf{r})] \quad (5.72)$$

5.3.2 Die Kohn-Sham-Gleichungen

Die Kohn-Hohenberg-Theoreme postulieren, dass es möglich ist, über die Elektronendichte die Grundzustandsenergie eines N -Elektronensystems zu berechnen. Über den Weg der Berechnung sagen sie jedoch nichts aus. Versuche von Bloch und Dirac, [86,110] die kinetische Energie und die Austauschkorrelationsenergie mit Elektronendichten zu beschreiben, die auf der Theorie des einheitlichen Elektronengases basieren, scheiterten (diese Theorie ist bekannt als Thomas-Fermi-Dirac-Theorie). Erst 1965 fanden Kohn und Sham einen Ansatz, mit dem die Kohn-Hohenberg-Theoreme in Atom- und Molekülberechnungen angewandt werden können. [111] Dazu stellten sie zunächst eine Ein-Determinanten-Wellenfunktion für ein N -Elektronensystem auf. Wechselwirkungen zwischen den Elektronen wurden dabei zunächst nicht zugelassen

(Index s). Die kinetische Energie T_s und die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ dieses nicht-wechselwirkenden Systems lauten

$$T_s = \sum_i \int \phi_i^* \left(-\frac{1}{2} \nabla^2 \right) \phi_i \, d\tau \quad (5.73)$$

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2. \quad (5.74)$$

Das Energiefunktional $E[\rho]$ eines nicht-wechselwirkenden Systems ist also

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int v_s(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r}. \quad (5.75)$$

Wenn man nun ein System betrachtet, bei dem Wechselwirkungen zwischen den Elektronen zugelassen werden, muss das Energiefunktional $E[\rho]$ umgeformt werden. Zunächst schreibt man das Energiefunktional wie in Gleichung 5.65. Anschließend addiert man $T_s[\rho]$ und subtrahiert es gleich wieder. Außerdem wird die Coulomb-wechselwirkung

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{r_{12}} \rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2) \, d\mathbf{r}_1 \, d\mathbf{r}_2 \quad (5.76)$$

durch Addition und Subtraktion eingeführt. Im letzten Schritt wird das Austauschkorrelationsfunktional $E_{xc}[\rho]$ definiert.

$$\begin{aligned} E[\rho] &= \int v_s(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} + T[\rho] + V_{ee}[\rho] \\ &= \int v_s(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} + T_s[\rho] + J[\rho] \\ &\quad + (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J[\rho]) \\ &= \int v_s(\mathbf{r}) \rho(\mathbf{r}) \, d\mathbf{r} + T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \end{aligned} \quad (5.77)$$

Nun lassen sich die Kohn-Sham-Gleichungen aufstellen.

$$\left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}} \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i \phi_i(\mathbf{r}) \quad (5.78)$$

mit

$$\begin{aligned} v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) &= v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \, d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \\ v_{xc}(\mathbf{r}) &= \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \end{aligned}$$

Den Term $\int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} \, d\mathbf{r}'$ nennt man Hartree-Potenzial. Genauso wie beim Hartree-Fock-Verfahren wird durch die Kohn-Sham-Gleichungen ein Mehrelektronensystem mit Wechselwirkungen auf ein System ohne Wechselwirkungen abgebildet. In diesem nicht-wechselwirkenden System bewegen sich die Elektronen in einem effektiven

Potenzial der anderen Elektronen. Eine Gemeinsamkeit von Hartree-Fock und DFT ist, dass bei beiden Methoden die Gesamtenergie nicht gleich der Summe der Orbitalenergien ist. Es gibt auch Unterschiede zwischen den beiden Methoden: Die SCF-Methode beschreibt nur die Fermi-Korrelation aufgrund der Einhaltung des Pauli-Prinzips richtig. Das Ausweichen der Elektronen mit gleichem Spin (Coulomb-Korrelation) wird jedoch nicht beschrieben. In der Kohn-Sham-Theorie werden beide Effekte berücksichtigt. Daher ließe sich mit der DFT die exakte Grundzustandsenergie berechnen, wenn das exakte Austauschkorrelationsfunktional bekannt wäre. Mit der Hartree-Fock-Theorie ist das grundsätzlich nicht möglich.

5.3.3 Die Local-Density-Approximation

Für die exakte Berechnung des Austauschkorrelationsfunktionals E_{xc} gibt es keine Vorschrift. Daher wurden verschiedene Verfahren entwickelt, um das Funktional anzunähern. An dieser Stelle sollen nun kurz die Verfahren beschrieben werden, die im Rahmen dieser Arbeit benutzt wurden.

Ein Ansatz zur Bestimmung des Austauschkorrelationsfunktionals, der auf einem sehr einfachen Modell basiert, ist die *local density approximation* (LDA-Näherung). Die von Slater stammende Idee wurde von Kohn und Sham weiterentwickelt. [111, 112] Slater, Kohn und Sham gehen in ihrem Ansatz von einem Würfel aus, der ein homogen verteiltes Elektronengas und eine homogen verteilte positive Ladungsverteilung zur Erhaltung der Elektroneutralität enthält. Für dieses Modell lässt sich das Funktional genau angeben.

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (5.79)$$

$E_{xc}[\rho]$ lässt sich in eine Summe aus Austausch- und Korrelationsanteil zerlegen.

$$E_{xc}[\rho] = E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (5.80)$$

Der Austauschanteil wurde von Dirac, [86] aufbauend auf Rechnungen mit ebenen Wellen von Slater, [112] angegeben als:

$$E_x[\rho] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r}. \quad (5.81)$$

Die kinetische Energie nicht-wechselwirkender Elektronen bestimmte man zu

$$T_s[\rho] = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3} \int \rho(\mathbf{r})^{5/3} d\mathbf{r}. \quad (5.82)$$

Für die Berechnung des Korrelationsanteils wurden verschiedene Verfahren benutzt. Ceperly und Alder setzten Quanten-Monte-Carlo-Rechnungen ein, um $E_c[\rho]$ zu bestimmen. [113] Vosko, Wilk und Nusair bestimmten $E_c[\rho]$ hingegen analytisch. [114] Dieses Korrelationsfunktional wird im S-VWN-Funktional heute noch benutzt. DFT-Rechnungen, die auf der LDA-Näherung basieren, liefern nur mäßige Ergebnisse. Die LDA-Näherung unterschätzt die Austauschenergie mit $\approx 10\%$ und macht somit Fehler, die größer sind als die gesamte Korrelationsenergie.

5.3.4 Die Generalisierte Gradienten-Approximation

Um den LDA-Ansatz zu verbessern ging man weg vom homogenen zum inhomogenes Elektronengas. Um dieses gut zu beschreiben, entwickelte man Austauschkorrelationsfunktionale, die nicht nur die Dichte selber sondern auch den Gradienten der Dichte beinhalten.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho^{\alpha\beta}] = \int d\mathbf{r} f(\rho^\alpha, \rho^\beta, \nabla\rho^\alpha, \nabla\rho^\beta) \quad (5.83)$$

Diese Methoden heißen *generalized gradient approximation* (GGA). Die ersten GGAs der Austauschkorrelationsenergie brachten große Verbesserungen gegenüber der LDA-Näherung mit sich. Von den ersten Korrelationsfunktionalen wird heute jedoch nur noch das LYP-Funktional von Lee, Yang und Parr häufig benutzt. [115,116] Das PW91-Austauschkorrelationsfunktional wurde dadurch konstruiert, [117] dass man mit einem reellen Abschneideparameter das falsch beschriebene Verhalten der Dichtegradientenentwicklung für das Austauschkorrelationsloch bei großen Abständen korrigiert. Der Abschneideparameter wurde so gewählt, dass so viele Eigenschaften der exakten Austausch- und Korrelationsenergie wie möglich eingehalten wurden. Es wurde jedoch festgestellt, dass das Austauschkorrelationspotenzial für kleine und große Dichtegradienten stark schwankt und das Funktional zu viele Parameter enthält. Im PBE-Funktional sollten die Probleme des PW91-Funktional vermieden werden. Im Gegensatz zu PW91, das eine analytische Anpassung an das numerische GGA ist und möglichst viele Bedingungen exakt erfüllt, enthält PBE Parameter, die fundamentale Konstanten sind, um ausschließlich für die Energie relevante Bedingungen exakt zu reproduzieren. [118,119]

Ein häufig benutzter Austauschterm ist der Becke88-Austausch. Becke führte einen zusätzlichen Austauschterm Δ_x^{B88} ein. [120] Δ_x^{B88} enthält einen Term β , der so parametrisiert wurde, dass die Summe aus LDA- und Becke-Austausch die Austauschenergien der sechs Edelgasatome reproduzieren. Der Dichtegradient $\nabla\rho$ soll das asymptotische Verhalten der Dichte für große Abstände korrekt beschreiben.

$$\begin{aligned} \epsilon_x^{B88} &= \epsilon_x^{LDA} + \Delta_x^{B88} \\ \Delta_x^{B88} &= \beta\rho^{1/3} \frac{x^2}{1 - 6\beta \sinh^{-1} x} \\ x &= \frac{\nabla\rho}{\rho^{4/3}} \end{aligned} \quad (5.84)$$

Die Ergebnisse, die mit diesem Funktional erreicht werden, sind gut aber trotzdem verbesserungsfähig. Mittlerweile gibt es aber eine Menge von Kombinationen dieses Becke-Funktional mit verschiedenen gradientenkorrigierten Korrelationsfunktionalen, wie z.B. dem Perdew-Wang-Funktional (BPW91) oder dem Funktional von Lee, Yang und Parr (BLYP).

Ein ganz neu entwickeltes GGA-Funktional ist HCTH von Handy *et al.* [121] Da höhere Ableitungen der Dichte zwar eine genauere Beschreibung des Elektronengases versprechen, eine numerische Bestimmung der höheren Ableitungen aber sehr

aufwändig ist, führten sie noch mehr Parameter ein, um $E[\rho]$ zu bestimmen. Man ging von Beckes Erweiterungsform für das Austauschkorrelationsfunktional von 1997 aus, [122] in das man 15 Parameter einfügte. Die Parameter wurden dabei mit der Methode der kleinsten Quadrate so bestimmt, dass die Übereinstimmung mit den Daten eines G2-Trainingssatzes besonders gut war. Ein exakter Austausch wurde nicht mit eingeschlossen.

5.3.5 Jenseits der Generalisierten Gradienten-Approximation

Um bestimmte chemische Aspekte von Molekülen zu beschreiben, ist die Genauigkeit der GGA-Funktionale noch zu klein. Es gibt daher verschiedene Ansätze, die Güte der GGA-Funktionale zu verbessern. Zu nennen sind die Meta-generalisierte Gradienten-Approximation, [123, 124] die *self-interaction correction* [125] und die Hybrid-Austauschkorrelationsfunktionale. Auf die letztgenannten Näherung wird im Folgenden eingegangen.

Becke entwickelte Funktionale, [126] die auf der sog. adiabatischen Verbindungsformel basieren. [127] Diese Verbindungsformel verbindet ein nicht-wechselwirkendes und ein vollständig wechselwirkendes System miteinander.

$$E_{xc} = \int_0^1 d\lambda E_{xc}^\lambda \quad (5.85)$$

λ ist ein interelektronischer Kopplungsparameter und E_{xc}^λ die potenzielle Energie. Bei $\lambda = 0$ (keine Coulomb-Wechselwirkungen) ist E_{xc} der exakte Austausch der Kohn-Sham-Orbitale. Bei $\lambda = 1$ (vollständige Coulomb-Wechselwirkungen) lässt sich E_{xc} über die LDA-Näherung bestimmen. Beckes erster Vorschlag für ein E_{xc} -Funktional lautete daher

$$E_{xc} = \frac{1}{2} \left(E_x^{exakt} + E_{xc}^{LDA} \right). \quad (5.86)$$

Es wurde jedoch sehr schnell klar, dass ein kleinerer Anteil des exakten Austausches bessere Resultate liefert. Eine gewichtete Summe aus der Austauschenergie der LDA, dem exakten Austausch durch Hartree-Fock und einer Gradientenkorrektur liefert gute Resultate im Becke-3-Parameter-Funktional (B3)

$$E_{xc}^{B3} = (1 - a) \cdot E_x^{LDA} + a \cdot E_x^{exakt} + b \cdot \Delta E_x^{B88} + E_c^{LDA} + c \cdot \Delta E_c^{GGA}$$

E_x^{LDA} und E_c^{LDA} sind Austausch- und Korrelation aus dem LDA Funktional, E_x^{exakt} der Hartree-Fock-Austausch oder exakte Austausch und E_x^{B88} der Gradiententeil des Becke-Austauschfunktionals. ΔE_c^{GGA} ist ein Gradienten-Korrekturterm. a , b und c sind Koeffizienten, die durch einen Fit an experimentelle Daten entstanden. B3LYP ist heutzutage eine der am häufigsten benutzten Funktionale. Eine Implementierung des exakten Austausches in ebene Wellen-Programme wurde bis heute nicht durchgeführt, da das zu ineffizient erscheint. Ein Algorithmus für die effiziente Berechnung von exakten Austauschintegralen in der Basis ebener Wellen wurde jedoch 1998 veröffentlicht. [128]

Kapitel 6

CPMD — Ein *ab initio*-Moleküldynamik-Verfahren

6.1 Theoretische Grundlagen

6.1.1 Car-Parrinello-Bewegungsgleichungen

In der Car-Parrinello-Moleküldynamik werden der Vorteil der Born-Oppenheimer-MD — der große Zeitschritt bei der Integration — mit dem der Ehrenfest-Dynamik — die bei Propagation der Kerne minimal bleibende Wellenfunktion — miteinander verbunden. Das wurde durch eine Umwandlung der quantenmechanischen adiabatischen Zeitskalenseparation, die die Born-Oppenheimer-Näherung ermöglicht, in eine rein klassisch-mechanische adiabatische Energieskalenseparation erreicht. Car und Parrinello formulierten ihre Methode vollständig in der Sprache der Moleküldynamik, d.h., sie behandelten die elektronischen Wellenfunktionen als dynamische Variablen. Dazu werden die Orbitale ψ_i durch einen LCAO-Ansatz als Linearkombination der Basisfunktionen χ_k dargestellt.

$$\psi_i = \sum_k c_k^i \chi_k \quad (6.1)$$

Eine elektronische Konfiguration wird durch einen kompletten Satz von Koeffizienten $(c_{k1}^1, \dots, c_{kmax}^1, \dots, c_{k1}^n, \dots, c_{kmax}^n) = \mathbf{C}$ bestimmt. Dann wird durch Lösen der Newtonschen Bewegungsgleichungen im Raum aller möglichen \mathbf{C} nach \mathbf{C}_{opt} gesucht, so dass $E(\mathbf{C}_{opt})$ die Minimumsenergie auf der Potenzialhyperfläche darstellt. Nebenbedingung ist, dass die Orbitale orthonormal sind. Zur Herleitung der Bewegungsgleichungen ist eine Koeffizientengeschwindigkeit $\dot{c}_k^i = \frac{\partial c_k^i}{\partial t}$ zu definieren. t ist hier keine reelle Zeit, sondern ein Konstrukt, um Bewegungen im Koeffizientenraum darzustellen. Die klassische Lagrange-Gleichung für das elektronische Problem lautet:

$$\mathcal{L} = T_e - V + \text{Nebenbedingungen} \quad (6.2)$$

mit

$$\begin{aligned} T_e &= \frac{1}{2}\mu \sum_i \sum_k (\dot{c}_k^i)^2 \\ V &= E(c_k^i). \end{aligned}$$

T_e ist eine fiktive kinetische Energie und μ ist eine fiktive Masse. Da die Orbitale orthonormal sein sollen, führt man eine Funktion σ_{ij} ein, die diese Zwangsbedingung beinhaltet (Ω ist das Volumen der Einheitszelle und δ_{ij} das Kronecker-Delta).

$$\sigma_{ij} = \Omega^{-1} \int_{\Omega} d\mathbf{r} \psi_i^*(\mathbf{r}) \psi_j(\mathbf{r}) - \delta_{ij} = 0 \quad (6.3)$$

Bei Benutzung eines Basissatzes ebener Wellen ¹ gilt:

$$\sigma_{ij} = \sum_k c_k^i * \cdot c_k^j - \delta_{ij} = 0. \quad (6.4)$$

Man kann nun in Analogie zum zweiten Newtonschen Gesetz

$$m \cdot \mathbf{a} = \mathbf{F} \quad (6.5)$$

eine Bewegungsgleichung mit λ_{ij} als Lagrangeschen Multiplikator aufstellen.

$$\mu \ddot{c}_k^i = -\frac{\partial E}{\partial c_k^i} - \sum_j \lambda_{ij} \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial c_k^j} \quad (6.6)$$

$$\mu \ddot{c}_k^i = -\frac{\partial E}{\partial c_k^i} - \sum_j \lambda_{ij} c_k^j \quad (6.7)$$

Zusätzlich zum elektronischen Problem muss die Dynamik der Kerne

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = -\nabla_I E(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) - \sum_c \lambda_c \nabla_I \sigma_c(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_N) \quad (6.8)$$

gelöst werden. Der zweite Summand auf der rechten Seite bezieht Nebenbedingungen bezüglich der Kernanordnung mit ein, die dafür sorgen, dass bestimmte Atome oder auch Moleküle während der Simulation miteinander verbunden bleiben. Durch Kombination der Bewegungsgleichungen von Elektronen und Kernen lässt sich die Car-Parrinello-Lagrange-Funktion aufstellen.

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{CP} &= \frac{1}{2} \sum_I M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 + \frac{1}{2} \mu \sum_k (\dot{c}_k^i)^2 - E(\mathbf{R}_I, c_k^i) \\ &\quad + \text{Nebenbedingungen.} \end{aligned} \quad (6.9)$$

Die Nebenbedingungen wurden zu einem Term zusammengefasst.

¹Ebene Wellen bilden einen kompletten, orthormalen Basissatz.

Bei der Berechnung der Kräfte ist zu beachten, dass Ableitungen der Wellenfunktionen nach den Kernkoordinaten auftreten.

$$\begin{aligned}
 \mathbf{F}_I &= -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} \\
 &= -\nabla_I \langle \Psi_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I) | \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{R}_I) | \Psi_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I) \rangle \\
 &= -\langle \Psi_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I) | \nabla_I \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{R}_I) | \Psi_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I) \rangle \\
 &\quad - \langle \nabla_I \Psi_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I) | \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{R}_I) | \Psi_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I) \rangle \\
 &\quad - \langle \Psi_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I) | \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{R}_I) | \nabla_I \Psi_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I) \rangle
 \end{aligned} \tag{6.10}$$

Wenn eine Wellenfunktion Eigenfunktion des Hamiltonoperators ist ($\hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{R}_I) | \Psi_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I) \rangle = \epsilon | \Psi_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I) \rangle$), kommt das Hellmann-Feynman-Theorem zum Tragen: [129] die Beiträge der Wellenfunktionen nach den Kernkoordinaten verschwinden.

$$\begin{aligned}
 \mathbf{F}_I^{HFT} &= -\frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} \\
 &= -\langle \Psi_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I) | \nabla_I \hat{\mathcal{H}}_e(\mathbf{R}_I) | \Psi_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I) \rangle \\
 &= -\sum_i \epsilon_i \nabla_I \langle \Psi_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I) | \Psi_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I) \rangle \\
 &= -\left\langle \Psi_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I) \left| \frac{\partial \hat{\mathcal{H}}_e}{\partial (\mathbf{R}_I)} \right| \Psi_0(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}_I) \right\rangle
 \end{aligned} \tag{6.11}$$

Man erreicht aber nur bei der Benutzung einer vollständigen Basis eine vollständige Konvergenz und daher müssen auch die Ableitungen der Wellenfunktionen nach den Kernkoordinaten (2. und 3. Summand in Gleichung 6.10) bestimmt werden. Diese lassen sich aufteilen in zwei Terme: (1) Die Pulay-Kraft [130, 131] oder unvollständiger-Basissatz-Kraft (*incomplete basis set force*) [132, 133] enthält die Kerngradienten der Basisfunktionen und einen nicht-selbstkonsistenten Hamiltonoperator. Sie beschreibt damit, wie der Name schon sagt, die Kraft aufgrund der Benutzung eines unvollständigen Basissatzes. Diese Kraft verschwindet, wenn man ebene Wellen als Basissatz benutzt, da ebene Wellen im Gegensatz zu Slater- oder Gaußorbitalen keinen Ursprung haben. (2) Die sog. nicht-Selbstkonsistenz-Kraft (*non self-consistency force*) [133] ist ein Maß für die nicht-Selbstkonsistenz der Kohn-Sham-Gleichung. Auch diese Kraft ist für eine Car-Parrinello-MD irrelevant, denn die Wellenfunktionen müssen nicht optimiert werden. Sie bleiben automatisch minimal, wenn die Kerne propagieren. Zusammenfassend lässt sich also sagen, dass für die Berechnung der Kräfte in der CPMD nur die Berechnung der Hellman-Feynman-Kraft erforderlich ist.

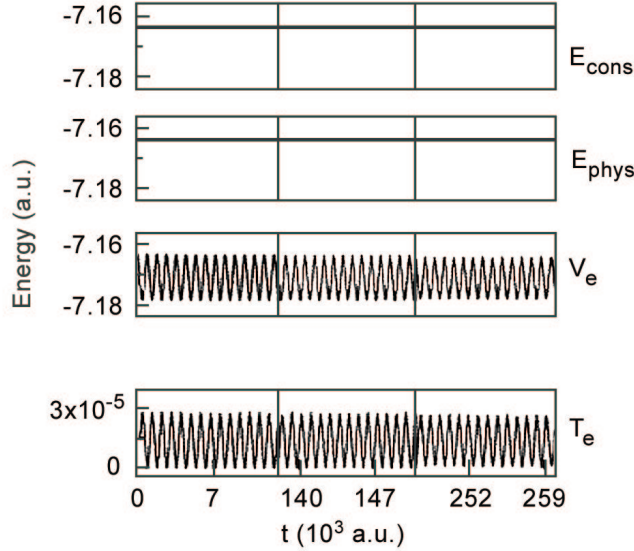


Abbildung 6.1: Verlauf der Energien E_{cons} , E_{phys} , V_e und T_e während der CPMD-Simulation eines Systems mit 8 Siliciumatomen, die eine periodische Diamantstruktur bilden (aus [134]).

6.1.2 Erhaltung von Energie und Kräften

Aus den Gesetzen der klassischen Mechanik folgt, dass während einer Simulation, die auf der Car-Parrinello-Lagrangegleichung basiert, die Energie

$$E_{cons} = \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 + \frac{1}{2} \mu \sum_k (\dot{c}_k^i)^2 - E(\mathbf{R}_I, c_k^i) \quad (6.12)$$

erhalten bleiben muss. In der Literatur findet man eine Arbeit, [134] in der Schwingungen eines einfachen Modellsystems (8 Siliciumatome, die eine periodische Diamantstruktur bilden, LDA-Dichtefunktional) untersucht wurden. Die Resultate dieser Arbeit (Abbildung 6.1) zeigen, dass E_{cons} während der Simulation nahezu konstant bleibt. Die kinetische Energie T_e oszilliert leicht um einen konstanten Wert, d.h., die Elektronen „heizen“ sich während dieser Simulation nicht „auf“. Die Oszillationen von T_e stammen von der Zugkraft, die ein sich bewegendes Kern auf die

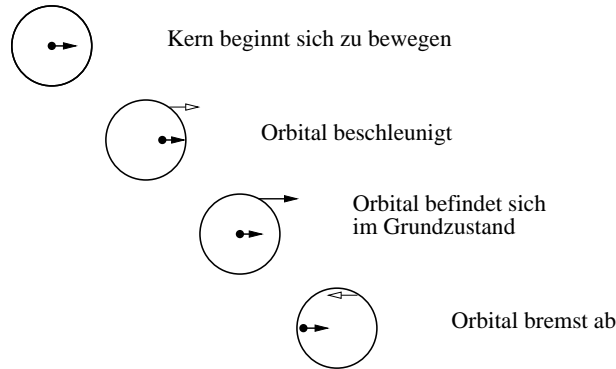


Abbildung 6.2: Schematische Darstellung eines Orbitals, das um einen sich bewegenden Kern oszilliert (aus [135]).

Elektronen ausübt. Sie ist das „Spiegelbild“ der Oszillationen der potenziellen elektronischen Energie $V_e = E(\mathbf{R}_I, c_k^i)$ (siehe Abbildung 6.2). Da T_e ein Maß für die Abweichungen von der exakten Born-Oppenheimer-Fläche ist, kann man sagen, dass die Car-Parrinello-Trajektorie fast nie auf der exakten Born-Oppenheimer-Fläche liegt. Auffällig ist, dass die Oszillationen der fiktiven kinetischen Energie um einige Größenordnungen kleiner sind, als die der potenziellen elektronischen Energie. Das führt dazu, dass die Energie

$$E_{phys} = \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 - E(\mathbf{R}_I, c_k^i) = E_{cons} - T_e. \quad (6.13)$$

während der Simulation auch nahezu konstant bleibt. Auf Grund eines Vergleichs mit der klassischen Moleküldynamik, bei der die Gesamtenergie erhalten bleibt, nennt man E_{phys} „physikalische Gesamtenergie“.

In der Arbeit von Pastore *et al.* [134] kann man einen gleichen Effekt wie bei der Energie auch bei den Kräften beobachten (Abbildung 6.3). Auf den ersten Blick sind in der CPMD die Kräfte auf die Kerne in Übereinstimmung mit denen aus der Born-Oppenheimer-MD. Eine genauere Auflösung zeigt aber, dass die die Car-Parrinello-Kraft fast immer von der Born-Oppenheimer-Kraft abweicht. Die Abweichungen sind auch hier oszillatorisch und vier Größenordnungen kleiner als die physikalischen Änderungen der Kraft. Diese Kraftschwankungen haben somit vernachlässigbare Auswirkungen auf die Kerndynamik.

An dieser Stelle stellt sich die Frage, wie man die Stärke der Abweichungen von der Born-Oppenheimer-Fläche kontrollieren kann. Nach den Car-Parrinello-Bewegungsgleichungen haben die Kerne zu einem bestimmten Zeitpunkt eine bestimmte physikalische Temperatur $\propto M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2$. Genauso ist den elektronischen Freiheitsgraden eine fiktive Temperatur $\propto \sum_i \mu_i \sum_k (\dot{c}_k^i)^2$ zugeordnet. In diesem Zusammenhang kann man sich vorstellen, dass eine „niedrige elektronische Temperatur“ (kalte Elektronen) bedeutet, dass das elektronische Untersystem nahezu seine Minimumsenergie $E_{\min\{\psi_i\}} \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_e | \Psi_0 \rangle$ einnimmt bzw. sich nah an der Born-Oppenheimer-Fläche

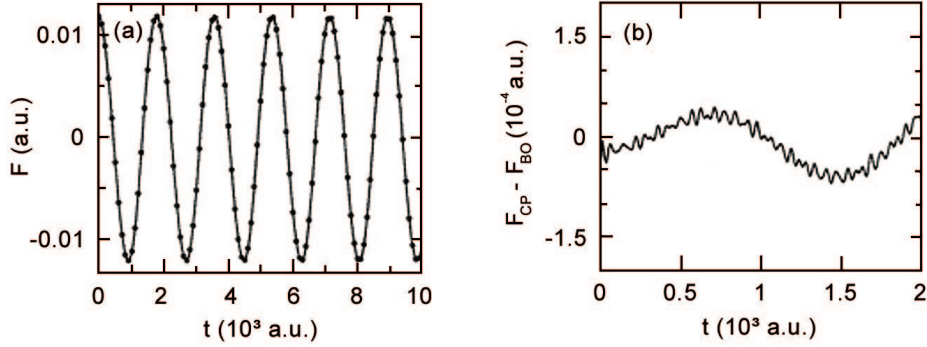


Abbildung 6.3: Vergleich der Kräfte aus einer Born-Oppenheimer-MD und einer Car-Parrinello-MD an einem Systems mit 8 Siliciumatomen, die eine periodische Diamantstruktur bilden (aus [134]). Linke Abbildung: x-Komponente der Kraft auf ein Silicium-Atom als Funktion der Zeit (durchgezogene Linie: Kraft aus einer Car-Parrinello-MD; Punkte: Kraft aus einer Born-Oppenheimer-MD). Rechte Abbildung: Differenz zwischen den Kräften aus Car-Parrinello- und Born-Oppenheimer-MD

befindet. Wenn die Kerne eine ausreichend kleine Temperatur haben, bleibt eine Grundzustandswellenfunktion, die für eine Ausgangskonfiguration der Kerne optimiert wurde, während der gesamten Simulation in der Nähe des Grundzustandes. Aufgabe ist es daher, die nukleare und elektronische Bewegung so zu trennen, dass das schnelle elektronische System über eine lange Zeit kalt bleibt aber dennoch der langsamen Kernbewegung adiabatisch folgt. Die Kontrolle dieser adiabatischen Separation gelingt mit Hilfe der fiktiven Masse μ der Elektronen. Pastore *et al.* haben gezeigt, dass in einem leicht oszillierenden System die Orbitale harmonische Schwingungen mit der Minimalfrequenz ω_e^{min} um die Born-Oppenheimer-Fläche ausführen. [134]

$$\omega_e^{min} \propto \left(\frac{E_{gap}}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6.14)$$

E_{gap} ist die Energiedifferenz zwischen dem höchsten besetzten Molekülorbital (*highest occupied molecular orbital*, HOMO) und dem niedrigsten unbesetzten Molekülorbital (*lowest unoccupied molecular orbital*, LUMO). Die höchste Frequenz ω_e^{max} im elektronischen Subsystem wird durch die höchste kinetische Energie E_{cut} bei der Entwicklung der Wellenfunktion in einem Basissatz mit ebenen Wellen bestimmt (siehe unten).

$$\omega_e^{max} \propto \left(\frac{E_{cut}}{\mu} \right)^{\frac{1}{2}}. \quad (6.15)$$

Die fiktive Masse μ der Elektronen verschiebt also das elektronische Spektrum auf der Frequenzskala. Da der Zeitschritt für die Integration aber auch von μ abhängt

$$\Delta t^{max} \propto \left(\frac{\mu}{E_{cut}} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad (6.16)$$

muss eine Elektronenmasse gewählt werden, die so klein ist, dass sie eine adiabatische Separation von Kernen und Elektronen zulässt und so groß ist, dass der Integrationszeitschritt praktikabel bleibt. Ein mathematischer Beweis dafür, dass die Abweichung der Car-Parrinello-Trajektorie relativ zu der Trajektorie aus einer Born-Oppenheimer-Moleküldynamik von μ abhängt, wurde im Jahr 1998 von Bornemann und Schütte gegeben. [136]

6.2 Technische Umsetzung

Car und Parrinello separierten in ihrer Methode Kern- und Elektronenbewegungen und beschrieben die Kernbewegungen klassisch und die Elektronenbewegungen quantenmechanisch. Eine besondere Zeitersparnis bringt dabei die dynamische Behandlung der Elektronenbewegungen, da keine Matrixdiagonalisierungen mehr durchgeführt werden müssen. Zur Untersuchung größerer Systeme müssen noch weitere Näherungen eingeführt werden. Dazu zählt die Beschreibung der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie, der Superzellenansatz, der es ermöglicht, das Blochsche Theorem anzuwenden, und der Einsatz einer Pseudopotenzialnäherung zur Behandlung der Elektron-Ion-Wechselwirkungen. Diese Näherungen sollen im Folgenden beschrieben werden. Im letzten Abschnitt werden die verwendeten Integrationsverfahren erläutert.

6.2.1 Elektron-Elektron-Wechselwirkungen

Die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen in der Car-Parrinello-MD werden mit Hilfe der Dichtefunktionaltheorie beschrieben. Die Grundlagen dieser Theorie wurden bereits weiter oben diskutiert. Die im CPMD-Programm implementierten Austausch- und Korrelationsfunktionale sind von lokaler Art mit Gradientenkorrekturen. Die Berechnung der Austausch- und Korrelationsenergie erfolgt ausschließlich im reziproken Raum. Die Benutzung von Funktionalen mit exaktem Austausch ist sehr aufwändig, da die Berechnung der Kraft im Realraum durchgeführt, das Potenzial aber im reziproken Raum bestimmt wird (es ist also in jedem Schritt eine Fourier-Transformation nötig). Damit wird für CPMD-Rechnungen mit einem Dichtefunktional mit exaktem Austausch eine um eine Größenordnung größere Rechenzeit benötigt als bei CPMD-Simulationen mit einem Dichtefunktional ohne exakten Austausch.

6.2.2 Periodische Zellen

Der Superzellen-Ansatz

Es stellt sich die Frage, wie ein System mit einer unendlichen Anzahl Elektronen, die sich im statischen Feld einer unendlichen Zahl von Elektronen und Ionen bewegen, berechnet werden. Die Schwierigkeiten sind

1. für jedes der unendlich vielen Elektronen eine Wellenfunktion zu berechnen.
2. ein unendlich großer Basissatz, in den die Wellenfunktionen entwickelt wird.

Eine Annäherung unendlicher großer Systeme in Moleküldynamik-Simulationen besteht darin, sie als periodische Systeme darzustellen. Dazu wird die zu untersuchende Atomanordnung mit Hilfe eines Kastens (Einheitszelle) dargestellt, der periodisch fortgesetzt wird. Mit dem so genannten Superzellenansatz lassen sich unendlich große Kristalle, die keine Fehlstellen besitzen, korrekt darstellen. Sobald man aber zu nicht-periodischen Systemen übergeht, muss man ihn als eine Näherung betrachten. Im Fall von Reaktionsgemischen, wie sie in dieser Arbeit untersucht wurden, muss die Einheitszelle so groß gewählt werden, dass die Wechselwirkungen zwischen einem Molekül in der Ursprungszelle und seinen Abbildern in den Nachbarzellen vernachlässigbar sind und damit die auferlegte Periodizität die reaktiven Eigenschaften des Systems nicht beeinflusst.

Bloch'sches Theorem

Die Einheitszelle eines periodisch fortgesetzten Systems ist durch die Bravais-Gittervektoren \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 und \mathbf{a}_3 definiert. Diese Vektoren können zu einer 3×3 Matrix \mathbf{h} kombiniert werden. Das Volumen Ω der Einheitszelle ist über die Determinante der \mathbf{h} -Matrix zu bestimmen. Nach dem Bloch'schen Theorem [137, 138] kann in einem periodischen Festkörper jede Wellenfunktion als ein Produkt aus einem zellperiodischen und einem wellenähnlichen Teil dargestellt werden.

$$\psi(\mathbf{r}) = \psi(\mathbf{r})_{\mathbf{k}} = e^{i\mathbf{k}\mathbf{r}} \cdot u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}). \quad (6.17)$$

\mathbf{k} ist der Wellenvektor innerhalb der Brillouin-Zone.²

Der zellperiodische Teil der Wellenfunktion $u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r})$ lässt sich in einer diskreten Basis von ebenen Wellen entwickeln, deren Wellenvektoren die reziproken Gittervektoren des Kristalls

$$u_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_i(\mathbf{G}, \mathbf{k}) e^{i\mathbf{G}\mathbf{r}} \quad (6.18)$$

sind. Die reziproken Gittervektoren \mathbf{G} sind definiert als $\mathbf{G} = v_1\mathbf{b}_1 + v_2\mathbf{b}_2 + v_3\mathbf{b}_3$. Die primitiven Vektoren des reziproken Gitters \mathbf{b}_i sind durch $\mathbf{b}_1 = 2\pi \frac{\mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}{\mathbf{a}_1 \cdot \mathbf{a}_2 \times \mathbf{a}_3}$ definiert.

²Die Brillouin-Zone ist definiert als Wigner-Seitz-Zelle im reziproken Gitter. Die Wigner-Seitz-Zelle ist eine primitive Elementarzelle mit kleinstmöglichem Volumen, die die Form eines Parallelepipeds hat. Durch wiederholte Anwendungen der möglichen Translationsoperationen lässt sich der gesamte Raum mit einer solchen Zelle füllen.

Es gilt außerdem $\mathbf{b}_i \cdot \mathbf{a}_j = 2\pi\delta_{ij}$. Damit lässt sich jede Wellenfunktion $\psi(\mathbf{r})$ als Summe ebener Wellen darstellen:

$$\psi(\mathbf{r})_{\mathbf{k}} = \frac{1}{\sqrt{\Omega}} \sum_{\mathbf{G}} c_i(\mathbf{G}, \mathbf{k}) e^{i(\mathbf{G}+\mathbf{k})\mathbf{r}}. \quad (6.19)$$

Die Koeffizienten $c_i(\mathbf{G}, \mathbf{k})$ sind die sog. „Fourierkomponenten“ der Wellenfunktion, die in einer CPMD-Simulation als zeitabhängige Variablen betrachtet werden.

Auswahl der \mathbf{k} -Punkte

Durch den Superzellenansatz und die Benutzung des Blochschen Theorems wurde das Problem der Berechnung einer unendlichen Zahl von elektronischen Wellenfunktionen abgebildet auf ein Problem der Berechnung einer endlichen Zahl an Wellenfunktionen an einer unendlichen Zahl von \mathbf{k} -Punkten in der ersten Brillouin-Zone. Da davon ausgegangen werden kann, dass die Wellenfunktionen an benachbarten \mathbf{k} -Punkten sehr ähnlich sind, kann das Integral über die Brillouin-Zone durch eine gewichtete Summe über eine finite Anzahl von \mathbf{k} -Punkten angenähert werden.

$$\int d\mathbf{k} \rightarrow \sum_{\mathbf{k}} w_k \quad (6.20)$$

w_k sind die Gewichte der Integrationspunkte. Verfahren, wie man die Integrationspunkte effizient bestimmt, findet man in der Literatur. [139–142] Häufig genutzt wird das Verfahren nach Monkhorst und Pack. [139] Da im Rahmen dieser Arbeit große, ungeordnete Systeme behandelt wurden, reicht es aus, ausschließlich Wellenfunktionen am Γ -Punkt der Brillouin-Zone ($\mathbf{k} = 0$) zu berechnen.

Ebene Wellen-Basissatz

Durch die Benutzung des Blochschen Theorems kann die Wellenfunktion an jedem \mathbf{k} -Punkt in einer diskreten Basis von ebenen Wellen entwickelt werden. Außerdem lässt sich feststellen, [135, 143] dass die Koeffizienten c_k^i von ebenen Wellen mit einer kleinen kinetischen Energie

$$E_{kin} = \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \quad (6.21)$$

wichtiger sind als die mit von ebenen Wellen mit einer großen kinetischen Energie. Aus diesem Grund kann eine Verkleinerung des Basissatzes in der Art vorgenommen werden, dass an jedem \mathbf{k} -Punkt nur noch \mathbf{G} -Vektoren mit einer kinetischen Energie, die kleiner ist als ein vorgegebener Abschneideparameter

$$E_{kin} = \frac{1}{2} |\mathbf{k} + \mathbf{G}|^2 \leq E_{cut} \quad (6.22)$$

in den Basissatz eingefügt werden. Die Anzahl der ebenen Wellen N_{PW} in einem Basissatz bei einem gegebenen Energieabschneideparameter hängt von der Einheitszelle und dem jeweiligen \mathbf{k} -Punkt ab und lässt sich über

$$N_{PW} = \frac{1}{2\pi^2} \Omega E_{cut}^{\frac{3}{2}} \quad (6.23)$$

bestimmen.

Wannier-Orbitale

Eine Alternative zu einem Basissatz ebener Wellen in periodischen Rechnungen sind Wannier-Funktionen [138, 144–146]. Diese Funktionen werden formal durch eine unitäre Transformation der Bloch-Orbitale (Gleichung 6.17) erhalten. Dazu werden die Bloch-Funktionen $\psi(\mathbf{r})_{\mathbf{k}}$ in eine Fourier-Reihe von ebenen Wellen entwickelt. Die Wellenvektoren liegen dabei im Reziproken des reziproken Gitters, also im direkten Gitter.

$$\psi(\mathbf{r})_{\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{R}} f(\mathbf{r}, \mathbf{R}) e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \quad (6.24)$$

Die Koeffizienten $f(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ dieser Summe hängen sowohl von \mathbf{r} als auch von \mathbf{R} ab und sind über die inverse Gleichung

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \frac{\Omega}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\mathbf{R}} \psi(\mathbf{r})_{\mathbf{k}} \quad (6.25)$$

definiert. Gleichung 6.24 und 6.17 haben dieselbe Form, wenn man annimmt, dass $f(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ nicht explizit von \mathbf{r} und \mathbf{R} sondern nur von der Differenz $(\mathbf{r} - \mathbf{R})$ abhängt, $f(\mathbf{r}, \mathbf{R})$ also gitterperiodisch ist. Die Koeffizienten haben also die Form

$$f(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = w(\mathbf{r} - \mathbf{R}) \quad (6.26)$$

und werden Wannier-Orbitale genannt. Die Benutzung von Wannier-Orbitalen bringt einige Vorteile mit sich: Sie sind an verschiedenen Gitterpunkten orthogonal zueinander und können an Gitterpunkten lokalisiert werden. Wannier-Funktionen stellen also Wellenpakete mit einem Maximum bei \mathbf{R} dar.³

6.2.3 Elektron-Ion-Wechselwirkungen—Pseudopotenzialnäherung

Nachdem das Problem der Berechnung der Kohn-Sham-Gleichungen für ein infinitesimales kristallines System mit Hilfe des Blochschen Theorems und der Diskretisierung des \mathbf{k} -Raumes handhabbar gemacht wurde, besteht ein weiteres Problem: Ein Basissatz von ebenen Wellen ist nur wenig dazu geeignet, um darin Wellenfunktionen zu entwickeln, da sehr viele ebene Wellen benötigt werden, um die stark oszillierenden elektronischen Wellenfunktionen in Kernnähe zu beschreiben (durch diese Oszillationen wird die Orthogonalität zwischen den Valenz- und Kernwellenfunktionen erhalten). Um den Aufwand bei der Berechnung der elektronischen Struktur zu reduzieren, zieht man in Betracht, dass die meisten chemischen Eigenschaften durch die Valenzelektronen bestimmt werden, und dass sich die Elektronendichten der inneren Rumpfelektronen (*core*) im freien Atom und im Festkörper nicht unterscheiden. Die Näherung besteht in der Annahme, nur die Valenzelektronen in dem

³Diese sog. generalisierten Wannier-Funktionen sind die periodischen Analoga der Boys-lokalisierten Orbitale in isolierten Systemen. [147]

durch den Rumpf abgeschirmten Potenzial zu betrachten. Diese Näherung ist als *fro-zen core*-Näherung bekannt. [148] Die Anwendung der *frozen core*-Näherung in den Kohn-Sham-Gleichungen (Gleichung 5.78) ist einfach möglich. Das Hartree-Potenzial lässt sich in eine Summe aus Kern- und Valenzanteil zerlegen. Eine lineare Zerlegung des Austauschkorrelationspotenzials ist schwieriger, da es nicht nur von der Dichte sondern auch von deren Gradient abhängt. Man stellt es daher als eine Summe aus Austauschkorrelationspotenzialen der Valenzelektronen und der Kernelektronen dar, zu der ein Term addiert wird, der die Austauschkorrelationswechselwirkungen zwischen Kern- und Valenzelektronen enthält. Der letztgenannte Term wird häufig in das Pseudopotenzial eingebunden.

Die so erhaltenen Valenzwellenfunktionen weisen in der Nähe des Kerns immer noch Oszillationen auf. Daher wird das durch den Rumpf abgeschirmte Potenzial V^{ion} gegen ein schwächeres Pseudopotenzial V^{PP} ersetzt. [135, 149, 150] Dieses Pseudopotenzial wirkt dann auf eine Pseudowellenfunktion, die innerhalb des Rumpfradius r_c sanft ansteigt und keine Knoten mehr besitzt (siehe Abbildung 6.4).

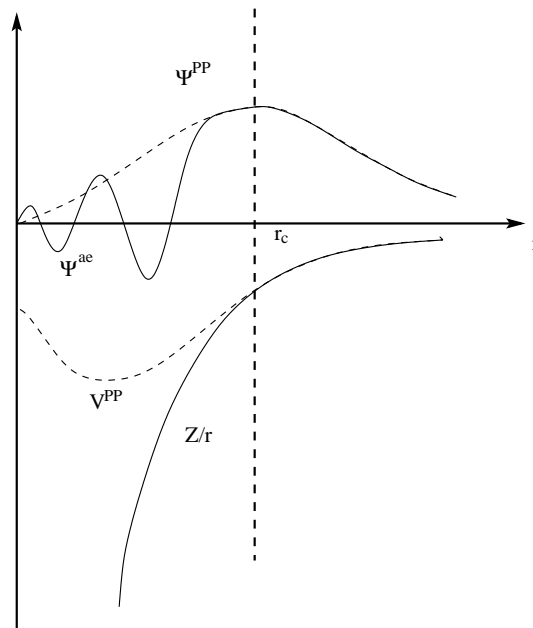


Abbildung 6.4: Darstellung der Allelektronenwellenfunktion ψ^{ae} und des elektronischen Potenzials Z/r (durchgezogene Linie) in Abhängigkeit des Abstandes vom Atomkern r . Die dazugehörige Pseudowellenfunktion ψ^{PP} und das Pseudopotenzial V^{PP} sind in gestrichelten Linien gezeichnet. Oberhalb eines gegebenen Abstandes r_c sind alle Wellenfunktionen und Potenziale gleich.

Die Pseudopotenziale haben mehrere Eigenschaften zu erfüllen: (1) Die langreichweitigen Wechselwirkungen des Kerns sind korrekt darzustellen. (2) Pseudowellenfunktion und Gesamtwellenfunktion müssen außerhalb des Kernradius r_c gut über-

einstimmen und (3) sie müssen übertragbar auf unterschiedliche chemische Problemstellungen sein. Ein erster Schritt zur Lösung war die Einführung der Normkonservierung. [151, 152] Die Bedingung, dass das Integral der quadratischen Amplituden der realen Wellenfunktion und der Pseudowellenfunktion innerhalb des Rumpfradius gleich sind (Normkonservierung) [153]

$$\int_{r < r_c} |\psi^{PP}(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} = \int_{r < r_c} |\psi(\mathbf{r})|^2 d\mathbf{r} \quad (6.27)$$

garantiert gleichermaßen, dass die Norm der Pseudowellenfunktion und der realen Wellenfunktion außerhalb des Rumpfradius gleich sind. An dieser Stelle sollte angemerkt werden, dass die Pseudopotenziale so konstruiert werden, dass r_c ein- bis zweimal den Wert des Kernradius hat. Im Allgemeinen ist es jedoch so, dass ein kleinerer Rumpfradius eine größere Transferabilität des Pseudopotenzials mit sich bringt.

Es stellt sich nun die Frage, wie Pseudopotenziale praktisch bestimmt werden. Eine Möglichkeit besteht darin, sie durch Anpassen an experimentelle und theoretische Daten zu ermitteln. Eine andere Möglichkeit ist, sie mit Hilfe von *ab initio*-Dichtefunktionalrechnungen zu bestimmen. Zu diesen *ab initio*-Pseudopotenzialen gehören auch die Martins-Troullier-Pseudopotenziale, [154] die im Rahmen dieser Arbeit benutzt wurden. Die Erzeugung von *ab initio*-Pseudopotenzialen gelingt i.A. in vier Schritten.

1. Lösen der Allelektronen-Schrödinger- bzw. Kohn-Sham-Gleichung.
2. Erzeugung von Pseudowellenfunktionen ψ^{PP} aus den Allelektronenwellenfunktionen ψ^{ae} .
3. Invertierung der Schrödinger-/Kohn-Sham-Gleichung und Berechnung der effektiven, abgeschirmten Pseudopotenziale $V_{scr,nl}^{PP}$.
4. Subtraktion der Anteile der Valenzelektronen vom abgeschirmten Pseudopotenzial zur Generierung eines ionischen Pseudopotenzials $V_{ion,nl}^{PP}$.

Diese Schritte werden im Folgenden genauer dargestellt.

Im ersten Schritt wird für ein isoliertes Atom mit einer sphärisch symmetrischen Ladungsverteilung die Allelektronen-Kohn-Sham-Gleichung aufgestellt. Da hier einfacherweise Kugelkoordinaten verwendet werden, separiert man die Wellenfunktion in ihren Orts- $R_{nl}(r)$ und Winkelanteil $Y_{lm}(\theta, \phi)$. Die Allelektronen-Kohn-Sham-Gleichung des Radialteils lautet

$$\left[-\frac{1}{2} \frac{d^2}{dr^2} + \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}) \right] r R_{nl}(r) = \epsilon_{nl} r R_{nl}(r), \quad (6.28)$$

wobei $v_{\text{eff}}(\mathbf{r})$ das selbstkonsistente Ein-Elektronenpotenzial aus Gleichung 5.78 ist. Nun werden die Pseudowellenfunktionen so konstruiert, dass die folgenden Eigenschaften eingehalten werden.

1. $R_{n\ell}^{PP}(r) = R_{n\ell}(r) \quad r > r_c$
Für Radien r größer als der Kernradius r_c haben die Pseudowellenfunktion und die Allelektronenwellenfunktion die gleiche Amplitude.
2. $\int_0^{r_c} |R_{n\ell}^{PP}(r)|^2 dr = \int_0^{r_c} |R_{n\ell}(r)|^2 dr$
Die Normkonservierung ist erfüllt.
3. Die Pseudowellenfunktion ψ^{PP} enthält keine Knoten.
4. $\epsilon_{n\ell}^{PP} = \epsilon_{n\ell}^{ae}$
Pseudowellenfunktion und Allelektronenwellenfunktion besitzen die gleichen Eigenwerte.
5. Die Pseudowellenfunktion sowie deren erste und zweite Ableitung sind am Kernradius stetig.

Zur schnelleren Konvergenz fügten Troullier und Martins bei ihrer Pseudopotenzialbestimmung noch weitere Nebenbedingungen hinzu: [154] (5) eine im Ursprung verschwindende Krümmung des Pseudopotenzials und (6) übereinstimmende Werte aller ersten vier Ableitungen der Pseudowellenfunktion und der Allelektronenwellenfunktion am Kernradius r_c .

Mit den so konstruierten Pseudowellenfunktionen $R_{n\ell}^{PP}(\mathbf{r})$ lässt sich durch Invertierung von Gleichung 6.28 das sog. abgeschirmte (*screened*) Pseudopotenzial $V_{scr,n\ell}^{PP}(r)$ bestimmen.

$$V_{scr,n\ell}^{PP}(r) = \epsilon_{n\ell} - \frac{\ell(\ell+1)}{2r^2} + \frac{1}{2rR_{n\ell}^{PP}(r)} \frac{d^2}{dr^2} [rR_{n\ell}^{PP}(r)] \quad (6.29)$$

Die Abschirmung durch die Valenzelektronen hängt stark von der Umgebung ab, in der sie sich befinden. Wenn man die Abschirmungseffekte entfernt, die auf Grund der Valenzelektronen zustande kommen — das sind das Hartree-Potenzial $V_H^{PP}(r)$ und das Austauschkorrelationspotenzial $V_{xc}^{PP}(r)$, die sich aus den Valenz-Pseudowellenfunktionen und dem abgeschirmten Potenzial ergeben —, erhält man ein sog. ionisches Pseudopotenzial $V_{ion,n\ell}^{PP}(r)$.

$$V_{ion,n\ell}^{PP}(r) = V_{scr,n\ell}^{PP}(r) - V_H^{PP}(r) - V_{xc,n\ell}^{PP}(r) \quad (6.30)$$

Dieses ionische Pseudopotenzial ist auch übertragbar auf andere Systeme.

Eine Hauptkonsequenz der Pseudopotenzialnäherung ist, dass jede Drehmomentkomponente der Wellenfunktion ein anderes Potenzial erfährt. Dieses drehimpulsabhängige Pseudopotenzial nennt man nicht-lokal. Alle Komponenten des Pseudopotenzials $V_{ion,n\ell}^{PP}$ lassen sich für große Kernabstände r zum Coulombpotenzial $-\frac{Z}{r}$ reduzieren. Es ist daher sinnvoll, die ℓ -abhängigen Pseudopotenziale in einen langreichweitigen, lokalen Anteil $V_{ion,lokal,n\ell}^{PP}(r)$ zu zerlegen, zu dem bei $\ell < \ell_{max}$ eine ℓ -abhängige nicht-lokale Korrektur $V_{nicht-lokal,n\ell}(r)$ addiert wird. Der ionische Pseudopotenzialoperator sieht dann wie folgt aus:

$$\hat{V}_{ion,n\ell}^{PP}(\mathbf{r}) = V_{ion,lokal,n\ell}^{PP}(\mathbf{r}) + \sum_{\ell=0}^{\ell_{max}-1} \sum_m |Y_{\ell m}\rangle V_{nicht-lokal,n\ell}^{PP}(r) \langle Y_{\ell m}|. \quad (6.31)$$

Das nicht-lokale, genauer gesagt semi-lokale, Potenzial $V_{\text{nicht-lokal},nl}^{PP}(r)$ ist gegeben als

$$V_{\text{nicht-lokal},nl}^{PP}(r) = V_{\text{ion},nl}^{PP}(r) - V_{\text{ion},\text{lokal},nl}^{PP}(r). \quad (6.32)$$

Die semi-lokale Form der Pseudopotenziale ist für Anwendungen nicht gut geeignet. Man formt diese Pseudopotenziale daher nach einem Verfahren von Kleinman und Bylander in „wahre“ nicht-lokale Pseudopotenziale um. [155]

$$V_{\text{nicht-lokal},nl}^{KB}(r) = \frac{|V_{\text{nicht-lokal},nl}^{PP}(r)\psi_{nlm}^0\rangle\langle\psi_{nlm}^0|V_{\text{nicht-lokal},nl}^{PP}(r)|\psi_{nlm}^0\rangle}{\langle\psi_{nlm}^0|V_{\text{nicht-lokal},nl}^{PP}(r)|\psi_{nlm}^0\rangle} \quad (6.33)$$

$V_{\text{nicht-lokal},nl}^{PP}(r)$ ist das semi-lokale Pseudopotenzial aus Gleichung 6.32 und $\psi_{nlm}^0 = Y_{\ell,m}(\theta, \phi)R_{nl}(r)$ ist die atomare Referenzwellenfunktion, die die Drehmomentkomponente enthält, für die das Pseudopotenzial berechnet wurde.

6.2.4 Ion-Ion-Wechselwirkungen

Neben der Elektron-Elektron- und der Elektron-Ion-Wechselwirkung ist noch die Ion-Ion-Abstoßung für eine gegebene Kernkonfiguration zu behandeln. Diese Ion-Ion-Abstoßung ist langreichweitig und ihre Berechnung ist im Realraum sowie im reziproken Raum schwierig. Eine Lösung für dieses Problem besteht in der Ewald-Summation. [156–158] Dazu wird an jeder realen Ladung Z_i eine Gegenladung in Form einer Gaußverteilung angebracht.

$$\rho_c^I(\mathbf{r}) = -Z_I\kappa^3\pi^{-\frac{3}{2}}\exp(-\kappa^2r^2) \quad (6.34)$$

Der Parameter κ bestimmt, wie breit eine Gaußkurve ist und ist eine Variable, mit der sich die Konvergenzgeschwindigkeit einer Ewald-Summation regulieren lässt. Um das Resultat nicht zu verfälschen, wird diese Gegenladung später wieder subtrahiert (man addiert letztendlich eine Null). Aus dieser Kernladungsverteilung kann durch Integration über das Volumen um die Position des Teilchens mit der Ladung Z_I nun ein Kernpotenzial V_c^I ermittelt werden, das aus drei Summanden besteht. Die separate Berechnung dieser Summanden im reziproken bzw. realen Raum ist einfach und schnell.

1. Die kurzreichweitige Wechselwirkung (Summe aus Realladung und Gegenladung)

$$V_{c1}^I = \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \sum_{J=1}^N \sum_{|\mathbf{n}=0}^{\infty} Z_I Z_J \frac{\text{erfc}(\kappa|\mathbf{R}_{ij} + \mathbf{R}|)}{|\mathbf{R}_{ij} + \mathbf{R}|} \quad (6.35)$$

wird im Realraum berechnet. erfc ist die inverse Fehlerfunktion ($\text{erfc}(x) = 2/\sqrt{\pi} \cdot \int_x^{\infty} \exp(-t^2)dt$), die mit zunehmendem x gegen Null konvergiert. \mathbf{R} ist der reale Gittervektor.

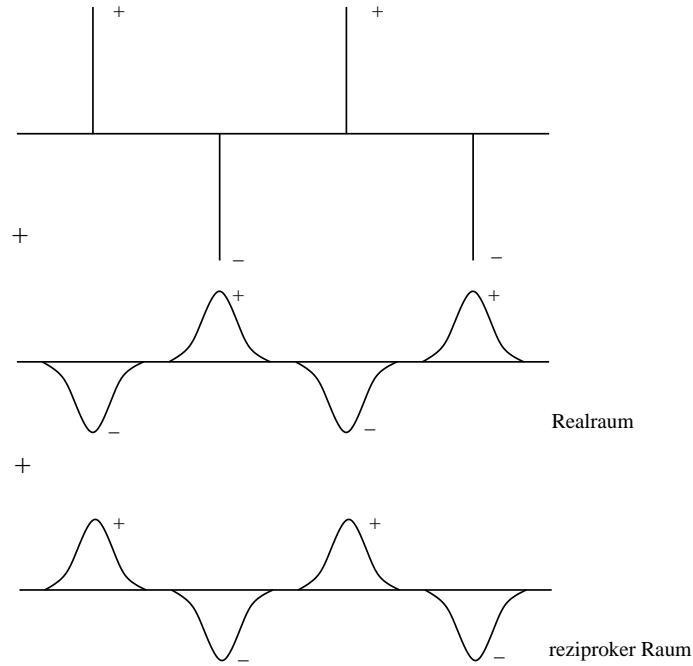


Abbildung 6.5: Bei der Ewald-Summation werden die realen Ladungen von Gegenladungen in Form von Gaußverteilungen umgeben (Berechnung im Realraum). Die negativen Gegenladungen werden im reziproken Raum berechnet.

2. Das Potenzial der Ausgleichsladung

$$V_{c2}^I = \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \sum_{J=1}^N \frac{1}{\pi\Omega} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} Z_I Z_J \left(4 \frac{\pi^2}{k^2} \exp\left(\frac{-k^2}{4\kappa^2}\right) \cos(\mathbf{k} \cdot \mathbf{R}_{ij}) \right) \quad (6.36)$$

kann sehr effizient im Fourierraum berechnet werden.

- Die Summe der Gaußfunktionen im Realraum enthält auch die Wechselwirkungen einer jeden Gaußfunktion mit sich selber. Da diese Wechselwirkungen im ursprünglichen System nicht vorhanden waren, müssen sie abgezogen werden.

$$V_{c3}^I = \frac{1}{2} \sum_{I=1}^N \sum_{J=1}^N \frac{\kappa}{\sqrt{\pi}} \sum_{I=1}^N Z_I^2 + \left(\frac{2\pi}{3L^3} \right) \left| \sum_{I=1}^N Z_I \mathbf{R}_i \right|^2 \quad (6.37)$$

6.2.5 Integrationsverfahren

Der Velocity-Verlet-Algorithmus

Wenn die Car-Parrinello-Lagrange-Funktion (Gleichung 6.9) unter Benutzung der Kohn-Sham-Energie aufgestellt wird und man die Kohn-Sham-Orbitale in einem Ba-

ansatz ebener Wellen entwickelt, erhält man

$$\begin{aligned} \mathcal{L}_{CP} = & \sum_I \frac{1}{2} M_I \dot{\mathbf{R}}_I^2 + \mu \sum_k \left| \dot{c}_k^i(\mathbf{G}) \right|^2 - E_{KS}[(\mathbf{R}_I), (\mathbf{G})] \\ & + \sum_k \lambda_{ij} \left(\sum_{\mathbf{G}} c_k^{i*}(\mathbf{G}) c_k^j(\mathbf{G}) - \delta_{ij} \right). \end{aligned} \quad (6.38)$$

Die dazugehörigen Bewegungsgleichungen

$$M_I \ddot{\mathbf{R}}_I = - \frac{\partial E}{\partial \mathbf{R}_I} \quad (6.39)$$

$$\mu \ddot{c}_k^i(\mathbf{G}) = - \frac{\partial E}{\partial c_k^i(\mathbf{G})} + \sum_j \lambda_{ij} c_k^j(\mathbf{G}). \quad (6.40)$$

lassen sich durch Integration lösen. Das Integrationsverfahren, das im CPMD-Programm benutzt wird, ist eine finite-Differenzen-Methode:⁴ der Velocity-Verlet-Algorithmus. [159] Bei dieser Methode liegen Positionen, Geschwindigkeiten und Beschleunigungen der Teilchen während der Integration zeitgleich vor. Im Folgenden soll der Algorithmus am Beispiel der Kernbewegungen erläutert werden. Aus einer Taylorentwicklung ergeben sich die beiden folgenden Gleichungen:

$$\mathbf{R}_I(t + \delta t) = \mathbf{R}_I(t) + \delta t \dot{\mathbf{R}}_I(t) + \frac{1}{2} \delta t^2 \ddot{\mathbf{R}}_I(t) \quad (6.41)$$

$$\dot{\mathbf{R}}_I(t + \delta t) = \dot{\mathbf{R}}_I(t) + \frac{1}{2} \delta t [\ddot{\mathbf{R}}_I(t) + \ddot{\mathbf{R}}_I(t + \delta t)] \quad (6.42)$$

Da in Gleichung 6.42 die Beschleunigungen zu den Zeitpunkten t und $(t + \delta t)$ bekannt sein müssen, wird der Velocity-Verlet-Algorithmus in drei Schritten durchgeführt. Der erste Schritt besteht in der Berechnung der Positionen zum Zeitpunkt $(t + \delta t)$ aus den Geschwindigkeiten und Beschleunigungen zum Zeitpunkt t (Gleichung 6.42). Anschließend werden die Geschwindigkeiten zum Zeitpunkt $(t + \frac{1}{2} \delta t)$ bestimmt.

$$\dot{\mathbf{R}}_I(t + \frac{1}{2} \delta t) = \dot{\mathbf{R}}_I(t) + \frac{1}{2} \delta t \ddot{\mathbf{R}}_I(t) \quad (6.43)$$

Aus den Kräften und den neuen Positionen $\mathbf{R}_I(t + \delta t)$ lassen sich die Beschleunigungen $\ddot{\mathbf{R}}_I(t + \delta t)$ bestimmen. Im letzten Schritt werden die Geschwindigkeiten $\dot{\mathbf{R}}_I(t + \delta t)$ nach

$$\dot{\mathbf{R}}_I(t + \delta t) = \dot{\mathbf{R}}_I(t + \frac{1}{2} \delta t) + \frac{1}{2} \delta t \ddot{\mathbf{R}}_I(t + \delta t) \quad (6.44)$$

berechnet.

Bei der Behandlung der elektronischen Bewegungsgleichung muss die Nebenbedingung orthonormaler Orbitale (Gleichung 6.4 auf Seite 56) eingehalten werden. Die

⁴Bei den finite-Differenzen-Methoden wird die Integration der Newtonschen Bewegungsgleichung über die Zeit durch eine Summation mit kleinen Zeitschritten δt ersetzt.

Integration einer Bewegungsgleichung unter Nebenbedingungen wird im CPMD-Programm mit dem RATTLE-Algorithmus durchgeführt, [160] der auf dem Velocity-Verlet-Algorithmus basiert. In Analogie zu den Gleichungen 6.41 und 6.42 für die Kernbewegungen erhält man unter Berücksichtigung von Gleichung 6.40 für die Elektronenbewegung

$$\dot{c}_k^i(t + \delta t) = \dot{c}_k^i(t) + \delta t \ddot{c}_k^i(t) + \frac{\delta t^2}{2\mu} \left[\mu \ddot{c}_k^i(t) - \sum_j \lambda_{ij}^p c_k^j(t) \right] \quad (6.45)$$

$$\begin{aligned} \ddot{c}_k^i(t + \delta t) = \ddot{c}_k^i(t) + \frac{\delta t}{2\mu} \left[\mu \ddot{c}_k^i(t) - \sum_j \lambda_{ij}^p c_k^j(t) + \mu \ddot{c}_k^i(t + \delta t) \right. \\ \left. - \sum_j \lambda_{ij}^v c_k^j(t + \delta t) \right]. \end{aligned} \quad (6.46)$$

Die Lagrangeschen Multiplikatoren λ_{ij}^p und λ_{ij}^v werden so gewählt, dass die Nebenbedingung und die Ableitung der Nebenbedingung nach der Zeit während der Simulation erfüllt werden. Der Ablauf dieses Algorithmus ist in den ersten Schritten analog zum Velocity-Verlet-Algorithmus. Man berechnet zunächst die Positionen $c_k^i(t + \delta t)$ ohne Einbeziehung der Nebenbedingungen. Daraus werden die Geschwindigkeiten an der Hälfte des Zeitschritts $\dot{c}_k^i(t + \frac{1}{2}\delta t)$ bestimmt. Anschließend bestimmt man den Wert des Lagrangeschen Multiplikators λ_{ij}^p iterativ und setzt ihn in die Gleichungen 6.45 und 6.46 ein. Nun lassen sich die Beschleunigungen $\ddot{c}_k^i(t + \delta t)$ aus den Positionen $c_k^i(t + \delta t)$ (Nebenbedingungen sind hier nun erfüllt) ermitteln. Nun werden die Geschwindigkeiten

$$\dot{c}_k^i(t + \delta t) = \dot{c}_k^i(t + \frac{1}{2}\delta t) + \frac{1}{2}\delta t \ddot{c}_k^i(t + \delta t) - \sum_j \lambda_{ij}^v c_k^j(t + \delta t) \quad (6.47)$$

berechnet. Die Lagrangeschen Multiplikatoren λ_{ij}^v werden auch hier iterativ so ermittelt, dass die Ableitungen der Gleichungen für die Nebenbedingungen Null sind. Mit dem RATTLE-Algorithmus lässt sich nicht nur die Nebenbedingung orthonormaler Orbitale berücksichtigen. Bei einer Simulation der Kerndynamik können einfach Nebenbedingungen bezüglich der Struktur der Systeme eingehalten werden.

Die Berechnung der Freien Energie — MD unter Nebenbedingungen

Ein sehr populärer Ansatz, die Freie Energie während einer Moleküldynamik-Simulation zu bestimmen, besteht in der Thermodynamischen Integration. [13, 161] Die freie Energie F eines Systems wird mit Hilfe von

$$F = -k_B T \ln Z \quad (6.48)$$

aus der Zustandfunktion Z (Gleichung 2.2) berechnet. Wenn man eine chemische Reaktionen betrachtet, möchte man wissen, wie groß die Differenz der freien Energie

zwischen zwei Zuständen $\gamma = 0$ und $\gamma = 1$ ist.

$$\Delta F = F_{\gamma=1} - F_{\gamma=0} = -k_B T \ln \frac{Z_{\gamma=1}}{Z_{\gamma=0}} \quad (6.49)$$

Man löst die Gleichung für ΔF dadurch, dass man einen Kopplungsparameter γ einführt, der einen Weg zwischen den Zuständen $\gamma = 0$ und $\gamma = 1$ beschreibt.

$$\Delta F(\gamma) = -k_B T \ln Z(\gamma) \quad (6.50)$$

Da die Differenz der freien Energie eine Zustandsfunktion ist, ist der Wert von ΔF unabhängig vom Weg. ΔF lässt sich nun durch Differenziation bestimmen.

$$\Delta F(\gamma) = \int_{\gamma=0}^{\gamma=1} \frac{\partial F(\gamma)}{\partial \gamma} d\gamma \quad (6.51)$$

Diese Gleichung muss nun noch so umgeformt werden, dass sich $\Delta F(\gamma)$ mit Hilfe von Ensemblemitteln aus Moleküldynamik-Simulationen berechnen lässt. Durch Einsetzen von Gleichung 6.50 erhält man für den Integranden

$$\frac{\partial F(\gamma)}{\partial \gamma} = -k_B T \frac{\partial \ln Z(\gamma)}{\partial \gamma} = -\frac{k_B T}{Z(\gamma)} \frac{\partial Z(\gamma)}{\partial \gamma}. \quad (6.52)$$

Die Ableitung der Zustandsfunktion (Gleichung 2.2) nach γ ist

$$\frac{\partial Z(\gamma)}{\partial \gamma} = \frac{1}{k_B T} \sum_{i=1}^n g_i e^{-E_i(\gamma)/k_B T} \frac{\partial E_i(\gamma)}{\partial \gamma}. \quad (6.53)$$

Das Einsetzen dieser Ableitung in Gleichung 6.52 ergibt

$$\frac{\partial F(\gamma)}{\partial \gamma} = \frac{1}{Z(\gamma)} \sum_{i=1}^n g_i e^{-E_i(\gamma)/k_B T} \frac{\partial E_i(\gamma)}{\partial \gamma}. \quad (6.54)$$

Da

$$P(E_i, \gamma) = \frac{e^{-E_i(\gamma)/k_B T}}{Z}, \quad (6.55)$$

eine Wahrscheinlichkeitsfunktion ist, die angibt, wie groß die Wahrscheinlichkeit ist, dass das System an einem Punkt zwischen $\gamma = 0$ und $\gamma = 1$ die Energie E_i besitzt, lässt sich Gleichung 6.54 schreiben als

$$\frac{\partial F(\gamma)}{\partial \gamma} = \left\langle \frac{\partial E(\gamma)}{\partial \gamma} \right\rangle_{\gamma}. \quad (6.56)$$

$\langle \dots \rangle_{\gamma}$ ist das Ensemblemittel. Mit diesen Grundlagen lässt sich die Differenz der freien Energie berechnen nach

$$\Delta F = \int_{\gamma=0}^{\gamma=1} \left\langle \frac{\partial E(\gamma)}{\partial \gamma} \right\rangle_{\gamma} d\gamma. \quad (6.57)$$

Der Verlauf der freien Energie während einer chemischen Reaktion lässt sich durch thermodynamische Integration entlang der Reaktionskoordinate $\zeta = \zeta(\mathbf{R})$ berechnen. Die Vorgabe eines Reaktionspfades schränkt den zu untersuchenden Phasenraum jedoch ein. Um nur Punkte, die auf der Reaktionskoordinate liegen, bei der Berechnung des Mittelwerts zu beachten, führt man die Rechnungen mit einem sog. bedingten Mittel durch. Punkte abseits der Reaktionskoordinate gehen nicht mit in die Mittelwertberechnung ein.

$$\left\langle \frac{\partial E}{\partial \zeta} \right\rangle_{\zeta'}^{cond} = \frac{\left\langle \frac{\partial E}{\partial \zeta} \delta(\zeta - \zeta') \right\rangle}{\left\langle \delta(\zeta - \zeta') \right\rangle} \quad (6.58)$$

$\delta(x)$ ist Diracs Deltafunktion mit $\delta(x = 0) = \infty$ und $\delta(x \neq 0) = 0$. Der Erwartungswert $\left\langle \frac{\partial E}{\partial \zeta} \delta(\zeta - \zeta') \right\rangle$ ist

$$\left\langle \frac{\partial E}{\partial \zeta} \delta(\zeta - \zeta') \right\rangle = \frac{1}{Z(\zeta)} \sum_{i=1}^n g_i \delta(\zeta - \zeta') e^{-E_i(\zeta)/k_B T}. \quad (6.59)$$

Das bedingte Mittel aus Gleichung 6.58 lässt sich in einer Moleküldynamik-Simulation bestimmen und die Differenz der freien Energie lässt sich nach

$$F(\zeta_2) - F(\zeta_1) = \int_{\zeta_1}^{\zeta_2} d\zeta' \left\langle \frac{\partial E}{\partial \zeta} \right\rangle_{\zeta'}^{cond}. \quad (6.60)$$

berechnen. $-\left\langle \frac{\partial E}{\partial \zeta} \right\rangle_{\zeta'}^{cond}$ nennt man mittlere Kraft (*mean force*) in Richtung der Reaktionskoordinate. Die freie Energie bezeichnet man daher auch als Potenzial der mittleren Kraft.

Sprik und Cicotti entwickelten ein Verfahren, [162,163] mit dem man das bedingte Mittel in Gleichung 6.60 sehr effizient durch ein zeitliches Mittel entlang einer Trajektorie unter Nebenbedingungen berechnen kann, das Blue Moon-Verfahren. Sie zeigten, dass man das bedingte Mittel $\left\langle \frac{\partial E}{\partial \zeta} \right\rangle_{\zeta'}^{cond}$ an einem definierten Punkt ζ' auf der Reaktionskoordinate auch als

$$\left\langle \frac{\partial E}{\partial \zeta} \right\rangle_{\zeta'}^{cond} = \frac{\left\langle Z^{\frac{1}{2}} [-\lambda + k_B T Q] \right\rangle_{\zeta'}}{\left\langle Z^{\frac{1}{2}} \right\rangle_{\zeta'}} \quad (6.61)$$

schreiben kann. λ ist der Lagrangesche Multiplikator, der zur Einführung der Nebenbedingung benötigt wird. Die Variablen Z und Q sind gegeben als

$$Z = \sum_I \frac{1}{M_I} \left(\frac{\partial \zeta}{\partial \mathbf{R}_I} \right)^2 \quad (6.62)$$

$$Q = \frac{1}{Z^2} \sum_{I,J} \frac{1}{M_I M_J} \frac{\partial \zeta}{\partial \mathbf{R}_I} \cdot \frac{\partial^2 \zeta}{\partial \mathbf{R}_I \partial \mathbf{R}_J} \cdot \frac{\partial \zeta}{\partial \mathbf{R}_J} \quad (6.63)$$

und $\langle \dots \rangle_{\zeta'}$, das zeitliche Mittel, das direkt aus einer Moleküldynamik-Simulation am „festgehaltenen“ Punkt der Reaktionskoordinate $\zeta(\mathbf{R}) = \zeta'$ erhalten wird. Für den

Fall, dass der Abstand zwischen zwei Kernen festgehalten wird ($\zeta(\mathbf{R}) = |\mathbf{R}_I - \mathbf{R}_J|$), ist der Parameter Z eine Konstante und $Q = 0$. Die mittlere Kraft, die benötigt wird, um die beiden Kerne bei der gewünschten Distanz zu halten, ist während einer solchen Simulation direkt durch den Mittelwert des Lagrangeschen Multiplikators gegeben.

$$\left\langle \frac{\partial E}{\partial \zeta} \right\rangle_{\zeta'}^{cond} = -\langle \lambda \rangle_{\zeta'} \quad (6.64)$$

Da der Lagrangesche Multiplikator bei jedem Moleküldynamik-Schritt berechnet wird, lässt sich dessen Mittelwert entlang der Trajektorie einfach bestimmen. Das Integral in Gleichung 6.60 lässt sich durch einen diskreten Satz von Lagrangeschen Multiplikatoren an verschiedenen Punkten entlang der Reaktionskoordinate annähern.

Kapitel 7

Optimierungsverfahren

Nachdem erläutert wurde, wie man Molekülorbitale optimiert, soll nun darauf eingegangen werden, wie stationäre Punkte (z.B. Minima und Sattelpunkte erster Ordnung) auf der PHF lokalisiert werden. Das Auffinden der stationären Punkte ist notwendig, um Aussagen über den energetischen Verlauf einer Reaktion zu machen, wie in Abschnitt 3.2 erläutert. In diesem Abschnitt werden zwei grundlegend verschiedene Verfahrensklassen vorgestellt:

- lokale Optimierungsverfahren, mit denen man in einem lokalen Bereich stationäre Punkte finden kann
- globale Optimierungsverfahren, mit denen der gesamte Phasenraum untersucht wird.

Einen Überblick zu diesem Thema findet man in [107], [164] und [165].

7.1 Lokale Optimierungsverfahren

Die notwendige Bedingung für die Existenz eines stationären Punktes auf der PHF ist

$$\begin{pmatrix} \frac{\partial E}{\partial R_1} \\ \vdots \\ \frac{\partial E}{\partial R_n} \end{pmatrix} = \nabla E(\mathbf{R}) = 0.$$

Es wirken dann keine Kräfte auf die Kerne. Um zu bestimmen, ob es sich bei einem stationären Punkt um ein Maximum, ein Minimum oder um einen Sattelpunkt handelt, berechnet man die Eigenwerte der Hesse-Matrix

$$\nabla^2 E(\mathbf{R}) = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 E}{\partial R_1 R_1} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial R_1 R_N} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 E}{\partial R_N R_1} & \cdots & \frac{\partial^2 E}{\partial R_N R_N} \end{pmatrix}$$

an der Stelle des stationären Punktes. Wenn alle Eigenwerte positiv sind, handelt es sich um ein Minimum, wenn alle negativ sind, um ein lokales Maximum. Bei einem Sattelpunkt erster Ordnung müssen die Eigenwerte bis auf einen negativen alle positiv sein.

Die hier erläuterten Optimierungsverfahren nutzen den Wert der potenziellen Energie an der Stelle I mit der Geometrie \mathbf{R}_I , um auf die Stelle $I+1$ mit der Geometrie \mathbf{R}_{I+1} zu optimieren. Dazu wird die Energie in eine Taylorreihe um die Referenzenergie \mathbf{R}_0 entwickelt.

$$E(\mathbf{R}) = E(\mathbf{R}_0) + \nabla E(\mathbf{R}_0)^t (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) + \frac{1}{2!} (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)^t \cdot \nabla^2 E(\mathbf{R}_0) (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) + \dots \quad (7.1)$$

Die verschiedenen Arten der Optimierungsverfahren unterscheiden sich darin, nach welchem Glied die Taylorreihe (Gleichung 7.1) abgebrochen wird. Welches lokale Optimierungsverfahren man wählt, hängt davon ab, ob man ein Minimum oder einen Sattelpunkt erster Ordnung auf der PHF finden möchte. Zunächst werden Verfahren erläutert, mit denen man Minima lokalisiert.

7.1.1 Auffinden von Minima

Optimierung ohne Gradienten

Es gibt Optimierungsverfahren, bei denen nur die Energiefunktion bekannt sein muss und keine Kräfte berechnet werden. Der Nachteil der Verfahren ohne Gradienten ist, dass die Konvergenz sehr langsam ist. Da die Rechenzeit durch die Anzahl der berechneten Funktionswerte bestimmt wird, ist diese Methode u.U. sehr aufwändig.

Das lineare Modell

Wenn man die Taylorreihe in Gleichung 7.1 nach dem ersten Glied abbricht, erhält man die Gleichung für die Bestimmung der Gesamtenergie nach dem linearen Modell.

$$E_{lin}(\mathbf{R}) = E(\mathbf{R}_0) + \nabla E(\mathbf{R}_0)^t (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) \quad (7.2)$$

Bei diesem Optimierungsverfahren müssen nur Gradienten berechnet werden. Die Energieänderung durch die Auslenkung $(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)$ ist

$$\Delta E_{lin} = E_{lin}(\mathbf{R}) - E(\mathbf{R}_0) = \nabla E(\mathbf{R}_0)^t (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0). \quad (7.3)$$

Bei dem linearen Modell ist darauf zu achten, dass die Auslenkung nicht zu groß wird, denn dann führt der Abbruch der Taylorreihe nach dem ersten Glied zu keinem sinnvollen Ergebnis. Solange für die Schrittvektoren

$$\nabla E(\mathbf{R}_0)^t (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) < 0 \quad (7.4)$$

gilt, weisen sie in die Abstiegsrichtung des Potentials.

Eine Optimierung entlang des vom Betrag her größten negativen Gradienten wird als *steepest descent* bezeichnet. Bei diesem Verfahren werden solange Funktionswerte berechnet, bis diese wieder anfangen zu steigen. Wenn ein solcher Punkt erreicht wird, bestimmt man ein genähertes Minimum z.B. durch eine Interpolation zwischen den letzten drei berechneten Funktionswerten (*line search*). An diesem genäherten Minimum wird wieder ein Gradient berechnet und die Suche geht weiter. Das *steepest descent*-Verfahren ist sehr sicher. Da der Funktionswert immer sinkt, optimiert man garantiert auf ein Minimum. Diese Methode ist aber nicht optimal, weil zwei aufeinander folgende Schritte der Geometrieoptimierung immer senkrecht zueinander sind und der Minimumpfad nie eingehalten wird. Stattdessen oszilliert der *steepest descent*-Pfad um den Minimumpfad. Da die Konvergenzrate sinkt, wenn man sich dem Minimum nähert, kann man das wirkliche Minimum mit dieser Methode nie erreichen. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass der Algorithmus sehr einfach ist und dass man nur den Gradientenvektor speichern muss.

Eine Verbesserung des *steepest descent*-Verfahrens ist die *conjugate gradient*-Methode. Hier ist der erste Schritt ein *steepest descent*-Schritt. Im Gegensatz zu der *steepest descent*-Methode, bei der vorausgegangene Schritt „vergessen“ wird, wird beim *conjugate gradient* ein Schritt in die Richtung d_i , die durch eine Linearkombination aus negativen Gradienten und der Suchrichtung des vorherigen Schritts d_{i-1} gegeben wird, durchgeführt. [166].

$$d_i = -\nabla E(\mathbf{R}_0) + \beta_i d_{i-1} \quad (7.5)$$

Es gibt viele Methoden, das β zu bestimmen, auf die aber hier nicht weiter eingegangen werden soll. Die *conjugate gradient*-Methode hat ein besseres Konvergenzverhalten als das *steepest descent*-Verfahren. Des Weiteren kann man sich mit der *conjugate gradient*-Methode auch sicher sein, ein Minimum gefunden zu haben. Im Vergleich zum *steepest descent* benötigt man jedoch einen etwas größeren Speicherplatz, da auch der Gradient des vorherigen Schritts gespeichert werden muss.

Das quadratische Modell

Für die sog. *second-order*-Verfahren bricht man die Taylorreihe (Gleichung 7.1) nach dem zweiten Glied ab.

$$E_{SO}(\mathbf{R}) = E(\mathbf{R}_0) + \nabla E(\mathbf{R}_0)^t (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) + \frac{1}{2!} (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)^t \nabla^2 E(\mathbf{R}_0) (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) \quad (7.6)$$

Ein stationärer Punkt liegt vor, wenn der Gradient dieser Näherung Null ist. Also differenziert man Gleichung 7.6 nach $(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)$ und setzt diese Ableitung gleich Null.

$$0 = \nabla E(\mathbf{R}_0)^t + (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)^t \nabla^2 E(\mathbf{R}_0) \quad (7.7)$$

Daraus ergibt sich die Newton-Bedingung

$$(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) = -\nabla E(\mathbf{R}_0) \cdot \frac{1}{\nabla^2 E(\mathbf{R}_0)}. \quad (7.8)$$

In dem Koordinatensystem mit den Koordinaten \mathbf{x}' , in dem die Hesse-Matrix diagonal ist (die Koordinatentransformation erreicht man durch eine unitäre Transformation) kann der Newton-Raphson-Schritt auch als

$$\Delta \mathbf{x}' = -\frac{f_i}{\epsilon_i} \quad (7.9)$$

geschrieben werden. f_i ist die Projektion des Gradienten entlang des Eigenvektors der Hessematrix mit dem Eigenwert ϵ_i . Der Ansatz mit einer Taylorreihe bringt das Problem mit sich, dass die Näherung nur für einen kleinen Bereich um die Ausgangsgeometrie \mathbf{R}_0 eine gute Näherung darstellt. Eine gute Konvergenz der Geometrieoptimierung kann also nur dann erreicht werden, wenn der Ausgangspunkt sich im lokalen Bereich des stationären Punktes befindet. Die Newton-Bedingung wird benutzt, um sich einem stationären Punkt anzunähern. Wenn man sich in der Nähe eines Minimums befindet und die Hesse-Matrix nur positive Eigenwerte hat, bewegt man sich Richtung des negativen Gradienten, wie es sein soll. Wenn jedoch ein oder mehrere Eigenwerte der Hesse-Matrix positiv sind, bewegt man sich in Richtung des/der positiven Gradienten und man landet auf einen Sattelpunkt erster oder höherer Ordnung. Ein weiteres Problem ist der Einsatz der inversen Hesse-Matrix. Wenn einer der Eigenwerte der Hesse-Matrix gegen Null geht, geht die Schrittgröße gegen unendlich, wenn die dazugehörige Gradientenkomponente nicht gerade Null ist. Das hat zur Folge, dass man sich weit von dem Gebiet, in dem die Taylorreihenentwicklung eine gute Näherung ist, entfernt. Diese Problematik wird mit einer Schrittkontrolle behoben. Der Vorteil des Newton-Raphson-Verfahrens gegenüber der *conjugate gradient*-Methode oder dem *steepest descent*-Verfahren ist, dass zur Bestimmung eines Schritts nicht nur Informationen über die Steigung an einem Punkt sondern auch über die Krümmung der PHF an dieser Stelle eingehen. Wenn die PHF quadratisch ist, wird der stationäre Punkt mit dem Newton-Raphson-Verfahren in einem Schritt erreicht. Die PHF ist jedoch i.A. nicht quadratisch, so dass mehr als ein Schritt benötigt wird. Die Konvergenz des Newton-Raphson-Verfahrens in der Nähe eines stationären Punktes (die PHF wird an dieser Stelle durch eine Taylorreihe zweiter Ordnung gut approximiert) ist daher besser als die der *conjugate gradient*- oder der *steepest descent*-Methode.

Schrittkontrolle Um die Suchrichtung und die Länge eines Schritts bei einer Geometrieoptimierung zu kontrollieren, führt man einen Schrittparameter λ ein. Der Newton-Raphson-Schritt sieht dann wie folgt aus:

$$\Delta x' = \sum_i x'_i \quad (7.10)$$

$$\Delta x'_i = -\frac{f_i}{\epsilon_i - \lambda} \quad (7.11)$$

Wenn λ so gewählt wird, dass es kleiner ist als der kleinste Eigenwert der Hesse-Matrix, ist der Nenner immer positiv und die Suchrichtung ist korrekt. Wenn λ gegen ∞ geht, geht die Schrittgröße gegen Null. Durch das λ lässt sich also die

Schrittweite variieren. Diese Methoden, die mit einem λ arbeiten, heißen „augmented Hessian“, „level-shifted Newton-Raphson“ oder „eigenvector following“. Es gibt auch noch weitere Verfahren wie z.B. die „Rational Function“ Optimierung, bei der die PHF nicht in einer Taylorreihe sondern in einer rationalen Funktion entwickelt wird. Auch hier wird die Schrittkontrolle durch einen Parameter λ durchgeführt.

Berechnung der Hesse-Matrix Die Berechnung der inversen Hesse-Matrix ist problematisch. Die analytische Berechnung der zweiten Ableitungen ist nicht für alle quantenchemischen Verfahren vorgesehen und außerdem mit einem großen Rechenaufwand verbunden. Bei Verfahren, die zwar die analytische Berechnung der Gradienten aber nicht die analytische Berechnung der Hesse-Matrizen ermöglichen, lassen sich die zweiten Ableitungen numerisch mit Hilfe finiter Differenzen bestimmen. Diese Verfahren sind aber ebenfalls sehr zeitaufwändig, weil $2N + 1$ Energiebestimmungen durchgeführt werden müssen.

Bei den quasi-Newton-Raphson-Verfahren bzw. „variabel metrischen“ Verfahren wird die inverse Hesse-Matrix iterativ verbessert. Dabei geht man von einer genäherten, möglichst einfachen Hesse-Matrix aus. Der erste Schritt der Geometrieoptimierung ist ein *steepest descent*-Schritt. Wenn die Geometrieoptimierung voran schreitet, nutzt man die Gradienten des vorherigen Schrittes, um die inverse Hesse-Matrix zu verbessern. Dabei ist die Newton-Bedingung

$$\frac{1}{\nabla^2 E(\mathbf{R})} (\nabla E(\mathbf{R}) - \nabla E(\mathbf{R}_0)) = (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) \quad (7.12)$$

zu erfüllen. Die Verfahren, mit denen man eine inverse Hesse-Matrix nähert, sind verbunden mit den Namen Davidon-Fletcher-Powell (DFP), Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno (BFGS) oder Murthaugh-Sargent (MS). [167–174] Die quasi-Newton-Raphson-Verfahren benötigen zwar weniger Rechenzeit, ihre Konvergenz ist jedoch schlechter als die der „wahren“ Newton-Raphson-Verfahren.

7.1.2 Lokalisierung von Sattelpunkten

Die Lokalisierung von Minima auf der PHF ist relativ einfach. Mit dem *steepest descent*-Verfahren findet man auf jeden Fall einen Punkt mit niedrigster Energie. Das Auffinden von Sattelpunkten ist schwieriger denn es gibt keine Verfahren, die garantiert zu einer Lösung führen.

Es gibt zwei unterschiedliche Ansätze zur Sattelpunkts-Lokalisierung: die einen interpolieren zwischen den Minima, die anderen nutzen lokale Informationen der PHF. Zunächst zu den Interpolationsverfahren: Beim *linear synchronous transit* (LST)-Verfahren bildet man einen Geometriedifferenzvektor zwischen den Strukturen der Edukte und Produkte und bestimmt die Struktur mit der höchsten Energie entlang dieses Vektors. [175] Dabei geht man davon aus, dass alle Variablen sich um das gleiche Verhältnis entlang des Reaktionspfades ändern. Diese Methode ist eine schlechte Näherung und liefert nur bei sehr einfachen Systemen ein gutes Resultat. Ein anderes Verfahren ist die *quadratic synchronous transit* (QST), [175] bei

der der Reaktionspfad durch eine Parabel angenähert wird. Das heißt, nach der Lokalisierung des Energiemaximums auf dem LST (dargestellt als Kreis in Abbildung 7.1) wird der Übergangszustand des QST (dargestellt als schwarzes Kreuz in Abbildung 7.1) berechnet, indem in allen Richtungen senkrecht zu dem LST eine Energieminimierung durchgeführt wird. Die Übergangsstrukturen, die mit LST oder

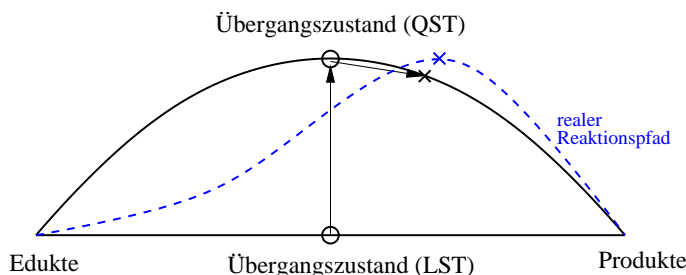


Abbildung 7.1: Darstellung der *linear synchronous transit* (LST) und *quadratic synchronous transit* (QST) Methoden. Energiemaxima sind durch einen Kreis, Sattelpunkte auf dem QST und auf dem realen Reaktionspfad durch ein schwarzes bzw. blaues Kreuz gekennzeichnet.

QST gefunden wurden, können durch eine nachfolgende Newton-Raphson-Rechnung verfeinert werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden Übergangszustände mit einem Verfahren lokalisiert, das lokale Informationen der PHF nutzt: das *eigenvector following*. [176, 177] Das *eigenvector following* ist ein Newton-Raphson-Verfahren. Der Shift-Parameter λ wird bei dieser Methode so gewählt, dass man im Fall einer Hesse-Matrix mit ausschließlich positiven Eigenwerten in Richtung des Eigenvektors mit dem kleinsten Eigenwert bergauf geht. Wenn man aus der Nähe eines Sattelpunkts startet, sucht man abwärts in Richtung des Eigenvektors, der zum negativen Eigenwert gehört. Bei den Rechnungen geht man so vor, dass man am Ausgangspunkt x zunächst die Eigenvektoren der genäherten Hesse-Matrix berechnet und die Suchrichtung bestimmt. Am Punkt $x + 1$ bestimmt man erneut die Eigenvektoren der Hesse-Matrix. Da sich die Reihenfolge der Eigenvektoren der Hesse-Matrix während der Geometrieoptimierung ändern kann, ist es notwendig das Skalarprodukt aus dem Eigenvektor der die Suchrichtung am Punkt x vorgegeben hat und allen anderen Eigenvektoren am Punkt $x + 1$ zu bilden. Der Eigenvektor am Punkt $x + 1$, der die größte Überlappung mit dem Startvektor hat, gibt die neue Suchrichtung vor. Die Anwendung des *eigenvector following* muss nicht zwangsläufig zum Erfolg führen. Denn wie bei allen Newton-Raphson-Verfahren ist der Ansatz mit einer Taylorreihe nur für einen kleinen Bereich um den Entwicklungspunkt ein guter Ansatz. Ein weiteres Problem besteht darin, dass die Hesse-Matrix von flexiblen Molekülen häufig viele kleine Eigenwerte besitzt. Die Suchrichtung führt daher nicht unbedingt zu dem Sattelpunkt, der während der zu untersuchenden Reaktion überschritten wird. Es kann also sein, dass man mit dem *eigenvector following* den Übergangszustand für die Abspaltung

eines H-Atoms sucht, aber den der Rotation einer Aminogruppe findet. Um dieses Problem zu umgehen, ist es manchmal lohnenswert, die PHF entlang eines vorgegebenen Reaktionspfades schrittweise zu untersuchen (*coordinate driving*). Ein Beispiel: Man verlängert sukzessive die Bindung, die während einer Reaktion gebrochen wird. An jedem Punkt wird eine Geometrieoptimierung durchgeführt, bei der, bis auf den festgehaltenen Abstand, alle internen Koordinaten relaxiert werden. Am Punkt mit der höchsten berechneten Energie beginnt man dann mit der Suche des Übergangszustands mit Hilfe des *eigenvector following*. Die führt meistens schnell zum Erfolg, da man sich bereits in der Nähe der gesuchten Übergangsstruktur befindet.

7.2 Globale Optimierungsverfahren

Die Methoden, die bisher beschrieben wurden, liefern Informationen über das vom Startpunkt ausgehende nächste Minimum. Dieses Minimum ist aber meistens nur ein lokales Minimum. Um ein globales Minimum zu finden, ist es notwendig, die PHF genau zu untersuchen. Da die Anzahl der Minima exponentiell mit der Anzahl der Teilchen ansteigt, können dazu aber keine lokalen Methoden eingesetzt werden. Globale Optimierungsverfahren sind z.B. stochastische oder Monte Carlo Methoden, Moleküldynamik oder Simulated Annealing. Auch mit Hilfe genetischer Algorithmen, auf die jedoch nicht weiter eingegangen werden soll, können globale Optimierungen durchgeführt werden. Für große Moleküle kann jedoch keine der genannten Methoden garantiert das globale Minimum lokalisieren.

7.2.1 Stochastische und Monte Carlo-Methoden

Mit stochastischen und Monte Carlo (MC)-Methoden startet man die Suche nach einem globalen Minimum von einem lokalen Minimum. Um die vorhandene Struktur zu ändern, wählt man ein oder mehrere Atome aus und bewegt diese. Bei MC-Verfahren wird diese neue Geometrie akzeptiert, wenn dessen Energie niedriger ist als die der vorherigen Geometrie. Wenn die Energie höher ist, wird der Boltzmann-Faktor $e^{-\Delta E/k_b T}$ berechnet und mit einer zufälligen Zahl zwischen 0 und 1 verglichen. Wenn der Boltzmann-Faktor größer ist als die Zufallszahl, wird die Geometrie akzeptiert, ansonsten startet man erneut von der Struktur des vorherigen Schritts. Diese Methode erlaubt es, Energiebarrieren zu überschreiten, auch wenn die kinetische Energie des Systems eigentlich nicht ausreicht, um in den anderen Bereich der PHF zu gelangen.

7.2.2 Moleküldynamik

Wie bereits erläutert, wird bei einer Moleküldynamik-Simulation die Newtonsche Bewegungsgleichung gelöst. Da die Teilchen bei diesem Verfahren kinetische Energie besitzen, können Energiebarrieren auf der PHF überschritten werden. Je höher die Simulationstemperatur ist, desto höhere Barrieren lassen sich überwinden. Dennoch ist zur Untersuchung der gesamten PHF eine sehr lange Simulationszeit erforderlich.

Damit ist auch das Problem dieses Verfahrens genannt. Da der Integrationsschritt bei einer Moleküldynamik-Simulation kleiner sein muss, als die kleinste im System auftretende Zeit, beträgt dieser nur einige Femtosekunden. Daher ist auch die Simulationszeit kurz: Bei einer MD-Simulation mit einer Millionen Zeitschritten beträgt sie nur wenige Nanosekunden. Wenn auch noch realistische Temperaturen gewählt werden, lässt sich mit einer MD nur ein kleiner Teil der PHF untersuchen.

7.2.3 Simulated Annealing

Wie bereits angedeutet, kann man mit einer Moleküldynamik-Simulation bei sehr hohen Temperaturen einen größeren Bereich der PHF untersuchen. Beim *simulated annealing* wird eine Moleküldynamik-Simulation bei einer sehr hohen Ausgangstemperatur (2000-3000K) durchgeführt. Die Moleküle können sich daher über einen sehr großen Bereich der PHF bewegen. Nun wird die Temperatur langsam abgesenkt. Damit schränkt man den Bereich der Potenzialfläche ein, in dem sich das System bewegen kann. Wenn sich das Molekül energetisch oberhalb aller Reaktionsbarrieren befindet und man die Absenkung der Temperatur unendlich langsam durchführt (was mit einer unendlichen langen Simulationszeit verbunden ist), findet man das globale Minimum der PHF. Da man jedoch keine unendlich langsame Temperaturabsenkung durchführen kann, findet man mit dem *simulated annealing* nicht unbedingt ein globales Minimum. Kirkpatrick *et al.* schlugen *simulated annealing* als Basis für eine Optimierungstechnik bei kombinatorischen Problemen vor. Metropolis *et al.* entwickelten einen ersten Algorithmus für *simulated annealing*. [178,179]

Kapitel 8

Die Berechnung von Schwingungsfrequenzen

Geometrieoptimierungen liefern eine quantenchemische Abschätzung der molekularen elektronischen Energie an einem lokalen Minimum oder Sattelpunkt. Moleküle schwingen aber um ihre Gleichgewichtsstruktur, so dass es notwendig ist, die Nullpunktsschwingungsenergie (ZPVE) mit einzubeziehen, wenn Reaktionswärmen berechnet werden sollen. Zur Ermittlung der ZPVE ist eine genaue Kenntnis der molekularen Schwingungen erforderlich. Mit Hilfe der berechneten molekularen Schwingungen können auch experimentelle Infrarotspektren interpretiert und vorausgesagt werden.

Die potenzielle Energie V_e^E eines polyatomaren Moleküls hängt von der Auslenkung der einzelnen Atome aus ihrer Gleichgewichtsposition ab. Um eine Rechenvorschrift für die Schwingungsfrequenzen zu bekommen, ist es sinnvoll, das Koordinatensystem von kartesischen Koordinaten in Schwingungsnormalkoordinaten umzuwandeln. Dazu entwickelt man zunächst die potenzielle Energie um den stationären Punkt \mathbf{R}_0 in einer Taylorreihe und bricht diese nach dem 2. Glied ab (harmonische Näherung).

$$\begin{aligned} V_e^E(\mathbf{R}) &= V_e^E(\mathbf{R}_0) + \nabla V_e^E(\mathbf{R}_0)^t (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) \\ &\quad + \frac{1}{2!} (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)^t \cdot \nabla^2 V_e^E(\mathbf{R}_0) (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) + \dots \end{aligned} \quad (8.1)$$

Nun setzt man die Energie am Entwicklungspunkt \mathbf{R}_0 gleich Null. Da an einem stationären Punkt die erste Ableitung gleich Null ist, gilt

$$\begin{aligned} V_e^E(\mathbf{R}) &= \frac{1}{2!} (\mathbf{R} - \mathbf{R}_0)^t \nabla^2 V_e^E(\mathbf{R} - \mathbf{R}_0) \\ &= \frac{1}{2} \Delta \mathbf{R}^t \mathbf{F} \Delta \mathbf{R}, \end{aligned} \quad (8.2)$$

wobei \mathbf{F} eine $3N \times 3N$ -Matrix (N ist die Anzahl der Atome) ist, die die Kernmassen und die zweiten Ableitungen der Energie bezüglich der Koordinaten enthält. Man nennt diese Matrix Kraftkonstantenmatrix. Die Kernschrodingergleichung (Glei-

chung 4.21) für ein N -Atom System lässt sich nun wie folgt schreiben:

$$\left\{ -\sum_I^{3N} \frac{1}{2M_I} \frac{\partial^2}{\partial R_I^2} + \frac{1}{2} \Delta \mathbf{R}^t \mathbf{F} \Delta \mathbf{R} \right\} \Theta = E \Theta. \quad (8.3)$$

Diese Gleichung wird nun mit

$$\begin{aligned} Y_I &= \sqrt{M_I} \Delta R_I \\ \frac{\partial^2}{\partial Y_I^2} &= \frac{1}{M_I} \frac{\partial^2}{\partial R_I^2} \\ G_{IJ} &= \frac{1}{\sqrt{M_I M_J}} \end{aligned} \quad (8.4)$$

in eine massengewichtete Schrödingergleichung transformiert.

$$\left\{ -\sum_I^{3N} \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial Y_I^2} + \frac{1}{2} \mathbf{Y}^t (\mathbf{F} \mathbf{G}) \mathbf{Y} \right\} \Theta = E \Theta \quad (8.5)$$

Nach einer Diagonalisierung der $\mathbf{F} \mathbf{G}$ -Matrix erhält man deren Eigenwerte ϵ_I und Eigenvektoren \mathbf{q}_I . Der kinetische Energie-Operator ist auch in diesen Koordinaten noch diagonal.

$$\left\{ -\sum_I^{3N} \frac{1}{2} \frac{\partial^2}{\partial \mathbf{q}_I^2} + \frac{1}{2} \epsilon_I \mathbf{q}_I^2 \right\} \Theta = E \Theta. \quad (8.6)$$

Wenn das zu untersuchende Molekül der Symmetriepunktgruppe C_1 zugeordnet werden kann, lässt sich im \mathbf{q} -Koordinatensystem, den massegewichteten Normalkoordinaten, die $3N$ -dimensionale Schrödingergleichung in $3N$ eindimensionale Schrödingergleichungen separieren. Die Schrödingergleichungen haben die gleiche Form wie die Gleichung des harmonischen Oszillators. Wenn das zu untersuchende Molekül höher symmetrisch ist, erhält man weniger mehrdimensionale Schrödingergleichungen, deren Entartung sich aus der irreduziblen Darstellung der Schwingung ergibt. Die Eigenwerte ϵ_I sind über

$$\nu_I = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\epsilon_I} \quad (8.7)$$

mit den Schwingungsfrequenzen verknüpft. Die ZPVE ist für ein nicht-lineares Molekül

$$E_{\text{ZPVE}} \approx \frac{1}{2} \sum_{I=1}^{3N} (3N - 6) h \nu_I. \quad (8.8)$$

Die Intensität einer Schwingungsmode wird nach Kormonicki und Jaffe über die Ableitung des Dipolmoments bezüglich der Normalkoordinaten berechnet. [180]

$$I_i = \frac{N_L \pi}{3c^2} \left[\left(\frac{\partial \mu_x}{\partial \mathbf{q}_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial \mu_y}{\partial \mathbf{q}_i} \right)^2 + \left(\frac{\partial \mu_z}{\partial \mathbf{q}_i} \right)^2 \right] \quad (8.9)$$

In dieser Gleichung ist I_i die Intensität der i ten Normalmode \mathbf{q}_i . N_L ist die Loschmidtzahl, μ_x , μ_y und μ_z sind die kartesischen Komponenten des Dipolmoments und c ist die Lichtgeschwindigkeit.

Teil II
Resultate

Kapitel 9

Untersuchungen an Gasphasenreaktionen

Im ersten Teil dieses Kapitels werden die Gasphasenreaktionen von BCl_3 und [(Trichlorsilyl)amino]dichlorboran (TADB) mit Ammoniak sowie die Ammonolyse von (Trichlorsilyl)(dichlorboryl)ethan (TSDE) mit Methylamin besprochen.

Für die Geometrieoptimierungen und Energiebestimmungen, die zur Untersuchung dieser Reaktionen durchgeführt wurden, wurde ein Valenz-triple-zeta-Basissatz mit einer Polarisationsfunktion (TZVP) für alle Atome benutzt. [181] Dieser Basissatz wurde den TURBOMOLE 4.6 bzw. 5.1 Basissatzbibliotheken entnommen. [182,183] Die Minima auf den PHF wurden mit dem TURBOMOLE 4.6 bzw. 5.1 Programmpaketen bestimmt. [182,183] Dazu wurden Geometrieoptimierungsverfahren benutzt, die auf der Quasi-Newton-Raphson-Methode basieren. Übergangszustände wurden mit Hilfe eines *eigenvector-following*-Verfahrens lokalisiert. [177] Durch die Benutzung dieser Methode kann man sicherstellen, dass der gefundene Übergangszustand die Edukte mit den gewünschten Produkten verbindet. Die Programmierung von „ef.x“, das an das TURBOMOLE Programm angebunden ist, erfolgte am Institut für Theoretische Chemie der Universität Bonn. [184]

Die Durchführung der Geometrieoptimierungen gelang in zwei Schritten. Zunächst erfolgte eine Voroptimierung der Strukturen auf RI-DFT-Niveau. [104] Für diese Rechnungen wurde das Dichtefunktional mit Becke 88-Austauschwechselwirkung, dem Vosko-Wilk-Nusair-Korrelationsfunktional und der Perdew-Gradientenkorrektur für das Korrelationsfunktional (BP) benutzt. [114,120,185] Die Wahl fiel auf dieses Funktional, da es ausreichend gute Resultate für die Moleküle aus der Si/B/N/C-Substanzklasse liefert. [49,57] Außerdem enthält es keine Hartree-Fock-Austauschwechselwirkung, die seine Benutzung in der RI-Routine von TURBOMOLE verhindern würde. Da Reaktionsbarrieren durch Rechnungen mit Dichtefunktionalen häufig unterschätzt werden, [186,187] wurden Nachoptimierungen auf RI-MP2-Niveau durchgeführt. [100,105] Für größere Moleküle im System TADB/ NH_3 (Reaktionen A.II.12, A.II.13, A.II.1-A.II.4 in Abbildung 9.9) wurden diese Rechnungen aufgrund der dafür benötigten Rechenzeit nicht durchgeführt. Da die Strukturen der Moleküle

auf RI-BP-Niveau ausreichend gut wiedergegeben werden, wurden in diesen Fällen nur Einzelpunktrechnungen auf RI-MP2-Niveau vorgenommen.

Die Verlässlichkeit der benutzten Methoden für Moleküle die aus Si, B, N, H oder Cl-Atomen aufgebaut sind, wurden in [188] ausführlich getestet, und es konnte gezeigt werden, dass Fehler, die aufgrund der RI-Näherung auftreten, für diese Substanzklasse zu vernachlässigen sind.

9.1 Ammonolyse von BCl_3

Die Reaktion von BCl_3 mit NH_3 wird heutzutage häufig dazu genutzt, um über eine CVD Bornitrid herzustellen. [44, 189–195] Diese Reaktion ist schon lange bekannt. Bereits 1922 ließen Meyer und Zappner Bortrichlorid mit flüssigem Ammoniak reagieren, um BN zu erhalten. Ein Blick in die Literatur zeigt, dass der Mechanismus und der energetische Verlauf der Reaktion von Bortrichlorid mit Ammoniak noch nicht richtig verstanden ist. Einen Überblick über die Annahmen hinsichtlich des Reaktionsverlauf findet man in Abbildung 9.1. Meyer und Zappner nehmen an,

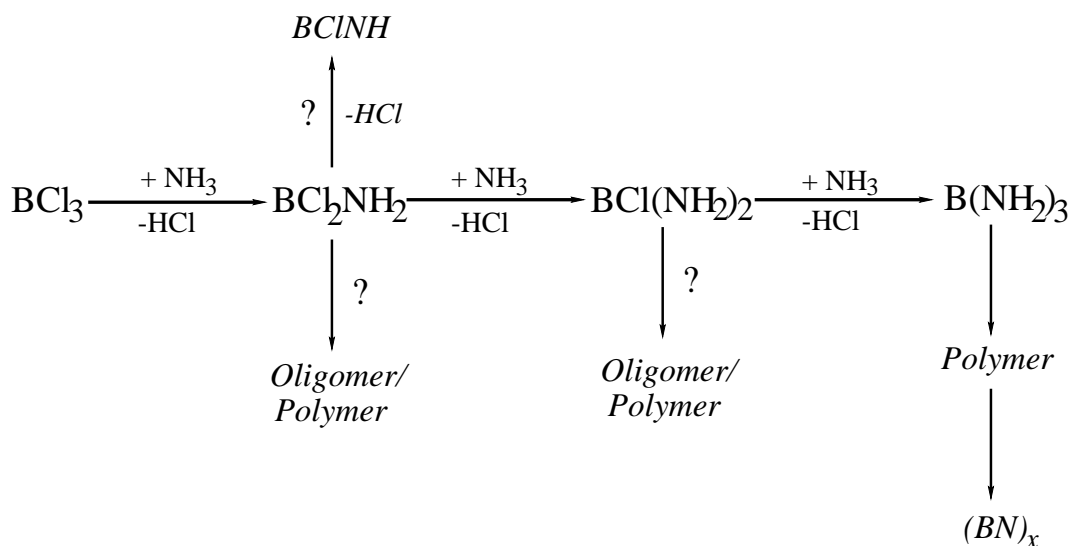


Abbildung 9.1: Die Ammonolyse von Bortrichlorid: mögliche Reaktionspfade

dass in flüssigen Ammoniak zunächst alle Chloratome gegen Aminogruppen ausgetauscht werden und dass das so gebildete Triaminoboran unter Erwärmung direkt zu BN polymerisiert. [196] Nöth diskutiert Mechanismen von analogen Reaktionen zwischen Bortrihalogeniden und Aminen. [197] Er nimmt an, dass das Bortrihalogenid zunächst ein Addukt mit dem Amin bildet. Dieses Addukt soll dann unter Eliminierung von Chlorwasserstoff zu einem Aminodihaloboran reagieren (Abbildung 9.2). Analog dazu sollen in den darauf folgenden Schritten die weiteren Chloratome gegen

9.1. Ammonolyse von BCl_3

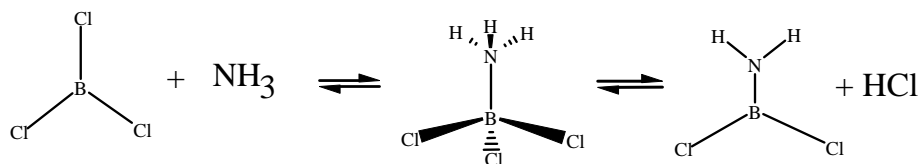


Abbildung 9.2: Mechanismus der Reaktion von Bortrichlorid mit einem Ammoniakmolekül

Aminogruppen ausgetauscht werden. Zusätzlich findet man Berichte über Dimerisierungen, Trimerisierungen und sogar Polymerisierungen von diversen Aminohaloboranen. [197–199]

Um die Vorgänge während einer CVD von BN aus BCl_3 und NH_3 zu verstehen, möchte man wissen, ob zunächst Triaminoboran entsteht oder ob vorausgehende Polymerisierungen von BCl_2NH_2 oder $\text{BCl}(\text{NH}_2)_2$ die Reaktion zu BN bestimmen. Um den Mechanismus aufzuklären, haben Experimentatoren die Kinetik der Initialreaktionen zwischen BCl_3 und NH_3 untersucht. [200–204] McDaniel und Allendorf beobachteten die Bildung von Aminodichlorboran (ADCB, Abbildung 9.3) und seine Reaktion zu Diaminochlorboran (DACB, Abbildung 9.3). [201] Die Zwischen-

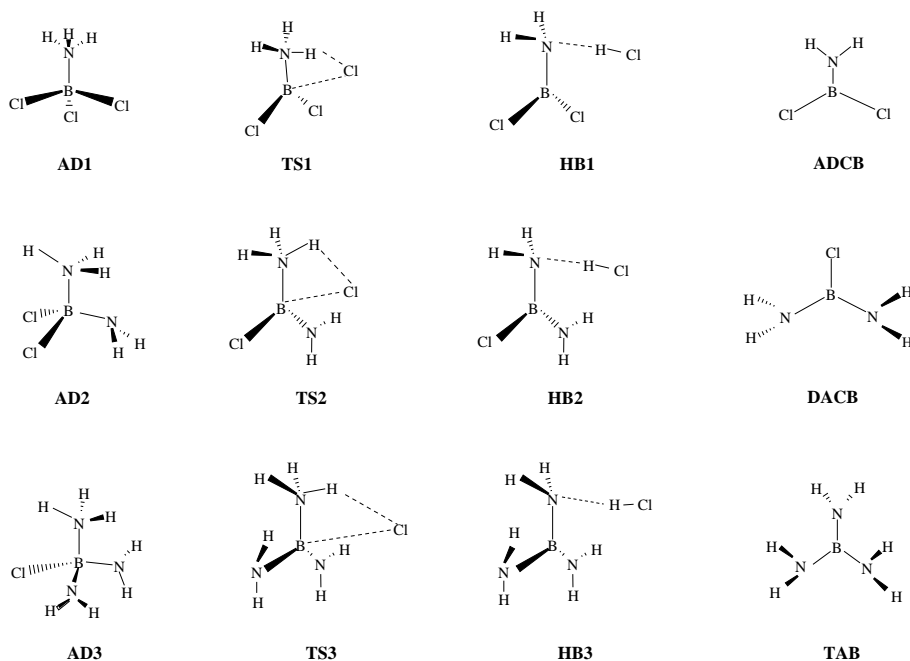


Abbildung 9.3: Molekulare Strukturen von Minima und Sattelpunkten in der Reaktion von Bortrichlorid mit Ammoniak

produkte ADCB und DACB wurden massenspektrometrisch nachgewiesen. Die Reaktion von DACB mit Ammoniak zu Triaminoboran wurde in diesen Experimenten nicht beobachtet. Die Kinetik der Gesamtreaktion lässt annehmen, dass neben der Gasphasenreaktion Oberflächenreaktionen zwischen BCl_3 und NH_3 eine große Rolle

in der CVD von BN spielen dürften.

Des Weiteren weisen McDaniel und Allendorf darauf hin, dass das $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ -Addukt unter den von ihnen gewählten Bedingungen (670-920 K, 10 Torr) nicht abgefangen werden konnte. [201] Die Situation ist anders, wenn die Reaktion unter Niedrigtemperaturbedingungen durchgeführt wird: Hunt und Ault isolierten das $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ -Addukt in einer Argonmatrix. [205]

Kwon und McGee haben gezeigt, dass BCl_3 und NH_3 bereits bei Raumtemperatur zu ADCB reagieren. In einem Temperaturbereich von -196 bis -45°C erhielten sie ADCB durch Isolation in einer Glasfalle. Das Vorliegen dieser Substanz konnte mit Hilfe von Massenspektrometrie und Schwingungsspektroskopie bestätigt werden. [206] Kingsmill *et al.* gelang es, monomeres ADCB durch leichtes Erhitzen (30 - 60°C) des $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ -Addukts darzustellen. Während dieser Reaktion beobachteten sie die Bildung von Chlorwasserstoff. In ihrer Veröffentlichung weisen sie jedoch darauf hin, dass ADCB als monomere Spezies instabil ist und eine Tendenz zur Bildung von Dimeren und Trimeren zeigt. [207]

In der Literatur findet man nur eine weitere theoretische Arbeit, in der die energetischen Verläufe der ersten und zweiten Substitution in der Gasphase untersucht wurden. [200] Alle anderen quantenchemischen Untersuchungen beziehen sich auf spezielle Aspekte einzelner Moleküle. Um einen Überblick über die Reaktion von BCl_3 mit NH_3 zu bekommen, wurden die Mechanismen und die energetischen Verläufe aller Chlorsubstitutionen und unterschiedlicher Oligomerisierungen in der Gasphase untersucht. Wenn möglich, erfolgte ein Vergleich mit Ergebnissen aus früheren theoretischen [200, 208, 209] und experimentellen [201] Arbeiten.

9.1.1 Substitution der Chloratome gegen Aminogruppen

Zunächst wird der energetische Verlauf der einzelnen Substitutionen genauer diskutiert. Abbildung 9.4 zeigt den energetischen Verlauf der vollständigen Substitution aller Chloratome von BCl_3 gegen Aminogruppen. Die dazugehörigen molekularen Strukturen an Minima und Sattelpunkten der PHF sind in Abbildung 9.3 skizziert. Ein Vergleich mit Resultaten aus anderen theoretischen Rechnungen sowie mit experimentellen Daten ist in Tabelle 9.1 zu finden. Eine Diskussion der Strukturparameter der Intermediate, Produkte und Übergangszustände soll in dieser Arbeit nicht geführt werden, da sie von dem eigentlichen Thema — der Untersuchung von Mechanismen und energetischen Verläufen von Reaktionen — ablenken würde. Der interessierte Leser sei zu diesem Zweck auf [210] verwiesen.

Die Berechnungen bestätigen die Annahme von Nöth, [197] dass jede einzelne Substitutionsreaktion mit der Bildung eines Ammoniakaddukts beginnt. Diese Komplezierungen verlaufen immer ohne einen Übergangszustand. In den Ammoniakaddukten ist das Borzentrum tetraedrisch koordiniert. Wenn man den energetischen Verlauf der Substitution aller Chloratome betrachtet, kann man feststellen, dass die Adduktbildungsenergie mit abnehmender Chlorsubstitution am Bor sinkt. Die berechnete Adduktbildungsenergie beträgt für die erste Substitution (AD1) $124 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $106 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, wenn die Korrektur bezüglich der Nullpunktsschwingungsener-

	RI-MP2//TZVP	BAC-MP4	MP2//6-31+G(2d,p)	MP2//TZVP	Experiment
diese Arbeit	[200]	[208]	[209]	[201]	
H ₃ N·BCl ₃	-124 (-106)	-105	-117	-125	
TS: BCl ₃	+26 (+23)	+54			+35 (bei 298 K)
BCl ₂ NH ₂ ·HCl	-39 (-39)				
BCl ₂ NH ₂	-48 (-54)	-63			
H ₃ N·BCl ₂ NH ₂	-106 (-97)	-100			
TS: BCl ₂ NH ₂	-9 (-10)				+18 (bei 298 K)
BCl(NH ₂) ₂ ·HCl	-74 (-74)				
BCl(NH ₂) ₂	-53 (-55)	-80			
H ₃ N·BCl(NH ₂) ₃	-66 (-67)				
TS: BCl(NH ₂) ₂	-15 (-17)				
B(NH ₂) ₃ ·HCl	-60 (-62)				
B(NH ₂) ₃	-26 (-46)	-59			

Tabelle 9.1: Energiedifferenzen (kJ·mol⁻¹) zwischen Edukten und Intermediaten, Übergangszuständen sowie Produkten der Reaktion von Bortrichlorid mit Ammoniak; die Werte in den Klammern wurden hinsichtlich Nullpunktsschwingungsenergien korrigiert.

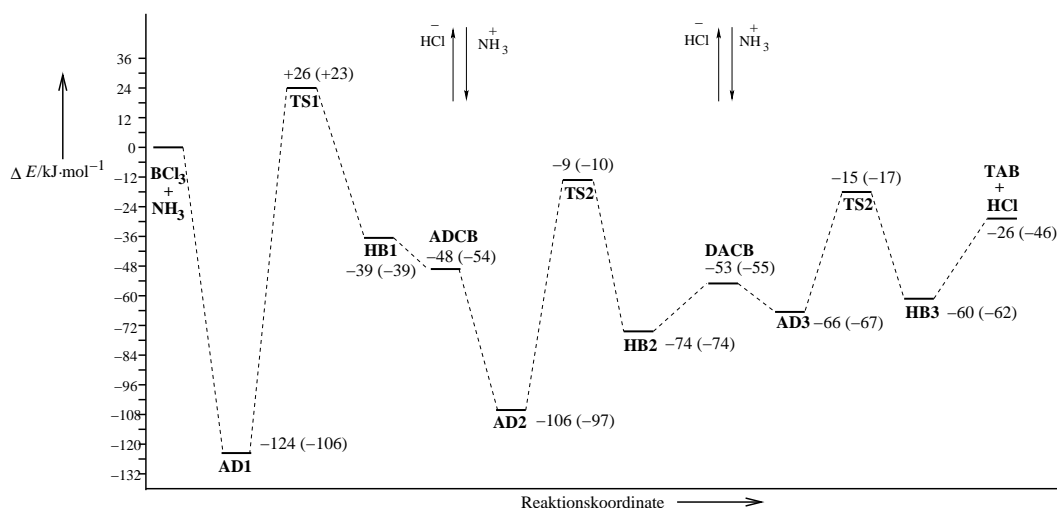


Abbildung 9.4: Energetischer Verlauf der Reaktion von Bortrichlorid mit Ammoniak zu Triaminoboran; die Werte in den Klammern wurden hinsichtlich Nullpunktschwingungsenergien korrigiert.

gie (ZPVE) beachtet wird (im weiteren Verlauf der Arbeit werden ZPVE-korrigierte Werte in Klammern angeben). Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit anderen theoretischen Ergebnissen. [200, 208, 209] Die Komplexbildung von Aminodichlorboran (ADCB) mit Ammoniak (AD2) liefert wesentlich weniger Energie, sie ist exotherm mit $-58 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($-43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Auf BAC-MP4-(STDQ)-Niveau¹ wurden $-100 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ erhalten. [200] Die Bildungsenergie des $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BCl}(\text{NH}_2)_2$ -Addukts (AD3) fällt mit $-13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($-12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) noch geringer aus.

Der zweite Schritt der Substitutionsreaktionen ist eine intramolekulare Eliminierung von Chlorwasserstoff. Im Gegensatz zu den Adduktbildungen muss bei diesem Schritt eine beträchtliche Barriere überschritten werden. Der Übergangszustand aller drei Substitutionen ist viergliedrig. Man kann jedoch keinen Trend hinsichtlich der Änderung der Barrierenhöhe mit abnehmender Anzahl von Chlorsubstituenten am Borzentrum erkennen. Die Barriere der ersten Substitutionsreaktion (TS1) hat mit $+26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($+23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) die geringste Höhe. McDaniel und Allendorf zeigten mit Hilfe eines Experiments, dass die Barriere der Erstsitution bei 298 K $+35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ beträgt. Das ist in besserer Übereinstimmung mit dem Wert aus dieser Arbeit als mit den $+54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, die von Allendorf und Melius auf BAC-MP4-Niveau erhalten wurden. [200] Ein Grund für die größere Abweichung des letzten Wertes vom Experiment mag in der Benutzung der Hartree-Fock optimierten Übergangszustandsstruktur für die BAC-MP4-Rechnung liegen, denn diese weicht stark von der auf RI-MP2-Niveau optimierten ab. Der Übergangszustand der zweiten Substitu-

¹BAC-MP4 beinhaltet eine Geometrieoptimierung auf Hartree-Fock-Niveau mit anschließender Energiebestimmung durch ein korrigiertes MP4. Die Korrekturen wurden bezüglich eines Inkrementensystems gemacht, das auf Bindungslängen basiert. Sie sollen einer Verbesserung der Bildungsenergien dienen.

tion ist höher. Die berechnete Reaktionsbarriere bezüglich ADCB und NH_3 beträgt $+39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($+44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Bei einer theoretischen Abschätzung auf BAC-MP4-Niveau [200] wird die Barriere der Zweitsubstitution sogar $41 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ höher als die der ersten eingeschätzt. [200] Im Fall der Abspaltung des letzten Chloratoms beträgt die Barrierenhöhe relativ zu den Edukten $+38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($+38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und ist daher vergleichbar mit der der Substitution des zweiten Chloratoms.

Bevor sich das Chlorwasserstoffmolekül vollständig vom Reaktionszentrum entfernt und sich ADCB, DACB oder Triaminoboran (TAB) bilden, entstehen Wasserstoffbrücken-gebundene Komplexe (HB1, HB2 und HB3 in Abbildung 9.3). In diesen Komplexen ist das Wasserstoffatom des bereits abgespaltenen HCl auf das Stickstoffatom des ADCB-, DACB- bzw. TAB-Moleküls, das an der Reaktion beteiligt war, gerichtet. Die Komplexe liegen energetisch $+39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($+39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), -26 ($-20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) bzw. $-7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($-7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) unterhalb der Edukte BCl_3 , ADCB und DACB. Es soll noch einmal darauf hingewiesen werden, dass die Werte in Klammern bezüglich ZPVE korrigiert sind. Im Gegensatz zur Substitution des zweiten und dritten Chloratoms liegt der H-Brücken-gebundene Komplex der Erstsitution nicht unter dem energetischen Niveau der Produkte. Allendorf und Melius berichten in ihrer Arbeit nicht über solche Komplexe. [200]

Den gleichen Trend wie bei der Bildung der Ammoniakaddukte erkennt man bei den Reaktionswärmern der einzelnen Substitutionsreaktionen: Der Austausch des ersten Chloratoms zur Bildung von ADCB liefert die meiste Energie ($-48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($-54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)). Es ist zu bemerken, dass der von Allendorf und Melius bestimmte Wert innerhalb weniger Prozente mit dem Wert aus dieser Arbeit übereinstimmt. [200] Die Zweitsubstitution ist nur wenig exotherm. Die Reaktionswärme dieser Reaktion beträgt $-5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($-1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Allendorf und Melius erhielten in ihren Rechnungen auf BAC-MP4-Niveau einen Wert von $-17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. [200] Die Substitution des letzten Chloratoms ist mit $+27 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($+9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) endotherm. Das ist in Übereinstimmung mit den Resultaten von Allendorf und Melius. Die Gesamtreaktion — die Substitution aller Chloratome von BCl_3 gegen Aminogruppen — ist exotherm.

Interessant ist ein Vergleich der Reaktionsbarrieren der ersten beiden Substitutionen. Ihre Höhen bezüglich der Edukte betragen $+26$ bzw. $+39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Das ist relativ niedrig und es sollte daher möglich sein, diese Übergangszustände in einer Gasphasenreaktion unter milden Bedingungen zu überschreiten. Nun stelle man sich vor, die Ammonolyse werde im Ammoniaküberschuss durchgeführt. Unter diesem Umstand können die Adduktbildungsenergien durch Stöße mit den Solvensmolekülen abgeführt werden, und es wäre sinnvoll, die Reaktionsbarrieren nicht relativ zu den Edukten sondern bezüglich der Intermediate zu bestimmen. Die Barrierenhöhen betragen dann $+150 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die erste Chlorsubstitution und $+97 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ für die zweite. Es ist anzunehmen, dass die Reaktionen entlang dieser Reaktionspfade nur schwierig ohne thermische Energie ablaufen werden. Da in der Literatur berichtet wird, [196] dass die Ammonolyse von BCl_3 im NH_3 -Überschuss auch bei niedrigen Temperaturen spontan abläuft, ist ein anderer Mechanismus für die Reaktion in Lösung zu erwarten. In Abschnitt 10.2 wird darüber berichtet, wie die erste

Ammonolyse von BCl_3 in der kondensierten Phase möglicherweise abläuft. Die hohe Barriere der Eliminierung von Chlorwasserstoff bezüglich des Ammoniakaddukts ist außerdem ein Hinweis darauf, dass das Intermediat in einer Reaktion bei niedrigen Temperaturen abgefangen werden kann. In der Tat konnte das $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ -Addukt während dieser Reaktion in einer Argonmatrix isoliert und mit Hilfe von Schwingungsspektroskopie charakterisiert werden. [205]

9.1.2 Oligomerisierung der Aminochlorboranmonomere

Aminochlorborane enthalten gleichzeitig eine Lewis-Base und eine Lewis-Säure (d.h. sie sind bifunktional) und haben die Tendenz zu oligomerisieren. [207] Oligomerisierungen liefern vierfach koordinierte Boratome und sind daher Konkurrenzreaktionen zur Bildung der Ammoniakaddukte. Eine Oligomerisierung kann an drei Stellen der Gesamtreaktion von BCl_3 zu $\text{B}(\text{NH}_2)_3$ stattfinden (Abbildung 9.1). Die erste Möglichkeit ergibt sich, sobald ADCB vorhanden ist. DACB und TAB können ebenfalls oligomerisieren, da auch sie bifunktional sind.

Um abzuschätzen, ob im Fall von ADCB, DACB oder TAB eine *Oligomerisierung* oder die Bildung eines *Ammoniakaddukts* energetisch bevorzugt ist, wurden die Dimerisierungen und Trimerisierungen dieser Moleküle untersucht. Für eine ausführliche Diskussion der Strukturparameter von Intermediaten, Übergangszuständen und Produkten wird auch an dieser Stelle auf [210] verwiesen.

Dimerisierungen Auf RI-MP2-Niveau sind die Dimerisierungen von ADCB, DACB und TAB Zwei-Schritt-Reaktionen. Abbildung 9.5 liefert einen Überblick über die Lage aller stationären Punkte. Bevor mit dem Vergleich der energetischen Verläufe der Dimerisierungen begonnen wird, soll darauf hingewiesen werden, dass zwei DACB-Konformere existieren und daher zwei unterschiedliche Energieverläufe untersucht werden müssen.

Der erste Schritt einer Dimerisierungsreaktionen ist die Bildung eines lockeren van der Waals-Komplexes. Dieser Schritt verläuft in allen Fällen ohne Übergangszustand und ist exotherm. Der Energiegewinn durch die Bildung eines solchen van der Waals Komplexes ist bei allen untersuchten Reaktionen ähnlich, ein Trend ist jedoch nicht zu erkennen. Die anschließende Bildung des Dimers schließt eine Reaktionsbarriere ein. Die Barrierenhöhen relativ zu den Edukten folgen auch keinem Trend. Die Barriere der DACB-Dimerisierung entlang Reaktionskoordinate 1 (TS D1) ist die niedrigste aller betrachteter Dimerisierungsreaktionen, und der Übergangszustand der Dimerisierung von TAB (TS T) ist der höchste (Abbildung 9.5). Die Bildung von $[\text{ADCB}]_2$ liefert die meiste Energie, die Dimerisierungen von DACB sind wesentlich weniger exotherm, und die Reaktion zu von $[\text{TAB}]_2$ ist sogar endotherm. Aus diesem Grund ist zu erwarten, dass die Dimerisierung von TAB nur dann stattfindet, wenn das System stark erhitzt wird.

Trimerisierungen Die Übergangszustände der Trimerisierungen wurden nicht lokalisiert. Es ist daher keine Aussage darüber zu machen, ob die Trimerisierung von

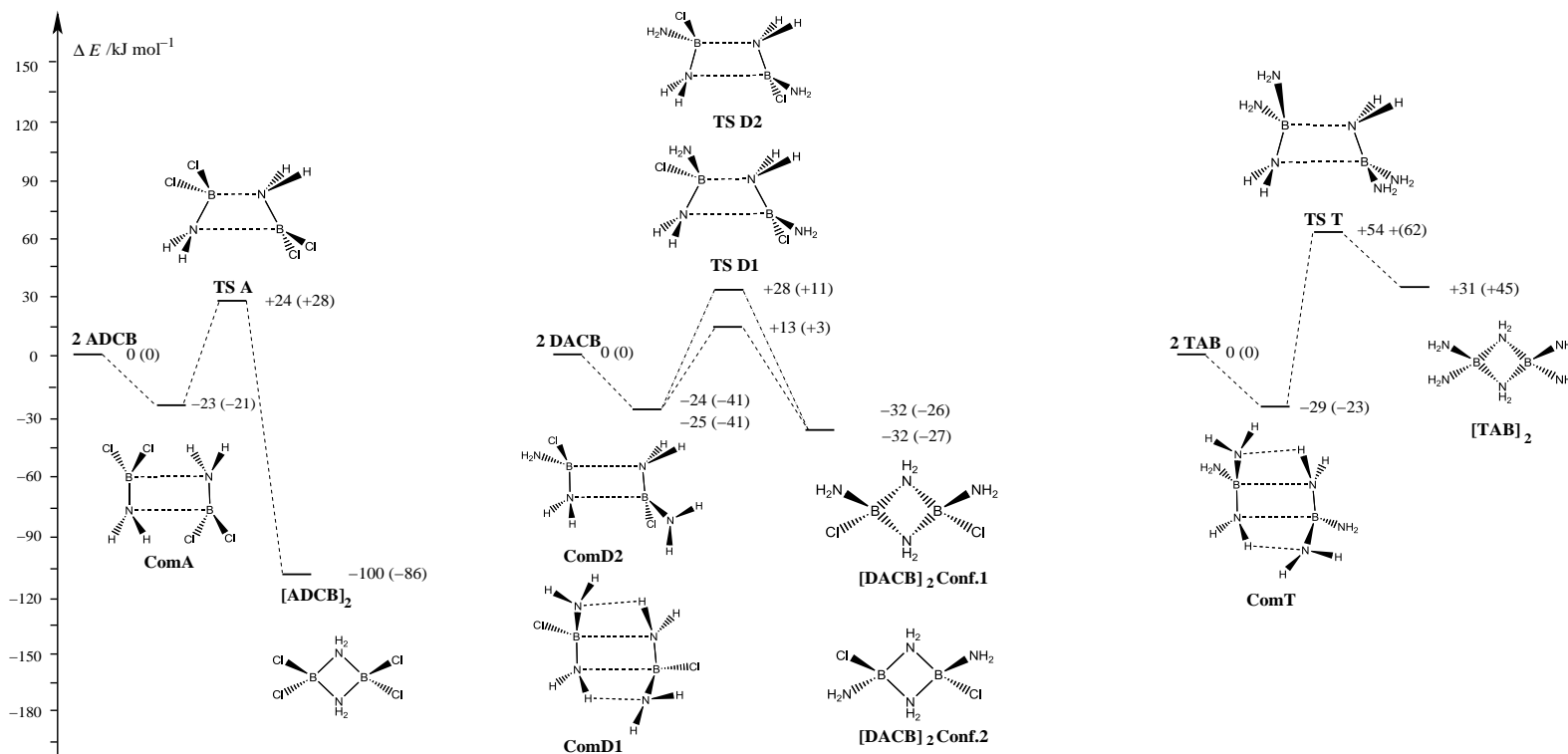


Abbildung 9.5: Die Energieverläufe der Dimerisierungen von ADCB, DACB und TAB; die Werte in Klammern sind hinsichtlich der Nullpunktsschwingungsenergie korrigiert.

einem van der Waals-Komplex aus drei Monomeren startet oder ob die Reaktion über ein Dimer verläuft, zu dem ein drittes Monomer hinzugefügt wird. Einen Überblick über die Trimerisierungsenergien liefert Abbildung 9.6. Es ist festzustellen, dass der Energiegewinn pro neu gebildeter B-N-Bindung bei den Trimeren größer als bei den Dimeren. Das ist auch nicht anders zu erwarten, da die Ringspannung eines Sechsrings beträchtlich kleiner ist als die eines Vierrings. Das [ADCB]₃-Trimer ist $-187 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($-177 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) stabiler als drei ADCB-Monomere. Im Fall der DACB-Trimere wurden zwei unterschiedliche Konformere optimiert. In Konformer 1 befinden sich alle drei Aminosubstituenten in axialer Position. Dieses Konformer ist das stabilste, bei seiner Bildung werden $-148 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($-146 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) freigesetzt. Dieser Wert entspricht $-49 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pro neu gebildeter B-N-Bindung. Die Reaktion zu [DACB]₂ ist dagegen weniger vorteilhaft, sie liefert nur $16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pro B-N-Bindung. Die große Stabilität von [DACB]₃-Konformer 1 ist bedingt durch drei intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den axialen Aminogruppen oberhalb des (BN)₃-Rings. Das zweite [DACB]₃-Konformer wird nur durch eine intramolekulare H-Brücke stabilisiert. Seine Bildung liefert daher nur -124 (-124) $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Im Gegensatz zur Dimerisierung von TAB ist die entsprechende Trimerisierung exotherm. Der sehr kleine Energiegewinn ($-29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)) ist wahrscheinlich auch hier auf intramolekulare H-Brücken zurückzuführen.

9.1.3 Zwischenresümee

Aufgrund ihrer Exothermizität und der niedrigen Reaktionsbarriere kann angenommen werden, dass die erste Substitution eines Chloratoms von BCl₃ gegen eine Aminogruppe sehr leicht abläuft. Im weiteren Verlauf sind Komplexierungen mit Ammoniak und Oligomerisierungsreaktionen konkurrierende Prozesse.

Die Energien, die bei den Dimerisierungen, den Bildungen von Ammoniakaddukten und den Chlorsubstitutionen frei werden, haben die gleichen Trends: Die Reaktionen sind weniger exotherm, je weniger Chlorsubstituenten ein Boratom hat. TAB — das letzte Glied in dieser Reihe — zeigt die kleinste Tendenz zur Bildung einer tetraedrischen Koordination am Bor. Man mag dieses Verhalten durch die abnehmende Lewis-Acidität in der Reihe BCl₃, BCl₂(NH₂), BCl(NH₂)₂ und B(NH₂)₃ erklären. Es stellt sich jedoch die Frage, welche Effekte die Lewis-Acidität eines Atoms bestimmen und ob man sie berechnen kann. Wenn man eine Mulliken-Populationsanalyse für die vier relevanten Moleküle durchführt, um herauszufinden, wie die Elektronen lokal verteilt sind, stellt man fest, dass die positive Ladung am Boratom in der Reihe BCl₃ → TAB ansteigt. Diese Tatsache lässt sich durch die im Vergleich zum Chlor größere Elektronegativität des Stickstoffs erklären, spiegelt aber nicht den Trend der abnehmenden Lewis-Acidität wider. Auch ein Erklärungsversuch über die Energien der niedrigsten, unbesetzten Orbitale (*lowest unoccupied orbitals*, LUMO) schlägt fehl,² weil nur im Fall von BCl₃ das leere p-Orbital des Bors am LUMO beteiligt

²Bei dem sog. Konzept der Grenzorbitalkontrolle geht man davon aus, dass bei einer Reaktion zwischen zwei Molekülen die wichtigsten Wechselwirkungen zwischen einem bestimmten Paar von Orbitalen auftreten. [211, 212] Hierbei handelt es sich um das das höchste besetzte Orbital (*highest*

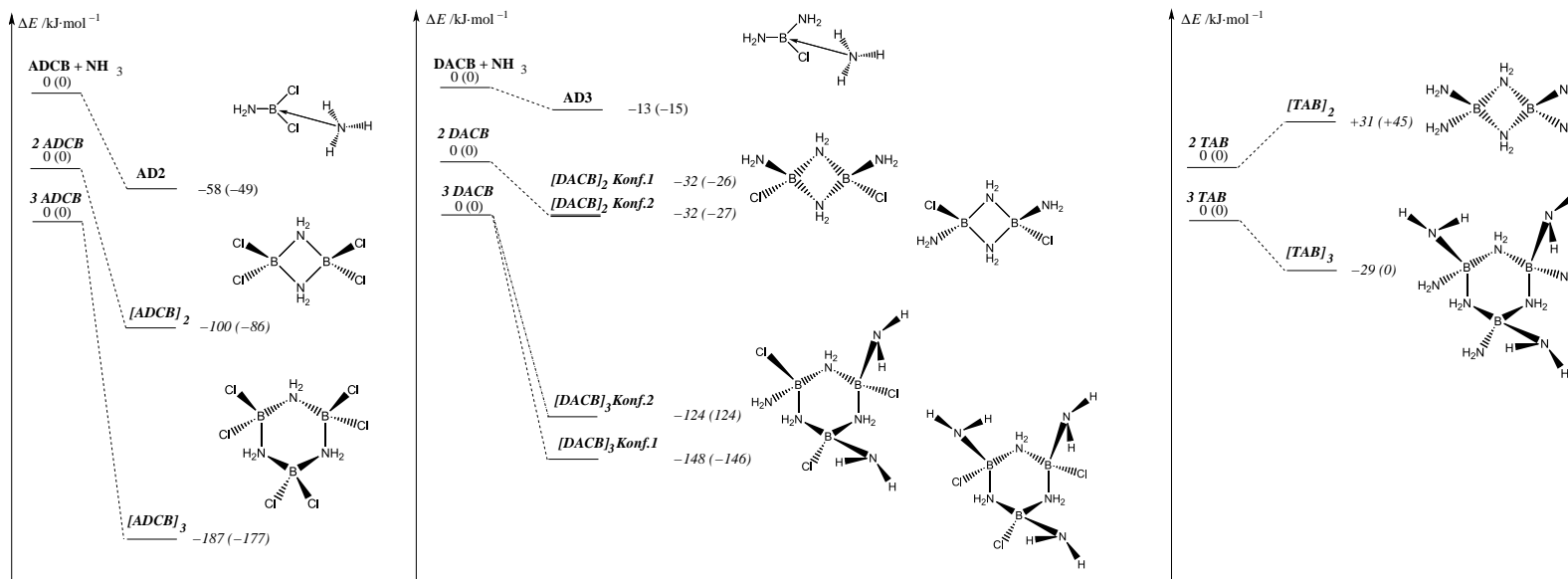


Abbildung 9.6: Vergleich von Adduktbildung, Dimerisierung und Trimerisierung von ADCB, DACB und TAB

ist (bei den anderen Molekülen findet man das Bor p-Orbital nur in den höheren unbesetzten Orbitalen).

Einen Vergleich der Adduktbildungs-, Dimerisierungs- und Trimerisierungsenergien von ADCB und DACB ist in Abbildung 9.6 dargestellt. In allen Fällen ist die Oligomerisierung thermodynamisch bevorzugt. Dennoch ist die Adduktbildung kinetisch überlegen, da keine Reaktionsbarriere überschritten werden muss. Im Fall des ADCB ist der Ammoniakkomplex stabiler als die Edukte DACB und HCl. Es kann daher angenommen werden, dass die Menge an DACB, die nach der HCl-Eliminierung gebildet wird, von der NH_3 -Konzentration abhängt. Im Fall von DACB wird nahezu keine Energie bei der Adduktbildung freigesetzt. Dieser Prozess ist daher reversibel. Da die Trimerisierung von DACB stark exotherm ist, kann davon ausgegangen werden, dass in diesem Stadium der Reaktion die Polymerisierung von DACB gegenüber der Substitution eines letzten Chloratoms bevorzugt ist. Diese Annahme wird durch die Tatsache bekräftigt, dass McDaniel und Allendorf TAB in ihrem Experiment nicht beobachteten. Bornitridschichten sollten daher durch Eliminierung von Ammoniumchlorid aus dem DACB Polymer hergestellt werden können.

occupied orbital, HOMO) des einen Molekül und das niedrigste unbesetzte Orbital des anderen Moleküls. Der Energiegewinn einer Reaktion ist dann besonders groß, wenn die Energie des HOMOs besonders hoch und die des LUMOs besonders niedrig ist.

9.2 Ammonolyse von TADB

Nachdem die Gasphasenreaktionen von BCl_3 mit NH_3 genau untersucht wurden, werden nun die Reaktionen eines anderen Moleküls mit Ammoniak behandelt, das zusätzlich zum Boratom noch ein weiteres Lewis-saures-Zentrum (Silicium) enthält. Dieses Molekül ist [(Trichlorsilyl)amino]dichlorboran (TADB) und dessen Ammonolyse wird zur Darstellung der $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Keramik benutzt.

TADB ist ein multifunktionales Molekül (Abbildung 9.7). Es enthält eine Lewis-Base

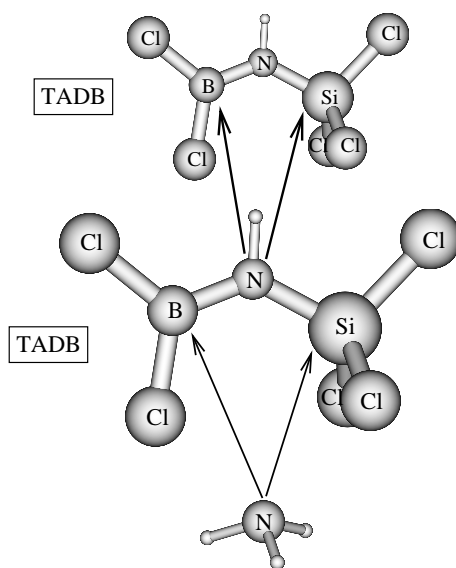


Abbildung 9.7: [(Trichlorsilyl)amino]dichlorboran ist ein multifunktionales Molekül

(N) und zwei Lewis-Säuren (Si, B). Ein Angriff einer Lewis-Base wie Ammoniak ist an der Bor- und an der Siliciumseite des Moleküls möglich. Außerdem lassen sich zwei TADB-Moleküle durch einen Angriff des zentralen Stickstoffatoms des einen TADB-Moleküls an der Bor- oder Siliciumseite des anderen TADB-Moleküls verknüpfen. Nach einer ersten Ammonolyse ist auch die neue terminale Aminogruppe eine Lewis Base, so dass viele verschiedene Verknüpfungen der Si-N-B-Einheiten des TADB-Moleküls möglich werden.

Die folgenden Abschnitte sind wie folgt strukturiert. Zunächst wird über die Initialreaktionen des Systems TADB/ NH_3 berichtet. Einen Überblick bietet Abbildung 9.8. Die Reaktionen sind fortlaufend nummeriert. Das A in der ersten Position dient zur Unterscheidung von den Reaktionen des Systems TSDE/ NH_2CH_3 , die in Abschnitt 9.3 behandelt werden. Die zweite Position der Zahl ist eine römische I. Eine Substitution eines Chloratoms gegen eine Aminogruppe kann an der Bor- und Siliciumseite von TADB (Reaktionen A.I.1 und A.I.2) stattfinden. Diese Reaktionen wurden bereits im Rahmen von [188] untersucht und sind in [213] veröffentlicht worden. Die wichtigsten Ergebnisse werden aber der Vollständigkeit halber kurz zusammenfasst. Des Weiteren wird darauf eingegangen, inwieweit eine Zerstörung der

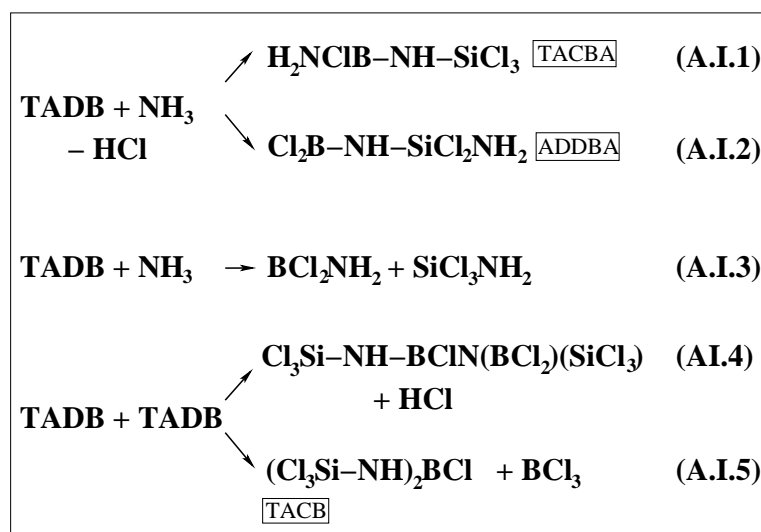


Abbildung 9.8: Überblick über untersuchte Initialreaktionen zwischen TADB und NH₃

Si-N-B-Einheit während der ersten Reaktion von TADB mit NH₃ erwartet werden kann (Reaktion A.I.3). Wie bereits erläutert, kann TADB aufgrund seiner Bifunktionalität dimerisieren. Diese Dimerisierung kann unter Eliminierung von HCl (Reaktion A.I.4; die Produkte dieses Prozesses wurden bereits in [188] untersucht.) oder unter BCl₃-Abspaltung (Reaktion A.I.5) ablaufen. Die Bildung von (Cl₃Si-NH)₂BCl — Produkt von Reaktion A.I.5 — wurde experimentell beobachtet, nachdem TADB auf 110°C erhitzt wurde. [46]

Der zweite Abschnitt behandelt die Folgereaktionen, die in Abbildung 9.9 zusammengefasst sind. Alle diese Reaktionen werden mit A.II. und A.III. bezeichnet. Die Produkte der zweiten Substitutionen (Reaktionen A.II.1 – A.II.4) wurden auch bereits in [188] diskutiert. Die Reaktionen von TADB mit (Trichlorsilyl)aminochlorborylamin (TACBA), einem Produkt der ersten Substitution von TADB (Abbildung 9.9), werden anschließend betrachtet. Es gibt drei unterschiedliche Prozesse: (a) Der Angriff der terminalen Aminogruppe von TACBA an der Borseite von TADB, d.h. die Verknüpfung der Si-N-B-Einheiten über die Borseite (B-N-B-Verknüpfung) unter Bildung einer Kette (Reaktion A.II.5; das Produkt dieses Prozesses wurden ebenfalls in [188] behandelt), (b) der Angriff der terminalen Aminogruppe von TACBA an der Siliciumseite von TADB (d.h. eine lineare Verknüpfung der molekularen Einheiten unter Bildung einer neuen Si-N-B-Bindung, Reaktion A.II.6) und (c) der Angriff der zentralen Aminogruppe von TACBA an der Borseite von TADB. Eine Eliminierung von HCl führt zu einer Verknüpfung der molekularen Einheiten unter Bildung einer *Verzweigung* (Reaktion A.II.7). Wenn BCl₂NH₂ anstatt HCl eliminiert wird, läuft Reaktion A.II.8 ab. Genauso wie Reaktion A.II.7 ist auch diese Reaktion eine „Verzweigungsreaktion“ da sich der molekulare Verknüpfungsgraph gabelförmig teilt. Letztendlich können auch zwei TACBA-Moleküle miteinander reagieren (Reaktionen

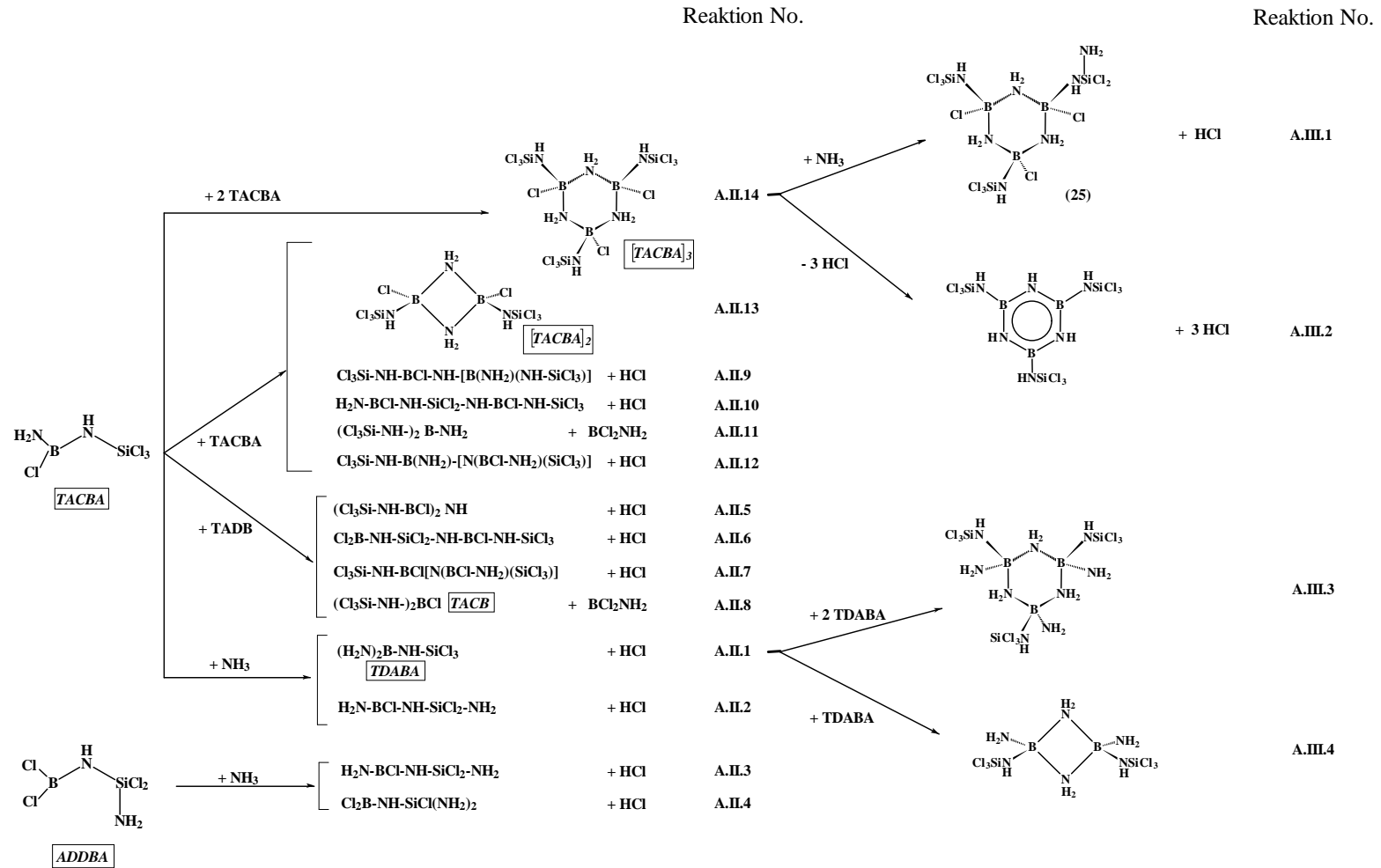


Abbildung 9.9: Überblick über die untersuchten Folgereaktionen im System TADB₃N

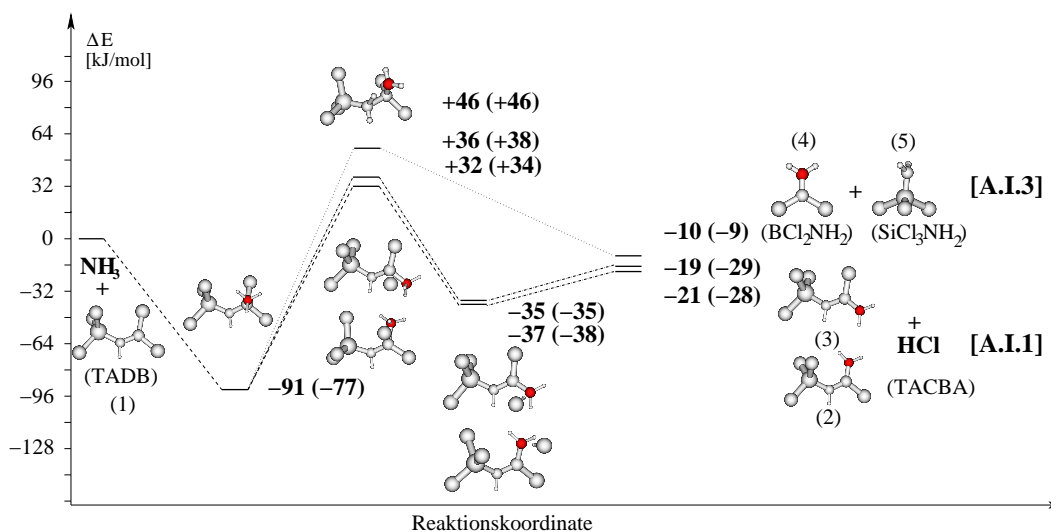


Abbildung 9.10: Energetische Verläufe der Reaktionen von TADB mit Ammoniak an der Borseite; entnommen aus [188]

A.II.9-A.II.13). Die folgenden Prozesse wurden genauer betrachtet: (a) dem Angriff der terminalen NH_2 -Gruppe an den B-/Si-Zentren eines anderen TACBA-Moleküls (Reaktionen A.II.9 und A.II.10), (b) dem Angriff der zentralen Aminogruppe an der Borseite von TACBA mit anschließender BCl_2NH_2 -/ HCl -Eliminierung (Reaktion A.II.11 und A.II.12) und (c) der Bildung eines viergliedrigen Borazanrings (Reaktion A.II.13). Da sie Untersuchungen der Reaktion von BCl_3 mit NH_3 in Abschnitt 9.1 gezeigt haben, dass sechsgliedrige Borazanringe sehr stabil sind, wurden außerdem die Trimerisierungen von TACBA und Trichlorsilyl-diaminoboryl-amin (TDABA) (Reaktionen A.II.14 und A.III.3 in Abbildung 9.9) untersucht. Um herauszufinden, wie die Reaktivität von SiCl_3 -Gruppen durch die Bildung eines sechsgliedrigen Borazanrings beeinflusst wird, wurden die Substitution eines Chloratoms an einer SiCl_3 -Gruppe des TACBA Trimers untersucht (Reaktion A.III.1 in Abbildung 9.9). Um einen Eindruck davon zu bekommen, unter welchen Umständen aus Borazanringen Borazinringe werden, wurde die Eliminierung von drei Chlorwasserstoffmolekülen aus $[\text{TACBA}]_3$ behandelt (Reaktion A.III.2).

9.2.1 Initialreaktionen

Erste Ammonolysen von TADB

Die Substitution eines Chloratoms an der *Borseite* von TADB zur Bildung von TACBA ist eine Drei-Schritt-Reaktion (Abbildung 9.10). Ammoniak bildet sofort ein Addukt mit dem Boratom von TADB. Dieser stark exotherme Schritt beinhaltet keinen Übergangszustand. Anschließend gabelt sich der Reaktionspfad, denn entweder das *trans* oder *cis* zur zentralen Aminogruppe stehende Chloratom kann gegen eine NH_2 -Gruppe ausgetauscht werden. Die Übergangszustände der beiden

HCl-Abspaltungen sind ähnlich hoch. Genauso wie bei der Reaktion von ADCB mit NH_3 verlassen die eliminierten HCl-Moleküle nicht sofort das Reaktionszentrum, sondern bilden einen stabilen, Wasserstoffbrücken-gebundenen Komplex. Die Reaktionen zu *cis*- und *trans*-TACBA liefern vergleichbare Reaktionswärmen und haben einen ähnlichen energetischen Verlauf. Aus thermodynamischer Sicht sollten diese beiden Prozesse demnach gleichwertig sein.

Die Reaktionen von TADB mit NH_3 an der *Siliciumseite* von TADB zu Aminodichlor-silylamin (ADDBA) verlaufen auch in drei Schritten: Der ungehinderten Adduktbildung folgt die Eliminierung von Chlorwasserstoff zu einem H-Brücken-gebundenen Komplex. Daraus bilden sich die Produkte. In [188] wurden zwei unterschiedliche Reaktionspfade, ausgehend von zwei verschiedenen Addukten, untersucht. Auf eine graphische Darstellung dieser Resultate wurde verzichtet. Stattdessen ist eine Zusammenfassung der Ergebnisse in Tabelle 9.2 zu finden. Der erste Schritt während der Substitution eines Chloratoms an der Siliciumseite von TADB — die Adduktbildung — liefert $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) bzw. $23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Die Barrierenhöhen der HCl Abspaltungen sind gleich, jedoch höher als die der Substitutionen an der Borseite. Im Gegensatz zu den Reaktionen an B sind die an Si endotherm ($25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) und $23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($14 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)). Zwischen Übergangszuständen und Produkten liegt auch bei diesen Reaktionen ein Wasserstoffbrücken-gebundener Komplex. Es ist auffällig, dass die Cl-H \cdots NH $_2$ -SiCl $_2$ -Wasserstoffbrückenbindungen $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) bzw. $11 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) stabiler sind als die entsprechenden H-Brücken an der Borseite.

Anstatt ein Chloratom von dem vierfach koordinierten Borzentrum in $\text{H}_3\text{N}\cdot(\text{B})\text{TADB}$ abzuspalten, kann die B-N-Bindung der Si-N-B-Einheit gebrochen werden, um die Dreifachkoordination des Boratoms wieder herzustellen (Abbildung 9.10, Reaktion A.I.3). Ganz analog kann auch die Si-N-Bindung des $\text{H}_3\text{N}\cdot(\text{Si})\text{TADB}$ -Addukts bei einer Reaktion an Si brechen. In beiden Fällen ist das Brechen der Bindungen zum Stickstoff mit einer Wanderung eines Wasserstoffatoms des Adduktammoniaks zur zentralen Aminogruppe verbunden. Die beiden Dissoziationen, deren Produkte Cl_3SiNH_2 und Cl_2BNH_2 sind, sind exotherm und liefern $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Der Übergangszustand des B-N-Bindungsbruchs liegt bei $46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Abbildung 9.10). Für die Dissoziation von $\text{H}_3\text{N}\cdot(\text{Si})\text{TADB}$ muss eine viel höhere Barriere überschritten werden ($119 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ($119 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)).

Die Verknüpfung von zwei TADB-Molekülen

Der erste Angriff der Lewis-Base NH_3 findet bevorzugt an der Borseite von TADB statt. Aus diesem Grund ist anzunehmen, dass der wahrscheinlichste Weg für die Dimerisierung von TADB der Angriff der zentralen Aminogruppe von TADB (1) an der Borseite eines anderen TADB (2) ist. Da die Berechnung der Schwingungsfrequenzen sehr aufwändig ist, wurde auf die Bestimmung der zweiten Ableitungen verzichtet, obwohl deren Wert eine hinreichende Bedingung für die Existenz von Minima und Sattelpunkten auf der PHF ist. Wenn man die Trends aus dem vorherigen Abschnitt betrachtet, ist anzunehmen, dass ZPVE-Korrekturen die Produktseiten

Edukte	(stabilstes) Intermediat	(höchster) TS	Reaktions- wärme		Produkte	Reaktion No.
(1) TADB + NH ₃	-91 (-77)	+32 (+34)	-21 (-28)	(2)	<i>trans</i> -TACBA + HCl	A.I.1
	-91 (-77)	+36 (+38)	-19 (-29)	(3)	<i>cis</i> -TACBA + HCl	A.I.1
	-91 (-77)	+46 (+46)	-10 (-9)	(4) + (5)	BCl ₂ NH ₂ + SiCl ₃ NH ₂	A.I.3
	-25 (-11)	+119 (+119)				
	-25 (-11)	+59 (+66)	+23 (+14)	(6)	<i>trans</i> -ADDBA + HCl	A.I.2
-23 (-9)	+58 (+66)	+25 (+16)	(7)	<i>cis</i> -ADDBA + HCl	A.I.2	
(1) TADB + TADB	—	+128	+18	(8)	Cl ₃ Si-NH-BClN(BCl ₂)(SiCl ₃) + HCl	A.I.4
	-17	+33	+19	(9)	TACB + BCl ₃	A.I.5

Tabelle 9.2: Energiedifferenzen (kJ·mol⁻¹) zwischen Edukten und Intermediaten, Übergangszuständen (TS) sowie Produkten der Initialreaktionen im System TADB/NH₃; die Werte in Klammern wurden hinsichtlich Nullpunktsschwingungsenergien korrigiert.

von HCl-Eliminierungen weiter stabilisieren werden.

In Analogie zur ersten Ammonolyse von TADB ist zu erwarten, dass der erste Schritt während der Dimerisierung von TADB die Bildung eines $[(\text{BCl}_2)(\text{SiCl}_3)\text{HN} \rightarrow \text{BCl}_2\text{NHSiCl}_3]$ -Addukts ist. Ein Minimum auf der PHF, das einem solchen Minimum entsprechen würde, konnte in den Rechnungen nicht gefunden werden. Vermutlich führen die großen Substituenten dazu, dass so ein Addukt nicht stabil ist (Abbildung 9.11). Obwohl die Dimerisierung von TADB mit anschließender

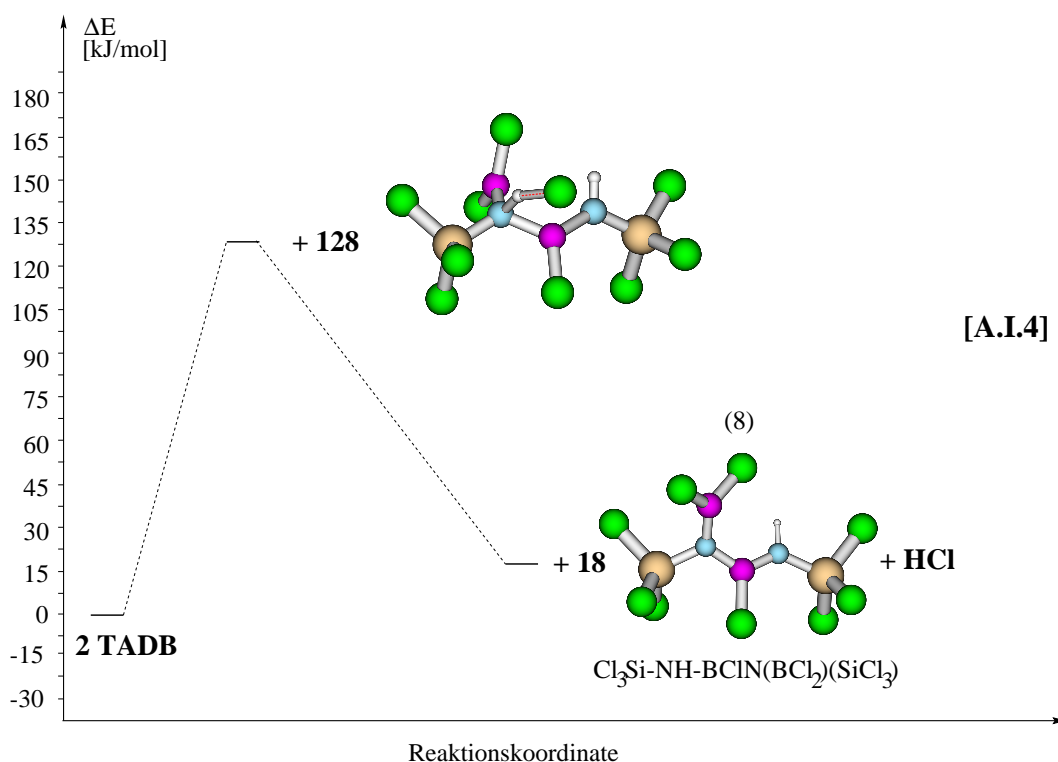


Abbildung 9.11: Energieverlauf der Reaktion zwischen zwei TADB-Molekülen mit anschließender HCl-Abspaltung

Eliminierung von HCl (Reaktion A.I.4) nur leicht endotherm ist, wird sie wegen ihrer hohen Barriere ($128 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) in der Gasphase nicht ablaufen.

Wenn man den Abstand zwischen dem N-Atom von TADB (1) und dem B-Atom des TADB (2)-Moleküls auf die ungefähre Länge einer Einfachbindung reduziert, kann man feststellen, dass sich ein Addukt bildet, bei dem sich ein Chloratom statt am Borzentrum von TADB (1) am Borzentrum von TADB (2) befindet (Abbildung 9.12). Die Entfernung des bei dieser Reaktion entstandenen BCl_3 -Substituenten sollte einfach sein. Das Produkt dieses Prozesses ist das $(\text{Cl}_3\text{SiNH})_2\text{BCl}$ -Molekül (TACB). Der Reaktionspfad, der zu dem stabilsten, C_s -symmetrischen Konformer führt (Abbildung 9.12), beinhaltet zwei Intermediate und zwei niedrige Barrieren. An dieser Stelle soll noch einmal darauf hingewiesen werden, dass keine zweiten Ableitungen für die Strukturen an den stationären Punkten berechnet wurden und demnach

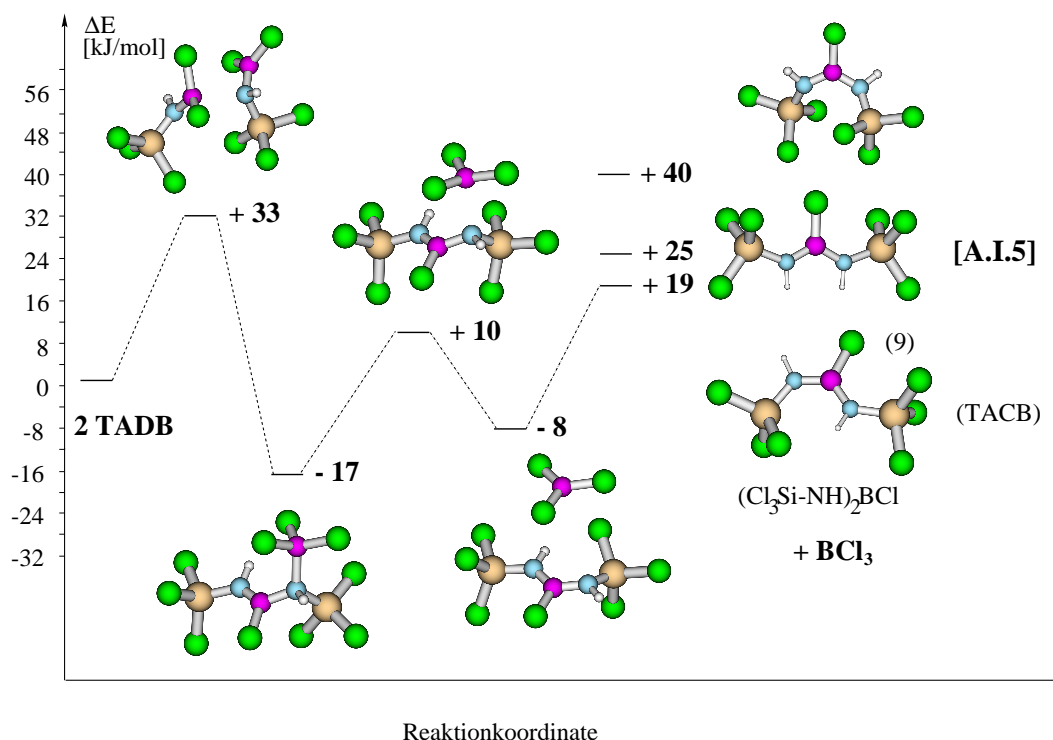


Abbildung 9.12: Energieverlauf der Reaktion zwischen zwei TADB-Molekülen mit anschließender BCl_3 -Abspaltung

die Existenz der Sattelpunkte nicht eindeutig bewiesen ist. Die Gesamtreaktion ist nur leicht endotherm und kann daher bei erhöhten Temperaturen ablaufen. Das $(\text{Cl}_3\text{SiNH})_2\text{BCl}$ -Molekül wurde nach Erhitzen von TADB auf 110°C in Inertgasatmosphäre experimentell nachgewiesen. Seine Charakterisierung gelang mit Hilfe von NMR- und IR-Spektroskopie sowie Massenspektrometrie. [46]

9.2.2 Folgereaktionen

Die zweite Ammonolyse von TADB

Nach der Diskussion der ersten Reaktionen im System TADB/ NH_3 , werden die Substitutionen eines zweiten Chloratoms von TADB gegen eine Aminogruppe behandelt werden (Reaktionen A.II.1-A.II.4 in Abbildung 9.9). Die Rechnungen wurden, wie bereits erwähnt, im Rahmen von [188] durchgeführt. Da die Ergebnisse wichtig für die Schlussfolgerungen sind, sollen sie an dieser Stelle noch einmal kurz zusammengefasst werden. Die Untersuchungen beschränken sich auf den Vergleich der Produktenergien. Das ist ausreichend, denn die Analyse der BCl_3 -Ammonolyse hat gezeigt, dass die Bildungswärmen der Ammoniakaddukte mit fortlaufender Aminierung abnehmen und die Barrierenhöhen, ausgehend von ADCB, gleich bleiben (Abschnitt 9.1). Eine theoretische Untersuchung der Reaktion von Siliciumhydrid

mit Ammoniak zeigt abnehmende Komplexierungsenergien und Barrierenhöhen mit abnehmender Zahl an Chlorsubstituenten. [214] Daraus lässt sich schließen, dass sich Adduktbildungsenergien und Barrierenhöhen der schrittweisen Aminierung von TADB ähnlich verhalten und den Verlauf einer Reaktion nicht bestimmen. Es ist noch einmal anzumerken, dass bei allen untersuchten HCl-Eliminierungen die ZPVE-Korrekturen groß sind.

Wenn die erste Ammonolyse an der Borseite von TADB stattgefunden hat, ist eine zweite Reaktion an der Bor- oder an der Siliciumseite möglich. Die Bildung von (Trichlorsilyl)(diaminoboryl)amin (TDABA) ist fast energieneutral, wenn ZPVE-Korrekturen beachtet werden (Tabelle 9.3). Dieses Resultat ist in Übereinstimmung mit dem energetischen Verlauf der BCl_3 -Ammonolyse (Abschnitt 9.1): auch dort ist die Substitution des letzten Chloratoms leicht endotherm. Für eine Zweitsubstitution an der Siliciumseite von TACBA gibt es vier verschiedene Möglichkeiten. Alle diese Reaktionen sind endotherm (wenn ZPVE-Korrekturen beachtet werden sind sie nur ein wenig endotherm oder energieneutral). Eine Diskussion der Stabilitäten der einzelnen Konformere findet man in [188] und [213]. Wenn eine erste Substitution an der Siliciumseite von TADB stattgefunden hat, kann eine zweite Ammonolyse an der Bor- oder an der Siliciumseite erwartet werden. Der Austausch eines Chloratoms an der Borseite von ADDBA liefert die gleichen Produkte wie die Ammonolyse an der Siliciumseite von TACBA. Hinsichtlich der Edukte ADDBA und NH_3 sind alle Aminierungen an B exotherm, und eine Reaktion an Si ist endotherm (Tabelle 9.3). Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Substitution von zwei Chloratomen des TADB-Moleküls gegen Aminogruppen nur dann exotherm ist, wenn nicht beide NH_2 -Gruppen mit der Siliciumseite verknüpft sind. Bezüglich TACBA sind die stabilsten Substitutionsprodukte entweder isoenergetisch oder etwas weniger stabil. Wenn man sich die Resultate in Tabelle 9.3 anschaut, kann man außerdem feststellen, dass die Substitution des transoiden Chlors der BCl_2 -Gruppe gegen eine Aminogruppe die Siliciumseite für den Angriff eines weiteren nukleophilen Partners aktiviert.

Reaktionen von TACBA und TADB

Nach dem Austausch eines ersten Chloratoms von TADB gegen eine Aminogruppe kann die neue Aminogruppe als Lewis-Base dienen und die Bor- oder Siliciumseite eines anderen TADB-Moleküls angreifen. Die Si-N-B-Einheiten werden so miteinander verknüpft, dass sich eine Kette bildet. Da die erste Ammonolyse von TADB vier unterschiedliche Produkte liefert, die mit einem TADB-Molekül wiederum auf vier unterschiedliche Arten reagieren können, ist eine Vielzahl von Produkten möglich. Um einen Eindruck zu bekommen, ob Verknüpfungen von Si-N-B-Einheiten bevorzugt ablaufen ist oder nicht, wurde der Angriff des stabilsten Produkts der Erstsubstitution, *trans*-TACBA, an der Bor- und Siliciumseite eines anderen TADB-Moleküls als Beispielreaktion untersucht (Reaktionen A.II.5 und A.II.6). Abbildungen 9.13 und 9.14 geben einen Überblick über die berechneten stationären Punkte auf der PHF. In Analogie zur Reaktion von TADB mit Ammoniak an der Borseite ist die B-N-

	Edukte	(stabilstes) Intermediat	(höchster) TS	Reaktions- wärme		Produkte	Reaktion No.
(2)	<i>trans</i> -TACBA + NH ₃	-34	≈ +32 [†]	+12 (+1)	(10)	TDABA + HCl	A.II.1
		≈ -25 [†]	≈ +60 [†]	+12 (0)	(11)	<i>trans,trans</i> -(SiCl ₂ NH ₂)NH(BClNH ₂)+HCl	} A.II.2
		≈ -25 [†]	≈ +60 [†]	+19(+8)	(12)	<i>cis,trans</i> -(SiCl ₂ NH ₂)NH(BClNH ₂)+HCl	
(3)	<i>cis</i> -TACBA + NH ₃	≈ -34 [†]	≈ +32 [†]	+10 (+1)	(10)	TDABA + HCl	A.II.1
		≈ -25 [†]	≈ +60 [†]	+26(+14)	(13)	<i>trans,cis</i> -(SiCl ₂ NH ₂)NH(BClNH ₂)+HCl	} A.II.2
		≈ -25 [†]	≈ +60 [†]	+32(+26)	(14)	<i>cis,cis</i> -(SiCl ₂ NH ₂)NH(BClNH ₂)+HCl	
(6)	<i>trans</i> -ADDBA + NH ₃	≈ -90 [†]	≈ +30 [†]	-32 (-42)	(11)	<i>trans,trans</i> -(SiCl ₂ NH ₂)NH(BClNH ₂)+HCl	} A.II.3
		≈ -90 [†]	≈ +30 [†]	-16(-29)	(13)	<i>trans,cis</i> -(SiCl ₂ NH ₂)NH(BClNH ₂)+HCl	
		> -25 [†]	< +60 [†]	+24 (+10)	(15)	Cl(NH ₂) ₂ Si-NH-BCl ₂ +HCl	A.II.4
(7)	<i>cis</i> -ADDBA + NH ₃	≈ -90 [†]	≈ +30 [†]	-27 (-36)	(12)	<i>cis,trans</i> -(SiCl ₂ NH ₂)NH(BClNH ₂)+HCl	} A.II.3
		≈ -90 [†]	≈ +30 [†]	-12(-19)	(14)	<i>cis,cis</i> -(SiCl ₂ NH ₂)NH(BClNH ₂)+HCl	
		> -25 [†]	< +60 [†]	+22 (+8)	(15)	Cl(NH ₂) ₂ Si-NH-BCl ₂ +HCl	A.II.4

[†] abgeschätzt durch einen Vergleich mit den stationären Punkten der ersten Ammonolysereaktionen an der Bor- bzw. Siliciumseite von TADB.

Tabelle 9.3: Energiedifferenzen (kJ·mol⁻¹) zwischen Edukten und Intermediaten sowie Produkten der Aminolysen von TACBA und ADDBA; die Werte in Klammern wurden hinsichtlich Nullpunktsschwingungsenergien korrigiert.

9.2. Ammonolyse von TADB

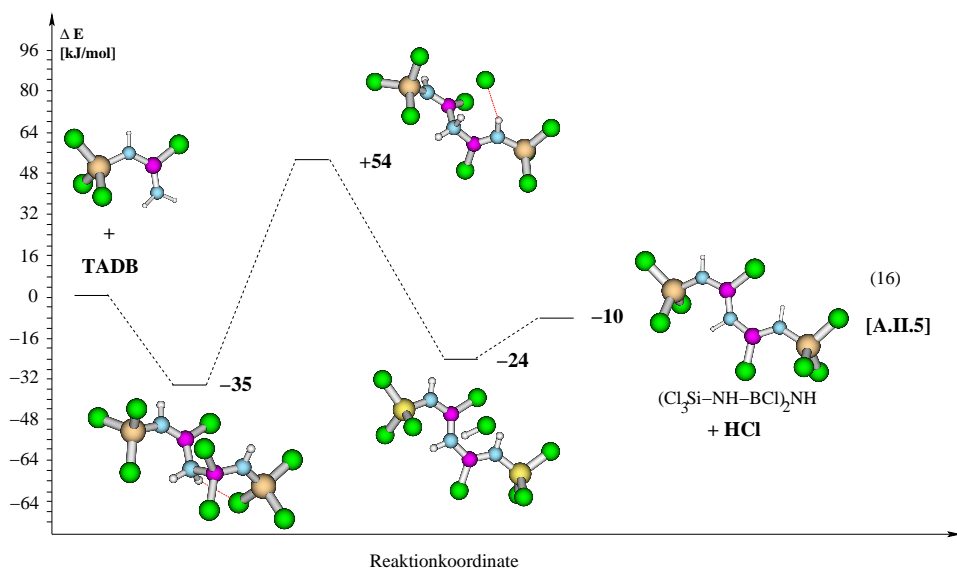


Abbildung 9.13: Lineare Verknüpfung der molekularen Einheiten: Energieverlauf der Reaktion von TACBA mit TADB an der Borseite

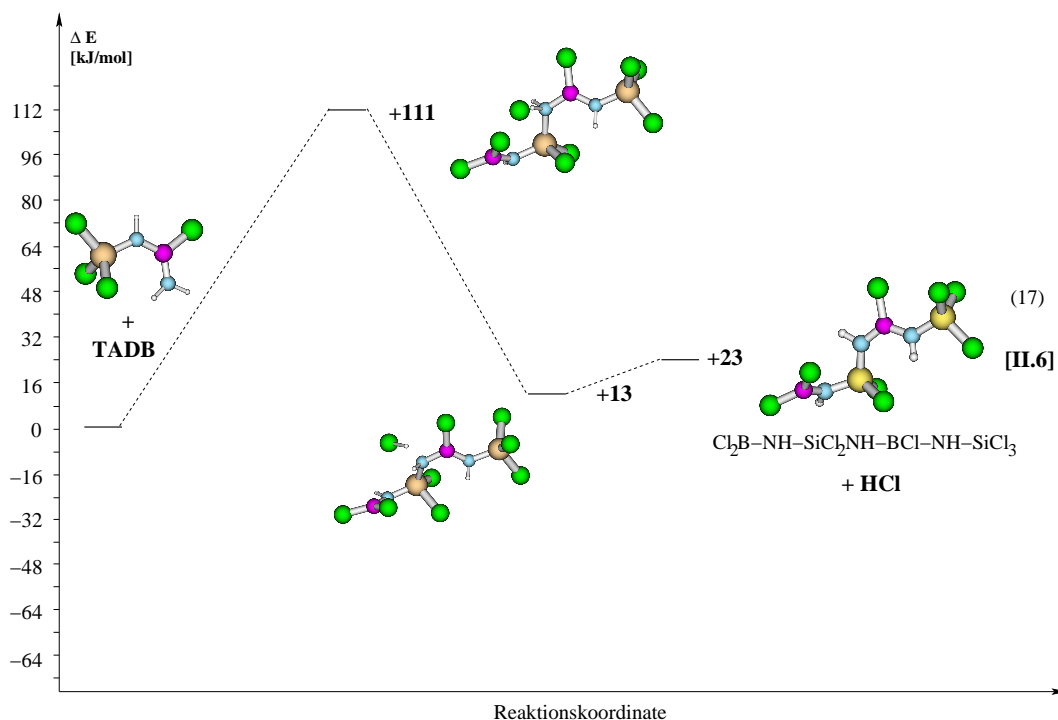


Abbildung 9.14: Lineare Verknüpfung der molekularen Einheiten: Die Reaktion von TACBA mit TADB an der Siliciumseite

B-Verknüpfung eine Drei-Schritt-Reaktion (Abbildung 9.13): Der erste Schritt ist die Bildung eines Addukts, die eine Energie von $-35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ liefert. Die anschlie-

fende Eliminierung von Chlorwasserstoff zur Bildung eines H-Brücken-gebundenen Komplexes erfordert das Überschreiten eines Übergangszustands. Die Barrierenhöhe beträgt $54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, und die Gesamtreaktion ist mit $-10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ exotherm. Der Wasserstoffbrücken-gebundene Komplex liegt $24 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ unterhalb des energetischen Niveaus der Edukte. Für die lineare Verknüpfung der Si-N-B-Einheiten über die Siliciumseite (Abbildung 9.14), erwartet man ebenfalls eine Adduktbildung im ersten Schritt. Ein solches Addukt entspricht aber keinem Minimum auf der PHF. Die Si-N-B-Verknüpfung ist daher eine Zwei-Schritt-Reaktion. Sie schließt eine beträchtliche Barriere ein und ist außerdem endotherm.

Genauso wie die terminale Aminogruppe kann die zentrale Aminogruppe in TACBA die Borseite des TADB-Moleküls angreifen (Verzweigung des molekularen Verknüpfungsgraphen). Die Energieverläufe der HCl- oder BCl_2NH_2 -Eliminierungen (Reaktionen A.II.7 und A.II.8 in Abbildung 9.15) ähneln denen der weiter oben erläuterten TADB-Dimerisierungen sehr. Im Verlauf der HCl-Eliminierung muss eine hohe

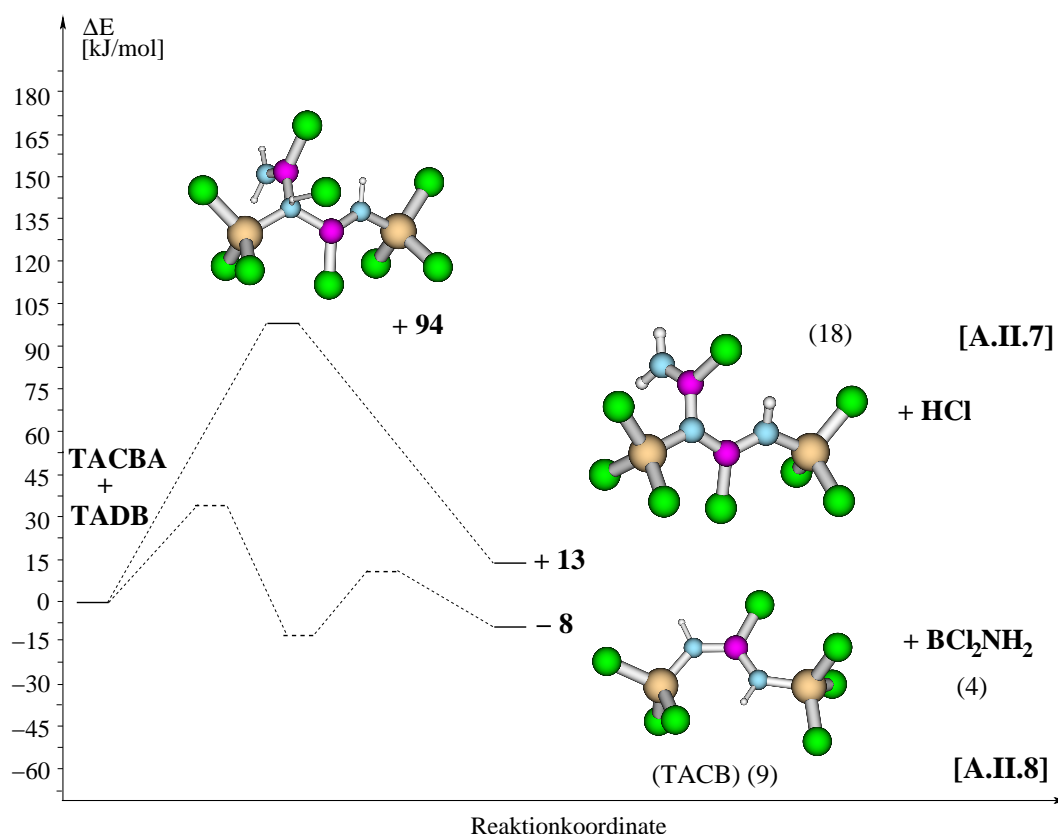


Abbildung 9.15: Verknüpfung der molekularen Einheiten unter Bildung einer Verzweigung: Energieverlauf der Reaktion zwischen TACBA und TADB mit anschließender HCl-Abspaltung

Barriere überschritten werden ($94 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Im Vergleich zu der entsprechenden TADB-Dimerisierung (A.I.4) hat Reaktion A.II.7 einen niedrigeren Übergangszu-

stand. Den gleichen Trend kann man für das Brechen der B-N-Bindung (Reaktionen A.I.5 und A.II.8) beobachten. Die Reaktion von TACBA mit TADB unter Eliminierung von BCl_2NH_2 , die das C_s -symmetrische $(\text{Cl}_3\text{SiNH})_2\text{BCl}$ -Konformer liefert (Reaktion A.II.8), ist sogar leicht exotherm ($-8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Andere stationäre Punkte dieser Reaktion wurden nicht berechnet, da angenommen werden kann, dass dieser Reaktionspfad dem der TADB-Dimerisierung unter BCl_3 -Eliminierung (Reaktion A.I.5) sehr ähnelt. Die niedrigere Barriere und bessere Energiebilanz der Reaktion von TACBA mit TADB im Vergleich zu der Dimerisierung von TADB sind ein Zeichen dafür, dass die zentrale Aminogruppe von TACBA eine stärkere Lewis-Base ist als die zentrale Aminogruppe von TADB.

Die Reaktion von zwei TACBA-Molekülen

Ein nukleophiler Angriff der terminalen Aminogruppe von TACBA kann auch an Bor- und Siliciumseite eines anderen TACBA-Moleküls erfolgen (Reaktionen A.II.9 und A.II.10). In TACBA hat das Boratom zwei direkte Stickstoffnachbarn und einen Chlorsubstituenten und ist daher eine schwächere Lewis-Säure als das Borzentrum in TADB.³ Auf Grundlage der Diskussion, die bei den zweiten Ammonolysereaktionen geführt wurde, ist anzunehmen, dass die Adduktbildungsenergie während der B-N-B-Verknüpfung zwischen zwei TACBAs (Reaktion A.II.9) geringer und die Reaktionsbarriere gleich hoch ist wie die der Reaktion zwischen TACBA und TADB (Reaktion A.II.5). Die Reaktion A.II.9 ist mit $+16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ endotherm, wenn ZPVE-Korrekturen nicht mit einbezogen sind. $\text{Cl}_3\text{Si-NH-BCl-NH-B(NH}_2\text{)-NH-SiCl}_3$ — Produkt dieser Reaktion ((21) in Tabelle 9.4) — besitzt eine terminale Aminogruppe an einem Boratom, die ein anderes monomeres TACBA-Molekül angreifen kann. Wenn dieser Angriff einige Male hintereinander abläuft, entsteht ein Polymer mit der Zusammensetzung $\text{Cl}_3\text{Si-NH-BCl-NH-[BX-NH-]}_n\text{-BX-NH}_2$ (X ist ein $-\text{NH-SiCl}_3$ Substituent senkrecht zur $(\text{BN})_n$ Kette). Aufgrund der hohen Nucleophilie dieser Aminogruppe in $\text{Cl}_3\text{Si-NH-BCl-NH-B(NH}_2\text{)-NH-SiCl}_3$ ist zu erwarten, dass die Kettenverlängerung weniger endotherm ist als die erste Verknüpfungsreaktion (A.II.9) oder dass sie sogar Energie freisetzt. Die energetische Lage der Intermediate und Übergangszustände während der B-N-Si-Verknüpfung (Reaktion A.II.10) sollte ähnlich der Kettenverlängerung über die Siliciumseite von TADB sein. Die Bildung der Produkte ist endotherm, sie erfordert eine Energie von $+25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Es ist aber anzunehmen, dass in beiden Verknüpfungsreaktionen A.II.9 und A.II.10 die Produktseiten durch ZPVE-Korrekturen stark stabilisiert werden.

Auch die zentrale Aminogruppe von TACBA kann ein Lewis-saures Zentrum eines anderen TACBAs angreifen. Wie zu erwarten, hat der Prozess mit anschließender BCl_2NH_2 -/ HCl -Eliminierung (Reaktionen A.II.11 und A.II.12) eine schlechtere Energiebilanz als die vergleichbaren Reaktionen zwischen TACBA und TADB: die BCl_2NH_2 Eliminierung ist mit $+10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ endotherm, und die HCl -Eliminierung

³Diese Aussage lässt sich aufgrund der Erfahrungen bei der Untersuchung der Reaktion von BCl_3 mit Ammoniak machen. Auch bei TADB und TACBA lässt sich der Gang der Lewis-Aciditäten des Bors nicht durch Elektronendichten oder LUMO-Energien erklären.

	Edukte	(stabilstes) Intermediat	(höchster) TS	Reaktions- wärme		Produkte	Reaktion No.
(2)+(1)	<i>trans</i> -TACBA	-35	+54	-10	(16)	(Cl ₃ SiNHBCl) ₂ NH + HCl	A.II.5
	+ TADB	—	+111	+23	(17)	Cl ₂ B-NH-SiCl ₂ NH-BCl-NH-SiCl ₃ + HCl	A.II.6
		—	+94	+13	(18)	Cl ₃ Si-NH-BCl[N](BClNH ₂)(SiCl ₃) + HCl	A.II.7
		≈ -17 [†]	≈ +33 [†]	-8	(9)+(4)	TACB+BCl ₂ NH ₂	A.II.8
(2)	<i>trans</i> -TACBA	≈ -24 [*]	≈ +12 [*]	-50	(19)	TACBA Dimer Vierring	A.II.13
	+ <i>trans</i> -TACBA	> -35 [†] (No.(20))	≈ +54 [#]	+16	(21)	Cl ₃ Si-NH-BCl-NH-B(NH ₂)-NH-SiCl ₃ +HCl	A.II.9
		—	≈ +111 [#]	+25	(22)	ClNH ₂ B-NH-SiCl ₂ -NH-BCl-SiCl ₃ +HCl	A.II.10
		> -17 [†]	< +33 [†]	+10	(23)	(Cl ₃ Si-NH-B) ₂ NH+BCl ₂ NH ₂	A.II.11
		—	< +94 [#]	+21	(24)	Cl ₃ Si-NH-BNH ₂ [N](BClNH ₂)(SiCl ₃)+HCl	A.II.12

[†] abgeschätzt durch einen Vergleich mit den ähnlichen Reaktionen zwischen TADB und TADB (Reaktion A.II.5) oder TADB und TACBA (Reaktionen A.II.9-A.II.12)

^{*} abgeschätzt durch einen Vergleich mit den stationären Punkten der Dimerisierung von Diaminochlorboran (siehe Abschnitt 9.1 und [210])

[#] es ist anzunehmen, dass diese Barriere niedriger ist als die der ähnliche Reaktion zwischen TADB und TACBA (A.II.5-A.II.7)

Tabelle 9.4: Energiedifferenzen (kJ·mol⁻¹) zwischen Edukten und Intermediaten sowie Produkten von Reaktionen zwischen TACBA und TADB oder TACBA; die Werte in Klammern wurden hinsichtlich Nullpunktsschwingungsenergien korrigiert.

benötigt $+21 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (siehe Tabelle 9.4).

Oligomerisierungen von TACBA

Da TACBA und TDABA zwei Lewis-saure und ein Lewis-basisches Zentrum enthalten, ist eine Adduktbildung zwischen mehreren dieser Moleküle möglich. Während dieser Oligomerisierungen werden vierfach koordinierte Bor- und Siliciumatome gebildet und kein Chlorwasserstoff abgespalten.

Während der Gasphasenreaktion von BCl_3 mit NH_3 werden sehr stabile Borazanringe gebildet (Abschnitt 9.1). Außerdem findet man in der Literatur, dass Borazan-ähnliche Strukturen während der Darstellung von Tris[trimethylsilyl]borazin aus Diboran und Hexamethyldisilazan [215] und während der Bildung eines Borosilazanpolymers aus den molekularen Precursoren $\text{H}_3\text{B}\cdot\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ und $(\text{CH}_3\text{SiH}_2\text{NH})_3$ entstehen. [23] Aus diesem Grund erfolgten Untersuchungen der Dimerisierung und die Trimerisierung von TACBA (Reaktionen A.II.13 und A.II.14). Von den $[\text{TACBA}]_2$ - und $[\text{TACBA}]_3$ -Konformeren wurden nur die betrachtet, die den stabilsten $[(\text{NH}_2)\text{BCl}]_n$ -Formen entsprechen. Die Stabilitäten der verschiedenen $[(\text{NH}_2)\text{BCl}]_n$ -Konformere wurden Abschnitt 9.1 diskutiert.

In Abbildung 9.16 sind Produktenergien dargestellt. Die Bildungsenergie des

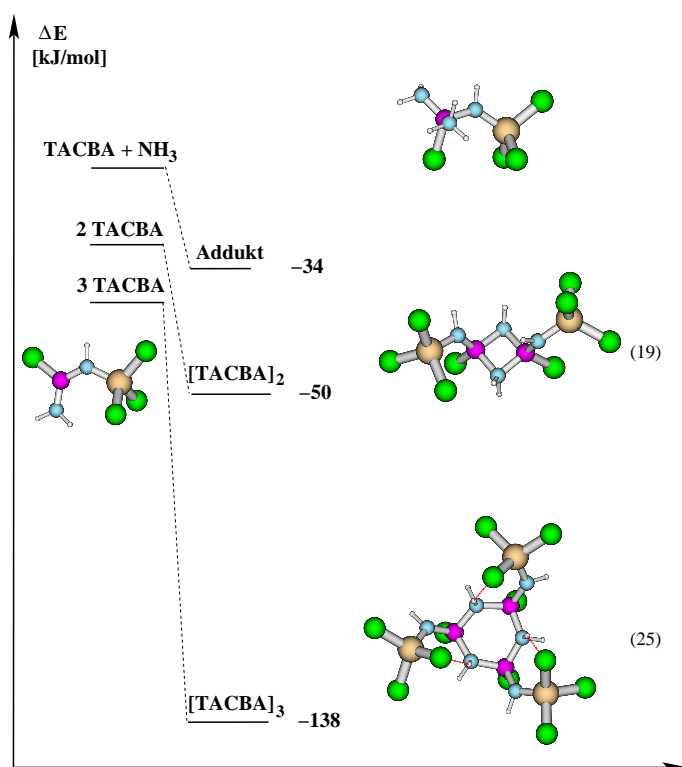


Abbildung 9.16: Oligomerisierungen von TACBA

$[\text{TACBA}]_2$ -Konformers, bei dem sich beide $\text{Cl}_3\text{Si-NH}$ -Gruppen oberhalb der Ebene

des viergliedrigen $(\text{BN})_2$ -Rings befinden, beträgt $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Es ist anzunehmen, dass das $[\text{TACBA}]_3$ Konformer, bei dem alle SiCl_3 -Gruppen eine äquatoriale Position einnehmen, das stabilste ist. Man findet, dass bei der Bildung dieses Konformers $138 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ freigesetzt werden (d.h. $46 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pro neu gebildeter BN-Bindung). Die Reaktion zu $[\text{TACBA}]_2$ liefert hingegen nur $25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pro neu gebildeter BN-Bindung. Diese Tatsache liegt darin begründet, dass ein Sechsring eine geringere Ringspannung besitzt als ein Vierring. Genauso wie bei DACB (Abschnitt 9.1) ist auch in diesem Fall das Trimer stabiler als drei Ammoniakaddukte. Es kann angenommen werden, dass die Stabilität dieses $[\text{TACBA}]_3$ -Konformers durch drei intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einem Chloratom der SiCl_3 -Gruppen und einem H-Atom einer Ringaminogruppen bedingt ist.

Weitere Oligomerisierungsreaktionen

Im Vergleich zu TACBA liefert die Bildung von $[\text{TDABA}]_3$ (Reaktion A.II.3 in Abbildung 9.9) weniger Energie. Nur etwas mehr als $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ werden pro neu gebildeter BN-Bindung freigesetzt. Trotzdem zieht die Trimerisierung das Gleichgewicht der vorausgegangenen Reaktion — der zweiten Ammonolyse an der Borseite von TADB — auf deren Produktseite. Die Bildung von $[\text{TDABA}]_2$ (Reaktion A.III.4) ist endotherm. Das ist zu vergleichen mit den Oligomerisierungen von TAB (vgl. Abbildung 9.6 auf Seite 97) und zurückzuführen auf die mit abnehmender Anzahl von Chlorsubstituenten kleiner werdende Lewis-Acidität von Bor.

Zusätzlich zu reinen BN-Ringen wurde auch die Bildungswärmen von sechsgliedrigen Ringen, die eine unterschiedliche Anzahl von Siliciumatomen enthalten, untersucht. Da SiN -Achtringe typische Struktureinheiten in kristallinen Modifikationen von Si_3N_4 sind, wurde auch die Tetramerisierung von ADDBA betrachtet. Die Bildung von Trimeren aus (a) 1 ADDBA/2 TACBA, (b) 2 ADDBA/1 TACBA oder (c) 3 ADDBA mit einem, zwei oder drei Siliciumatomen im Ring liefert weniger Energie als die Komplexierung der Edukte mit Ammoniak, oder sie sind sogar endotherm ((a) $-68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, (b) $-28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, (c) $+43 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Die Reaktion von vier ADDBA Molekülen zu einem achtgliedrigen Ring ist mit $+128 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ endotherm.

9.2.3 Diskussion

Nach der detaillierten Untersuchung vieler verschiedener Reaktionen soll nun herausgefunden werden, welche Prozesse eine Polymerisierung in der Gasphase dominieren. Dazu werden Barrierenhöhen und Reaktionswärmen verglichen.

Bei den primären Reaktionen (Tabelle 9.2) ist das Ergebnis klar. Die Substitution eines Chloratoms an der Borseite (Reaktion A.I.1) hat den niedrigsten Übergangszustand und ist am stärksten exotherm. Die Dissoziation des $\text{H}_3\text{N}\cdot(\text{B})\text{TADB}$ -Addukts in BCl_2NH_2 und SiCl_3NH_2 (Reaktion A.I.3) ist ebenfalls exotherm und besitzt eine mäßige Reaktionsbarriere. Alle weiteren Initialreaktionen in der Gasphase sind endotherm. Daraus lässt sich schließen, dass die Bildung von TACBA die Hauptreaktion ist und dass das Brechen der N-B-Bindung der Si-N-B-Einheit als Nebenreaktion

auftritt. Die Barriere der TADB-Dimerisierung unter Abspaltung von BCl_3 (Reaktion A.I.5) ist niedrig, und die Reaktion ist nur leicht endotherm. Daraus lässt sich folgern, dass diese Reaktion in der Abwesenheit von Ammoniak bei höheren Temperaturen stattfinden kann, wie es im Experiment beobachtet wurde. [46] Die entsprechende Dimerisierungsreaktion unter HCl -Abspaltung ist durch eine hohe Reaktionsbarriere kinetisch gehindert. Aufgrund ihrer hohen Übergangszustände und ihrer Endothermizitäten spielen die Substitutionen an der Siliciumseite von TADB (Reaktionen A.I.2) während der ersten Schritte der Gasphasenreaktion keine Rolle. Da alle Folgereaktionen bimolekular sind, hängen ihre Raten von den relativen Konzentrationen der Edukte ab. Zusätzlich lässt sich vermuten, dass die Temperatur den weiteren Verlauf der Reaktion beeinflusst. Ein Blick auf die Tabellen 9.3 und 9.4 zeigt, dass es ausgehend TACBA zwei weitere Prozesse gibt, die exotherm sind (Reaktionen A.II.13 und A.II.8) und eine niedrige Barriere besitzen: die Bildung von $[\text{TACBA}]_2$ und TACB. Diese beiden Reaktionen sollten daher sehr wahrscheinlich sein.

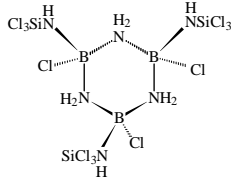
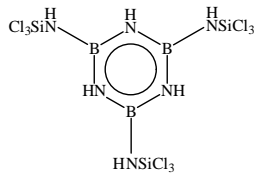
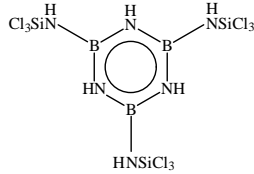
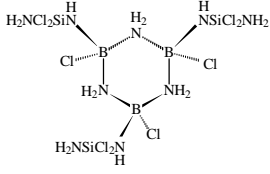
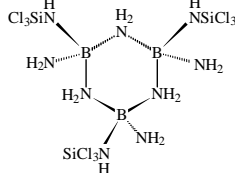
Die zweiten Ammonolysen an der Borseite (Reaktion A.II.1) haben ebenfalls einen niedrigen Übergangszustand, Produkte und Edukte sind aber isoenergetisch. Diese beiden Reaktionen sind also gegenüber Reaktion A.II.8 etwas benachteiligt. Eine Ammonolyse an der Siliciumseite (Reaktion A.II.2) ist ebenfalls energieneutral, die Barriere ist jedoch höher. Die Energie, die während der TACBA-Bildung im primären Schritt freigesetzt wurde, kann viele der leicht endothermen Folgereaktionen thermodynamisch zugänglich machen, falls der Übergangszustand überschritten werden kann. Außerdem soll noch einmal darauf hingewiesen werden, dass die ZPVE-Korrekturen die Produktseiten der HCl -Eliminierungen stabilisieren.

Das Auftreten endothermer Reaktionen mit einem niedrig liegenden Übergangszustand oder exothermer Reaktionen mit einer hohen Barriere kann durch die Reaktionstemperatur bestimmt werden. Sie sind jedoch weniger wahrscheinlich als exotherme Reaktionen mit einer niedrigen Barriere. Bei niedrigeren Temperaturen könnte die Verzweigungsreaktion zwischen zwei TACBA-Molekülen unter BCl_2NH_2 -Abspaltung (Reaktion A.II.11) auf Grund ihrer niedrigen Barriere erfolgen. Bei etwas höheren Temperaturen sollten die Reaktionen A.II.5 und A.II.9 (lineare Verknüpfungen der molekularen Einheiten) auch leicht ablaufen.

Die meisten der untersuchten Folgereaktionen sind endotherm und haben eine hohe Barriere. Ihr Auftreten ist daher in der Gasphase ziemlich unwahrscheinlich. Unter diesen Reaktionen sind die Verzweigungsreaktionen mit anschließender HCl -Abspaltung (Reaktionen A.II.7 und A.II.12) und die Verlängerungen der molekularen Kette über die Siliciumseite (Reaktionen A.II.6 und A.II.10). Es ist beachtenswert, dass die Verknüpfung zweier TACBA-Moleküle über die Borseite nur etwas weniger endotherm ist als über die Siliciumseite. Die letztgenannte Reaktion ist aber aufgrund ihres hohen Übergangszustands kinetisch gehemmt.

Ein Vergleich zwischen den Tabellen 9.3 und 9.4 zeigt, dass die Trimerisierung von TACBA (Reaktion A.II.14) viel stärker exotherm ist als alle anderen untersuchten Folgereaktionen: Sie liefert $138 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Aufgrund des hohen Energiegewinns ist anzunehmen, dass die Bildung von Trimeren mit einem BN-Sechsring der Haupt-

Kapitel 9. Untersuchungen an Gasphasenreaktionen

Edukte	(stabilstes) Intermediat	Reaktions- wärme	Produkt(e)	Reaktion No.
(2) 3 TACBA	n.b.	-138	 <p style="text-align: center;">(25)</p>	A.II.14
(21)+(2) [Cl ₃ Si-NH-(B-NH ₂) ₂ NH + TACBA	n.b.	≈ +17 ^a	 <p style="text-align: center;">(26)</p>	+ 2 HCl —
(25) [TACBA] ₃	n.b.	+174 ^b	 <p style="text-align: center;">(26)</p>	+ 3 HCl A.III.2
(25) [TACBA] ₃ + 3NH ₃	3·(-16)	3·(+18)	 <p style="text-align: center;">(27)</p>	+ 3 HCl —
(25) [TACBA] ₃ + 3NH ₃	n.b.	+113	 <p style="text-align: center;">(28)</p>	+ 3 HCl —

^a abgeschätzt

^b entspricht +36 im Vergleich mit 3×TACBA

Tabelle 9.5: Energiedifferenzen (kJ·mol⁻¹) zwischen Edukten und Produkten von Oligomerisierungen sowie Reaktionen von Oligomeren; (n.b. heißt nicht berechnet.)

prozess im fortgeschrittenen Stadium ist. Ein Reaktionspfad ausgehend vom Dimer mit einem BN-Vierring (19) wurde auch hier bisher nicht gefunden. Die Trimerisierung kann aber so ablaufen, dass ein drittes TACBA-Molekül zu dem kettenähnlichen Adduktmolekül aus zwei TACBA-Molekülen addiert und anschließend der Ring geschlossen wird (Abbildung 9.17 und Tabelle 9.5). Da durch eine Trimerisierung

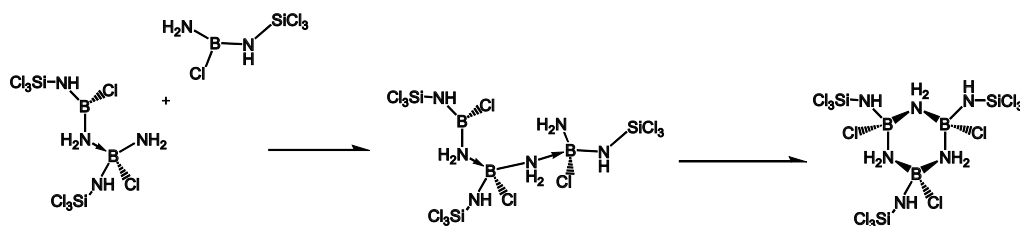


Abbildung 9.17: Bildung von $[\text{TACBA}]_3$ aus drei TACBA-Monomeren

sierung vierfach koordinierte Bor- und Siliciumatome gebildet werden, konkurriert sie mit der Bildung von drei TACBA-Addukten. Die Adduktbildung zwischen zwei TACBA-Molekülen über die Borseite liefert $102 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Falls eine dative Bindung an der Siliciumseite gebildet wird, ist der Energiegewinn etwas geringer. Der Angriff eines Ammoniakmoleküls an der Bor- oder Siliciumseite von TACBA beinhaltet keinen Übergangszustand. Die Trimerisierung erfordert hingegen, in Analogie zu $[\text{BCl}_2\text{NH}_2]_3$, das Überschreiten einer Barriere. Die Bildung eines Ammoniakaddukts ist daher kinetisch bevorzugt. Es muss jedoch in Betracht gezogen werden, dass die HCl-Eliminierungen an der Bor- und Siliciumseite von TACBA keine Energie liefern. Die Bildung von Sechsringen, die ein oder zwei Siliciumatome enthalten, ist exotherm, liefert aber weniger Energie als die Komplexierung mit Ammoniak. Sechsringe, die drei Siliciumatome enthalten, oder ein SiN-Achtring sind weniger stabil als die Edukte, und ihre Bildung ist daher unwahrscheinlich.

$[\text{TACBA}]_3$ kann auf unterschiedlich Arten weiter reagieren (Tabelle 9.5). Eine Ammonolyse an der Siliciumseite ist mit $+18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ endotherm und eine Substitution an der Borseite erfordert $38 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Aus diesem Grund ist eine Verknüpfung über die Siliciumseite bevorzugt und kann unter leichtem Erwärmen ablaufen. Die Eliminierung von drei HCl-Molekülen aus $[\text{TACBA}]_3$ liefert ein Borazinderivat. Da dieser Prozess $174 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ erfordert, wird die Umformung in dreifach koordiniertes Bor und Stickstoff in der Gasphase nur während der Pyrolyse stattfinden. Die Bildung eines Borazinderivats kann auch über zwei Kettenverlängerungsreaktionen zwischen drei TACBA-Molekülen (über Intermediat (20)) und einen anschließenden Ringschluss erfolgen. Auf Grund der Endothermizität jedes Schritts kann aber auch dieser Prozess während einer Gasphasenreaktion nicht erwartet werden (Tabelle 9.5).

9.2.4 Zwischenresümee

Dieser Teil der Arbeit befasste sich mit Reaktionen zwischen TADB und NH_3 . Die erste Hauptreaktion in der Gasphase ist die Substitution eines Chloratoms an der

Borseite von TADB gegen eine Aminogruppe. Das Hauptprodukt dieses Prozesses ist TACBA (Reaktion A.I.1). Im weiteren Verlauf wird die Gasphasenreaktion durch die Oligomerisierung von TACBA dominiert. Dabei werden sehr stabile Trimere mit vierfach koordinierten Bor- und Stickstoffatomen gebildet (Reaktion A.II.14).

Mögliche Nebenreaktionen sind eine zweite Ammonolyse an der Borseite von TACBA und Prozesse, in denen die Si-N-B-Einheit aus TADB zerbricht. Unter diesen Reaktionen sind die Dissoziation des $\text{H}_3\text{N}\cdot(\text{B})\text{TADB}$ -Addukts in BCl_2NH_2 und SiCl_3NH_2 (Reaktion A.I.3) und der Angriff der zentralen Aminogruppe am Borzentrum eines weiteren TADB-Moleküls (Reaktion A.II.8), bei der TACB und BCl_3 gebildet werden. Aufgrund dieser Reaktion ist TADB als molekularer Precursor für die CVD homogener Borosilazankeramikbeschichtungen nicht geeignet.

Die Verknüpfung von Si-N-B-Einheiten wird nach der ersten Ammonolyse einer B-Cl- oder Si-Cl-Bindung von TADB bevorzugt auftreten, da die Lewis-Acidität von Bor und Silicium mit einer abnehmenden Anzahl von Chlorsubstituenten abnimmt. Aus dem gleichen Grund werden weitere Substitutionen eines Chloratoms gegen eine Aminogruppe immer endothermer. Daraus lässt sich schließen, dass ein vollständig aminiertes TADB-Molekül in der Gasphase nicht gebildet wird.

9.3 Aminolyse von TSDE

In diesem Abschnitt wird über die Reaktionen im System 1-(Trichlorsilyl)-1-dichlorboryl)ethan (TSDE, Abbildung 9.18)/Methylamin berichtet. Aus den durchgeführten Untersuchungen lässt sich später ableiten, wie die zentrale Ethylgruppe in TSDE die Reaktivitäten der Bor- und Siliciumzentren im Vergleich zur zentralen Aminogruppe in TADB beeinflusst und wie sich ein anderes Vernetzungsagens auf die energetischen Verläufe von Ammonolysen und linearen Verknüpfungen der molekularen Einheiten auswirken. Dazu wurden unterschiedliche Gasphasenreaktionen untersucht, die in der Abbildung 9.19 zusammengefasst sind. Im ersten Schritt können Aminolysen an der Bor- oder Siliciumseite von TSDE stattfinden (Reaktionen B.I.1 und B.I.2). Diese Prozesse sind mit B.I gekennzeichnet und laufend durchnummeriert (das B in erster Position dient zur Unterscheidung von den Reaktionen zwischen TADB und NH_3). Die möglichen Dissoziationen der $\text{H}_3\text{CH}_2\text{N}\cdot(\text{B})\text{TSDE}$ - und $\text{H}_3\text{CH}_2\text{N}\cdot(\text{Si})\text{TSDE}$ -Addukte (Reaktionen B.I.3 und B.I.4) wurden ebenfalls betrachtet.

Als Folgereaktion kann erneut ein Chloratom am Bor- oder Siliciumzentrum von $\text{Cl}(\text{NHCH}_3)\text{B-CHCH}_3\text{-SiCl}_3$ (TSMCE) oder $\text{Cl}_2\text{B-CHCH}_3\text{-SiCl}_2(\text{NHCH}_3)$ (MDSDE) gegen eine CH_3NH -Gruppe ausgetauscht werden (Reaktionen B.II.1-B.II.4). Eine weitere mögliche Reaktion ist ein Angriff des Stickstoffatoms der terminalen Methylaminogruppe am Silicium- oder Borzentrum eines weiteren TSDE-Moleküls. Der Angriff von TSMCE an der Borseite von TSDE (Reaktion B.II.5) wurde dazu exemplarisch betrachtet. Um herauszufinden, ob Reaktionen, bei denen die molekularen Si-C-B-Einheiten linear verknüpft werden, mit abnehmender Zahl an Chlorsubstituenten am Borzentrum günstiger verlaufen oder nicht, wurden die B-N-B- und Si-N-B-Verknüpfungen zwischen $\text{SiCl}_3\text{-CHCH}_3\text{-B}(\text{NHCH}_3)_2$ (TSDME) und TSDE (Reaktion B.II.5) untersucht (Reaktionen B.III.1 und B.II.2).

9.3.1 Initialreaktionen

Erste Aminolyse von TSDE

Das TSDE-Molekül hat zwei Lewis-saure Zentren: das Boratom und das Siliciumatom. Der Angriff der Lewis-Base Methylamin kann daher entweder an B oder an Si erfolgen. Die Energiedifferenzen zwischen Edukten und Intermediaten, Produkten

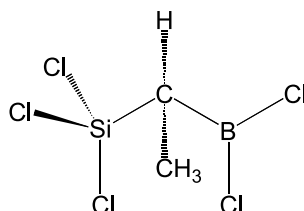


Abbildung 9.18: 1-(Trichlorsilyl)-1-dichlorboryl)ethan

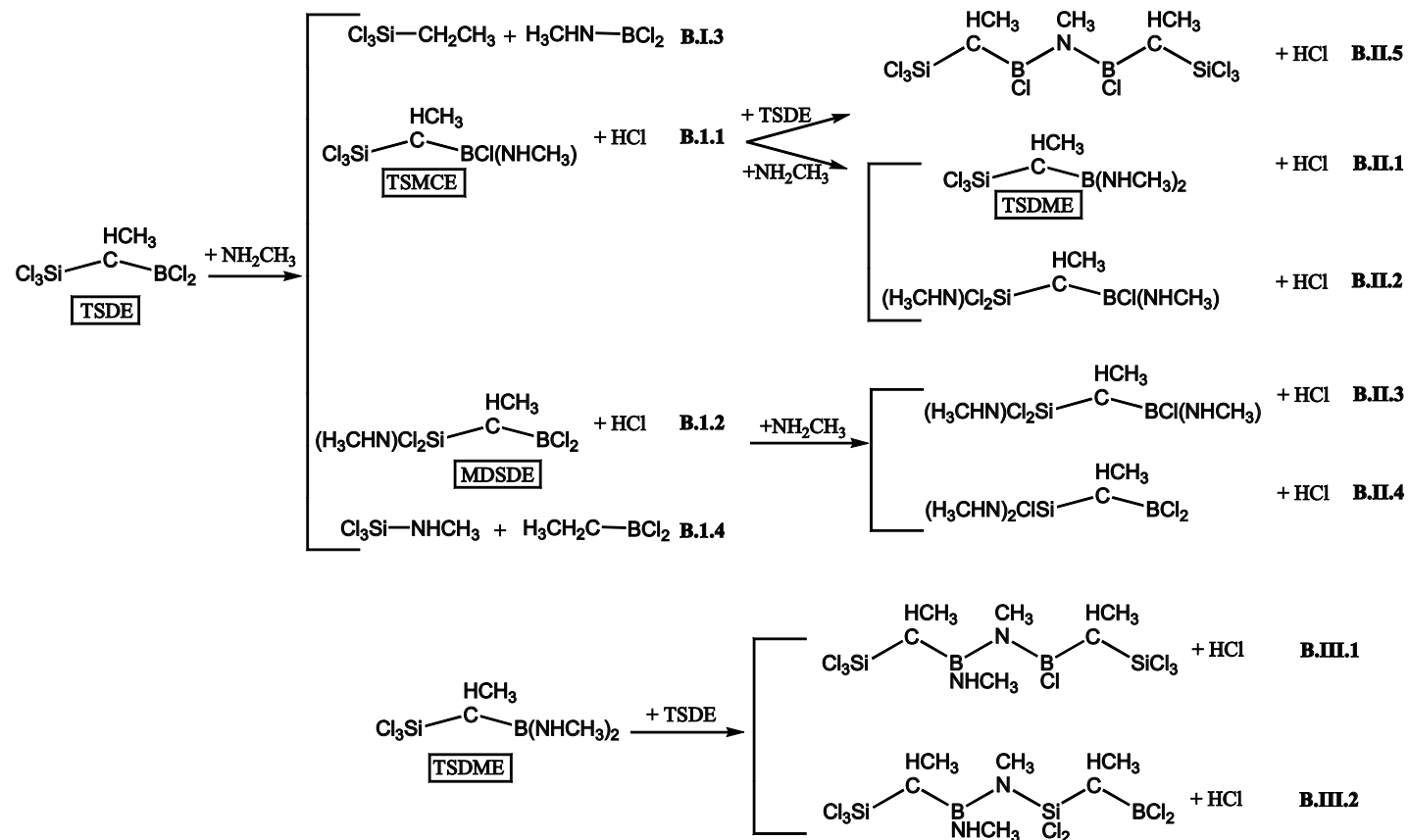


Abbildung 9.19: Überblick über die untersuchten Reaktionen im System TSDE/ NH_2CH_3 .

sowie Übergangszuständen dieser Initialreaktionen sind in Tabelle 9.6 zusammengefasst. In Analogie zu den Ammonolysen von TADB an der Borseite sind die Substitutionsreaktionen an der Borseite von TSDE (Reaktion B.I.1) Drei-Schritt-Reaktionen. In Abbildung 9.20 (durchgezogene Linie) ist beispielhaft der Mechanismus und der energetische Verlauf eines Prozesses dargestellt. Diese Reaktionen liefern zwei unterschiedliche TSMCE-Konformere: Bei dem einen Konformer ist die Methylamino-Gruppe *trans* zum Methylrest der zentralen Ethylgruppe positioniert, bei dem anderen *cis*. Die Bildung dieser beiden Konformere liefert 53 bzw. 54 kJ·mol⁻¹. Sie sind also nahezu isoenergetisch. Bei der Untersuchung der Reaktionen von TADB mit NH₃ wurde festgestellt, dass sich die energetischen Verläufe der Reaktionen zu *cis*- und *trans*-TACBA, den Produkten der ersten Ammonolyse an der Borseite von TADB, nicht stark unterscheiden. Aus diesem Grund wurde für dieses System nur der energetische Verlauf der Reaktion zum *trans*-Produkt genauer betrachtet. Der erste Schritt ist die ungehinderte Bildung eines Addukts, die mit 142 kJ·mol⁻¹ exotherm ist. Der Angriff von NH₂CH₃ erfolgt von der dem Methylrest gegenüberliegenden Seite. Im zweiten Schritt erfolgt die Eliminierung von Chlorwasserstoff zur Bildung eines Wasserstoffbrücken-gebundenen Komplexes. Der Übergangszustand der HCl-Eliminierung, der das *trans*-Addukt und das *trans*-Produkt verbindet, liegt 17 kJ·mol⁻¹ unterhalb des energetischen Niveaus der Edukte (Abbildung 9.20), und auch der Wasserstoffbrücken-gebundene Komplex ist sehr stabil. Im dritten und letzten Schritt wird das Produkt gebildet.

Substitutionen eines Chloratoms gegen einen Methylaminosubstituenten an der Siliciumseite von TSDE (Reaktion B.I.2) verlaufen auch in drei Schritten: Adduktbildung, HCl-Eliminierung zu einem Wasserstoffbrücken-gebundenen Komplex, Produktbildung. Einen Überblick über den Mechanismus und den energetischen Verlauf liefert Abbildung 9.21 (durchgezogene Linie). Auch hier wurde nur ein Reaktionspfad genauer untersucht, da zu erwarten ist, dass die energetischen Verläufe der Reaktionen zu den anderen Konformeren ähnlich sind. Die Reaktionsbarriere, die bei der HCl-Abspaltung aus Addukt (si.1) überschritten werden muss, liegt oberhalb des Energieniveaus der Edukte. Ihre Höhe beträgt +18 kJ·mol⁻¹. Auch die Bildung des Wasserstoffbrücken-gebundenen Komplexes ist nur wenig exotherm. Es wurden drei verschiedene Addukt-konformere betrachtet, in denen das Siliciumatom eine trigonal bipyramidale Umgebung hat. In Konformer (si.1) nehmen zwei Chloratome die axialen Positionen ein. In Konformer (si.2) liegen die drei Chloratome auf äquatorialen Plätzen und der Methylamin- sowie der (Dichlorboryl)ethylsubstituent besetzen die axialen Positionen. Das stabilste Konformer ist Addukt (si.3), bei dem sich die Methylaminogruppe und ein Chloratom auf axialen Plätzen befinden. Der Energiegewinn durch die Bildung dieser Addukte ist nur mäßig, er beträgt -23, -29 und -31 kJ·mol⁻¹. Bei einer Substitution an der Siliciumseite können drei unterschiedliche Produktkonformere gebildet werden (Abbildung 9.21). In den hier untersuchten Konformeren befindet sich die Methylaminogruppe in einer *anti*-, *gauche*- oder *eclipsed*-Position bezüglich des Methylrests der zentralen Ethylgruppe. Die Bildung dieser Konformere ist endotherm. Die Reaktion zum *anti*- und *gauche*-Konformers benötigt eine ähnliche Energiemenge, das *eclipsed*-Konformer ist noch etwas instabi-

Edukte	Addukt	TS	Reaktions- wärme	Produkte	Reaktion No.
TSDE+NH ₂ CH ₃	-133	-17	-54	<i>trans</i> -TSMCE + HCl	} B.I.1
	n.b.	n.b.	-53	<i>cis</i> -TSMCE + HCl	
	-23	+18	+18	<i>anti</i> -MDSDE + HCl	} B.I.2
	n.b.	n.b.	+21	<i>gauche</i> -MDSDE + HCl	
n.b.	n.b.	+30	<i>eclipsed</i> -MDSDE + HCl		
	-142	+88	-116	SiCl ₃ -CH ₂ CH ₃ + BCl ₂ -(NHCH ₃)	B.I.3
	-31	+142	-40	SiCl ₃ -(NHCH ₃) + BCl ₂ -CH ₂ CH ₃	B.I.4

Tabelle 9.6: Energiedifferenzen (kJ·mol⁻¹) zwischen Edukten, Intermediaten und Produkten der Initialreaktionen zwischen TSDE und NH₂CH₃ (n.b. heißt nicht berechnet).

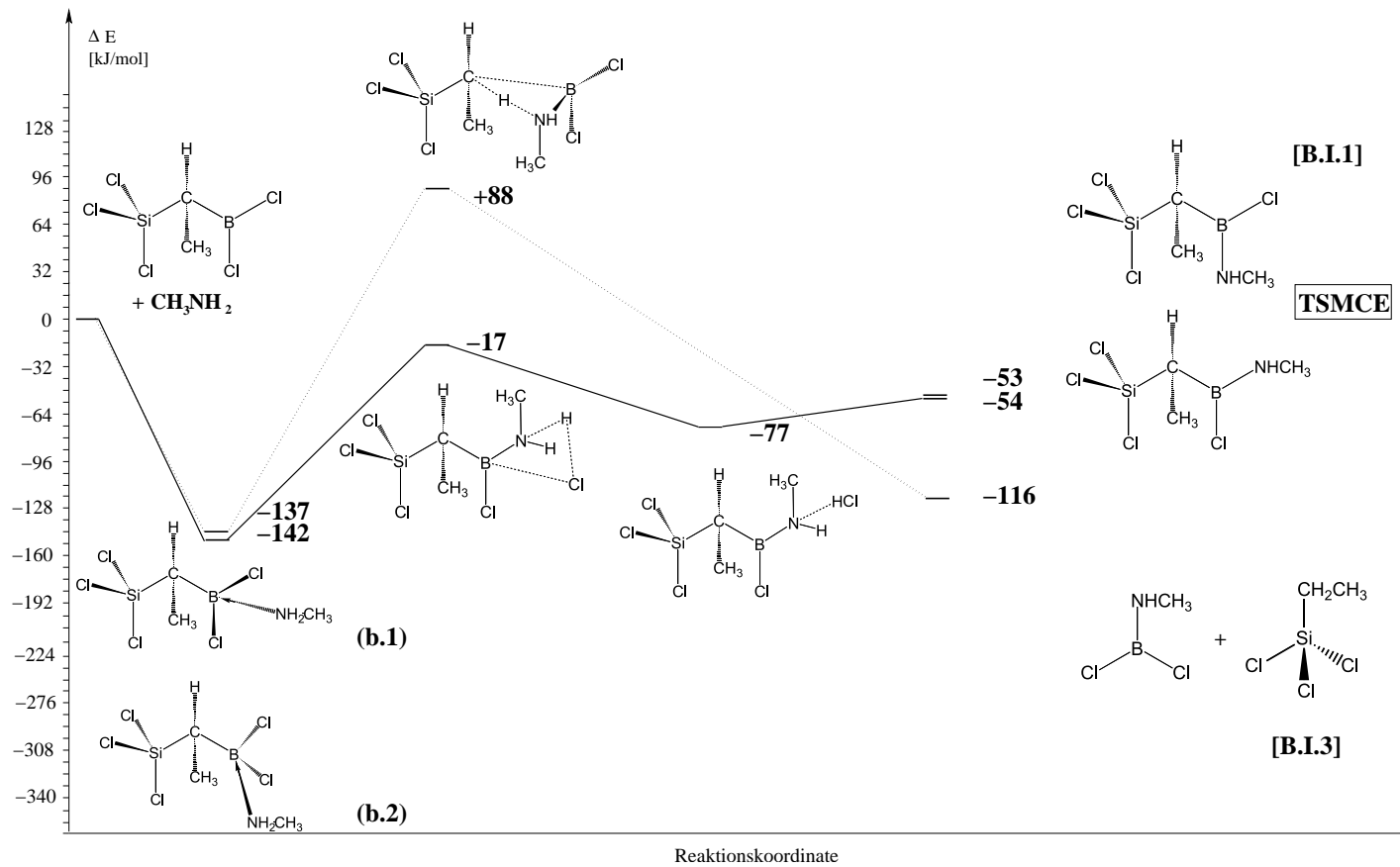


Abbildung 9.20: Erste Aminolyse an der Borseite von TSDE

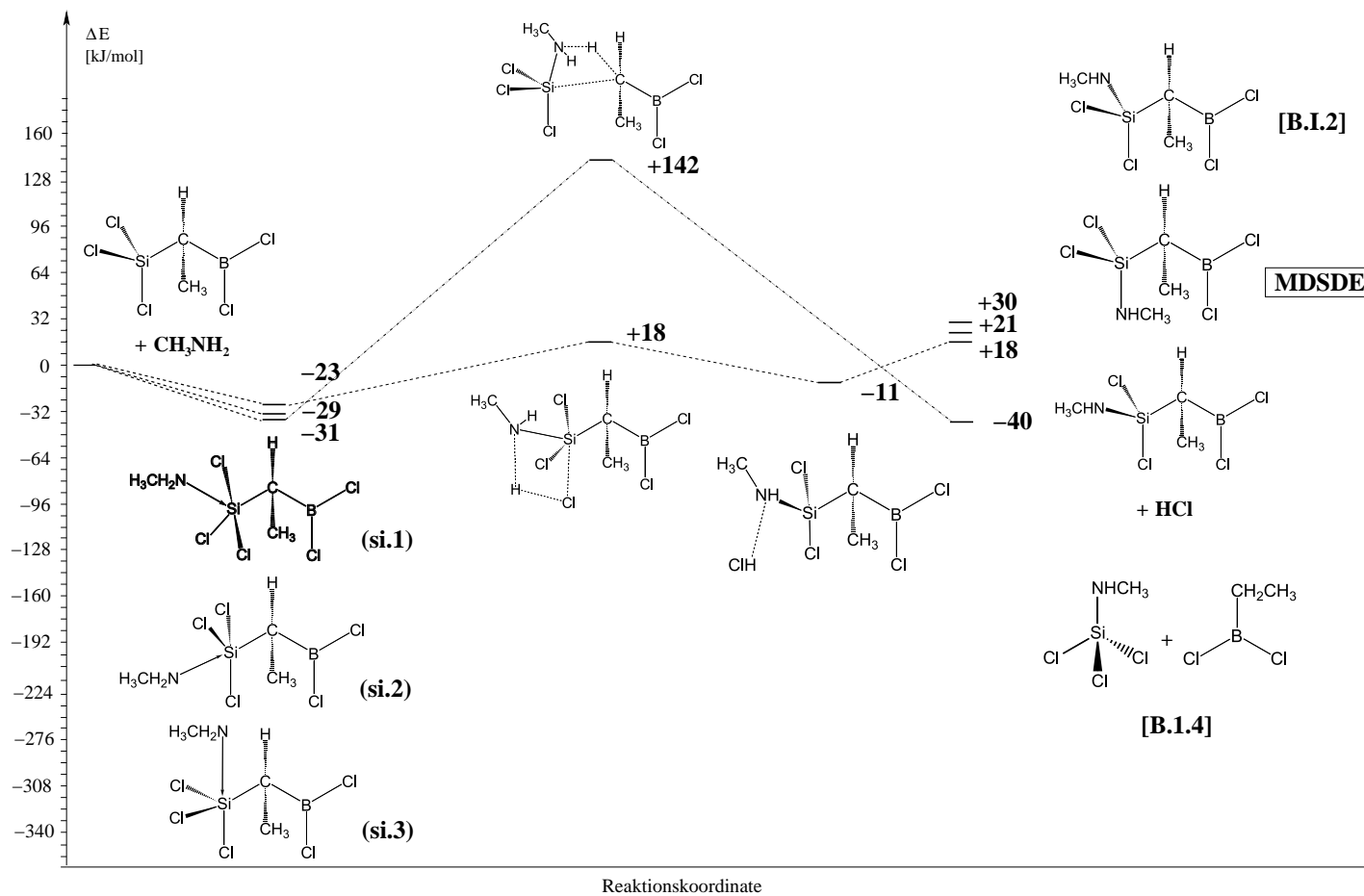


Abbildung 9.21: Erste Aminolyse an der Siliciumseite von TSDE

ler. Ausgehend von Addukt (si.1) wird das Produktkonformer gebildet, bei dem sich die Methylaminogruppe in *anti*-Position bezüglich des Methylrests befindet.

Nach der Bildung des Boraddukts (b.1) (Abbildung 9.20) aus NH_2CH_3 und TSDE kann genauso wie bei der Reaktion von TADB mit NH_3 die B-C-Bindung der Si-C-B-Einheit anstatt einer B-Cl-Bindung gebrochen werden, um die trigonal planare Umgebung des Boratoms wieder herzustellen (Reaktion B.I.3). Während dieser Reaktion wandert ein H-Atom intramolekular vom Stickstoff des Addukt-methylamins zum zentralen Kohlenstoff, und das Addukt dissoziiert in $\text{BCl}_2\text{NHCH}_3$ und $\text{SiCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ (Abbildung 9.20, gestrichelte Linie). Wenn man die Dissoziation des *cis*-Adduktkonformers betrachtet, ist der gesamte Prozess bezüglich der Edukte TSDE und NH_2CH_3 stark exotherm ($-116 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Die Barriere, die bei der Wasserstoffwanderung überschritten werden muss, ist $88 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ hoch. Der energetische Verlauf der Dissoziation des *trans*-Addukts wurde nicht untersucht. Es ist anzunehmen, dass die Barriere dieses Prozesses höher liegt, da die Wanderung des Wasserstoffatoms auf der sterisch weniger gut zugänglichen Seite zu erfolgen hat, auf der sich das Wasserstoffatom und der Methylrest der zentralen Ethylgruppe befinden. Eine Dissoziation der Siliciumaddukte ist ebenfalls möglich. Bei einer solchen Reaktion bricht die Si-C-Bindung der molekularen Einheit, und das Addukt zerfällt in $\text{SiCl}_3\text{NHCH}_3$ und $\text{BCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$. Dieser Prozess liefert $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Reaktion B.I.4, Abbildung 9.21, gestrichelte Linie).

9.3.2 Folgereaktionen

Zweite Aminolysen

Nach dem Austausch eines ersten Chloratoms gegen eine Methylaminogruppe an der Bor- oder Siliciumseite von TSDE kann eine erneute Substitution an den beiden Lewis-sauren Zentren stattfinden. Da angenommen werden kann, dass sich die energetischen Verläufe der einzelnen Reaktionen sehr ähnlich sind, wurden auch hier nur zweite Substitutionen an der Bor- und Siliciumseite von *trans*-TSMCE genauer betrachtet. Für die anderen Reaktionen wurden ausschließlich Reaktionswärmen berechnet. Die Energiedifferenzen zwischen Edukten und Intermediaten, Übergangszuständen sowie Produkten sind in Tabelle 9.7 zusammengefasst.

In der Gasphase ist die thermodynamisch und kinetisch bevorzugte Initialreaktion ein Angriff an der Borseite von TSDE. Eine zweite Substitution an der Borseite zu 1-(Trichlorsilyl)-1-di-(methylamino)borylethan (TSDME, Reaktionen B.II.1) verläuft wieder in drei Schritten (Adduktbildung, HCl-Abspaltung mit anschließender Bildung eines Wasserstoffbrücken-gebundenen Komplexes und Produktbildung). Man kann feststellen, dass ein erster Methylaminosubstituent an der Borseite die Lewis-Acidität des Bors stark reduziert: Die Bildung eines Addukts liefert wesentlich weniger Energie als während der ersten Substitutionsreaktion, und die Gesamtreaktion an B ist leicht endotherm ($+3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ bzw. $+2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Der Übergangszustand der Substitution an *trans*-TSMCE liegt aber immer noch unter dem energetischen Niveau der Edukte. Die starke Abnahme der Reaktivität des Bors mit steigendem

Edukte	Addukt	TS	Reaktions- wärme	Produkt + HCl	Reaktion No.
<i>trans</i> -TSMCE	-70	-11	+3	TSDME	B.II.1
+ CH ₃ NH ₂	-70	-17	+20	<i>trans, gauche</i> -BCl(NHCH ₃)-CHCH ₃ -SiCl ₂ (NHCH ₃)	} B.II.2
	≈-70 [†]	≈-17 [†]	+30	<i>trans, anti</i> -BCl(NHCH ₃)-CHCH ₃ -SiCl ₂ (NHCH ₃)	
	≈-70 [†]	≈-17 [†]	+34	<i>trans, eclipsed</i> -BCl(NHCH ₃)-CHCH ₃ -SiCl ₂ (NHCH ₃)	
<i>cis</i> -TSMCE	≈-70 [†]	≈-11 [†]	+2	TSDME	B.II.1
+ CH ₃ NH ₂	≈-70 [†]	≈-17 [†]	+21	<i>cis, anti</i> -BCl(NHCH ₃)-CHCH ₃ -SiCl ₂ (NHCH ₃)	} B.II.2
	≈-70 [†]	≈-17 [†]	+32	<i>cis, gauche</i> -BCl(NHCH ₃)-CHCH ₃ -SiCl ₂ (NHCH ₃)	
	≈-70 [†]	≈-17 [†]	+33	<i>cis, eclipsed</i> -BCl(NHCH ₃)-CHCH ₃ -SiCl ₂ (NHCH ₃)	
<i>anti</i> -MDSDE	≈-140*	≈-53*	-50	<i>anti, cis</i> -SiCl ₂ (NHCH ₃)-CHCH ₃ -BCl(NHCH ₃)	} B.II.3
+ CH ₃ NH ₂	≈-140*	≈-54*	-42	<i>anti, trans</i> -SiCl ₂ (NHCH ₃)-CHCH ₃ -BCl(NHCH ₃)	
	>-30*	<+18*	+32	<i>anti, gauche</i> -SiCl(NHCH ₃) ₂ -CHCH ₃ -BCl ₂	} B.II.4
	>-30*	<+18*	+38	<i>anti, eclipsed</i> -SiCl(NHCH ₃) ₂ -CHCH ₃ -BCl ₂	
<i>gauche</i> -MDSDE	≈-140*	≈-53*	-55	<i>gauche, trans</i> -SiCl ₂ (NHCH ₃)-CHCH ₃ -BCl(NHCH ₃)	} B.II.3
+ CH ₃ NH ₂	≈-140*	≈-54*	-42	<i>gauche, cis</i> -SiCl ₂ (NHCH ₃)-CHCH ₃ -BCl(NHCH ₃)	
	>-30*	<+18*	+29	<i>gauche, anti</i> -SiCl(NHCH ₃) ₂ -CHCH ₃ -BCl ₂	} B.II.4
	>-30*	<+18*	+32	<i>gauche, eclipsed</i> -SiCl(NHCH ₃) ₂ -CHCH ₃ -BCl ₂	
<i>eclipsed</i> -MDSDE	≈-140*	≈-53*	-50	<i>eclipsed, trans</i> -SiCl ₂ (NHCH ₃)-CHCH ₃ -BCl(NHCH ₃)	} B.II.3
+ CH ₃ NH ₂	≈-140*	≈-54*	-50	<i>eclipsed, cis</i> -SiCl ₂ (NHCH ₃)-CHCH ₃ -BCl(NHCH ₃)	
	>-30*	<+18*	+23	<i>eclipsed, anti</i> -SiCl(NHCH ₃) ₂ -CHCH ₃ -BCl ₂	} B.II.4
	>-30*	<+18*	+26	<i>eclipsed, gauche</i> -SiCl(NHCH ₃) ₂ -CHCH ₃ -BCl ₂	

[†] abgeschätzt durch einen Vergleich mit den Reaktionen von *trans*-TSMCE mit NH₂CH₃ an der Bor- und Siliciumseite

* abgeschätzt durch einen Vergleich mit den ersten Reaktionen von TSDE mit NH₂CH₃ an der Bor- und Siliciumseite

Tabelle 9.7: Energiedifferenzen (kJ·mol⁻¹) zwischen Edukten, Intermediaten und Produkten einer zweiten Aminolyse von TSDE.

Aminierungsgrad wurde auch bei den Ammonolysen von BCl_3 und TADB beobachtet (Abschnitte 9.1 und 9.2)

Eine zweite Substitution an der Siliciumseite von TSMCE kann sechs unterschiedliche Produkte liefern, bei denen die Methylaminosubstituenten *anti*, *gauche* oder *eclipsed* zum Methylrest der zentralen Ethylgruppe positioniert ist. Beim Betrachten von Tabelle 9.7 kann festgestellt werden, dass eine erste Substitution an der Borseite die Reaktivität der Siliciumseite beeinflusst. Ausgehend von *trans*-TSMCE liefert die Bildung eines Addukts, bei dem die Methylaminogruppe und ein Chloratom die axialen Positionen der trigonalen Bipyramide einnehmen, $29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mehr Energie als die Adduktbildung während der ersten Ammonolyse. Außerdem wird der Übergangszustand dieses Prozesses durch die Methylaminogruppe an B stark abgesenkt: Er liegt nun auch unterhalb des energetischen Niveaus der Edukte ($-17 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Die Gesamtreaktionen sind aber weiterhin ähnlich endotherm wie die Ersts substitutionen an der Si-Seite von TSDE. Ein allgemeiner Trend für die Stabilität der einzelnen Konformere kann nicht ausgemacht werden. Auffällig ist nur, dass auch hier die Konformere mit einem *eclipsed*-ständigen CH_3NH_2 -Substituenten an der Siliciumseite instabiler sind als die *anti*- und *gauche*-Konformere.

Natürlich ist auch eine Substitution an der Bor- oder Siliciumseite von MDSDE möglich (Reaktionen B.II.3 und B.II.4). Ein Angriff an der Borseite liefert die gleichen Produkte, wie eine Reaktion an der Siliciumseite von TSMCE. Diese Reaktionen sind exotherm, unabhängig davon, von welchem Konformer man startet (Tabelle 9.7). Bis auf die Bildung von *gauche*, *trans*- $\text{SiCl}_2(\text{NHCH}_3)\text{-CHCH}_3\text{-BCl}(\text{NHCH}_3)$ liefern alle weiteren Reaktionen weniger Energie als eine Ersts substitution an der B-Seite von TSDE.

Eine Zweitsubstitution am Siliciumzentrum von MDSDE ist endotherm: Die benötigten Energien liegen zwischen $+23$ und $+36 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Im Vergleich mit den Reaktionswärmern der Ersts substitution kann man eine Abnahme der Reaktivität des Si Zentrums feststellen.

Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass nur Zweitsubstitutionen an der Borseite von MDSDE exotherm sind. Alle weiteren Zweitsubstitutionen sind endotherm. Ein erster CH_3NH -Substituent an der Borseite beeinflusst die Reaktivitäten der Bor- und Siliciumseiten. Die Reaktivität der Borseite nimmt ab, die der Siliciumseite zu. Die Reaktivität des Siliciumzentrums nimmt durch eine Ersts substitution an Si leicht ab.

Lineare Verknüpfungen der molekularen Einheiten

Nach dem Austausch eines Chloratoms von TSDE gegen eine Methylaminogruppe kann das Stickstoffatom die Lewis-sauren Zentren eines weiteren TSDE-Moleküls angreifen. Bei einer solchen Reaktion werden zwei molekulare Si-C-B-Einheiten miteinander verknüpft. Auch für dieses System hat sich gezeigt, dass im ersten Schritt die Substitution eines Chloratoms gegen eine CH_3NH_2 -Gruppe an der Borseite von TSDE begünstigt ist. Daher wurde zunächst den Angriff des Stickstoffs der terminalen Methylaminogruppe in TSMCE am Borzentrum eines weiteren TSDE-Moleküls

untersucht (Reaktion B.II.5). Diese Reaktion lässt sich wieder als B-N-B-Verknüpfung bezeichnen.

Genauso wie eine Substitutionsreaktionen ist die lineare Verknüpfung der molekularen Einheiten eine Drei-Schritt-Reaktion (Abbildung 9.22 und Tabelle 9.8). Die

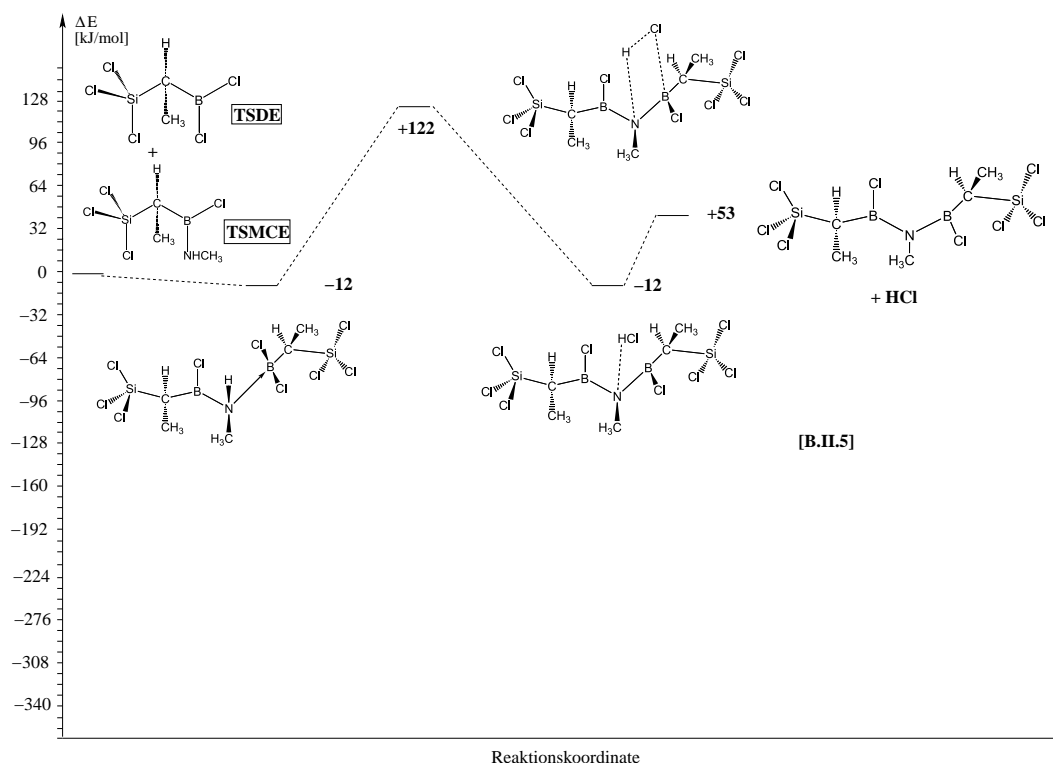
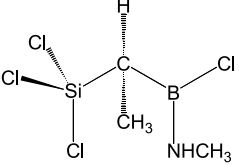
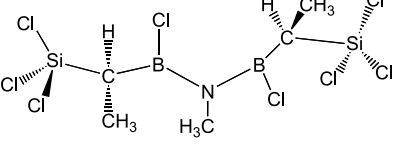
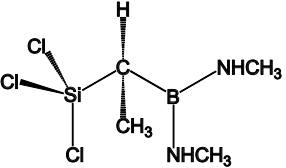
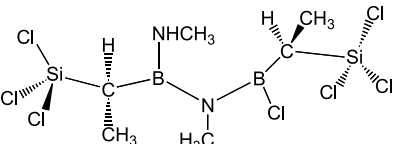
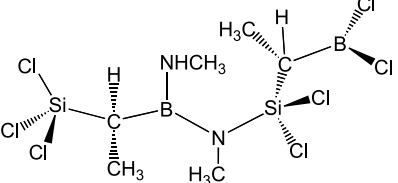


Abbildung 9.22: Mechanismus und energetischer Verlauf einer linearen Verknüpfung von molekularen Einheiten zwischen TSDE und TSMCE.

Adduktbildung im ersten Schritt ist nur leicht exotherm, sie liefert $-12 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die gesamte B-N-B-Verknüpfung ist endotherm mit $53 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Dieser Prozess ist nicht nur thermodynamisch gehemmt, sondern auch kinetisch. Die Barriere, die Addukt und Wasserstoffbrücken-gebundenen Komplex verbindet, ist mit $122 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ sehr hoch.

Da die Lewis-Basizität eines Stickstoffatoms in TSDME höher sein sollte als in TSMCE, sollte eine B-N-B-Verknüpfung der molekularen Einheiten zwischen TSDME und TSDE eine bessere Energiebilanz haben. Diese Annahme wurde durch die vorgenommenen Untersuchungen bestätigt: Die Bildung dieses Produkts ist leicht exotherm. Aus dem gleichen Grund ist zu erwarten, dass das Addukt stabiler ist und die Höhe des Übergangszustands reduziert wird (Reaktion B.III.1 in Tabelle 9.8). Auch eine Si-N-B-Verknüpfung der molekularen Einheiten wurde untersucht. Da aufgrund der höheren Lewis-Basizität des Stickstoffatoms in TSDME zu erwarten ist, dass eine Verknüpfung von TSDME mit TSDE (Reaktion B.III.2 in Tabelle 9.8) günstiger ist als die von TSMCE mit TSDE, wurde ausschließlich die erst genannte

Edukt + TSDE	Addukt	TS	Reaktions- wärme	Produkt + HCl	Reaktion No.
 <p>TSMCE</p>	-12	+122	+53		B.I.5
 <p>TSDME</p>	<-12 [†]	<+122 [†]	-1		B.II.1
	n.b.	n.b.	+54		B.II.2

[†] abgeschätzt durch einen Vergleich mit den stationären Punkten der Reaktion B.II.5.

Tabelle 9.8: Energiedifferenzen ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) zwischen Edukten und Intermediaten, Übergangszustand (TS) und Produkten der Reaktionen von TSMCE und TSDME mit TSDE (n.b. heißt nicht berechnet).

Reaktion betrachtet. Das Produktmolekül dieses Prozesses ist in Tabelle 9.8 skizziert. Im Vergleich zur B-N-B-Verknüpfung (Reaktion B.III.1 in Tabelle 9.8) ist diese Reaktion stärker endotherm: Ihr Ablauf erfordert einen Energiebetrag von $+54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Da im ersten Schritt der Aminolyse von TSDE sehr wahrscheinlich ein Chloratom an der Borseite von TSDE gegen eine Methylaminogruppe ausgetauscht wird, werden wenig TSDE aber viele TSMCE-Moleküle im Reaktionsgemisch vorhanden sein. Aus diesem Grund ist es wichtig, sich Gedanken zu den energetischen Verläufen der B-N-B- und Si-N-B-Verknüpfungen zwischen TSDME und TSMCE zu machen. Die bisherigen Untersuchungen haben gezeigt, dass mit abnehmender Zahl der Chlorsubstituenten an einem Borzentrum auch dessen Reaktivität sinkt. Es kann daher davon ausgegangen werden, dass eine B-N-B-Verknüpfung einen etwas höheren Übergangszustand und eine schlechtere Energiebilanz haben wird als Reaktion B.III.1. Der energetische Verlauf einer Si-N-B-Verknüpfung sollte etwas günstiger sein als der der Reaktion B.III.2, da die Reaktivität des Si-Zentrums durch eine erste Ammonolyse an der Borseite etwas gesteigert wird.

Aminolysen der Dissoziationsprodukte

Bei den Dissoziationen der $\text{H}_3\text{CH}_2\text{N}\cdot(\text{B})\text{TSDE}$ - und $\text{H}_3\text{CH}_2\text{N}\cdot(\text{Si})\text{TSDE}$ -Addukte (Reaktionen B.1.3 und B.1.4 in den Abbildungen 9.20 und 9.21) entstehen $\text{BCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ - und $\text{SiCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ -Moleküle. Die Chloratome und Ethylsubstituenten dieser Moleküle können gegen eine Methylaminogruppen ausgetauscht werden. Die Mechanismen und energetischen Verläufe der unterschiedlichen Substitutionsreaktion sollen an dieser Stelle kurz erläutert werden.

Der erste Schritt der Reaktion zwischen $\text{BCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ und NH_2CH_3 ist der Angriff des Stickstoffs des Methylamins am Borzentrum, aus der die Bildung eines Addukts resultiert (Abbildung 9.23). Die Adduktbildungsenergie beträgt $140 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Das ist etwas mehr als bei der Bildung des $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ -Addukts. Der Reaktionspfad gabelt sich im weiteren Verlauf: Entweder wird HCl abgespalten, und es bildet sich $\text{BCl}(\text{CH}_2\text{CH}_3)(\text{NHCH}_3)$ oder es entsteht nach der Eliminierung von Ethan $\text{BCl}_2\text{NHCH}_3$. Die Chlorwasserstoffabspaltung ist eine exotherme Reaktion ($-42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) mit einer Barriere, die unter dem energetischen Niveau der Edukte liegt ($-9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Der Wasserstoffbrücken-gebundene Komplex, der sich auf der Reaktionskoordinate zwischen dem Übergangszustand und den Produkten befindet, ist ebenfalls sehr stabil. Die Eliminierung von Ethan ist zwar stärker exotherm als die HCl -Abspaltung (Abbildung 9.23), beinhaltet aber eine wesentlich höhere Reaktionsbarriere. Der größere Energiegewinn während der Ethan-Abspaltung zeigt, dass eine B-C-Bindung thermodynamisch schwächer ist als eine B-Cl-Bindung. Aufgrund seiner hohen Barriere ist dieser Prozess jedoch gehemmt.

Das $\text{SiCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ -Molekül entsteht bei der Dissoziation des Silicium-Addukts (Reaktion B.1.4 in Abbildung 9.21). Im Beisein von NH_2CH_3 entsteht ein Silicium-Addukt mit einem 5-fach koordinierten Siliciumzentrum (Abbildung 9.24). Aufgrund der geringen Lewis-Acidität des Siliciumatoms liefert diese Adduktbildung nur 18

9.3. Aminolyse von TSDE

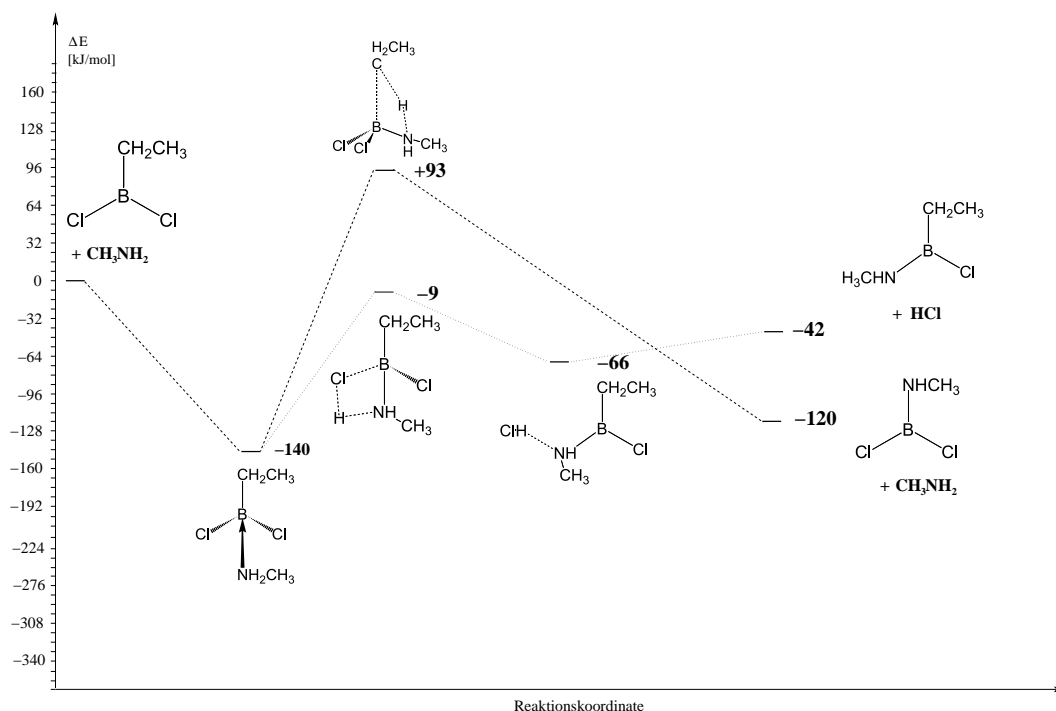


Abbildung 9.23: Energieverläufe der Mechanismen und energetische Verläufe von Reaktionen zwischen $\text{BCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ und Methylamin

$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Genauso wie die Reaktion von $\text{BCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ gabelt sich der Reaktionspfad an dieser Stelle und es wird entweder Chlorwasserstoff oder Ethan abgespalten. Beide Eliminierungen schließen eine Barriere ein, die entweder $30 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (HCl-Abspaltung) oder $202 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Ethan-Abspaltung) hoch sind. Die HCl-Abspaltung verläuft wieder über einen Wasserstoffbrücken-gebundenen Komplex. Die gesamte HCl-Eliminierung ist im Gegensatz zur Ethan-Abspaltung endotherm. Diese Beobachtung ist die gleiche, die bereits in Abschnitt 9.3.1 gemacht wurde: Eine Si-Cl-Bindung ist aus thermodynamischer Sicht stabiler als eine Si-C-Bindung, die dazugehörigen Substitutionsreaktionen sind aber kinetisch gehemmt.

9.3.3 Diskussion

In diesem Abschnitt werden berechnete Reaktionswärmen und Barrierrhöhen der verschiedenen Prozesse verglichen, um Informationen darüber zu bekommen, welche Prozesse bei einer Aminolyse von TSDE in der Gasphase besonders häufig auftreten. Die Aminolyse einer ersten B-Cl-Bindung von TSDE (Reaktion B.I.1 in Tabelle 9.6) besitzt eine sehr niedrige Reaktionsbarriere und ist stark exotherm. Aufgrund dieser Tatsachen ist anzunehmen, dass diese Reaktion die Hauptreaktion ist. Bei einer leicht erhöhten Temperatur kann auch ein Angriff von NH_2CH_3 an der Siliciumseite (Reaktion B.I.2) erfolgen. Die Dissoziationen der Addukte (Reaktionen B.I.3 und B.I.4) liefern zwar mehr Energie als die ersten Substitutionsreaktionen, sind aber

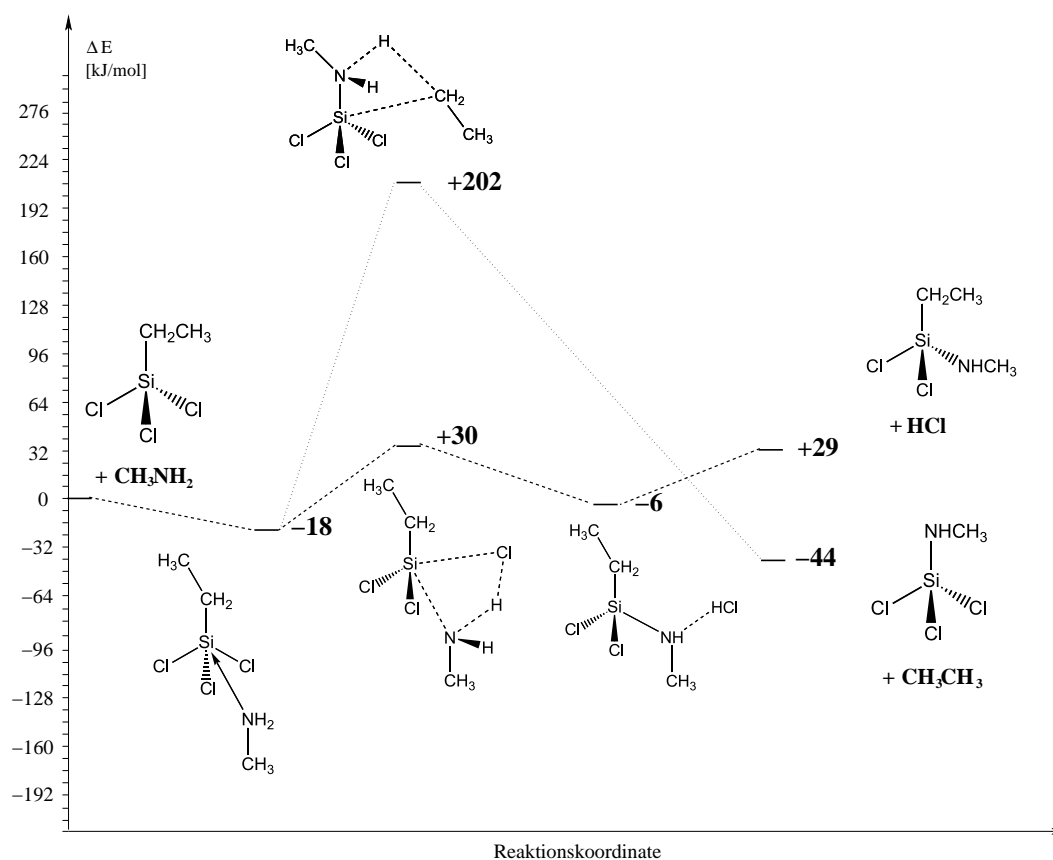


Abbildung 9.24: Energieverläufe der Reaktionen zwischen $\text{SiCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ und Methylamin

aufgrund ihrer sehr hohen Reaktionsbarrieren kinetisch gehemmt. Genauso wie die Dissoziationen der Addukte sind die Substitutionen der Ethylreste in $\text{BCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ und $\text{SiCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ gegen Methylaminogruppen exotherm, schließen aber eine hohe Barriere ein. Diese Tatsachen weisen darauf hin, dass die B-C- und Si-C-Bindungen im Vergleich zu B-Cl- und Si-Cl-Bindungen thermodynamisch instabiler, die Bindungsbrüche aber kinetisch gehemmt sind.

Wenn man sich die energetischen Verläufe der Folgereaktionen in den Tabellen 9.7 und 9.8 anschaut, kann man feststellen, dass nach der Substitution eines ersten Chloratoms gegen eine Methylaminogruppe an der Borseite von TSDE die Aminolyse der zweiten B-Cl-Bindung (Reaktion B.II.1) der thermodynamisch und kinetisch günstigste Prozess im fortgeschrittenen Stadium ist. Ein Angriff an der Siliciumseite (Reaktion B.II.2) wird aufgrund seiner Endothermizität nur als Nebenreaktion auftreten.

Tabelle 9.8 bietet einen Überblick über die Reaktionen, bei denen die molekularen Einheiten unter Bildung einer Si-N-B- bzw. B-N-B-Bindung miteinander verknüpft werden (Reaktionen B.II.5, B.III.1 und B.III.2). Es fällt auf, dass Reaktion B.II.5

stark endotherm ist und über eine hohe Reaktionsbarriere verfügt. Eine Reaktion zwischen TSDE und TSMCE direkt nach der ersten Aminolyse ist daher nicht zu erwarten. Nach einer zweiten Aminolyse steigt die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer B-N-B-Verknüpfung (Reaktion B.III.1). Da die Lewis-Acidität des angreifenden Stickstoffatoms in TSDME größer ist als in TSMCE, ist zu erwarten, dass die Abspaltung von HCl über eine niedrigere Barriere verläuft. Außerdem ist die Reaktion, im Gegensatz zu den weiteren Aminolysen, leicht exotherm. Es muss jedoch bedacht werden, dass das Auftreten dieses Prozesses stark von der lokalen Konzentrationen der Edukte abhängt. Da davon auszugehen ist, dass, in Analogie zu den Substitutionsreaktionen, mit zunehmenden Aminierungsgrad des angegriffenen Borzentrums auch die Reaktionswärmen abnehmen, sollte eine B-N-B-Verknüpfung zwischen TSDME und TSMCE aus energetischer Sicht unwahrscheinlicher sein. Eine Si-N-B-Verknüpfung von TSMCE und TSDE ist aufgrund ihrer schlechten Energiebilanz nicht zu erwarten.

9.3.4 Zwischenresümee

Die Untersuchungen der Reaktionen von TSDE mit Methylamin haben gezeigt, dass die Substitution eines ersten Chloratoms gegen eine Methylaminogruppe an der Borseite von TSDE (Reaktion B.I.1) die wichtigste Initialreaktion in der Gasphase ist. Eine Aminolyse an Si (Reaktion B.I.2) ist thermodynamisch ungünstig, könnte aber bei etwas höheren Temperaturen als Nebenreaktion zu beobachten sein. Die Dissoziationen der Methylaminaddukte von TSDE an der Bor- und Siliciumseite (Reaktionen B.1.3 und B.1.4) sind aufgrund ihrer hohen Reaktionsbarrieren nicht zu erwarten. Im fortgeschrittenen Stadium der Reaktion sollte zunächst eine zweite Aminolyse von TSDE an der Borseite zur Bildung von TSDME (Reaktion B.II.1) stattfinden. Das Stickstoffatom der terminalen Aminogruppe dieses Moleküls kann dann an der Borseite von TSDE, TSMCE oder TSDME angreifen, so dass sich eine B-N-B-Bindung bildet. Diese Reaktionen werden mit zunehmenden Aminierungsgrad des angegriffenen Borzentrums energetisch ungünstiger. Da die Barrieren dieser Prozess wahrscheinlich höher sind als die der endothermen Substitutionen an der Siliciumseite, spielen die Wärme des Systems und die Konzentrationen der Edukte eine entscheidende Rolle, welcher Prozess im fortgeschrittenen Stadium abläuft. Das Verknüpfen einer Si-C-B-N- mit einer Si-C-B-Einheit über Silicium zur Bildung einer Si-N-B-Bindung ist aufgrund der schlechten Energiebilanz nicht zu erwarten. Die Stabilität der B-C- und Si-C-Bindungen im Vergleich zu B-Cl- und Si-Cl-Bindungen ist auf die kinetische Hemmung der Reaktionen zurückzuführen, die zu einem Bindungsbruch führen.

9.4 Vergleich der Systeme

Nachdem verschiedene Gasphasenreaktionen in den Systemen BCl_3/NH_3 , TADB/NH_3 und $\text{TSDE}/\text{NH}_2\text{CH}_3$ untersucht wurden, sollen an dieser Stelle die erhaltenen Ergebnisse miteinander verglichen werden.

Bei der Untersuchung aller Systeme hat sich gezeigt, dass die Reaktivität des Borzentrums mit abnehmender Zahl an Chlorsubstituenten kleiner wird. Das ergab sich aus den mit fortlaufender Aminierung kleiner werdenden Adduktbildungsenergien und den abnehmenden Reaktionswärmern der einzelnen Substitutionsschritte. Wenn man die Energiegewinne durch die Bildung von Addukten miteinander vergleicht, stellt man fest, dass die Komplexierungen von TSDE und $\text{BCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ mit Methylamin mehr Energie liefern als die von TADB und BCl_3 mit Ammoniak. Zusätzlich ist zu bemerken, dass im Vergleich zu den Ammonolysen von TADB und BCl_3 die Komplexierung von TSDE mit Methylamin und die anschließende HCl -Eliminierung (Reaktion B.I.1) die meiste Energie liefern. Es kann drei Gründe für diese Tatsachen geben:

- NH_2CH_3 ist eine stärkere Lewis-Base als NH_3 .
- Die Boratome in $\text{BCl}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ und TSDE sind viel reaktiver als in BCl_3 und TADB.
- Die beiden erst genannten Punkte treffen zu.

Um herauszufinden, welcher der drei Gründe die Unterschiede in den Reaktivitäten bewirkt, wurde zusätzlich die Reaktion von TSDE mit NH_3 untersucht (Abbildung 9.25). Die Rechnungen haben ergeben, dass die Komplexierungsenergie

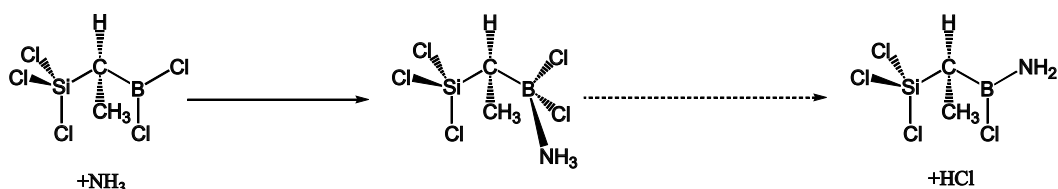


Abbildung 9.25: Die Reaktion von TSDE mit NH_3

$-115 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ und die Reaktionsenergie $-39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ beträgt (Tabelle 9.9). Bei einem Vergleich der Substitutionsreaktionen an TSDE kann man feststellen, dass die Komplexierungs- und Reaktionsenergie bei der Reaktion mit NH_2CH_3 höher sind als die bei der Reaktion mit NH_3 . Aus diesem Grund kann man annehmen, dass NH_2CH_3 die stärkere Lewis-Base ist. Um herauszufinden, ob das Borzentrum in TADB oder TSDE reaktiver ist, werden die Energieverläufe der ersten Ammonolysen von TSDE und TADB miteinander verglichen. Da die Addukt- und Produktbildung im Fall von TSDE stärker exotherm ist als bei der Reaktion an TADB, lässt sich schließen, dass das Boratom in TSDE eine stärkere Lewis-Säure ist als das in TADB. Die Berechnungen von Elektronendichten oder ein Vergleich der Energien

9.4. Vergleich der Systeme

Edukte	ΔE_{Addukt}	ΔE_{Reakt}
TSDE + NH ₂ CH ₃	-142	-54
TSDE + NH ₃	-115	-39
TADB + NH ₃	-91	- 21

Tabelle 9.9: Energiedifferenzen ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) zwischen Edukten und Komplexen (ΔE_{Addukt}) sowie Produkten (ΔE_{Reakt}) der Reaktionen von TADB mit NH₃ und TSDE mit NH₂CH₃.

der Grenzorbitale liefern keine Resultate, die diese Beobachtung bestätigen können. Da die Boratome in Aminodichlorboran (ADCB), dem Produkt der ersten Substitution an BCl₃, und in TADB die gleiche Anzahl Chlor- und Stickstoffsubstituenten haben, wäre eine ähnliche Reaktivität zu erwarten. Beim Vergleich der Komplezierungsenergien und der Reaktionswärmen wird jedoch klar, dass das Borzentrum in TADB reaktiver ist als das in ADCB. Der Grund dafür mag darin liegen, dass die zentrale Aminogruppe in TADB im Gegensatz zum ADCB zwei Lewis-saure Nachbarn besitzt und das freie Elektronenpaar des Stickstoffs gleichzeitig das B- und das Si-Zentrum zu stabilisieren hat. Die Eliminierung von Chlorwasserstoff aus dem TADB-Addukt erfordert das Überschreiten einer, relativ zum Addukt, höheren Barriere als die HCl-Abspaltung aus dem ADCB-Addukt. Die stärkere kinetische Hinderung der TADB Ammonolyse ist möglicherweise darauf zurückzuführen, dass der Cl₃SiNH-Substituent größer ist als der NH₂-Substituent in ADCB.

Der energetische Verlauf der Substitution eines Chloratoms gegen einen Methylaminosubstituenten an der Siliciumseite von TSDE (Reaktion B.I.2) ähnelt, bis auf die Barrierehöhe, dem der ersten Ammonolyse an der Siliciumseite von TADB (Reaktion A.I.2). Die Adduktbildungen liefern nahezu die gleichen Energiemengen, und die Gesamtreaktionen sind vergleichbar endotherm, nur ist die Barriere der HCl-Eliminierung aus dem TSDE-Addukt niedriger. Der -CHCH₃BCl₂-Substituent und das Vernetzungsagens NH₂CH₃ führen also dazu, dass das Lösen einer Si-Cl-Bindung während der TSDE Aminolyse kinetisch günstiger ist als während der TADB Ammonolyse. Auf die Stärke der Si-Cl-Bindung hat der -CHCH₃BCl₂-Substituent in TSDE und das Methylamin jedoch den gleichen Einfluss auf wie der -NH-BCl₂-Substituent in TADB und das Vernetzungsagens Ammoniak.

Genauso wie die innere B-N- bzw. Si-N-Bindung der Addukte während der ersten Ammonolyse an TADB brechen können (Reaktion A.I.3), ist auch eine Dissoziation der Bor- und Siliciumaddukte von TSDE unter Brechen der B-C/Si-C-Bindungen möglich (Reaktionen B.I.3 und B.I.4). Im Vergleich zu der Dissoziation des Ammoniakaddukts an der Borseite von TADB ist die Dissoziation von des Methylaminaddukts von TSDE stärker exotherm, hat aber eine höhere Barriere. Ein gleiches Verhalten kann man auch für die Dissoziationen der Ammoniak- und Methylaminaddukte von TADB bzw. TSDE an der Siliciumseite ausmachen. Diese Tatsache

ist ein Hinweis darauf, dass die inneren B-C-bzw. Si-C-Bindungen im Vergleich zu den B-N/Si-N-Bindungen in TADB instabiler sind. Das Brechen der B-C- und Si-C-Bindungen ist jedoch aufgrund der hohen Reaktionsbarrieren kinetisch gehemmt. Im Fall der Reaktionen, in denen molekulare Einheiten der Precursoren linear miteinander verknüpft werden, wurde zwischen B-N-B- und Si-N-B-Bindungsbildungen unterschieden. Angriffe einer terminalen Aminogruppe an der Siliciumseite eines weiteren TADB bzw. TSDE Moleküls (Si-N-Si Verknüpfungen) wurden hingegen nicht betrachtet. Die Reaktion zwischen TSDE und TSMCE, Hauptprodukt der ersten Aminolyse von TSDE, (Reaktion B.II.5) ist energetisch ungünstig: Sie hat eine hohe Barriere und ist stark endotherm. Diese Tatsachen lassen sich wie folgt erklären: Einerseits ist die Lewis-Basizität des Stickstoffs der terminalen Aminogruppe in TSMCE nicht hoch. Außerdem müssen sich im Produktmolekül zwei Boratome ein freies Elektronenpaar des Stickstoffatoms „teilen“. Die beiden Borzentren werden zusätzlich nur noch durch jeweils eine π -Rückbindung eines einzelnen Chloratoms stabilisiert. Die Elektronenlücke am Bor wird also in der Kette weniger gut gefüllt als in den beiden Eduktmolekülen. Wie erwartet zeigt die Reaktion zwischen zwei TSDME-Molekülen (Reaktion B.II.1 in Tabelle 9.8) eine bessere Energiebilanz, denn im Produktmolekül sind beide Borzentren mit Stickstoffatomen verknüpft. Bei einer B-N-B-Verknüpfung zwischen TADB und TACBA (Reaktion A.II.5) hat das terminale Stickstoffatom in TACBA eine höhere Lewis-Basizität. Außerdem hat jedes Bor $\frac{3}{2}$ benachbarte N und einen Chlorsubstituenten, so dass diese Reaktion exotherm verläuft. Eine B-N-B-Verknüpfung zwischen zwei TACBA Molekülen (Reaktion A.II.9) ist endotherm, da sie zu einem Dimer mit einem vollständig aminierten Borzentrum führt. Für die Reaktion zwischen zwei TSMCE-Molekülen ist hingegen zu erwarten, dass sie aufgrund der größeren Stabilisierung der Elektronenlücken der Boratome in der Kette energetisch günstiger verläuft. Wenn man einen Vergleich zwischen den untersuchten Si-N-B-Verknüpfungen in den Systemen TADB/ NH_3 und TSDE/ NH_2CH_3 anstellt, wird klar, dass die Si-N-B-Verknüpfung zwischen TSDME und TSDE (Reaktion B.III.2) thermodynamisch noch ungünstiger verläuft als zwischen TACBA mit TADB (Reaktion A.II.5). Aufgrund der vergleichbaren Reaktivitäten der Ammonolysen an den Siliciumseiten von TSDE und TADB würde man eher gleiche Energiebilanzen erwarten.

Bei der Behandlung der Ammonolyse von BCl_3 hat sich gezeigt, dass DACB sehr stabile Trimere mit einem vierfach koordinierten Borzentrum bildet. Die große Stabilität dieser Trimere ist auf intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den axialen Aminogruppen zurückzuführen. Es ist daher anzunehmen, dass in der Gasphase nach der zweiten Ammonolyse von BCl_3 die Oligomerisierung einsetzt. Auch TACBA (das erste Substitutionsprodukt der Ammonolyse von TADB) bildet sehr stabile Trimere. Bei diesem Molekül kommt die Stabilisierung aber durch Wechselwirkungen zwischen den Chloratomen der SiCl_3 Gruppen und den H-Atomen der Ringaminogruppen zustande. Für das System TSDE/ NH_2CH_3 wurden keine Ringbildungen untersucht. Es ist aber anzunehmen, dass auch hier nach der zweiten Substitution eines Chloratoms an der Borseite von TSDE sehr stabile BN Sechsringe gebildet werden können.

Zusammenfassend kann man also feststellen, dass das System Bortrichlorid/Ammoniak als Modellsystem für die Reaktionen, die an den Borzentren von TSDE und TADB ablaufen, gut geeignet ist. Die besonders stabilen Borazanderivate, die während der Ammonolyse von BCl_3 in der Gasphase entstehen werden, sollten auch in den Polymeren, die nach Ammonolyse bzw. Aminolyse von TADB und TSDE entstehen, zu finden sein.

Wenn man die Reaktionen von TSDE und TADB vergleicht, kann man eindeutig feststellen, dass der Austausch der zentralen Aminogruppe in TADB gegen eine Ethylgruppe und die Benutzung von NH_2CH_3 anstatt von NH_3 starke Auswirkungen auf die Reaktivität eines Systems hat. Die erste Aminolyse einer B-Cl Bindung wird im Vergleich zu TADB noch stärker begünstigt. Außerdem ist die Wahrscheinlichkeit, dass Si-N-B-Verknüpfungen zwischen Si-CHCH₃-B-N₂- und Si-CHCH₃-B-Einheiten auftreten, geringer als während der Ammonolyse von TADB.

Kapitel 10

Abschätzung von Lösungsmittelleffekten

In diesem Kapitel wird untersucht, welchen Einfluss zusätzliche Lösungsmittelmoleküle auf die Mechanismen und die energetischen Verläufe von Reaktionen haben, die während der Ammonolysen von BCl_3 und TADB bzw. der Aminolyse von TSDE stattfinden.

Aus didaktischen Gründen wird zunächst das System TADB/ NH_3 behandelt. Anschließend wird über die Ergebnisse berichtet, die aus Car-Parrinello-Simulationen der Reaktionen von BCl_3 mit NH_3 und TSDE mit NH_2CH_3 stammen.

10.1 Ammonolyse von TADB

Die Berechnungen am System TADB/ NH_3 erfolgten mit Hilfe zeitunabhängiger Methoden. Genauso wie bei den Gasphasenreaktionen in Kapitel 9 wurden für alle Geometrieoptimierungen und Energiebestimmungen ein Valenz-triple-zeta Basissatz mit einer Polarisationsfunktion (TZVP) für alle Atome benutzt. [181] Analog zu den vorausgegangenen Berechnungen wurden die Minima auf der PHF mit dem TURBO-MOLE 5.1 Programmpaket bestimmt, [182, 183] in das ein Quasi-Newton-Raphson-Geometrieoptimierungsverfahren implementiert ist. Übergangszustände wurden wieder mit Hilfe eines *eigenvector-following* Verfahrens lokalisiert. [184] Die Geometrieoptimierungen wurden in zwei Schritten durchgeführt: Einer Voroptimierung auf RI-BP Niveau [104, 114, 120, 185] folgte eine Nachoptimierung mit RI-MP2. [100, 105] Die zur Abschätzung der Absenkung der Übergangszustände benötigten Dipolmomente wurden auf RI-MP2 Niveau bestimmt. ¹

¹Bei einer Rechnung mit Störungstheorie ist die Wellenfunktion nicht auf Eins normiert. Das Dipolmoment wird daher nicht als Erwartungswert des Dipolmomentoperators $\mu = \int \psi_n^{(0)*} \hat{\mu} \psi_n^{(0)} d\tau$ sondern, analog zum experimentellen Vorgehen, als Antwort (*response*) des Systems auf ein äußeres elektrisches Feld nach $\mu = \frac{dE}{d\lambda} |_{\lambda=0}$ (siehe Gleichung 5.43 auf Seite 44) bestimmt.

10.1.1 Erste Ammonolysen: Abschätzung der Solvenseffekte mit Hilfe von Clustermodellen

Um herauszufinden, wie sich die energetischen Verläufe der Ammonolysen an der Bor- oder Siliciumseite von TADB aufgrund von Solvenseffekten ändern, wurden Addukte, Übergangszustände, Intermediate und Produkte durch zwei weitere Ammoniakmoleküle stabilisiert. Dazu wurden Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Stickstoffatomen der Solvensammoniakmoleküle und den H-Atomen der terminalen Aminogruppen bzw. dem Adduktammoniak gebildet. Diese Cluster wurden geometrieoptimiert. Aufgrund des hohen Rechenzeitaufwands wurde auf die Berechnung der zweiten Ableitungen verzichtet. Der Energiegewinn aufgrund dieser H-Brücken wurde mit einer gleich noch näher zu bestimmenden mittleren Stärke einer Wasserstoffbrückenbindung in NH_3 verglichen. Zusätzlich wurden noch H-Brücken zwischen einem NH_3 -Molekül und einem Chloratom sowie dem H-Atom und dem freien Elektronenpaar der zentralen Aminogruppe betrachtet. Zunächst wird die mittlere Stärke der H-Brücken in Ammoniak diskutiert.

Wasserstoffbrückenbindungen in Ammoniak

Da in festem Ammoniak alle drei Wasserstoffatome eines NH_3 -Moleküls H-Brücken ausbilden, [216] muss ein einzelnes freies Elektronenpaar von Stickstoff drei Wasserstoffbrückenbindungen annehmen. Um einen Eindruck davon zu bekommen, wie stark H-Brücken in Ammoniak sind, wurde die Stärke von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen 2-5 Ammoniakmolekülen bestimmt (Abbildung 10.1). Die Bildung

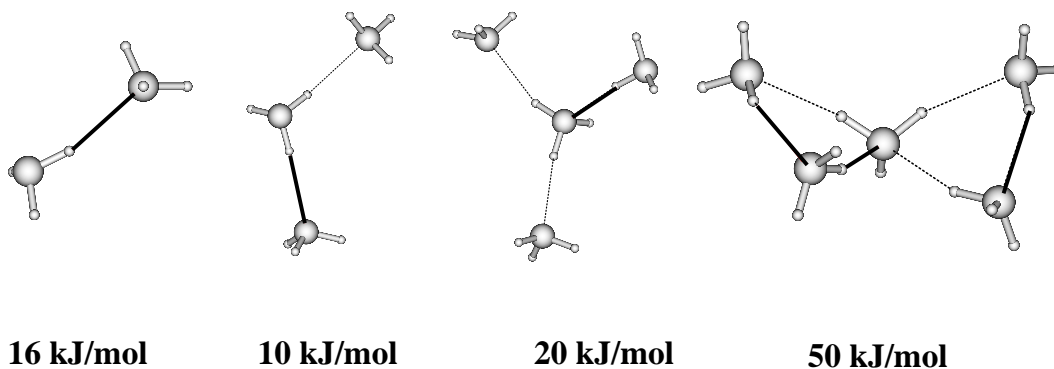


Abbildung 10.1: Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Ammoniakmolekülen: Die Energien beziehen sich auf die neu gebildeten H-Brücken, die als dunkle Linie dargestellt sind.

einer ersten H-Brücke zwischen zwei NH_3 -Molekülen liefert $16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Das ist in Übereinstimmung mit anderen theoretischen Ergebnissen. [217, 218] Ein drittes Ammoniakmolekül bindet mit seinem freien Elektronenpaar an das NH_3 -Dimer. Der Energiegewinn durch diese neu gebildete Bindung beträgt $10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Zusammen mit der ersten H-Brückenbindung beträgt das arithmetische Mittel für die Bindungs-

stärke $13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Addition eines vierten Ammoniakmoleküls über eines seiner H-Atome liefert $20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Wenn man diesen Wert in die Mittelwertberechnung einbezieht, steigt dieser auf $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ an. Eine sehr stabile Anordnung von fünf NH_3 -Molekülen ist eine Schmetterling-ähnliche Struktur. Im Vergleich zu $(\text{NH}_3)_4$ werden drei weitere H-Brücken gebildet, die einen Energiegewinn von $50 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ liefern. Wenn man alle Wasserstoffbrückenbindungen berücksichtigt werden, beträgt deren Stärke im Mittel $16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Das ist in guter Übereinstimmung mit einem experimentellen Wert aus der Literatur von $<20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. [216]

Substitution an der Borseite von TADB

TADB, das $\text{H}_3\text{N}\cdot(\text{B})\text{TADB}$ -Addukt, der Übergangszustand und TACBA können durch Wasserstoffbrückenbindungen zu Solvensammoniakmolekülen stabilisiert werden (Abbildung 10.2). H-Brücken können zu den Chlorsubstituenten an der Bor- und Siliciumseite, den Wasserstoffatomen der terminalen und zentralen Aminogruppen bzw. des Adduktammoniaks und zu dem freien Elektronenpaar der zentralen Aminogruppe ausgebildet werden. Die Energiegewinne, die durch die Bildung solcher H-Brücken zustande kommen, sind in der zweiten Spalte von Tabelle 10.1 zusammengefasst. Zunächst wird die Stärke der H-Brücken zwischen den Chloratomen und NH_3 behandelt. Es fällt auf, dass alle $\text{Cl}\cdots\text{H}$ -Wasserstoffbrückenbindungen sehr schwach sind und ihre Stärken sich während der Reaktion nicht wesentlich ändern. Die Bindungsstärke der H-Brücken zwischen dem Chloratom an der Siliciumseite und NH_3 wurden nicht explizit berechnet sondern nur abgeschätzt: Die Anzahl der Chlorsubstituenten an der Siliciumseite bleibt während der Reaktion gleich, also sollte auch die Stabilisierungsenergie gleich bleiben. Auffällig ist, dass die $\text{Si-Cl}\cdots\text{H}_3\text{N}$ -Wasserstoffbrückenbindungen stärker sind als die $\text{B-Cl}\cdots\text{H}_3\text{N}$ -Wasserstoffbrückenbindungen. Das liegt wahrscheinlich daran, dass das Siliciumatom eine schwächere Lewis-Säure ist als Bor und die p-Elektronen der Chloratome an der Si-Seite nicht so stark an einer Rückbindung beteiligt sind.

Stabilisierungen über die Wasserstoffatome der zentralen Aminogruppen liefern mehr Energie (Tabelle 10.1). Die Stärke der H-Bindungen schwankt zwischen $-33 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ im $\text{H}_3\text{N}\cdot(\text{B})\text{TADB}$ -Addukt und $-44 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ in TADB und dem Übergangszustand. Der Grund für die schwache H-Brückenbindung im Addukt mag darin liegen, dass das Boratom durch die Komplexbildung mit Ammoniak sehr gut stabilisiert wird und die partielle BN Doppelbindung der Si-N-B-Einheit schwächer wird. Dadurch nimmt die Polarisierung der zentralen NH-Gruppe ab und die H-Brücke wird schwächer. Dieser Effekt sollte auch bei dem Wasserstoffbrücken-gebundenen Komplex und bei den Produkten eine Rolle spielen, ist dort jedoch nicht so stark. Der große Energiegewinn bei der Solvation des Übergangszustands ist auf die zusätzliche Stabilisierung des sich absplittenden Chloratoms zurückzuführen.

Da das freie Elektronenpaar des Stickstoffs der zentralen Aminogruppe in eine partielle B-N-Doppelbindung eingebunden ist, sind Wasserstoffbrücken zu einem Solvensmolekül nicht so stark. Die Ausnahme ist hier erneut der Übergangszustand, die Stabilisierungsenergie beträgt $-26 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

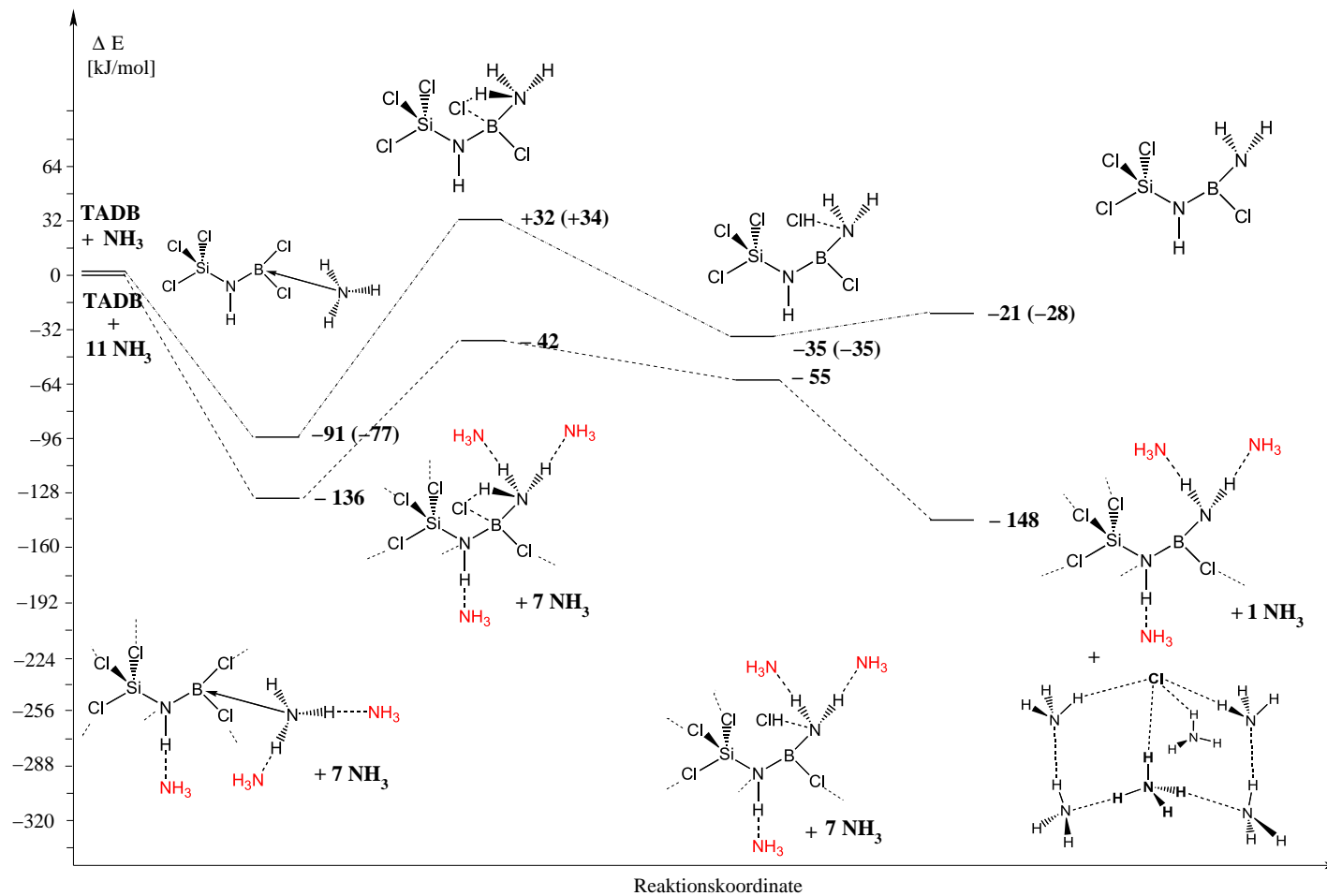


Abbildung 10.2: Energetischer Verlauf der ersten Ammonolyse an der Borseite von TADB in Gasphase und in Lösung (H-Brücken zu den Chlorsubstituenten und dem freien Elektronenpaar der zentralen Aminogruppe sind nicht eingezeichnet)

10.1. Ammonolyse von TADB

H-Brücke zu	Molekül	Reaktion an B Stabilisierungs- energie	Reaktion an Si Stabilisierungs- energie
zentralem NH (Wasserstoff)	TADB	-44	-44
	H ₃ N·(B)TADB/H ₃ N·(Si)TADB	-33	-13
	Übergangszustand	-44	-29
	H-Brücken-gebundener Komplex	-36	-38
	Produkt	-39	-38
zentralem NH (freies Elektronenpaar)	TADB	-9	-9
	H ₃ N·(B)TADB/H ₃ N·(Si)TADB	-8	-8
	Übergangszustand	-26	-4
	H-Brücken-gebundener Komplex	-13	-6
	Produkt	-10	-9
-Si-Cl	TADB	-5	-5
	H ₃ N·(B)TADB/H ₃ N·(Si)TADB	-5 ^e	-3
	Übergangszustand	-5 ^e	-13
	H-Brücken-gebundener Komplex	-5 ^e	-1
	Produkt	-5 ^e	-4
-B-Cl	TADB	-1	-1
	H ₃ N·(B)TADB/H ₃ N·(Si)TADB	-3	-1 ^e
	Übergangszustand	-1	-1 ^e
	H-Brücken-gebundener Komplex	0	-1 ^e
	Produkt	-2	-1 ^e
terminalem NH ₂ oder Addukt NH ₃	TADB	—	—
	H ₃ N·(B)TADB/H ₃ N·(Si)TADB	-52	-33
	Übergangszustand	-53	-63
	H-Brücken-gebundener Komplex	-37	-37
	Produkt	-29	-29

^e abgeschätzt durch einen Vergleich mit ähnlichen H-Brücken in TADB

Tabelle 10.1: Stabilisierungsenergien ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Solvensammoniakmolekülen und Aminogruppen sowie Chloratomen Solvensammoniakmolekülen in Edukten, Produkten, Intermediaten und Übergangszuständen der ersten Ammonolysen (Bor oder Siliciumseite) von TADB

Die größte Solvenseffekt kommt durch H-Brücken zwischen den Wasserstoffatomen der terminalen NH₂-Gruppen bzw. der Adduktammoniakmoleküle und den Solvensmolekülen zustande. Wenn das H₃N·(B)TADB-Addukt gebildet wird, wird Ladungsdichte teilweise von Stickstoff zum Bor übertragen. Als Konsequenz wird die Wechselwirkung zwischen den H-Atomen des Adduktammoniaks und den Lösungsmittel-NH₃ besonders stark: Anstatt $-16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ beträgt der Energiegewinn $-52 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Der gleiche Effekt ist auch bei der Stabilisierung des Übergangszustands zu beob-

achten. Die H-Brücken zu den Wasserstoffatomen der terminalen NH_2 -Gruppe im H-Brücken-gebundenen Komplex und im Produkt sind etwas schwächer (-37 und $-29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

Da nach der Eliminierung von Chlorwasserstoff direkt festes Ammoniumchlorid ausfällt, ist eine starke energetische Absenkung der Produktseite zu erwarten. Um einen Eindruck von dem Energiegewinn zu bekommen, wurde ein Ammoniumchloridmolekül untersucht, das von fünf Ammoniakmolekülen umgeben ist (Abbildung 10.3) Relativ zu sechs Ammoniakmolekülen und einem HCl-Molekül beträgt die Stabilisie-

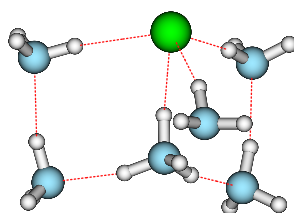


Abbildung 10.3: Solvatisierung von Ammoniumchlorid

– $131 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Da das Ammoniumchloridmolekül durch weitere Ammoniakmoleküle sicherlich noch mehr stabilisiert wird, ist die berechnete Stabilisierungsenergie nur eine untere Grenze für den wahren Wert.

Die gewonnenen Erkenntnisse über die Stärken der verschiedenen H-Brücken lassen sich nun addieren und mit dem energetischen Verlauf der Reaktion in Gasphase korrelieren, so dass man das einen modifizierten energetischen Verlauf für eine Reaktion in Lösung erhält. Bei der Berechnung dieses energetischen Verlaufs ist zu beachten, dass zur Bildung des $\text{H}_3\text{N}\cdot(\text{B})\text{TADB}$ -Addukts drei Wasserstoffbrückenbindungen zum freien Elektronenpaar des Stickstoffs des Adduktammoniaks gebrochen werden müssen. Dieser Prozess benötigt $48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Eine Skizze des energetischen Verlaufs in Lösung wird in Abbildung 10.2 gezeigt. Die Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Ammoniak und den Chlorsubstituenten sowie dem freien Elektronenpaar der zentralen Aminogruppe sind der Übersicht halber nicht eingezeichnet. Man kann feststellen, dass der Übergangszustand durch die zusätzlichen Ammoniakmoleküle so stark stabilisiert wird, dass er unterhalb des energetischen Niveaus der Edukte liegt. Die Höhe der Reaktionsbarriere relativ zum Addukt nimmt aufgrund der Solvataion ab. Die Produktseite der Reaktion wird besonders durch die Bildung von Ammoniumchlorid energetisch abgesenkt. Im Gegensatz dazu erfahren das Addukt und der Wasserstoffbrücken-gebundene Komplex eine geringere Stabilisierung. Der H-Brücken-gebundene Komplex liegt sogar nicht mehr unter dem energetischen Niveau der Produkte.

Substitution an der Siliciumseite von TADB

Genauso wie bei der ersten Ammonolyse an Bor können auch Produkte, Übergangszustand und Intermediate der Reaktion an Silicium stabilisiert werden.

Bis auf die Si-Cl...H₃N-Wasserstoffbrückenbindung, die den Übergangszustand stabilisiert, sind die H-Brücken zwischen den Chlor- und den Wasserstoffatomen der Solvensammoniakmoleküle schwach und ändern ihre Stärke während der gesamten Reaktion nahezu nicht (Tabelle 10.1).

Die Stärke der H-Bindungen zum Wasserstoff der zentralen Aminogruppe sind im Fall des Wasserstoffbrücken-gebundenen Komplexes und ADDBA nahezu genauso groß wie bei der Reaktion an der Borseite. Addukt und Übergangszustand werden jedoch nicht so stark stabilisiert. Im Vergleich zur Reaktion an Bor stabilisieren die H-Brücken zum freien Elektronenpaar des Stickstoffs der zentralen NH-Gruppe den Übergangszustand weniger. Die Stabilisierungsenergie ist bei dieser Art von H-Brücken jedoch wieder sehr klein. Sie beträgt nur zwischen -4 und -9 kJ·mol⁻¹. Wasserstoffbrückenbindungen zur terminalen Aminogruppe stabilisieren den Übergangszustand der Reaktion an der Siliciumseite sehr stark. Der Grund dafür mag darin liegen, dass das abspaltende Chloratom durch das so platzierte zusätzliche Ammoniakmolekül besonders gut stabilisiert wird. Die Wasserstoffbrückenbindungen zum Adduktammoniak des H₃N·(Si)TADB-Komplexes sind schwächer, weil nicht so viele Elektronen vom NH₃-Substituenten zum Lewis-aciden Zentrum übertragen werden wie im Fall des Boraddukts.

Für die Reaktion an der Siliciumseite ist in Abbildung 10.4 eine Abschätzung des energetischen Verlaufs der Reaktion Lösung dargestellt. Die Reaktionsbarriere wird durch Solvenseffekte so stark abgesenkt, dass sie fast nicht mehr vorhanden ist. Ihre Höhe beträgt nur noch 4 kJ·mol⁻¹ relativ zum Addukt. Im Gegensatz zu der Reaktion an der Borseite liegt sie aber energetisch nicht unterhalb der Edukte.

Moleküle mit einer hohen Polarität werden durch ein polares Lösungsmittel wie Ammoniak besonders gut solvatisiert. [219] Es lässt sich daher die folgende Annahme machen: Falls ein Übergangszustand polarer ist als die Edukte oder, in anderen Worten, falls sein Dipolmoment größer ist als das der Edukte, wird er stärker durch das Lösungsmittel stabilisiert. Dies kann durch die Berechnung der Dipolmomente (Tabelle 10.2) bestätigt werden. In Übereinstimmung mit den Dipolmomentdifferenzen zwischen Edukten und Übergangszuständen wird der Übergangszustand der Substitution an Bor durch zusätzliche Ammoniakmoleküle mehr stabilisiert als der der Reaktion an Silicium. Da die Differenz der Dipolmomente von Edukten und Übergangszuständen anscheinend gut abschätzen lässt, wie stark eine Barriere abgesenkt wird, werden im weiteren Verlauf nur Dipolmomentdifferenzen betrachtet.

10.1.2 Weitere Reaktionen

Ammonolysen und lineare Verknüpfungen

Während der Vernetzung von TADB mit Ammoniak können zahlreiche Reaktionen mit anschließender HCl-Eliminierung auftreten: die ersten Ammonolysen (Reaktionen A.I.1 und A.I.2 in Abbildung 9.8 auf Seite 100), die zweiten Ammonolysen an der Bor- und Siliciumseite von TACBA und ADDBA (Reaktionen A.II.1-A.II.4 in Abbildung 9.9 auf Seite 9.9), die Dimerisierung von TADB (Reaktion A.I.4 in Ab-

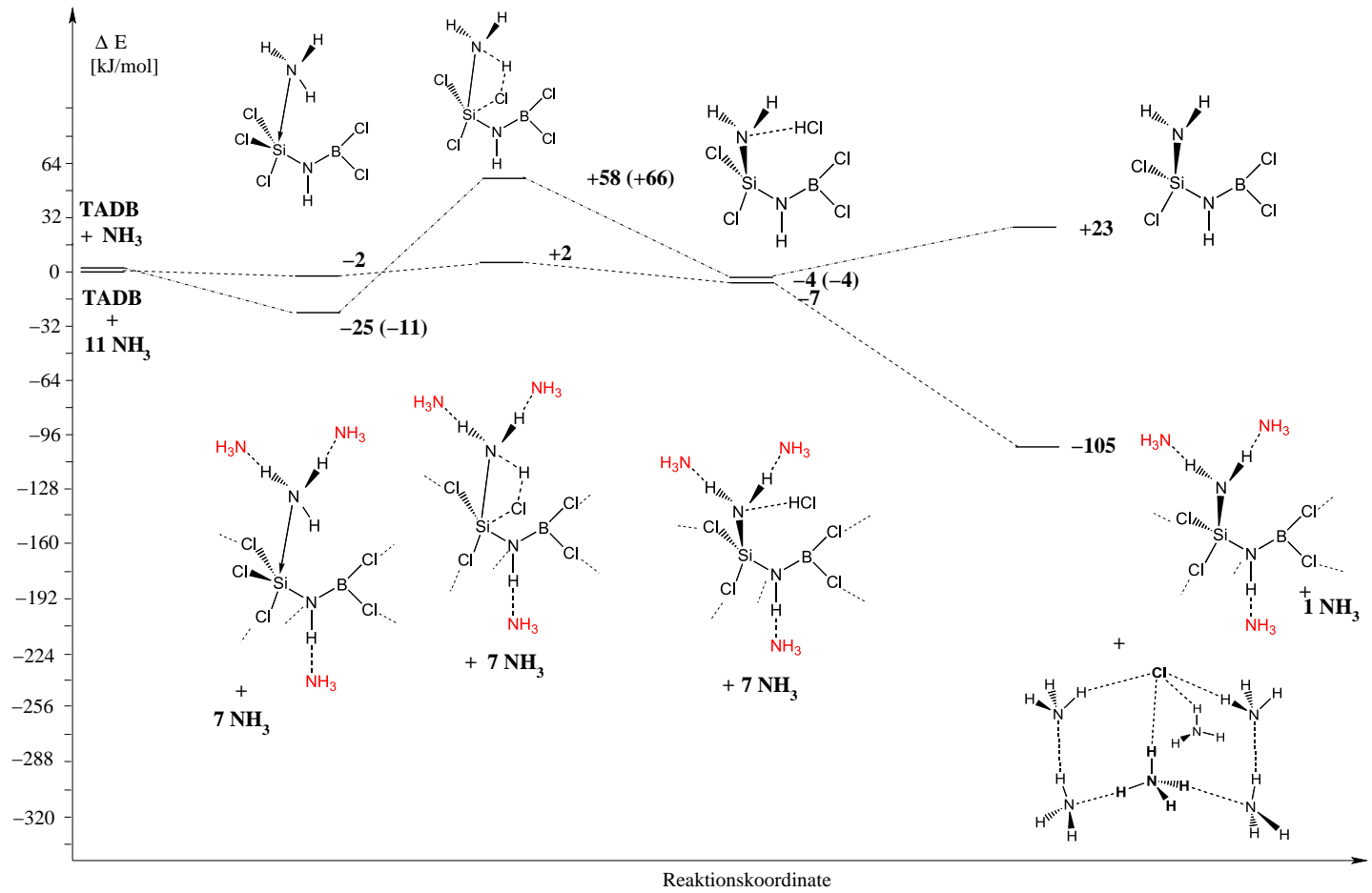


Abbildung 10.4: Energetischer Verlauf der ersten Ammonolyse an der Siliciumseite von TADB in Gasphase und in Lösung

Edukte	μ (Edukte)	(Höchster) TS	μ (TS)	Reaktions- wärme	Produkte	μ (Produkte)	HCl Bildung	Relevanz		Reaktion No.	
								Gasphase	Lösung		
TADB + NH ₃	1.4 & 1.8	+32 (+34)	5.8	-21 (-28)	<i>trans</i> -TACBA + HCl	1.0 & 1.4	✓	⊕ ⊕ ⊕ ⊕	⊕ ⊕ ⊕ ⊕	} A.I.1	
		+36 (+38)	6.6	-19 (-29)	<i>cis</i> -TACBA + HCl	4.0 & 1.4	✓	⊕ ⊕ ⊕ ⊕	⊕ ⊕ ⊕ ⊕		
		+46 (+46)	3.2	} -10 (-9)	}	BCl ₂ NH ₂ + SiCl ₃ NH ₂	2.9 & 2.5	—	⊕ ⊕	⊕	} A.I.3
		+119 (+119)	3.4								
		+59 (+66)	5.0	+23 (+14)	<i>trans</i> -ADDBA + HCl	1.7 & 1.4	✓	—	⊕ ⊕	} A.I.2	
+58 (+66)	6.8	+25 (+16)	<i>cis</i> -ADDBA + HCl	3.8 & 1.4	✓	—	⊕ ⊕ ⊕				
TADB + TADB	1.4 & 1.4	+128	3.3	+18	Cl ₃ Si-NH-BCIN(BCl ₂)(SiCl ₃) + HCl	1.6 & 1.4	✓	—	—	A.I.4	
		+33	3.2	+19	TACB + BCl ₃	1.9 & 0.0	—	—	⊕	A.I.5	

Tabelle 10.2: Initialreaktionen: Dipolmomente μ (Debye) von Edukten sowie Dipolmomente μ (Debye) und Energiedifferenzen ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) von Übergangszuständen (TS) und Produkten. Die Spalten 7 und 8 illustrieren die Relevanz ($\oplus \oplus \oplus \oplus$ hohe Relevanz; \oplus wenig Relevanz) einer Reaktion in Gasphase und Lösung.

bildung 9.8 auf Seite 100) und Reaktionen zwischen TACBA und TADB, bei denen die molekularen Einheiten linear oder unter Bildung einer Verzweigung miteinander verknüpft werden (Reaktionen A.II.5-A.II.7, A.II.9, A.II.10 und A.II.12 in Abbildung 9.8 auf Seite 100). Die Produktseiten dieser Reaktionen werden, wie im letzten Abschnitt diskutiert, durch die Bildung und Solvatisierung von NH_4Cl um mehr als $131 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ stabilisiert.

Es ist anzunehmen, dass aufgrund der geringeren Lewis-Acidität des Borzentrums in TACBA (Abschnitt 9.1) die Übergangszustände der Zweitsubstitutionen an der Borseite (Reaktion A.II.1) weniger polar sind als die der Ersts substitutionen (Tabelle 10.3). Bei dieser Betrachtung muss jedoch zwischen den Reaktionen ausgehend vom *cis*- und *trans*-Konformer unterschieden werden. Es ist anzunehmen, dass das Dipolmoment des Übergangszustands der Reaktion ausgehend von *cis*-TACBA durch die *cis*-ständige Aminogruppe vergrößert wird. Die *trans*-ständige Aminogruppe sollte hingegen keinen großen Einfluss auf die Polarität des Übergangszustands haben. Während eines Angriffs an der Siliciumseite von TACBA wird der erste Chlorsubstituent an Si gegen eine Aminogruppe ausgetauscht. Daher ist davon auszugehen, dass die Lewis-Aciditäten der Siliciumatome in TACBA und TADB ähnlich sind und die Übergangszustände der Zweitsubstitutionen an der Siliciumseite von TACBA ähnliche Dipolmomente haben sollten wie die Übergangszustände während der Bildung von *cis*- und *trans*-ADDDBA (5.0 und 6.8 Debye). Ein ähnlicher Trend sollte für Ammonolysen an der Borseite von ADDDBA (Reaktion A.II.3) gelten. Es ist zu erwarten, dass die Übergangszustände genauso polar sind wie die einer ersten Chlorsubstitution an der Borseite von TADB. Es ist anzunehmen, dass der Übergangszustand des Austausches eines Chloratoms an der Siliciumseite von *trans*-ADDDBA (Reaktion A.II.4) gleich oder etwas weniger polar ist, als der von Reaktion A.I.2. Die *cis*-ständige Aminogruppe sollte das Dipolmoment des Übergangszustands der Substitution des transoiden Chloratoms von *cis*-ADDDBA hingegen verstärken.

Durch einen Angriff der terminalen Aminogruppe von TACBA an dem Lewis-sauren Zentrum (B oder Si) eines weiteren TADB oder TACBA Moleküls werden zwei Si-N-B-Einheiten linear miteinander verknüpft. Dem Angriff an der Borseite entspricht, wie bereits erläutert, eine B-N-B- und dem an der Siliciumseite eine Si-N-B-Verknüpfung. Zunächst werden die Reaktionen zwischen TACBA und TADB (Reaktionen A.II.5 und A.II.6) betrachtet. Die Dipolmomente der Übergangsstrukturen der B-N-B- und der Si-N-B-Verknüpfungen betragen 4.7 bzw. 4.3 Debye (Tabelle 10.4). Genauso wie bei der Ammonolyse von *trans*-TACBA kann man davon ausgehen, dass die Polarität des Übergangszustands mit abnehmender Zahl an Chlorsubstituenten an dem angegriffenen Lewis-sauren Zentrum kleiner wird und dass die transoide Aminogruppe das Dipolmoment des Übergangszustands nur wenig beeinflusst. Es ist daher anzunehmen, dass der Übergangszustand der linearen Verknüpfung zweier TACBA Moleküle über Bor (Reaktion A.II.9) weniger polar ist der der entsprechenden Reaktion zwischen TADB und TACBA. Im Gegensatz dazu wird das Dipolmoment des Übergangszustands der Verknüpfung über Silicium zwischen zwei TACBA Molekülen genauso groß sein wie das aus Reaktion A.II.6, da die Zahl der Chlorsubstituenten am Silicium in beiden Fällen gleich sind.

Edukte	μ (Edukte)	(Höchster)		Reaktions- wärme	Produkte	HCl Bildung	Relevanz		Reaktion No.
		TS	μ (TS)				Gasphase	Lösung	
<i>trans</i> -TACBA	1.0 & 1.8	<+32 [#]	<6.6 [#]	+12 (+1)	TDABA + HCl	✓	⊕	⊕ ⊕ ⊕ ⊕	A.II.1
+ NH ₃ (1.0 Debye)		≈+60 [#]	≈5.0 [#]	+12 (0)	<i>trans,trans</i> -(SiCl ₂ NH ₂)NH(BCiNH ₂) + HCl	✓	—	⊕ ⊕	} A.II.2
		≈+60 [#]	≈6.8 [#]	+19(+8)	<i>cis,trans</i> -(SiCl ₂ NH ₂)NH(BCiNH ₂) + HCl	✓	—	⊕ ⊕ ⊕	
<i>cis</i> -TACBA	4.0 & 1.8	<+32 [#]	>5.8 [#]	+10 (+1)	TDABA + HCl	✓	⊕	—	A.II.1
+ NH ₃ (4.0 Debye)		≈+60 [#]	≈5.0 [#]	+26 (+14)	<i>trans,cis</i> -(SiCl ₂ NH ₂)NH(BCiNH ₂) + HCl	✓	—	—	} A.II.2
		≈+60 [#]	≈6.8 [#]	+32(+26)	<i>cis,cis</i> -(SiCl ₂ NH ₂)NH(BCiNH ₂) + HCl	✓	—	—	
<i>trans</i> -ADDBA	1.7 & 1.8	≈+30 [#]	≈5.8 [#]	-32 (-42)	<i>trans,trans</i> -(SiCl ₂ NH ₂)NH(BCiNH ₂) + HCl	✓	⊕ ⊕ ⊕ ⊕	⊕ ⊕ ⊕ ⊕	} A.II.3
+ NH ₃ (1.7 Debye)		≈+30 [#]	≈6.6 [#]	-16 (-29)	<i>trans,cis</i> -(SiCl ₂ NH ₂)NH(BCiNH ₂) + HCl	✓	⊕ ⊕ ⊕ ⊕	⊕ ⊕ ⊕ ⊕	
		<+60 [#]	<6.8 [#]	+24 (+10)	Cl(NH ₂) ₂ Si-NH-BCl ₂ + HCl	✓	—	⊕ ⊕ ⊕	A.II.4
<i>cis</i> -ADDBA	3.8 & 1.8 ≈	+30 [#]	≈5.8 [#]	-27 (-36)	<i>cis,trans</i> -(SiCl ₂ NH ₂)NH(BCiNH ₂) + HCl	✓	⊕ ⊕ ⊕ ⊕	⊕ ⊕ ⊕ ⊕	} A.II.3
+ NH ₃ (3.8 Debye)		≈+30 [#]	≈6.6 [#]	-12 (-19)	<i>cis,cis</i> -(SiCl ₂ NH ₂)NH(BCiNH ₂) + HCl	✓	⊕ ⊕ ⊕ ⊕	⊕ ⊕ ⊕ ⊕	
		<+60 [#]	>5.0 [#]	+22 (+8)	Cl(NH ₂) ₂ Si-NH-BCl ₂ + HCl	✓	—	—	A.II.4

[#] abgeschätzt durch einen Vergleich mit den stationären Punkten der ersten Ammonolyse an der Bor- bzw. Siliciumseite von TADB

Tabelle 10.3: Zweite Ammonolysen: Dipolmomente μ (Debye) und Energiedifferenzen (kJ·mol⁻¹) von Übergangszuständen (TS) und Produkten. Die Spalten 7 und 8 illustrieren die Relevanz (⊕ ⊕ ⊕ ⊕ hohe Relevanz; ⊕ wenig Relevanz) einer Reaktion in Gasphase und Lösung.

Edukte	μ (Edukte)	(Höchster)		Reaktions- wärme	Produkte	HCl Bildung	Relevanz		Reaktion No.
		TS	μ (TS)				Gasphase	Lösung	
<i>trans</i> -TACBA	1.0 & 1.4	+54	4.7	-10	(Cl ₃ SiNHBCl) ₂ NH + HCl	✓	—	⊕⊕	A.II.5
+ TADB		+111	4.3	+23	Cl ₂ B-NH-SiCl ₂ NH-BCl-NH-SiCl ₃ + HCl	✓	—	—	A.II.6
		+94	5.7	+13	Cl ₃ Si-NH-BCl[N](BClNH ₂)(SiCl ₃) + HCl	✓	—	⊕	A.II.7
		≈+33 [†]	≈3.3 [†]	-8	TACB+BCl ₂ NH ₂	—	⊕⊕	⊕	A.II.8
<i>trans</i> -TACBA	1.0 & 1.0	≈+12*	1.7*	-50	TACBA Dimer, Vierring	—	⊕⊕	—	A.II.13
+ <i>trans</i> -TACBA		<+54 [†]	<4.7 [†]	+16	Cl ₃ Si-NH-BCl-NH-B(NH ₂)-NH-SiCl ₃ + HCl	✓	—	⊕⊕	A.II.9
		≈+111 [†]	≈4.3 [†]	+25	ClNH ₂ B-NH-SiCl ₂ -NH-BCl-SiCl ₃ + HCl	✓	—	—	A.II.10
		<+33 [†]	≈3.3 [†]	+10	(Cl ₃ Si-NH-B) ₂ NH+BCl ₂ NH ₂	—	⊕	⊕	A.II.11
		<+94 [†]	<5.7 [†]	+21	Cl ₃ Si-NH-BNH ₂ [N](BClNH ₂)(SiCl ₃) + HCl	✓	—	⊕	A.II.12

[†] abgeschätzt durch einen Vergleich mit ähnlichen Reaktionen zwischen TADB und TADB (Reaktion A.II.5) oder TADB und TACBA (Reaktion A.II.9-A.II.12)

* abgeschätzt durch einen Vergleich mit den stationären Punkten während der Dimerisierung von Diaminochlorboran in Ref. [210]

Tabelle 10.4: Reaktionen zwischen TACBA und TADB oder TACBA: Dipolmomente μ (Debye) und Energiedifferenzen ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) von Übergangszuständen (TS) und Produkten. Die Spalten 7 und 8 illustrieren die Relevanz ($\oplus \oplus \oplus$ hohe Relevanz; \oplus wenig Relevanz) einer Reaktion in Gasphase und Lösung.

Bei Reaktionen, in denen die molekularen Einheiten unter HCl-Eliminierung so miteinander verknüpft werden, dass sich eine Verzweigung bildet, ist die Situation anders. Im Fall der TADB-Dimerisierung (Reaktion A.I.4) ist die Polarität der Übergangsstruktur klein (3.3 Debye) aber größer als die der Edukte (TADB 1.4 Debye). Das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms der zentralen Aminogruppe von TACBA ist wenig in die Bildung der internen BN-Doppelbindung involviert. Für die Barriere des Angriffs der zentralen NH-Gruppe in TACBA an der Borseite von TADB (Reaktion A.II.7) findet man daher eine höhere Polarität (5.7 Debye). Wenn jedoch ein Chloratom an der Borseite des angegriffenen Moleküls substituiert wird (Reaktion A.II.12 zwischen zwei TACBA Molekülen) kann ein gegenteiliger Effekt erwartet werden: Das Dipolmoment des Übergangszustands sollte aufgrund der geringeren Lewis-Acidität des angegriffenen Borzentrums abnehmen (<5.7 Debye).

Zerstörung der Si-N-B Einheit: Dissoziationen der Addukte und Verzweigungsreaktionen

Die $\text{H}_3\text{N}\cdot(\text{B})\text{TADB}$ - und $\text{H}_3\text{N}\cdot(\text{Si})\text{TADB}$ -Addukte, die während des Angriffs eines ersten Ammoniaks am Bor oder Silicium von TADB gebildet werden, können in BCl_2NH_2 und SiCl_3NH_2 dissoziieren (Reaktion A.I.3). Die viergliedrigen Übergangszustände sind, wie in Abschnitt 9.2 erläutert, intramolekular. Ein Proton des Adduktammoniaks wandert zur zentralen Aminogruppe, während gleichzeitig die interne B-N bzw. Si-N Bindung des Moleküls bricht. In diesen Reaktionen wird keine ionische Verbindung gebildet. Es kann daher angenommen werden, dass die Übergangszustände nicht sehr polar sind und daher durch die Solvatation nur wenig beeinflusst werden. Diese Erwartung wird durch die Berechnung der Dipolmomente an den Übergangszuständen bekräftigt ($\text{H}_3\text{N}\cdot(\text{B})\text{TADB}$ -Dissoziation: 3.5 Debye und $\text{H}_3\text{N}\cdot(\text{Si})\text{TADB}$ -Dissoziation 3.2 Debye). Da die Dissoziationsreaktionen nur BCl_2NH_2 und SiCl_3NH_2 , aber kein HCl liefern, muss zusätzlich abgeschätzt werden, wie stark die Produktseiten dieser Reaktionen durch Solvatation abgesenkt werden. Es ist davon auszugehen, dass eine Ammonolyse von BCl_2NH_2 und SiCl_3NH_2 stattfindet. Wie in Kapitel 10.2 noch gezeigt wird, ist die erste Ammonolyse von BCl_3 in einem Ammoniaküberschuss stark exotherm. Die Substitution eines Chloratoms von BCl_2NH_2 in der Gasphase ist weniger exotherm als die eines Chloratoms von BCl_3 (Kapitel 9.1). Aus diesem Grund sollte auch die Ammonolyse von BCl_2NH_2 in Lösung weniger Energie liefern als die von BCl_3 , aber immer noch stark exotherm sein. Ein ähnliches Verhalten ist auch für die Ammonolyse von SiCl_3NH_2 zu erwarten. Es kann jedoch davon ausgegangen werden, dass der Energiegewinn durch die Ammonolysen von BCl_2NH_2 und SiCl_3NH_2 weniger Energie liefern als die Bildung und Solvatation von NH_4Cl . Man mag an dieser Stelle den Einwand haben, dass die Ammonolysen von BCl_2NH_2 oder SiCl_3NH_2 auch HCl liefern und daraus NH_4Cl entsteht und die Dissoziationen daher sogar stärker exotherm sind als die Substitutionen an TADB. Es ist jedoch zu bedenken, dass bei den Ammonolysen von BCl_2NH_2 und SiCl_3NH_2 , genauso wie bei der Bildung von NH_4Cl nach einer ersten Ammonolyse von TADB, jeweils ein Ammoniakmolekül verbraucht wird. Eine

NH₄Cl-Bildung nach einer BCl₂NH₂- oder SiCl₃NH₂-Ammonolyse würde jedoch ein zweites Ammoniakmolekül verbrauchen und kann daher nicht in den Vergleich mit einbezogen werden.

In der Gasphase ist die Dimerisierung von TADB mit anschließender BCl₃-Eliminierung (Reaktion A.I.5) eine Drei-Schritt-Reaktion. Sowohl die Chlorwanderung als auch die BCl₃-Eliminierung beinhalten eine Reaktionsbarriere. Die berechneten Übergangszustände sind unpolar: Das Dipolmoment des ersten Übergangszustands beträgt 3.2 Debye und das des zweiten 1.5 Debye. Es ist anzunehmen, dass die Polarität dieser Strukturen durch weitere Ammonolysen am Borzentrum nicht so stark beeinflusst wird und sich auch während der fortlaufenden Vernetzung mit Ammoniak nicht stark ändert.

Oligomerisierungen

Ein Konkurrenzprozess zur Trimerisierung von TACBA ist dessen Komplexierung mit Ammoniak. Die Bildung des H₃N·(B)TACBA-Addukts liefert 34 kJ·mol⁻¹, und seine Stabilisierung über zwei H-Brücken zwischen dem Adduktammoniak und zwei weiteren Ammoniakmolekülen beträgt 49 kJ·mol⁻¹.² Das heißt, dass in Lösung bei der Bildung von drei Ammoniakaddukten mindestens 249 kJ·mol⁻¹ freigesetzt werden. Bei der Bildung eines [TACBA]₃-Trimers müssen beide Wasserstoffbrückenbindungen zur zentralen Aminogruppe gelöst werden. Dafür benötigt man insgesamt 3·49 = 147 kJ·mol⁻¹. Da die Trimerisierung nur 138 kJ·mol⁻¹ liefert, ist anzunehmen, dass sie in einem Ammoniaküberschuss endotherm wird. Sehr ähnliche Energiebilanzen können für die Bildung von gesättigten SiB₂N₃-, Si₂BN₃-, Si₃N₃- und Si₄N₄-Ringen in Lösung erwartet werden. Im Fall von Sechsringen mit einem oder zwei Siliciumatomen wird die Reaktionswärme durch das Brechen der Wasserstoffbrückenbindungen zu der zentralen Aminogruppe der ADDBA bzw. TACBA Moleküle kompensiert. Die Bildung von Si₃N₃ und Si₄N₄ ist in Gasphase bereits endotherm.

10.1.3 Diskussion

Um herauszufinden, welche Prozesse die Ammonolyse von TADB dominieren, wenn diese in einem Ammoniaküberschuss durchgeführt wird, werden die Resultate aus der Untersuchung der Solvenseffekte miteinander verglichen.

Initialreaktionen

Tabelle 10.2 (Seite 147) fasst die Resultate der Initialreaktionen zusammen. Die Exothermizität aller ersten Ammonolysen wird durch die Bildung und Solvataion von NH₄Cl stark gesteigert. *cis*-TACBA und *cis*-ADDDBA sollten aufgrund ihrer höheren Polarität stärker stabilisiert werden als die *trans*-Produkte. Wie die Untersuchung des energetischen Verlaufs der Substitution des transoiden Chloratoms

²Dabei wurde beachtet, dass 48 kJ·mol⁻¹ benötigt werden, um das reaktive Ammoniak aus dem Ammoniakverband zu lösen.

an der Borseite (Reaktion A.I.1) zeigt, wird das Addukt, der Wasserstoffbrücken-gebundene Komplex und der Übergangszustand durch weitere Ammoniakmoleküle so stabilisiert, dass sie energetisch unterhalb der Edukte liegen. Die Übergangsstruktur der Substitution des cisoiden Chloratoms ist polarer als die der Substitution des transoiden Chlors (6.6 Debye vs. 5.8 Debye). Eine Reaktion zu *cis*-TACBA sollte daher in Lösung kinetisch bevorzugt sein. Die Bildung des $\text{H}_3\text{N}\cdot(\text{B})\text{TADB}$ -Addukts ist in Lösung sehr stark exotherm. Ein Teil der Komplexierungsenergie kann dazu benutzt werden, die etwas höhere Reaktionsbarriere zur Bildung von *trans*-TACBA zu überwinden, so dass auch dieses Konformer im Reaktionsgemisch vorhanden sein sollte.

Der Solvenseffekt auf das Energieprofil der Ammonolyse des transoiden Chlors an der Siliciumseite ist weniger stark. In Übereinstimmung mit der Differenz der Polaritäten zwischen Übergangszustand und Edukten wird die Reaktionsbarriere weniger stark abgesenkt als während der Substitution des transoiden Chlors an der Borseite. Genauso wie bei der ersten Substitution an Bor wird der Übergangszustand des Austausches des cisoiden Chlors an Si stärker stabilisiert als der des transoiden. Wenn man die Ammonolysen der cisoiden B-Cl- und Si-Cl-Bindungen miteinander vergleicht, stellt man fest, dass die Barriere der Reaktion an Silicium zwar höher, die Übergangsstruktur aber auch polarer ist. Die Barrierenhöhen dieser beiden Prozesse in Lösung sollten daher vergleichbar sein. Aus thermodynamischer Sicht ist die Reaktion zu *trans*-TACBA gegenüber der Bildung von *trans*-ADDBA bevorzugt. Eine solche Aussage lässt sich bei einem Vergleich der Reaktion zu *cis*-TACBA und *cis*-ADDBA nicht machen. Wie die Untersuchung der ersten Ammonolyse von BCl_3 in Abschnitt 10.2 zeigen wird, ist die Adduktbildung der am stärksten exotherme Schritt der Gesamtreaktion. Die beiden nachfolgenden Schritte verlaufen über zwei niedrige Barrieren. An dieser Stelle werden daher zusätzlich die Adduktbildungen mit in die Diskussion einbezogen. Im Fall der Reaktion an der Borseite ist die Komplexierung stark exotherm. Ein Angriff an Si liefert weniger Energie. Der erste Schritt der Ammonolyse an der Borseite ist daher thermodynamisch gegenüber dem an der Si-Seite bevorzugt. Das Gleichgewicht der Reaktion sollte daher stark zur Seite des Boraddukts verschoben sein und die gesamte Ammonolyse sollte bevorzugt an B ablaufen. Zusammenfassend lässt sich also feststellen, dass eine erste Substitution an der Borseite von TADB kinetisch und thermodynamisch bevorzugt gegenüber einer Reaktion an Si ist. Die Substitution des cisoiden Chloratoms an B oder Si sollte in beiden Fällen günstiger sein als die des transoiden. Die Wahrscheinlichkeit, dass eine Ammonolyse an der Siliciumseite zur Bildung von ADDBA stattfindet, ist bei einer Reaktion in Lösung aber größer als in Gasphase.

Ein für die Schlussfolgerungen sehr wichtiger Punkt ist, dass im Vergleich zu der Substitution von Chloratomen das Aufbrechen der B-N- bzw. Si-N- Bindungen in den Ammoniakaddukten (Reaktionen A.I.3) in Lösung benachteiligt ist, da die Reaktionsbarrieren durch Solvatation nur wenig abgesenkt werden. Obwohl beide Dissoziationen durch die weiteren Reaktionen von BCl_2NH_2 und SiCl_3NH_2 mit Ammoniak exotherm werden, sind sie aufgrund ihrer kinetischen Hinderung nahezu unwahrscheinlich.

Analog zu den Ammonolysen werden die Reaktionsbarrieren der TADB-Dimerisierungen, die einer HCl- oder BCl₃-Eliminierung mit sich bringen, durch Solvenseffekte abgesenkt, jedoch weniger stark. Die Gasphasenbarriere der Dimerisierung unter HCl-Abspaltung (Reaktion A.I.4 in Abbildung 9.11 auf Seite 105) liegt sehr hoch (128 kJ·mol⁻¹ und 3.3 Debye). Die Übergangsstruktur ist aber genauso polar wie die der Dimerisierung unter BCl₃-Eliminierung (Reaktion A.I.5 in Abbildung 9.12 auf Seite 106, 33 kJ·mol⁻¹ und 3.2 Debye). Daher ist die zuletzt genannte Reaktion kinetisch stark bevorzugt. Thermodynamisch ist die HCl-Eliminierung leicht begünstigt. In Gasphase haben zwar beide Reaktionen die gleiche Energiebilanz, die Bildung von NH₄Cl liefert aber mehr Energie als die Reaktion zu BCl₂NH₂. Bei der Vernetzung von TADB, die bei 200 K durchgeführt wird, sollte daher eher Reaktion A.I.5 ablaufen. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten der Reaktion hängt jedoch sehr stark von der lokalen Konzentration von TADB ab. Da ein Großteil der TADB-Moleküle sofort und exotherm mit Ammoniak zu TACBA reagieren wird, stellt die Dimerisierung von TADB unter BCl₃-Eliminierung nur eine unwichtige Nebenreaktion dar.

Folgereaktionen

Die Resultate zu den Folgereaktionen befinden sich in den Tabellen 10.3 und 10.4 auf den Seiten 149 und 150. Zunächst wird die Hauptreaktion im fortgesetzten Stadium in Gasphase — die Bildung eines Borazanrings — behandelt: In einem Ammoniaküberschuss konkurriert die Bildung von [TACBA]₃ mit der Komplexierung von drei TACBA-Molekülen mit Ammoniak. Der Energiegewinn durch den Komplexierungsprozess beträgt einschließlich der Solvenseffekte 249 kJ·mol⁻¹. Wie in Abschnitt 9.2.2 auf Seite 113 erläutert, wird das [TACBA]₃-Molekül in der Gasphase durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen zwischen einem Chloratom der SiCl₃-Gruppen und einem H-Atom einer Ringaminogruppen stabilisiert. Es ist aber zu bedenken, dass in einem NH₃-Überschuss die einzelnen TACBA-Moleküle durch H-Brücken zwischen dem Lösungsmittel-Ammoniak und den H-Atomen der terminalen Aminogruppen (die an der Ringbildung beteiligt sind) stabilisiert werden. Die Bindungsstärke dieser Wasserstoffbrücken beträgt jeweils 29 kJ·mol⁻¹. Um eine Stabilisierung des Borazanrings wie in der Gasphase zu ermöglichen, müsste jeweils eine dieser Wasserstoffbrückenbindungen und die H-Brücke zur Si-Cl₃-Gruppe gelöst werden. Der Energiegewinn durch die Bildung eines [TACBA]₃-Rings in Lösung würde dann nur noch 51 kJ·mol⁻¹ betragen. Die Bildung von [TACBA]₃ in einem Ammoniaküberschuss ist daher ziemlich unwahrscheinlich. Ähnliche Effekte spielen bei der Bildung des TACBA-Dimers (Abschnitt 9.2.2 auf Seite 113) mit einem BN-Vierring (Reaktion A.II.13) und bei den Reaktionen zu SiB₂N₃-, Si₂BN₃- und Si₃N₃-Sechsringen eine Rolle. Diese Prozesse sind daher in Lösung eher unwahrscheinlich.

Im Fall der zweiten Ammonolysen (Tabelle 10.3 auf Seite 149) ist die Situation anders. Alle Substitutionen liefern HCl und werden aufgrund der Bildung von NH₄Cl stark exotherm. Außerdem sind alle Übergangszustände stark polar. *Cis*-ADDBA und *cis*-TACBA sind stärker polar als die *trans*-Konformere. Daher ist die Diffe-

renz zwischen den Dipolmomenten der Edukte und des Übergangszustände bei den Reaktionen der *cis*-Konformere kleiner, und die Reaktionsbarrieren werden nicht so stark abgesenkt wie die der Reaktionen, die von den *trans*-Konformeren ausgehen. In Summe mit den Resultaten der Gasphasenuntersuchungen lässt sich feststellen, dass der Austausch eines Chloratoms an den Borseiten von *trans*-TACBA und *trans*-ADDBA kinetisch und thermodynamisch bevorzugt ist. Da die erste Hauptreaktion die Bildung von *cis*- und *trans*-TACBA ist, kann angenommen werden, dass die zweite Ammonolyse einer B-Cl-Bindung zu TDABA ein sehr häufig auftretender Prozess im fortgesetzten Stadium der Reaktion in Lösung ist. Obwohl Reaktionen an der Borseite von ADDBA thermodynamisch und kinetisch günstiger sind als die Bildung von TDABA, sind sie weniger wichtig, da die Konzentration von ADDBA bei einer Reaktion in Lösung eher niedrig sein wird.

Es wurden unterschiedliche Reaktionen zwischen TACBA und TADB oder TACBA untersucht, bei denen die molekularen Einheiten linear miteinander verknüpft werden. Unterschieden wurde dabei zwischen Bildungen von B-N-B- (Reaktionen A.II.5 und A.II.9 in Abbildung 9.9 auf Seite 101) und Si-N-B-Bindungen (Reaktionen A.II.6 und A.II.10 in Abbildung 9.9 auf Seite 101). Die Wahrscheinlichkeit, dass diese Reaktionen in Lösung ablaufen oder nicht, hängt sicherlich von der lokalen Konzentration von TACBA und TADB ab. Wenn man Tabelle 10.4 auf Seite 150 betrachtet, kann man feststellen, dass B-N-B-Verknüpfungen im Vergleich zu Si-N-B-Verknüpfungen niedrigere Übergangszustände mit höheren Polaritäten besitzen. Die Reaktionsbarrieren sollten daher im NH_3 -Überschuss noch geringer ausfallen. Außerdem sind die Energiebilanzen der Reaktionen über Bor besser. Aufgrund dieser Tatsache kann angenommen werden, dass die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten einer B-N-B-Verknüpfung in Lösung größer ist als in der Gasphase. Eine Si-N-B-Verknüpfung kann hingegen im Kontext dieser frühen Reaktionen nicht erwartet werden.

Die bevorzugte Bildung von B-N-B-Verknüpfungen während der Polymerisierung eröffnet einen neuen Weg der Ringbildung: Zwei B-N-B-Verknüpfungen zwischen drei TACBA Molekülen und ein anschließender Ringschluss (ebenfalls eine B-N-B-Verknüpfung) liefert einen Borazinring (Abbildung 10.5). Im Ammoniaküberschuss ist jeder einzelne Schritt dieses Prozesses exotherm. Da angenommen werden kann, dass die Bildung einer Si-N-Si-Bindung eine noch höhere Barriere hat als eine Si-N-B-Verknüpfung, kann die Bildung von $\text{Si}_2\text{B}_2\text{N}_3$ -, Si_2BN_3 - und Si_3N_3 -Sechsringen oder eines Si_4N_4 -Achttrings während der Polymerisierung nicht erwartet werden.

Bei einer Reaktionen zwischen TACBA und TADB oder TACBA und TACBA über die zentrale Aminogruppe unter Bildung einer Verzweigung wird HCl (Reaktionen A.II.7 und A.II.12) oder BCl_2NH_2 abgespalten (Reaktionen A.II.8 und A.II.11). In Tabelle 10.4 auf Seite 150 kann man sehen, dass die Barrieren der Reaktionen A.II.7 und A.II.12 hoch, die Dipolmomentdifferenzen zwischen Edukten und Übergangszuständen aber groß sind. Da in Lösung die Produktseiten dieser Prozesse durch die Bildung von NH_4Cl stark abgesenkt werden, lässt sich schließen, dass beide Reaktionen bei einer Reaktion in Lösung wahrscheinlicher sind als in der Gasphase. Im Vergleich zu der zweiten Ammonolyse spielen sie jedoch nur eine untergeordnete Rolle. Die Reaktionen A.II.8 und A.II.11 haben zwar in der Gasphase eine niedrige

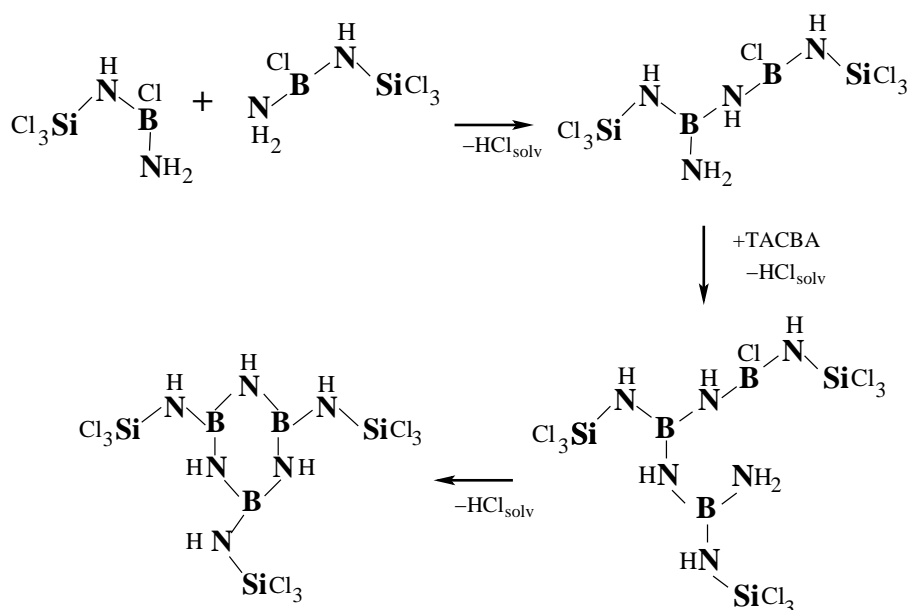


Abbildung 10.5: Reaktionsschema der Bildung eines Borazinderivats über zwei B-N-B-Verknüpfungen und einen Ringschluss

Barriere, die Übergangsstrukturen sind aber nur wenig polar. Aus diesem Grund kann man annehmen, dass die Barrieren auch nur wenig durch Solvenseffekte abgesenkt werden. Außerdem liefern beide Reaktionen nur BCl₂NH₂ anstatt HCl. Es ist daher davon auszugehen, dass diese Prozesse bei einer Vernetzung im Ammoniaküberschuss weniger wichtig sind.

10.1.4 Zwischenresümee

Der erste Schritt während der Reaktion von TADB mit Ammoniak im Ammoniaküberschuss ist, genauso wie in der Gasphase, die Substitution eines Chloratoms an der Borseite von TADB gegen eine Aminogruppe (Reaktion A.I.1). Die erste Ammonolyse einer Si-Cl Bindung (Reaktion A.I.2) kann als Nebenreaktion auftreten.

Im Gegensatz zur Gasphase sollte die Hauptfolgereaktion eine zweite Ammonolyse an der Borseite von TACBA (Reaktion A.II.1) sein. Als Nebenreaktionen können verschiedene Prozesse auftreten: Zweitsubstitutionen an der Siliciumseite von TACBA (Reaktion A.II.2) oder an der Bor- und Siliciumseite von ADDBA (Reaktionen A.II.3 und A.II.4), sowie lineare Verknüpfungen der molekularen Einheiten unter Bildung von B-N-B-Bindungen (Reaktionen A.II.5 und A.II.9). Verknüpfungen der molekularen Einheiten unter Bildung einer Verzweigung mit anschließender HCl Eliminierung (Reaktion A.II.7 und A.II.12) spielen in Lösung nur eine untergeordnete Rolle. Die B-N-B-Verknüpfungen ermöglichen die Bildung von sehr stabilen Borazinderivaten mit einem BN-Sechsring. Eine solche Reaktion kann über zwei B-N-B-Verknüpfungen

und einen Ringschluss verlaufen.

Reaktionen, bei denen die Si-N-B-Einheit des molekularen Precursors zerstört wird, sind in der Gasphase Nebenreaktionen. In Lösung sind diese Prozesse stark unterdrückt, da ihre Übergangszustände nur wenig stabilisiert werden und nur wenig Energie freigesetzt wird. Die Stabilität der Si-N-B-Einheit des TADB-Moleküls ist daher Solvenseffekten und nicht der Stabilität der Si-N-/B-N-Bindungen im Vergleich zu den Si-Cl-/B-Cl-Bindungen zuzuschreiben.

Hauptreaktionen der Vernetzung von TADB mit NH_3 sind die erste und zweite Ammonolyse an der Borseite von TADB. Auch die linearen Verknüpfungen der Si-N-B-Einheiten, Nebenreaktionen im fortgesetzten Stadium, verlaufen bevorzugt über die Borzentren. Das heißt, in den ersten beiden Schritten entstehen Si-N-B-N- und Si-N-B-N₂-Einheiten, die dann über ihre Borseiten miteinander verbunden werden. Welche Auswirkungen diese Tatsachen auf den atomistischen Aufbau des Polymers haben kann, zeigt Abbildung 10.6. Zur Erstellung dieser Graphik wurden Si-N-B-N-

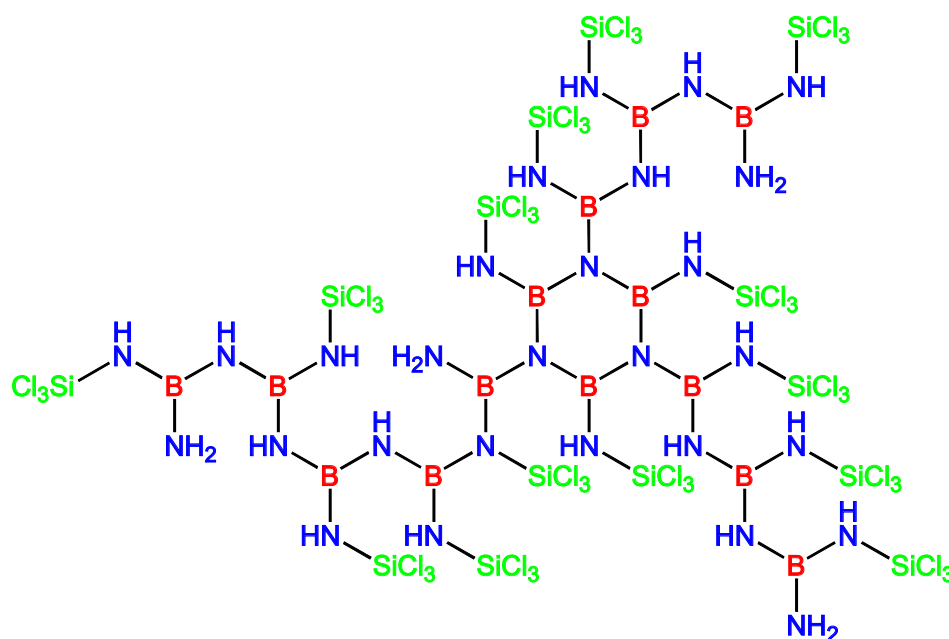


Abbildung 10.6: Durch die lineare Verknüpfung von Si-N-B-N-Einheiten ausschließlich über ihre Borseiten kann eine Ungleichverteilung von Bor und Silicium auf kurzreichweitiger Skala im Polymer entstehen

Einheiten von TACBA-Molekülen in zwei Dimensionen immer über die terminalen Aminogruppen und die Borzentren miteinander verbunden. Man stellt fest, dass die Boratome und die Siliciumatome nicht gleichmäßig verteilt sind, sondern sich ein Bor-reiches Gebiet bildet, das von einem Silicium-reichen Gebiet umgeben ist. Die Ausdehnung des Bor-reichen Gebiets ist jedoch klein: es beträgt nur wenige Å. Da

anzunehmen ist, dass sich erst während der Pyrolyse das kovalente Netzwerk der Keramik vollständig ausbildet, die im Polymer vorhandenen Verknüpfungsmuster aber unverändert bleiben, lässt sich schließen, dass in der fertigen $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Keramik BN- und Si_3N_4 -Inseln vorhanden sind.

10.2 Ammonolyse von BCl_3

Um Informationen über die Vorgänge während der CVD von BN zu bekommen, wurde bereits der energetische Verlauf der *Gasphasenreaktion* von BCl_3 mit NH_3 diskutiert (Abschnitt 9.1). Auf Grund des hoch liegenden Übergangszustands der ersten Chlorsubstitution ist diese Reaktion der geschwindigkeitsbestimmende Schritt. Außerdem ist zu erwarten, dass die Reaktion zu BN erst bei höheren Temperaturen stattfindet. Die Ammonolyse von BCl_3 läuft in der kondensierten Phase aber spontan und bei niedrigen Temperaturen ab und ist stark exotherm. [196] Es kann daher angenommen werden, dass zusätzliche NH_3 -Moleküle den energetischen Verlauf und den Mechanismus der Reaktion wesentlich beeinflussen.

10.2.1 Die Reaktion von BCl_3 mit zwei NH_3 -Molekülen: Statische Betrachtungen

Welchen Einfluss weitere Ammoniakmoleküle auf den Mechanismus und den energetischen Verlauf einer ersten Chlorsubstitution haben, wird in diesem Abschnitt untersucht. Zeitunabhängige RI-MP2-Rechnungen zeigen, dass die Barriere der Gasphasenreaktion abgesenkt wird, wenn mit einem zusätzlichen NH_3 -Molekül ein sechsgliedriger Übergangszustand gebildet wird (Abbildung 10.7). Hinsichtlich des Ad-

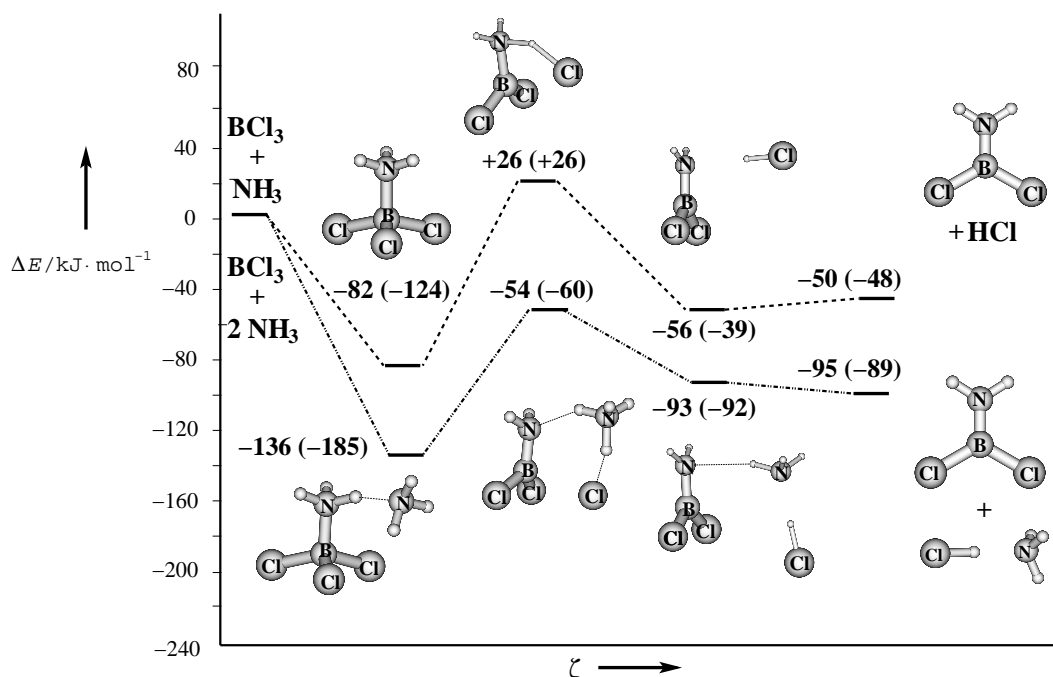


Abbildung 10.7: Energieverlauf der Gasphasenreaktion von Bortrichlorid mit einem Ammoniakmolekül (gestrichelt) und zwei Ammoniakmolekülen (Strichpunkte) berechnet mit dem BLYP-Dichtefunktional (RI-MP2-Werte in Klammern).

dukts ist diese Barriere jedoch immer noch hoch ($125 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Darüber hinaus

wird die Produktseite der Reaktion nur leicht durch ein einziges NH_3 -Molekül stabilisiert. Ein weiter auffälliger Punkt ist, dass auf BLYP-Niveau bei der Reaktion von BCl_3 mit einem NH_3 -Molekül ein Wasserstoffbrücken-gebundener Komplex unterhalb des energetischen Niveaus der Produkte liegt. Einen Komplex, der stabiler ist als die Produkte, findet man auf RI-MP2-Niveau nicht.

10.2.2 CPMD-Simulation der ersten Ammonolyse von BCl_3

Da Solvensmoleküle an dieser Reaktion aktiv beteiligt sind, soll der Einfluss eines NH_3 -Überschusses nicht nur durch ein Kontinuum- oder Clustermodell beschrieben werden. Stattdessen werden Bindungsbrüche und -bildungen im System mit einer Methode untersucht, die eine quantenchemische Beschreibung der Solvensmoleküle ermöglicht: dem Car-Parrinello-Moleküldynamik-Verfahren. [220–222] Vor den Simulationen wurde getestet, ob diese Methode für das zu untersuchende System verlässliche Ergebnisse liefert. Die Resultate der Testrechnungen findet man im Anhang A. Die Simulationen an dem mikrokanonischen Ensemble (NVE-Ensemble) wurden mit einem Zeitschritt von vier atomaren Einheiten (a.E.)³ und einer fiktiven Elektronenmasse von 400 a.E. durchgeführt. 11 NH_3 und ein BCl_3 wurden in einen kubischen Kasten mit der Kantenlänge 7.94 Å platziert. Das entspricht einer Dichte von $\approx 1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ und ist vergleichbar mit einer Dichte von $1.4 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ für flüssiges BCl_3 bei 286 K sowie einer Dichte von $0.7 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ für flüssiges NH_3 bei 240 K. [223] Die willkürlich gewählten Startgeometrien wurden energieoptimiert ($T=0 \text{ K}$), d.h. sie stellen lokale Minima auf der PHF dar. Die anfänglichen Impulse wurden entsprechend einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung gewählt.

In den Simulationen beobachtet man einen Reaktionsmechanismus, der stark von dem Mechanismus in der Gasphase abweicht. Im NH_3 -Überschuss verläuft die Substitution eines Chloridanions von BCl_3 gegen eine Aminogruppe in drei Schritten (Abbildung 10.8). Genauso wie in der Gasphase wird in einem ersten Schritt ein $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ -Addukt gebildet. Anschließend beobachtet man einen Protonentransfer zu einem Solvensmolekül und die Entstehung eines salzähnlichen Intermediats (SI). Der letzte Schritt ist die Produktbildung durch Eliminierung eines Chloridions. Das entstandene Ammoniumchlorid wird durch weitere NH_3 -Moleküle solvatisiert. Der ionische Charakter des SI wird durch eine Analyse der lokalisierten Orbitale (Wannierorbitale) bestätigt (Abbildung 10.9). Anstatt eines bindenden Elektronenpaares zwischen N und H ist nun ein freies Elektronenpaar am Stickstoff zu beobachten; H^+ wurde zu einem NH_3 transferiert. Gleichermäßen liefert die heterolytische Spaltung der B-Cl-Bindung ein Cl^- Anion.

Um den energetischen Verlauf der Reaktion zu untersuchen, stehen zwei Möglichkeiten zur Verfügung: entweder eine Analyse der Reaktionszeiten während der Simulation oder die Ermittlung eines Minimumenergiepfades entlang der Trajektorie. Der erste Ansatz liefert Informationen über die freie Energiebarriere, die in einer wirklichen Probe überschritten werden muss. Der Minimumenergiepfad lässt sich

³Ein Zeitschritt von 4 a.E. entspricht 0.0968 fs.

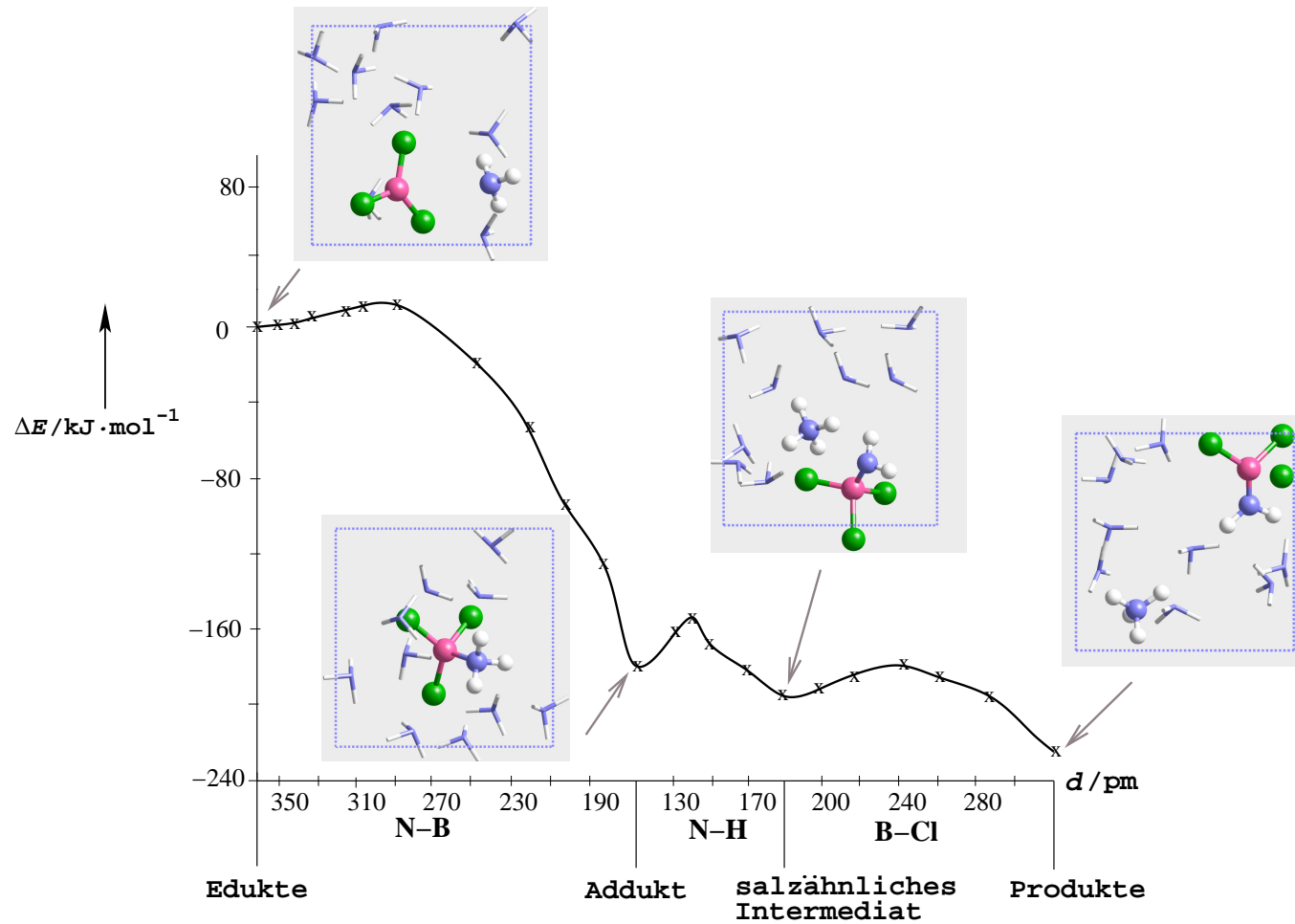


Abbildung 10.8: Mechanismus und Minimumenergiepfad unter Zwangsbedingungen der Reaktion eines BCl_3 -Moleküls mit 11 NH_3 . Die Reaktion verläuft in drei Schritten: 1. Bildung eines Adduktcomplexes $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{BCl}_3 + 10 \text{NH}_3$; 2. Eliminierung eines Protons liefert ein salzähnliches Intermediat $[\text{NH}_4^+][\text{BCl}_3\text{NH}_2^-] + 10 \text{NH}_3$; 3. Bildung der Produkte $\text{BCl}_2\text{NH}_2 + \text{NH}_4\text{Cl} + 10 \text{NH}_3$ durch Abspaltung eines Chloridanions.

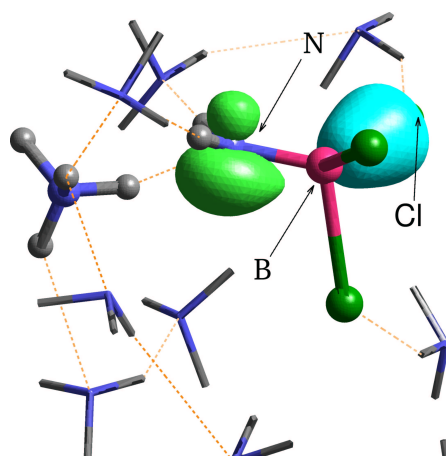


Abbildung 10.9: Wannier-Orbitale des salzähnlichen Intermediats: Das Elektronenpaar, das die N-H-Bindung bildete, bleibt als freies Elektronenpaar am Stickstoff. Das Elektronenpaar, das Bor und Chlor verbindet, ist in Richtung des nicht sichtbaren Chloratoms polarisiert und wird das SI zusammen mit Cl verlassen.

mit Resultaten aus statischen Rechnungen vergleichen.

CPMD-Simulationen wurden für drei unterschiedliche Startgeometrien bei sieben verschiedenen Temperaturen zwischen 200 und 700 K durchgeführt. Um auszuwerten, nach welcher Simulationsdauer bei der jeweiligen Temperatur die Reaktion einsetzt, wurden die Abstände der an der Reaktion beteiligten Atome — dazu zählen der Abstand zwischen dem Boratom des BCl_3 und dem Stickstoffatom des angreifenden Ammoniakmoleküls, der Abstand zwischen dem Stickstoffatom und dem Wasserstoffatom, das abgespalten wird, und der Abstand zwischen Bor und Chlor — gegen die Zeit aufgetragen. Als Beispiel ist in Abbildung 10.10 die Auftragung für die Simulation bei 440 K mit Startgeometrie I gezeigt. Es ist zu beobachten, dass die Amplitude der B-N-Schwingung geringer wird, sobald das Wasserstoff und das Chloratom abgespalten ist. Da dieser Effekt auch bei allen anderen Simulationen zu beobachten ist, kann das als ein Hinweis darauf gesehen werden, dass die B-N-Bindung während der Reaktion kürzer wird. Ein gleicher Effekt wurde auch bei der Untersuchung der Gasphasenreaktion beobachtet. [210] Der Reaktionsmechanismus der Chlorsubstitution bleibt in allen Fällen gleich. Bei 200 K ist die Reaktion innerhalb von 10.1 ps beendet und bei 300 K innerhalb von 8.1 ps. Bei einer Temperaturen von 400 K und darüber verläuft die Reaktion immer in weniger als 4.4 ps. Einen Überblick über alle Werte liefert Tabelle 10.5. Die Auswertung in Abbildung 10.11 gibt einen Überblick über die Reaktionszeiten. Wenn man sich die Zeiten, die zur Bildung des Addukts benötigt werden, genauer ansieht, erkennt man, dass diese bei Temperaturen kleiner als 400 K stark ansteigen. Um aus diesem starken Anstieg Informationen über den Verlauf der freien Energie zu bekommen, wäre es erforderlich gewesen, zusätzliche Simulationen bei Temperaturen <400 K mit unter-

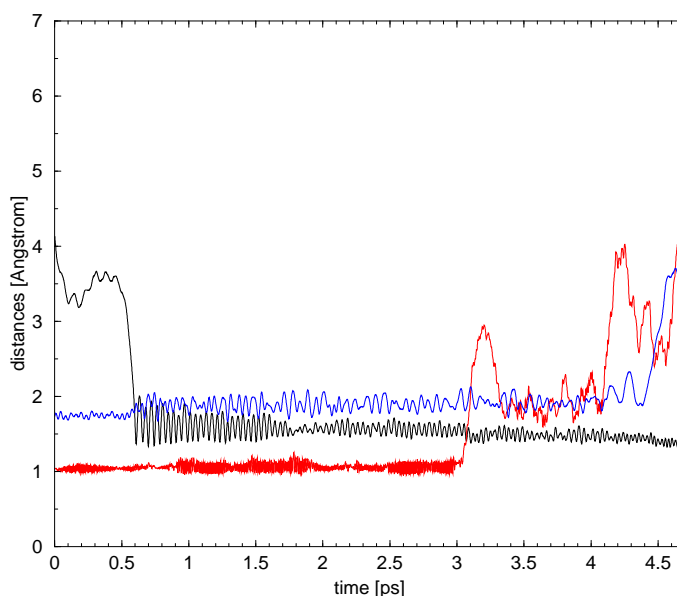


Abbildung 10.10: Änderung der Abstände zwischen Bor und dem Stickstoffatom des angreifenden Ammoniaks (schwarz), zwischen Stickstoff und dem abzuspaltenen Wasserstoffatom (rot) sowie zwischen Bor und Chlor(blau) während der Reaktionen bei 400 K.

schiedlichen Startgeometrien durchzuführen. Dies war aber aufgrund der fehlenden Rechnerressourcen nicht möglich. Die zur Bildung von SI und Produkten benötigten Reaktionszeiten zeigen keinen eindeutigen Trend. Die durchgeführten Simulationen machten aber klar, dass die Barriere einer Reaktion, die im Picosekundenbereich

Start-Geometrie		200 K	300 K	400 K	450 K	500 K	600 K	700 K
I	Addukt	4.2	1.6	0.6	0.4	0.6	0.2	0.2
	Salz	2.7	6.3	2.5	0.7	0.3	0.7	0.6
	Produkte	3.2	0.2	1.3	1.6	1.0	0.1	0.5
	ges. Reaktionszeit	10.1	8.1	4.4	2.7	1.9	1.0	1.3
II	Addukt				2.9	1.5	1.8	
	Salz				0.6	0.9	0.4	
	Produkte				0.5	0.1	0.0	
	ges. Reaktionszeit				4.0	2.5	2.2	
III	Addukt				1.6	1.6	0.3	
	Salz				1.3	0.4	0.2	
	Produkte				0.3	0.6	1.7	
	ges. Reaktionszeit				3.2	2.6	2.2	

Tabelle 10.5: Simulationszeiten (ps) bezüglich des vorherigen Schritts bei unterschiedlichen Temperaturen.

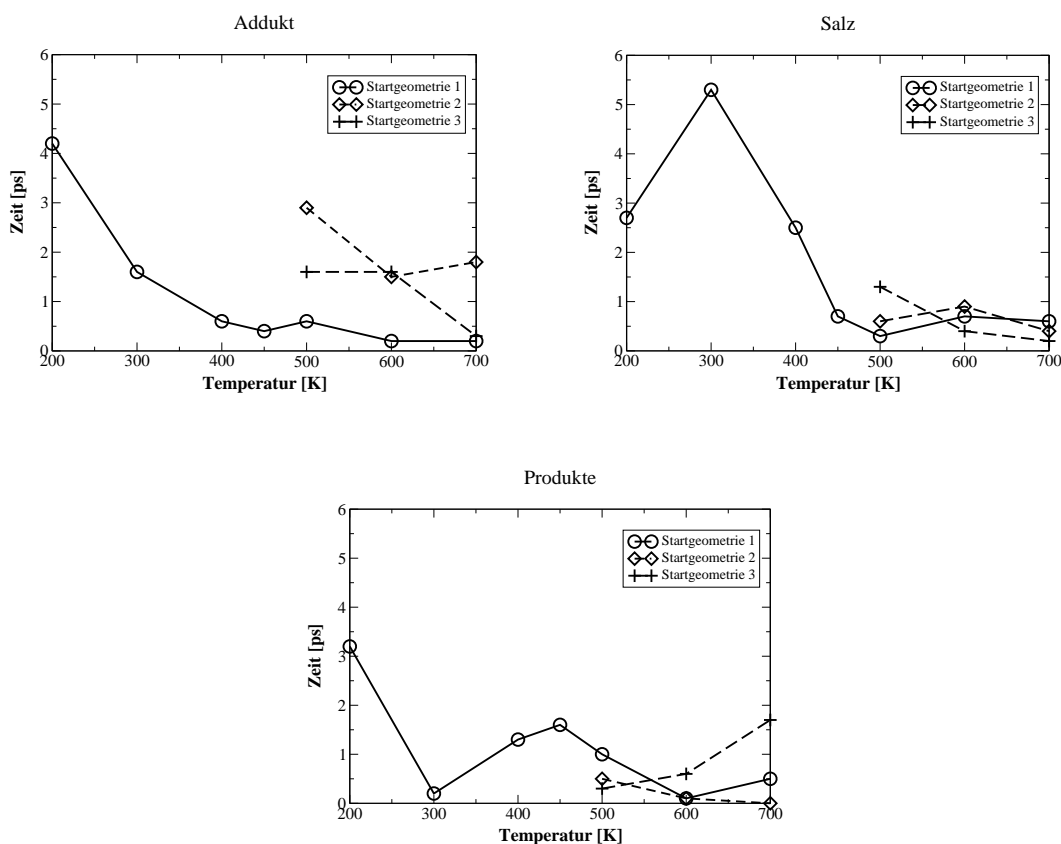


Abbildung 10.11: Graphische Darstellung der Zeiten (ps), die zur Bildung des Addukts, des SI und der Produkte benötigt werden. Die Zeitmessung erfolgte relativ zum vorherigen Schritts.

abläuft, sehr klein sein muss.

Die Untersuchung des Energieverlaufs entlang einer Trajektorie sollte Informationen über den Verlauf des Minimumenergiepfades liefern. Wenn man sich den Energieverlauf für die Reaktion bei 400 K (Startgeometrie I) anschaut (Abbildung 10.12), stellt man fest, dass die potenzielle Energie stark schwankt. Dieses starke Rauschen kommt durch das Brechen und Neubilden von Wasserstoffbrückenbindungen während der Simulation zustande und lässt eine Auswertung bezüglich eines Minimumenergiepfades auf diesem Weg nicht zu.

Um überhaupt einen Vergleich mit den Resultaten aus der statischen Dichtefunktionalrechnungen zu ermöglichen, wurde ein Minimumenergiepfad unter Zwangsbedingungen (MEPZ) in drei Schritten bestimmt (Abbildung 10.13): (1) Zunächst erfolgte eine schrittweise Annäherung eines NH_3 -Moleküls an BCl_3 zur Bildung des Addukts. (2) Anschließend wurde der N-H-Abstand sukzessive vergrößert. (3) Der letzte Schritt war eine schrittweise Verlängerung der Cl-B-Bindung. Bei jedem Schritt wurde der jeweilige Abstand zwischen zwei Atomen festgehalten und alle weiteren Freiheitsgrade des Systems optimiert. Das berechnete Reaktionsprofil ist in Abbil-

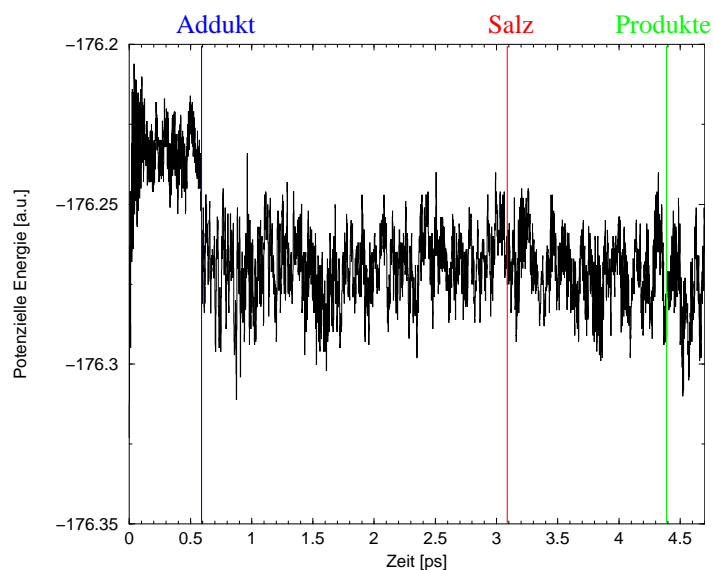


Abbildung 10.12: Verlauf der potenziellen Energie entlang der Trajektorie für die Simulation mit Ausgangsstruktur I bei 400 K.

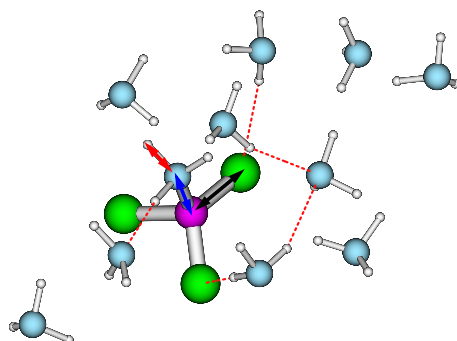


Abbildung 10.13: Der Minimumenergiepfad unter Zwangsbedingungen (MEPZ) wurde in drei Schritten bestimmt: (1) Annäherung des Ammoniakmoleküls an das Boratom von BCl_3 (blauer Pfeil), (2) sukzessives Vergrößern des N-H Abstandes (roter Pfeil) und (3) schrittweises Verlängern der Cl-B Bindung (schwarzer Pfeil).

dung 10.8 dargestellt. Bei der gesamten Reaktion werden $219 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ freigesetzt. Das sind $169 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ mehr als in der Gasphasenreaktion. Eine eventuell anfallende Kristallisationsenergie für NH_4Cl ist in diese Rechnung noch nicht eingeschlossen. Die erhaltenen Energiewerte sollten jedoch nicht überbewertet werden. Erstens lässt sich der in Lösung wichtige Entropiebeitrag mit einer solchen Rechnung nicht bestimmen. Zweitens führt die Definition einer Reaktionskoordinate über interne Koordinaten des Systems nicht unbedingt zum „realen“ Reaktionspfad. Im Ammoniaküberschuss ist jeder einzelne Schritt der BCl_3 -Aminierung exotherm: Die Bildungen

von Addukt, Salz und Produkt liefern relativ zum jeweils vorherigen Schritt 188, 35 und $15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Im Gegensatz zur Gasphasenreaktion verläuft die Adduktbildung über einen $+13 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ hohen Übergangszustand. Es ist anzunehmen, dass diese niedrige Barriere durch das Herauslösen des angreifenden NH_3 -Moleküls aus dem Ammoniakverbund verursacht wird. Ebenso erfordert der Protonentransfer und die Chloridabspaltung das Überschreiten von Reaktionsbarrieren. Ihre Höhen sind aber gering: sie betragen $+27$ und $+15 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Der Vergleich der Energieprofile in den Abbildungen 10.8 und 10.7 zeigt, dass der Drei-Schritt-Mechanismus einen schnelleren Reaktionsverlauf ermöglicht.

10.2.3 Zwischenresümee

Die Untersuchungen zum Einfluss zusätzlicher Ammoniakmoleküle auf den Mechanismus und den energetischen Verlauf der ersten Ammonolyse von BCl_3 haben gezeigt, dass diese Reaktion in Lösung in drei Schritten über ein Addukt und ein salzähnliches Intermediat zu den Produkten führt. Der gefundene alternative Mechanismus der Reaktion von BCl_3 mit NH_3 kann einfach interpretiert werden: Das Lewis-Addukt $\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$ mit einem vierfach koordinierten Stickstoff ist in flüssigem NH_3 eine Brønsted-Säure. Es spaltet ein Proton ab, das mit einem Solvensmolekül direkt ein Ammoniumion bildet. Das daraus resultierende Anion ist instabil und eliminiert ein Chloridanion zur Bildung des neutralen und stabilen BCl_2NH_2 .

Durch diesen Mechanismus ändert sich auch der energetische Verlauf der Reaktion in Lösung: Jeder einzelne Schritt beinhaltet nur eine kleine Reaktionsbarriere, und die Gesamtreaktion wird stark exotherm. Aufgrund der niedrigen Barrieren wird es möglich, dass die erste Ammonolyse von BCl_3 auf der Picosekundenskala abläuft.

10.3 Aminolyse von TSDE

Um die Reaktion von TSDE mit NH_2CH_3 zu simulieren, wurden verschiedene Startgeometrien gewählt, bei denen sich ein TSDE und 15 NH_2CH_3 -Moleküle in einem kubischen Kasten (Kantenlänge 10.58 \AA) befinden. Das entspricht einer angenommenen Dichte von $1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ im Vergleich zu einer Dichte von $0.7\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ von flüssigem NH_2CH_3 bei 267 K und einer Dichte von $>1\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ von TSDE. [223] Auch diese Simulationen am NVE-Ensemble wurden mit einem Zeitschritt von 4 a.E. (0.0968 fs) und einer fiktiven Elektronenmasse von 400 a.E. durchgeführt. Alle Startgeometrien entsprechen Minima auf der PHF. Eine Ausgangsstruktur ist in Abbildung 10.3 dargestellt. Bei den von mir gewählten Temperaturen zwischen 200 und 700 K konnte

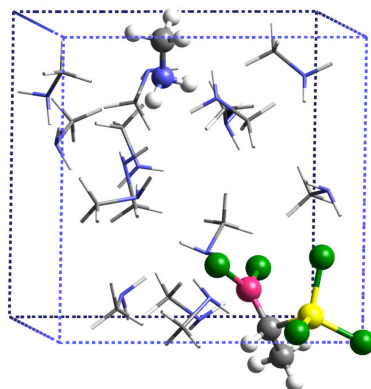


Abbildung 10.14: Eine Startgeometrie zur CPMD-Simulation der Aminolyse von TSDE

bei Simulationsdauern bis 6 ps bisher jedoch keine spontane Reaktion beobachtet werden.

10.3.1 Berechnung von Minimumenergiepfaden unter Zwangsbedingungen

Um dennoch einen Eindruck davon zu bekommen, welchen Einfluss ein Methylaminüberschuss auf den energetischen Verlauf der ersten Substitution an der Borseite von TSDE und die Dissoziation des Boraddukts hat, wurde für beide Prozesse ein Minimumenergiepfad unter Zwangsbedingungen (MEPZ) berechnet.

Für den Fall der HCl -Eliminierung kann angenommen werden, dass sie, genauso wie die erste Ammonolyse von BCl_3 , in drei Schritten über ein salzähnliches Intermediat verläuft. Für die Berechnung des MEPZ wurde daher ein NH_2CH_3 -Molekül schrittweise an die Borseite des TSDE-Moleküls angenähert, damit sich das Addukt bilden kann. Anschließend erfolgte eine sukzessive Entfernung des Wasserstoffatoms des Addukt-methylamins. In einem letzten Schritt wurde ein Chlorsubstituent des Boratoms schrittweise abgezogen. Auch hier wurde in jedem Schritt der Abstand

zwischen zwei Atomen festgehalten und alle weiteren Freiheitsgrade optimiert. Der MEPZ ist in Abbildung 10.15 (schwarze Linie) skizziert. Bei der gesamten HCl-Eliminierungsreaktion werden $176 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ freigesetzt. Die beiden ersten Zwischenschritte der Aminierung sind exotherm: die Bildung von Addukt und salzähnlichem Intermediat liefern 170 bzw. $8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Die Produkte liegen $2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ über dem energetischen Niveau des salzartigen Intermediats. Dieser letzte Schritt wird aber auch exotherm, wenn $[\text{CH}_3\text{NH}_3]^+\text{Cl}^-$ kristallisiert. Da für die Aminolyse das angreifende NH_2CH_3 -Molekül zunächst aus dem Methylaminverband heraus gelöst werden muss, verläuft die Adduktbildung über eine $16 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ hohe Barriere. Auch für die Abspaltung des H- und Cl-Atoms müssen kleine Barrieren überschritten werden: ihre Höhen betragen 12 und $28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Die Berechnung des MEPZs für die Dissoziation des $\text{NH}_2\text{CH}_3\cdot(\text{B})\text{TSDE}$ -Addukts in $\text{BCl}_2\text{NHCH}_3$ und $\text{SiCl}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ erfolgte entlang der Reaktionskoordinate der *Gasphasenreaktion*, da sich eine Änderung des Mechanismus für die Reaktion in Lösung nicht so ohne weiteres voraussagen ließ. Im Übergangszustand, der bei der Untersuchung der *Gasphasenreaktion* lokalisiert wurde, beträgt der Abstand zwischen dem Chlor und dem Bor 2.0 \AA . Wenn man die interne C-B-Bindung des Addukts im Ammoniaküberschuss auf 2.0 \AA verlängert, benötigt man $49 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Abbildung 10.15, blaue Linie), im Gegensatz zu $230 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ in der Gasphase. Das Verlängern der C-B-Bindung auf 3.8 \AA ist mit $153 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ endotherm. Da die Molekülfragmente, die sich während der Dissoziation gebildet haben, durch die Solvensmoleküle gut stabilisiert werden, ist eine Wanderung des Protons vom Aminostickstoff zum Ethylkohlenstoff nicht zu erwarten. Ein alternativer Reaktionspfad für eine Dissoziation in Lösung wurde bisher nicht gefunden. Wegen der hohen Barriere ist davon auszugehen, dass die B-C-Bindung der Si-C-B-Einheit auch in einem Methylaminüberschuss nicht gebrochen wird.

10.3.2 Der Verlauf der freien Energie während der ersten Aminolyse

Um einen Eindruck von den entropischen Effekten bei einer Reaktion zu erlangen, besteht die Möglichkeit, den Verlauf der Änderung der freien Energie mit Hilfe des „Blue Moon-Ensembles“ zu berechnen. Dabei wird, wie im Theorieteil 6.2.5 erläutert, die mittlere Kraft berechnet, die benötigt wird, um das System an einem gegebenen Punkt auf der Reaktionskoordinate zu halten. Aus den gemittelten Kräften entlang der vorgegebenen Reaktionskoordinate lässt sich dann die freie Energie durch Integration bestimmen. In einer Moleküldynamik-Simulation unter Zwangsbedingungen, bei der die Reaktionskoordinate der Änderung einer Bindungslänge entspricht, ist die mittlere Kraft durch den Lagrangeschen Multiplikator $\lambda(\zeta')$ am Punkt ζ' gegeben. Daher wurde eine MD-Simulationen unter Zwangsbedingungen für die erste Aminolyse an der Borseite von TSDE durchgeführt. Die Simulationstemperatur betrug 200 K und entsprach dabei den experimentellen Reaktionsbedingungen. Als Reaktionskoordinate ζ wurde der MEPZ gewählt. Alle weiteren internen Koordinaten des Systems konnten während der CPMD-Simulation frei variieren. In Abbildung 10.16

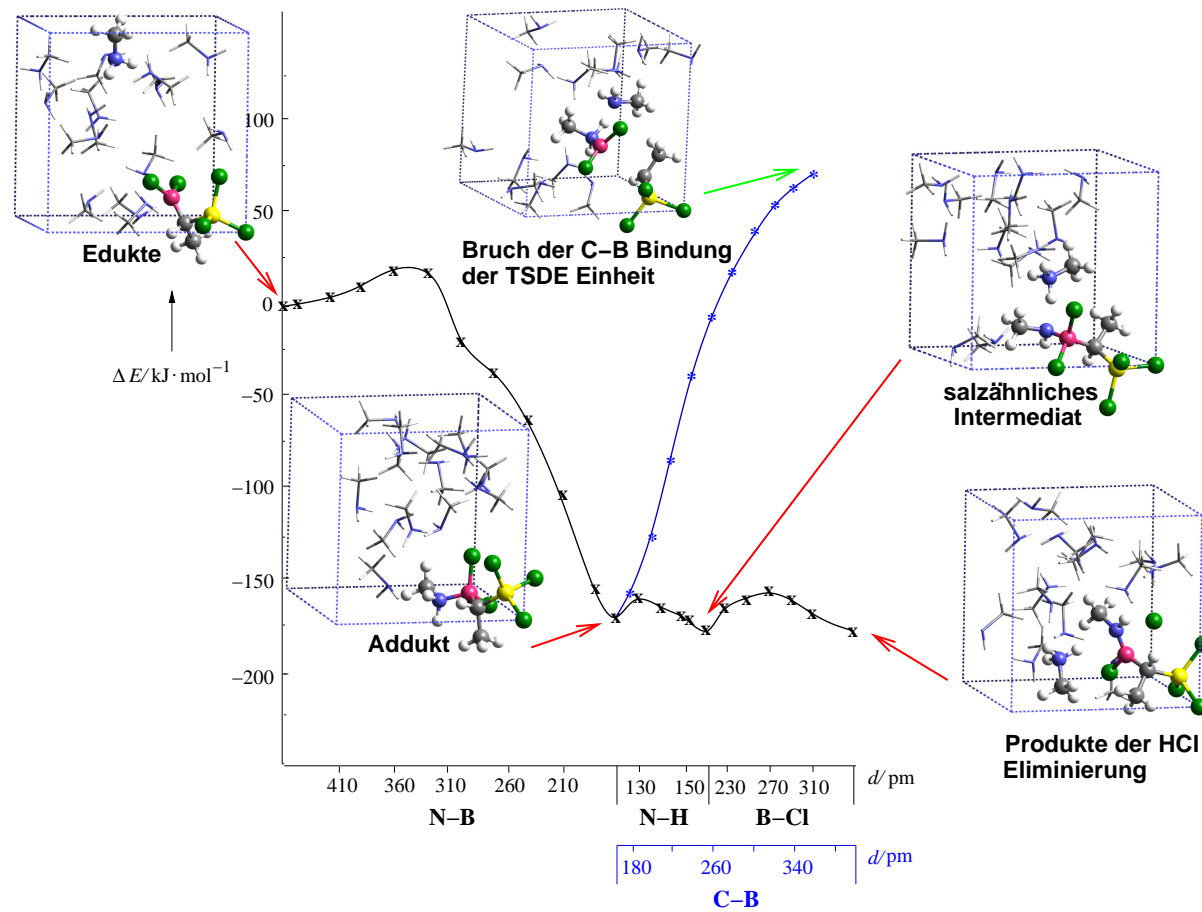


Abbildung 10.15: Minimumenergiepfad unter Zwangsbedingungen (MEPZ) der ersten Aminolyse an der Borseite von TSDE und der Dissoziation des $\text{NH}_2\text{CH}_3\cdot(\text{B})\text{TSDE}$ -Addukts

ist der Verlauf des Wertes des Lagrangeschen Multiplikators $\lambda(\zeta')$ bei einem festen Wert ζ' der Reaktionskoordinate ζ bei einem C-B Abstand von $\zeta'=3.6 \text{ \AA}$ über eine Simulationsdauer von 2.3 ps beispielhaft dargestellt. Man kann feststellen, dass der

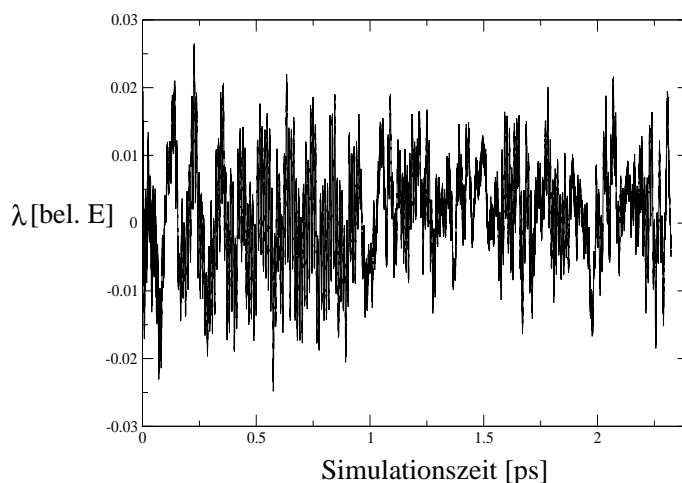


Abbildung 10.16: Der Verlauf des Wertes des Lagrangeschen Multiplikators $\lambda(\zeta')$ während einer CPMD-Simulation unter Nebenbedingungen (System: 15 NH_2CH_3 Moleküle und 1 TSDE Molekül, C-B Abstand: 3.6 \AA , Boxgröße: 10.58 \AA , Temperatur: 200K).

Wert von $\lambda(\zeta')$ sehr stark um den einen Mittelwert von ≈ 0.001325 a.u. schwankt. Der Wert der Standardabweichung hat die Größenordnung des eigentlichen Mittelwerts und beträgt 0.007658 . Die Schwankungen sind auch während der Simulationen an den anderen Punkten entlang des vorgegebenen Reaktionspfades sehr groß (Abbildung 10.17). Es ist anzunehmen, dass das Brechen und Lösen der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen in dem System die starken Schwankungen von $\lambda(\zeta')$ verursacht. Einen ähnlichen Effekt konnte man bereits bei der Simulation der ersten Ammonolyse von BCl_3 für den Verlauf der potenziellen Energie entlang der Trajektorie beobachten (vgl. Abbildung 10.12 auf Seite 165). Bei der Untersuchung eines Systems mit einer erheblich größeren Anzahl an NH_2CH_3 -Molekülen könnten sich diese Schwankungen herausmitteln, so dass ein Wert $\lambda(\zeta')$ mit einem kleineren Fehler zu bestimmen wäre. Die Durchführung solcher Simulationen ist jedoch aufgrund der Höhe der dazu benötigten Rechnerkapazität derzeit nicht möglich. Nach der Integration über $\lambda(\zeta)$ entlang des vorgegebenen Reaktionspfades erhält man den Verlauf der freien Energie (Abbildung 10.18). Man kann feststellen, dass zur Bildung des Addukts eine sehr niedrige freie Energie-Barriere überschritten werden muss. Die Komplexierungsenergie beträgt $\approx -65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Es entspricht den Erwartungen, dass die freie Energie dieser Reaktion einen kleineren Betrag hat als die innere Energie auf dem MEPZ, denn die Entropie des gesamten Systems nimmt durch das Heranführen des Methylamins an das TSDE-Molekül ab. Ausgehend vom Addukt stellt man eine weitere Abnahme der freien Energie fest, wenn man das Wasserstoffatom vom Addukt-

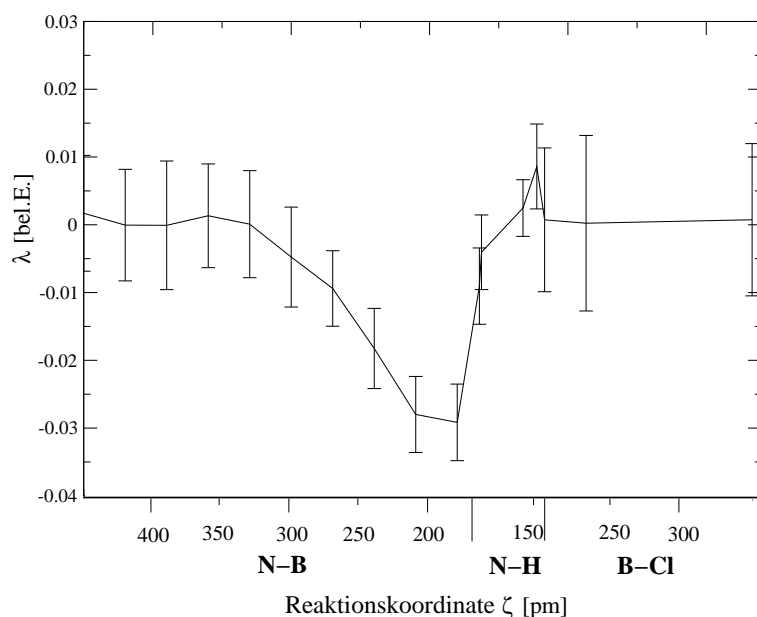


Abbildung 10.17: Der Verlauf von $\lambda(\zeta)$ entlang der Reaktionskoordinate ζ (die Fehlerbalken entsprechen der Standardabweichung) während einer CPMD-Simulation unter Nebenbedingungen (System: 15 NH_2CH_3 -Moleküle und 1 TSDE Molekül, Kantenlänge: 10.58 Å, Temperatur: 200K).

methylamin entfernt. Die Bildung des salzartigen Intermediats liefert $66 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Auffällig ist, dass das Minimum bereits erreicht ist, wenn der N-H-Abstand 1.4 Å beträgt. Bei der Berechnung des MEPZs wurde ein Minimum mit einer N-H-Distanz von 1.7 Å gefunden. Wenn man nun beginnt, das Chloridion abzuspalten, steigt die freie Energie leicht an: Bei einem B-Cl-Abstand von 3.5 Å beträgt sie $62 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Im Gegensatz zum MEPZ entspricht diese Struktur aber noch keinem Minimum.

10.3.3 Zwischenresümee

Die Car-Parrinello-Simulationen an der Reaktion von TSDE mit Methylamin im NH_2CH_3 -Überschuss haben gezeigt, dass die Aminolyse einer ersten B-Cl-Bindung in drei Schritten über ein Addukt und ein salzähnliches Intermediat die Produkte liefert. Dieser Mechanismus führt dazu, dass diese Reaktion über drei sehr niedrige Reaktionsbarrieren verläuft und stark exotherm wird. Die Berechnung des Verlaufs der freien Energie dieses Prozesses hat gezeigt, dass die Entropie dieser Reaktion stark abnimmt und daher wesentlich weniger freie Energie freigesetzt wird als innere Energie. Die Barrierenhöhen nehmen auf einer freien Energie-Skala ebenfalls ab oder sind sogar nicht mehr vorhanden.

Im Fall der Dissoziation des $\text{H}_3\text{CH}_2\text{N}\cdot(\text{B})\text{TSDE}$ -Addukts wurde der MEPZs entlang einer Reaktionskoordinate untersucht, die dem der Gasphasenreaktion gleicht. Die

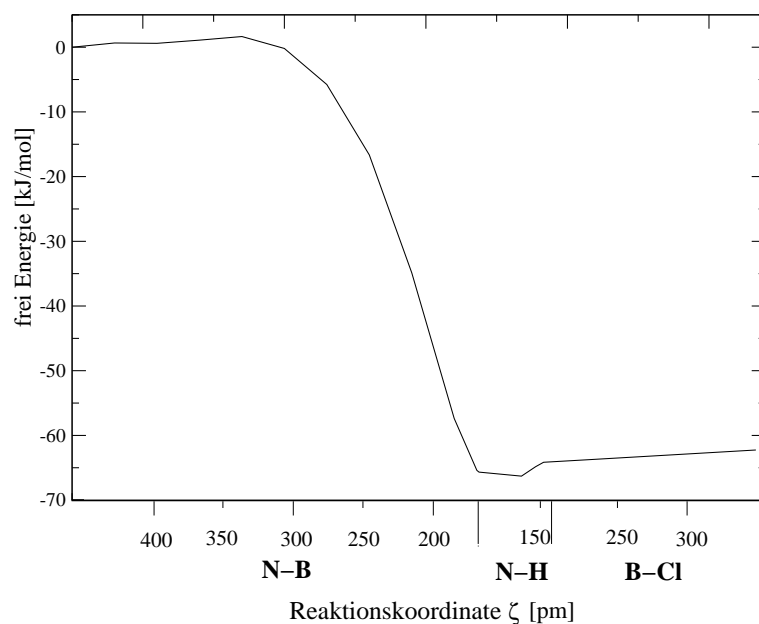


Abbildung 10.18: Der Verlauf der freien Energie ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) entlang der Reaktionskoordinate (System: 15 NH_2CH_3 -Moleküle und 1 TSDE Molekül, Kantenlänge: 10.58 \AA , Temperatur: 200K).

während des Prozesses auftretenden Ionen werden durch das Solvens gut stabilisiert. Es ist jedoch davon auszugehen, dass die hohe Barriere verhindern wird, dass das $\text{H}_3\text{CH}_2\text{N}\cdot(\text{B})\text{TSDE}$ -Addukt während der Aminolyse im NH_2CH_3 -Überschuss dissoziiert.

10.4 Vergleich der Systeme

Aus den Simulationen der Ammonolyse von BCl_3 und der Aminolyse von TSDE in Lösung hat man gelernt, dass die Substitutionen eines Chloratoms an Bor gegen eine Aminogruppe über einen Drei-Schritt Mechanismus verläuft, der ein salzartiges Intermediat einschließt. Dieser Mechanismus führt dazu, dass die Eliminierungen von Chlorwasserstoff in Lösung über drei niedrige Barrieren verlaufen und stark exotherm werden. Da sich die Systeme BCl_3/NH_3 , $\text{TSDE}/\text{NH}_2\text{CH}_3$ und TADB/NH_3 grundsätzlich ähneln, ist davon auszugehen, dass auch die Ammonolyse einer ersten B-Cl-Bindung in TADB nach einem solchen Mechanismus abläuft. Dieses haben Untersuchungen der ersten Aminolyse von TADB an der Borseite mit Hilfe eines Clustermodells bereits angedeutet: Durch die Stabilisierung mit Ammoniak werden Addukt, Übergangszustand, Wasserstoffbrücken-gebundener Komplex und Produkte energetisch abgesenkt. Es ließ sich durch diese Rechnungen jedoch nicht zeigen, dass sich bei einer Solvolyse anstatt eines H-Brücken-gebundenen Komplexes ein salzartiges Intermediat bildet.

Ein diskussionswürdiger Punkt sind auch die Reaktionszeiten der Ammonolysen bzw. Aminolysen. Nach einem Vergleich der energetischen Verläufe der Reaktionen in Gasphase und im Ammoniaküberschuss, erwartet man, dass ein Angriff an der Borseite von TSDE mindestens so schnell ablaufen wird wie die Reaktion von BCl_3 mit NH_3 . Für die Simulation der ersten Ammonolyse von BCl_3 lagen die Reaktionszeiten bei Temperaturen ≥ 400 K unter 4.4 ps, eine spontane Reaktion von TSDE mit NH_2CH_3 konnte während Simulationen mit einer Dauer von weniger als 6 ps bei Temperaturen zwischen 200 und 700 K nicht beobachtet werden. Ein Grund dafür, dass die Reaktion von TSDE und Methylamin langsamer fortschreitet, kann in der Entropie des Systems liegen, da beide Reaktionspartner sterisch deutlich anspruchsvoller sind als die vieratomigen Moleküle BCl_3 und NH_3 . Da das TADB-Molekül sterisch anspruchsvoller ist als das BCl_3 -Molekül, ist auch hier mit einer Abnahme der Entropie während der Ammonolyse in Lösung zu rechnen. Der Effekt sollte jedoch nicht so groß sein wie bei der Reaktion von TSDE mit NH_2CH_3 .

Die Berechnungen am System TADB/NH_3 haben gezeigt, dass die Dissoziationen der Addukte und andere Reaktionen, bei denen die Si-N-B-Einheit des molekularen Precursors bricht, durch Lösungsmittelleffekte zurückgedrängt werden. Durch die Berechnung des MEPZs für die Dissoziation des Boraddukts von TSDE im NH_2CH_3 -Überschuss ließ sich zeigen, dass die Stabilisierung der beiden ionischen Molekülfragmente durch das Solvens dazu führt, dass dieser Prozess in Lösung nicht nach diesem Mechanismus ablaufen und damit sehr unwahrscheinlich wird. Die Ergebnisse der Rechnungen deuten darauf hin, dass ein eventueller Bruch der Si-N-B- bzw. Si-C-B-Einheiten nicht während der Vernetzung, sondern erst während der Pyrolyse stattfinden wird.

Kapitel 11

Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Arbeit war es, neue Informationen über atomare Aufbauprinzipien und bevorzugte Koordinationen in amorphen, über maßgeschneiderte Einkomponentenvorläufer hergestellte Borosilazan- und Carboborosilazan-Hochleistungskeramiken zu bekommen. Dazu wurden die Reaktionen der molekularen Vorläufer mit quantenchemischen Methoden untersucht und Car-Parrinello-Moleküldynamik-Simulationen durchgeführt.

In einem ersten Schritt wurden zunächst Rechnungen mit einer zeitunabhängigen, quantenchemischen Methode (RI-MP2) durchgeführt. Auf diesem Weg lassen sich Reaktionsenergien und Höhen von Reaktionsbarrieren von *Gasphasenreaktionen* berechnen. Um ein Verständnis von der Reaktivität des Borzentrums in den molekularen Vorläufern zu bekommen, wurde zunächst die Ammonolyse von BCl_3 als Modellsystem betrachtet. Anschließend erfolgte die Untersuchung von verschiedenen Initialreaktionen in den Systemen TADB/ NH_3 und TSDE/ NH_2CH_3 .

Die ersten Schritte zur Darstellung der $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ - und $\text{Si}_2\text{B}_2\text{N}_5\text{C}_4$ -Keramiken erfolgen in *Lösung* und nicht in der *Gasphase*. Es war daher zu ermitteln, welchen Einfluss Lösungsmittelmoleküle auf den Mechanismus und das Energieprofil einer Reaktion haben. Dazu wurden zwei verschiedene Verfahren angewandt: Bei der Ammonolyse von TADB wurde an Hand von Clustermodellen und der Differenz der Dipolmomente zwischen Edukten und Übergangszuständen abgeschätzt, wie stark Barrierenhöhen durch Solvenseffekte reduziert werden. Eine andere Methode, die es ermöglicht, die Herstellungsbedingungen in der flüssigen Phase möglichst genau nachzustellen, ist die Car-Parrinello-Moleküldynamik (CPMD). Mit der CPMD lassen sich zeitabhängige Prozesse bei realen Temperaturen auch ohne Vorgabe eines Reaktionspfades simulieren, wie am Beispiel der ersten Ammonolyse von BCl_3 geschehen. Für die erste Aminolyse von TSDE konnte in den durchgeführten CPMD-Simulationen keine spontane Reaktion beobachtet werden. Informationen über den Energieverlauf der Reaktion in Lösung erhielt man in diesem Fall durch die Berechnung eines Minimumenergiepfades unter Zwangsbedingungen.

Um einen Eindruck zu bekommen, wie groß die entropischen Effekte bei diesen Reaktionen sind, wurde beispielhaft für die erste Aminolyse von TSDE der Verlauf der

freien Energie bestimmt. Diese Rechnungen wurden mit Hilfe des *Blue Moon*-Ensembles durchgeführt, das auf der thermodynamischen Integration basiert und im CPMD-Programm implementiert ist.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass der erste wichtigste Prozess während der Vernetzung von TADB mit Ammoniak die Ammonolyse einer B-Cl-Bindung ist. Der Unterschied zwischen den Reaktivitäten des Boratoms und des Siliciumatoms in TSDE ist größer als der in TADB. Daher ist ein erster Angriff von Methylamin an der Borseite von TSDE stärker favorisiert als bei der Reaktion von TADB mit NH_3 . Wie stark der Einfluss entropischer Effekte bei den Reaktionen im System TADB/ NH_3 und TSDE/ NH_2CH_3 ist, lässt sich nicht abschätzen. Es ist zwar anzunehmen, dass die Entropie bei der Ammonolyse an TADB nicht so stark abnimmt wie bei der Aminolyse von TSDE. Wie sich das quantitativ auswirkt, müsste aber durch weitere Rechnungen gezeigt werden.

Bei der Vernetzung von TADB mit Ammoniak ist die wichtigste Folgereaktion eine zweite Substitution eines Chloratoms an der Borseite. Nebenreaktionen sind zweite Ammonolysen an der Siliciumseite und Prozesse, bei denen eine Si-N-B-N-Einheit mit einer Si-N-B-Einheit über die Borseite verknüpft wird. Im System TSDE/ NH_2CH_3 haben die zweiten Ammonolysereaktionen zwar eine ähnliche Energiebilanz wie die bei der Reaktion von TADB mit Ammoniak, Edukte und Produkte sind aber durch niedrigere Barrieren getrennt. Des Weiteren ist festzustellen, dass Verknüpfungen der Si-C-B-N- mit Si-C-B-Einheiten über die Bor und Siliciumseite „schlechtere“ Energiebilanzen und auch höhere Reaktionsbarrieren haben. Aus diesem Grund muss man davon ausgehen, dass bei der Reaktion von TSDE mit Methylamin die zweiten Aminolysen eine wichtigere Rolle einnehmen als die Reaktionen, bei denen die molekularen Einheiten linear miteinander verknüpft werden. Eine Verknüpfung der Si-C-B-Einheiten wird im System TSDE/ NH_2CH_3 erst zu einem späteren Zeitpunkt eintreten als bei der Ammonolyse von TADB. Wichtig ist außerdem, dass eine Si-N-B-Verknüpfung bei der Reaktion von TSDE mit Methylamin eine viel schlechtere Energiebilanz hat als eine B-N-B-Verknüpfung. Bei der Reaktion von TADB mit Ammoniak ist der Unterschied der Reaktivitäten nicht so groß. Daraus lässt sich schließen, dass bei der TSDE-Aminolyse im Vergleich zur TADB-Ammonolyse eine größere Tendenz zu einer B-N-B-Verknüpfung besteht als zu einer Si-N-B-Verknüpfung.

Reaktionen bei denen die Si-C-B- bzw. Si-N-B-Einheiten der molekularen Precursoren zerbrechen, bekommen durch den Einfluss des Solvens einen ungünstigen Energieverlauf und werden während der Polymerisierung in Lösung nicht stattfinden. Ein Bruch der Si-N-B- und Si-C-B-Einheiten ist auf Grund ihrer kinetischen Hemmung erst während der Pyrolyse zu erwarten. Damit kann davon ausgegangen werden, dass die Bildung von SiN_xC_y -Einheiten und die Ausscheidung von graphitischem Kohlenstoff, wie es bei XANES-Untersuchungen an der $\text{Si}_2\text{B}_2\text{N}_4\text{C}_5$ -Keramik beobachtet wird, [60] erst während der Pyrolyse einsetzen.

Die durchgeführten quantenchemischen Rechnungen haben gezeigt, dass die Grundidee der Polymerroute, durch die Vernetzung eines molekularen Precursors eine be-

sonders gute Gleichverteilung der Elemente in der fertigen Keramik zu erreichen, nicht dadurch zunichte gemacht wird, dass der Einkomponentenvorläufer während der Synthese zerbricht. Es wurde jedoch beobachtet, dass Reaktionen an der Borseite gegenüber Reaktionen an der Siliciumseite bevorzugt sind und die Si-C-B- und Si-N-B-Einheiten bevorzugt über ihre Borseiten verknüpft werden. Dadurch können Ungleichverteilungen von Silicium und Bor auf einer kurzreichweitigen Skala der fertigen Keramiken entstehen, die in Festkörper-NMR-Kreuzpolarisationsspektren beobachtet wurden. Da die $\text{Si}_2\text{B}_2\text{N}_5\text{C}_4$ -Keramik thermisch wesentlich stabiler ist als die $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Keramik und bei der TSDE-Aminolyse eine stärkere Tendenz zu Reaktionen an der Borseite besteht als bei der TADB-Ammonolyse, ist davon auszugehen, dass die höhere Stabilität mit einem stärkeren Vorkommen von BN- und Si_3N_4 -reichen Gebieten in der Keramik korreliert ist. Da die Bildung von Borazinderivaten während der Reaktion von TADB mit NH_3 besonders viel Energie liefert, könnten BN-Sechsringe häufig vorkommende Struktureinheiten in den $\text{Si}_2\text{B}_2\text{N}_5\text{C}_4$ - und $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ -Keramiken sein.

Es sind noch viele Fragen bezüglich des atomaren Aufbaus der Keramiken offen. Es konnte bisher z.B. nicht geklärt werden, wie die Kohlenstoffatome in das amorphe Netzwerk der Keramiken eingebaut sind. Um genauere Informationen über die Verknüpfungen des Kohlenstoffs mit den anderen Netzwerkbausteinen zu bekommen, bietet es sich daher an, in Zukunft weitere Reaktionen der molekularen Vorläufer zu untersuchen.

Von den Polymeren, die durch die Ammonolyse von TADB und die Aminolyse von TSDE entstehen, liegen sehr gut aufgelöste experimentelle Schwingungsspektren vor. Wenn man Schwingungsfrequenzen und -moden größerer Cluster berechnet und diese mit den Experimenten vergleicht, können noch mehr Informationen über atomare Verknüpfungsmuster in den Polymeren gewonnen werden. Die Erkenntnisse über bevorzugte Reaktionen aus den Untersuchungen der Initialreaktionen liefern die Grundlage für die Generierung von geeigneten Clustern.

Anhang A

Die Verlässlichkeit des CPMD-Verfahrens

Um einen Eindruck davon zu bekommen, welchen Einfluss das Lösungsmittel auf Mechanismen und energetische Verläufe der Reaktionen von BCl_3 mit NH_3 bzw. TSDE mit Methylamin hat, wurden Car-Parrinello-Moleküldynamik-Simulationen durchgeführt. Wie im Theorieteil (Kapitel 6) erläutert, wird die elektronische Energie in einer Car-Parrinello-MD mit Hilfe von Dichtefunktionalen bestimmt. Zusätzlich werden Näherungen eingeführt: Pseudopotenziale und Energieabschneideparameter. Zunächst wurde untersucht, welchen Einfluss die Benutzung verschiedener Korrelationsmethoden auf (a) die Lage stationärer Punkte auf den PHF und (b) die Strukturen an Minima und Sattelpunkten hat. Um die Rechnungen möglichst einfach zu gestalten, bot es sich an, Gasphasenreaktionen zu untersuchen. Die Ammonolysen von BCl_3 und TADB sowie die TSDE-Aminolyse wurden in den Abschnitten 9.1 und 9.2 sehr genau auf RI-MP2-Niveau untersucht. Da sich in [188] gezeigt hat, dass diese Methode für die relevante Verbindungsklasse verlässliche Ergebnisse liefert, erschien es sinnvoll, die Resultate mit denen aus molekularen Dichtefunktionalrechnungen unter Verwendung verschiedener Dichtefunktionale zu vergleichen.¹ Alle Rechnungen wurden mit einem Valenz-triple-zeta-Basissatz mit einer Polarisationsfunktion (TZVP) durchgeführt. Für die RI-Näherung der Zweielektronenintegrale wurden die dazugehörigen Hilfsbasissätze benutzt. [105, 181, 224] Die Strukturen und Energien wurden mit Hilfe der Programme TURBOMOLE 5.1 [182, 183] und ef.x [184] bestimmt. Die Untersuchungen am System BCl_3/NH_3 wurden ausführlich gestaltet: Es wurden Dichtefunktionalrechnungen mit den LDA-, [86, 111, 112] BP-, [114, 120, 185] B3LYP-, [115, 116, 225] BLYP-, [120] PBE- [118, 119] und HCTH- [121] Funktionalen durchgeführt und mit den Resultaten aus RI-MP2-Rechnungen verglichen. Die berechneten Strukturparameter sind in Tabelle A.1 zusammengefasst. Im Vergleich zu den Bindungslängen aus den RI-MP2-Rechnungen zeigen die aus Rechnungen mit dem LDA-Funktional die größten Abweichungen. Ein Trend ist jedoch nicht auszu-

¹Im Car-Parrinello-Programm sind nur Dichtefunktionale ohne Hartree-Fock Austausch implementiert.

Anhang A: Die Verlässlichkeit des CPMD Verfahrens

Bindung	Molekül	LDA	BP	BLYP	PBE	B3LYP	HCTH	RI-MP2
B-Cl	BCl_3	1.736	1.757	1.766	1.754	1.753	1.757	1.741
	$\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$	1.861	1.850	1.860	1.861	1.847	1.846	1.828
	BCl_2NH_2	1.759	1.781	1.791	1.778	1.779	1.778	1.773
	$\text{BCl}(\text{NH}_2)_2$	1.787	1.812	1.823	1.808	1.811	1.807	1.788
B-N	BCl_2NH_2	1.384	1.397	1.398	1.397	1.389	1.395	1.391
	$\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$	1.650	1.638	1.650	1.650	1.629	1.649	1.621
	$\text{BCl}(\text{NH}_2)_2$	1.403	1.416	1.418	1.416	1.409	1.415	1.411
N-H	$\text{B}(\text{NH}_2)_3$	1.424	1.439	1.442	1.438	1.433	1.440	1.435
	BCl_2NH_2	1.017	1.014	1.014	1.014	1.007	1.007	1.006
	$\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$	1.028	1.024	1.028	1.028	1.020	1.019	1.018
	$\text{BCl}(\text{NH}_2)_2$	1.014	1.012	1.013	1.012	1.006	1.004	1.004
H-Cl	$\text{B}(\text{NH}_2)_3$	1.014	1.011	1.012	1.011	1.004	1.005	1.005
	NH_3	1.021	1.022	1.022	1.021	1.013	1.022	1.014
H-Cl	HCl	1.298	1.295	1.299	1.296	1.290	1.295	1.274

Tabelle A.1: Bindungslängen (Å) von Intermediaten, Übergangszuständen und Produkten der Ammonolyse von BCl_3 berechnet mit verschiedenen Dichtefunktionalmethoden und RI-MP2 (alle Rechnungen wurden mit einem TZVP Basissatz durchgeführt).

machen. Die Übereinstimmung mit Resultaten aus B3LYP-Rechnungen ist gut. In Tabelle A.2 sind die mit verschiedenen Dichtefunktionalen und RI-MP2 berechneten stationären Punkte auf der PHF während der Reaktion von BCl_3 mit NH_3 zusammengefasst. Es lässt sich feststellen, dass das LDA-Funktional die Bildungsenergien

Molekül	LDA	BP	BLYP	PBE	B3LYP	HCTH	RI-MP2
$\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BCl}_3$	-157	-100	-82	-109	-97	-71	-124
TS: BCl_3	-46	+13	+25	+4	+25	+31	+26
BCl_2NH_2	-59	-46	-50	-46	-54	-56	-48
$\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BCl}_2\text{NH}_2$	-147	-84	-68	-92	-83	-64	-106
TS: BCl_2NH_2	-83	-21	-13	-25	-17	0	-9
$\text{BCl}(\text{NH}_2)_2$	-71	-54	-59	-54	-67	-59	-53
$\text{H}_3\text{N}\cdot\text{BCl}(\text{NH}_2)_2$	-114	-46	-33	-53	-48	-60	-66
TS: $\text{BCl}(\text{NH}_2)_2$	-88	-21	-17	-27	-25	+1	-15
$\text{B}(\text{NH}_2)_3$	-50	-25	-33	-29	-41	-28	-26

Tabelle A.2: Energiedifferenzen ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) zwischen Edukten, Intermediaten und Produkten der Reaktion von BCl_3 mit NH_3 berechnet mit verschiedenen Dichtefunktionalmethoden und RI-MP2 (alle Rechnungen wurden mit einem TZVP Basissatz durchgeführt).

der Moleküle im Vergleich zu den RI-MP2-Werten stark überschätzt. Dieses ist eine bekannte Tatsache und ist darauf zurückzuführen, dass die Näherung des homogenen

Elektronengases für Moleküle eine schlechte Näherung ist. [107, 108] Bei den anderen Dichtefunktionalen treten Probleme bei der Bestimmung von Adduktbildungsenergien und Barrierenhöhen auf. Aus der Literatur ist bekannt, dass Höhen von Reaktionsbarrieren mit Dichtefunktionalrechnungen häufig unterschätzt werden. [186, 187] Außer bei den Ergebnissen aus den Rechnungen mit dem HCTH-Funktional kann man diese Unterschätzung auch bei den hier durchgeführten DFT-Rechnungen beobachten. Die Adduktbildungsenergien werden bis zu 40% unterschätzt. Diese Tatsache spiegelt sich auch in den mit Dichtefunktionalen als zu lang bestimmten B-N-Bindungen im Addukt wieder (Tabelle A.1). Ein Fehler dieser Größenordnung ist typisch für die Beschreibung dativer Bindungen mit DFT-Methoden. [226] Eine Vermeidung ist nicht so einfach möglich. [227] Im Vergleich zu den anderen Funktionalen zeigt BLYP die beste Übereinstimmung mit den RI-MP2-Resultaten: Die relativen Energien des Übergangszustands und der Produkte bezüglich der Edukte stimmen sehr gut überein.

Nach diesen Untersuchungen wurden Moleküle aus der Si/B/N/C-Substanzklasse behandelt. Aufgrund der Erfahrungen aus den Untersuchungen wurden nur Dichtefunktionalrechnungen mit den HCTH-, BLYP- und B3LYP-Funktionalen durchgeführt und die Resultate mit denen aus RI-MP2-Rechnungen verglichen. Als Testmoleküle dienten TSDE, NH_2CH_3 , TADB, das Ammoniakaddukt von TADB an der Borseite, das Methylaminaddukt von TSDE an der Borseite und die beiden TACBA- und ADDBA-Konformere. Auch hier lässt sich wieder eine gute Übereinstimmung bei den geometrischen Strukturparametern aus RI-MP2- und B3LYP- Dichtefunktionalrechnungen feststellen (Tabelle A.3). Bei den Lagen der stationären Punkte auf der PHF (Tabelle A.4) zeigt sich erneut die Schwierigkeit der Berechnung dativer Bindungen auf Dichtefunktionalniveau: [226] Die Adduktbildungsenergien werden unterschätzt. Dies läuft auch hier Hand in Hand mit einer zu langen B-N-Bindung. Insgesamt sind die Resultate aus den HCTH-Rechnungen in besserer Übereinstimmung mit den aus RI-MP2-Ergebnissen als die Resultate aus den BLYP-Rechnungen. Wie bereits im Theorieteil (Kapitel 6) erläutert, können Dichtefunktionale mit exaktem Austausch in CPMD-Simulationen bisher nicht benutzt werden. Der Einsatz des B3LYP-Funktional kam somit nicht in Frage. Relative Energien von Minima auf der PHF wurden mit dem HCTH-Funktional gut wiedergegeben. Allerdings war die Bestimmung von Adduktbildungsenergien mit HCTH problematisch. Da die Ergebnisse aus BLYP-Rechnungen insgesamt die beste Übereinstimmung mit den RI-MP2-Resultaten lieferten, wurden die CPMD-Simulationen mit dem BLYP-Funktional durchgeführt.

In einem zweiten Schritt wurden Pseudopotenziale und Energieabschneideparameter des Basissatzes ebener Wellen getestet. Hier wurden nun nicht mehr einzelne Molekülen untersucht, sondern periodisch fortgesetzten Systemen betrachtet. Für diese Rechnungen wurde, wie auch später in den Simulationen, das Car-Parrinello Molecular Dynamics Programm, Version 3.0h. eingesetzt. [228] Auch hier wurden wieder die Testrechnungen für das B/N- und das Si/B/N/C-System getrennt durchgeführt. Für die Untersuchungen am B/N-System wurden verschiedene Moleküle, die während der Ammonolyse von BCl_3 entstehen, in einen kubischen Kasten mit

Anhang A: Die Verlässlichkeit des CPMD Verfahrens

Bindung	Molekül	BLYP	HCTH	B3LYP	RI-MP2	
B-Cl(1)	TADB	1.787	1.775	1.775	1.756	
	<i>cis</i> -ADDBA	1.794	1.780	1.780	1.763	
	<i>trans</i> -ADDBA	1.794	1.779	1.780	1.763	
	<i>trans</i> -TACBA	1.815	1.800	1.802	1.781	
	TSDE	1.778	1.778	1.764	1.748	
	H ₃ N·BCl ₂ NHSiCl ₃	1.880	1.865	1.866	1.841	
	H ₃ CH ₂ N·BCl ₂ CHCH ₃ SiCl ₃	1.889	1.868	1.867	1.851	
	B-N	TADB	1.421	1.418	1.412	1.412
		<i>cis</i> -ADDBA	1.416	1.413	1.407	1.407
<i>trans</i> -ADDBA		1.419	1.417	1.409	1.410	
<i>trans</i> -TACBA		1.450	1.446	1.440	1.439	
<i>cis</i> -TACBA		1.446	1.443	1.436	1.436	
H ₃ N·BCl ₂ NHSiCl ₃		1.667	1.667	1.647	1.633	
H ₃ CH ₂ N·BCl ₂ CHCH ₃ SiCl ₃		1.656	1.658	1.624	1.624	
Si-N		TADB	1.760	1.749	1.744	1.737
	<i>cis</i> -ADDBA	1.767	1.758	1.752	1.744	
	<i>trans</i> -ADDBA	1.766	1.757	1.751	1.743	
	<i>trans</i> -TACBA	1.735	1.726	1.720	1.714	
	<i>cis</i> -TACBA	1.741	1.731	1.726	1.721	
Si-Cl(3)	TADB	2.084	2.067	2.064	2.044	
	<i>trans</i> -ADDBA	2.113	2.094	2.091	2.068	
	<i>trans</i> -TACBA	2.082	2.064	2.062	2.041	
	<i>cis</i> -TACBA	2.094	2.075	2.073	2.052	
	TSDE	2.091	2.078	2.068	2.048	
N-H	TADB	1.021	1.013	1.015	1.013	
	<i>cis</i> -ADDBA	1.021	1.013	1.014	1.013	
	<i>trans</i> -ADDBA	1.021	1.014	1.014	1.012	
	<i>trans</i> -TACBA	1.019	1.011	1.012	1.011	
	<i>cis</i> -TACBA	1.022	1.012	1.013	1.012	
	MeNH ₂	1.022	1.014	1.013	1.012	
B-C	TSDE	1.576	1.576	1.568	1.560	
B-C	H ₃ CH ₂ N·BCl ₂ CHCH ₃ SiCl ₃	1.648	1.651	1.634	1.624	
Si-C	TSDE	1.914	1.914	1.895	1.869	
C-C	TSDE	1.562	1.562	1.551	1.560	
C-H(1)	TSDE	1.102	1.102	1.097	1.096	
	NH ₂ CH ₃	1.098	1.095	1.092	1.089	
N-C	NH ₂ CH ₃	1.479	1.462	1.462	1.462	

Tabelle A.3: Bindungslängen (Å) von Molekülen aus dem Si/B/N/C-System berechnet mit verschiedenen Dichtefunktionalmethoden und RI-MP2 (alle Rechnungen wurden mit einem TZVP-Basissatz durchgeführt).

der Kantenlänge 7.94 Å platziert und deren Geometrie optimiert.² In der Pseudopo-

²Die Kastengröße ist die Gleiche, wie in den Simulationen der Ammonolyse von BCl₃ im Ammoniaküberschuss. Der Kasten ist so groß, dass das Molekül in der Ursprungszelle keine Wechselwirkungen mit seinen Abbildern in den benachbarten Zellen eingehen kann.

Molekül	BLYP	HCTH	B3LYP	RI-MP2
<i>cis</i> -TACBA	-23	-19	-27	-19
<i>trans</i> -TACBA	-29	-25	-32	-21
<i>cis</i> -ADDBA	+20	+29	+24	+25
<i>trans</i> -ADDBA	+17	+25	+20	+19
H ₃ N·BCl ₂ NHSiCl ₃	-48	-37	-60	-91
H ₃ CH ₂ N·BCl ₂ CHCH ₃ SiCl ₃	-79	-57	-95	-142

Tabelle A.4: Energiedifferenzen (kJ·mol⁻¹) zwischen den Edukten und Produkten in den Reaktionen von TADB mit Ammoniak und TSDE mit Methylamin (alle Rechnungen wurden mit einem TZVP-Basissatz durchgeführt).

tenzialbibliothek des CPMD-Programms sind Pseudopotenziale von Stumpf, Gonze und Scheffler (SGS) für B, N und Cl sowie Pseudopotenziale von Troullier und Martins (MT) für N und H vorhanden. Im Gegensatz zu den SGS-Pseudopotenzialen sind die MT-Pseudopotenziale speziell für ihren Gebrauch in Verbindung mit dem BLYP-Funktional entwickelt worden. Eine Anpassung von MT-Pseudopotenzialen für B und Cl erfolgte durch M. Boero. [229] Es wurden daher zwei verschiedene Sätze von Pseudopotenzialen eingesetzt. Bei dem ersten wurde die Elektron-Ion-Wechselwirkung in Stickstoff- und Wasserstoffatomen durch ein MT-Pseudopotenzial und in Bor- und Chloratomen durch ein SGS-Pseudopotenzial beschrieben (B-Cl-SGS). [154, 230] Der zweite Satz besteht aus MT-Pseudopotenzialen für alle Atome (B-Cl-MT). Bei einem Vergleich der Resultate in Tabellen A.5 und A.6 mit denen aus statischen Rechnungen mit dem BLYP-Funktional in Tabellen A.3 und A.2 fällt auf, dass die Rechnungen, in denen ausschließlich MT-Pseudopotenziale benutzt werden, die besser übereinstimmenden Ergebnisse liefern. Des Weiteren ließ sich beobachten, dass in Rechnungen mit den MT-Pseudopotenzialen die Reduktion des Energieabschneideparameters von 70 Ryd (das entspricht 16686 ebenen Wellen) auf 60 Ryd (13265 ebene Wellen) zu einer Rechenzeitersparnis von ca. 5% pro MD Schritt führte. Signifikante Auswirkungen auf Struktur und Energie konnten nicht festgestellt werden.

Im nächsten Schritt wurden erneut die Testmoleküle aus dem Si/B/N/C-System betrachtet. Die Geometrieoptimierungen aller Moleküle erfolgten mit dem CPMD-Programm 3.0 h. Das Volumen des periodisch fortgesetzten, kubischen Kastens wurde auf (10.58 Å)³ vergrößert und entspricht dem, der für die Simulation der Reaktion von TSDE gewählt wurde (siehe Abschnitt 10.3). Wechselwirkungen zwischen den Molekülen in der Ursprungszelle mit denen in den benachbarten Zellen sind aufgrund der Kastengröße ausgeschlossen. Auf Grund der guten Erfahrungen bei der Untersuchung des B/N-Systems, wurden in den Rechnungen ausschließlich MT-Pseudopotenziale für alle Atome eingesetzt. Wenn man Tabellen A.7 und A.8 betrachtet, stellt man fest, dass es auch hier keine signifikanten Änderungen der Resultate gibt, wenn anstatt eines ebene Wellen-Basissatzes mit maximaler Energie von 70 Ryd (das entspricht 39559 ebenen Wellen) einer mit maximaler Energie von 60 Ryd (das entspricht 31355 ebenen Wellen) benutzt wird.

Bindung	Molekül	70 Ryd	70 Ryd	60 Ryd
		B-Cl-SGS	B-Cl-MT	B-Cl-MT
B-Cl	BCl ₃	1.755	1.755	1.754
	H ₃ N·BCl ₃	1.858	1.854	1.853
	BCl ₂ NH ₂	1.785	1.782	1.782
	BCl(NH ₂) ₂	1.826	1.820	1.817
B-N	H ₃ N·BCl ₃	1.622	1.642	1.641
	BCl ₂ NH ₂	1.381	1.392	1.395
	BCl(NH ₂) ₂	1.404	1.413	1.415
	B(NH ₂) ₃	1.431	1.438	1.440
N-H	H ₃ N·BCl ₃	1.032	1.032	1.033
	BCl ₂ NH ₂	1.019	1.018	1.020
	BCl(NH ₂) ₂	1.015	1.015	1.017
	B(NH ₂) ₃	1.015	1.015	1.018
H-Cl	NH ₃	1.027	1.027	1.030
	HCl	1.302	1.292	1.293

Tabelle A.5: Bindungslängen (Å) von Molekülen aus dem B/N-System berechnet mit dem CPMD-Programm und dem BLYP Dichtefunktional unter Benutzung von B-Cl-MT- oder B-Cl-SGS-Pseudopotenzialen (der Energieabschneideparameter des Basissatzes ebener Wellen beträgt 70 bzw. 60 Ryd).

Molekül	70 Ryd	70 Ryd	60 Ryd
	B-Cl-SGS	B-Cl-MT	B-Cl-MT
TS1	+76	+25	+24
H ₃ N·BCl ₃	-81	-69	-68
BCl ₂ NH ₂	-54	-50	-50

Tabelle A.6: Energiedifferenzen (kJ·mol⁻¹) zwischen Edukten, Intermediaten und Produkten der Reaktion von BCl₃ mit NH₃ berechnet mit dem CPMD-Programm und dem BLYP-Dichtefunktional unter Benutzung von B-Cl-MT- oder B-Cl-SGS-Pseudopotenzialen (der Energieabschneideparameter des Basissatzes ebener Wellen beträgt 70 bzw. 60 Ryd).

Bindung	Molekül	70 Ryd	60 Ryd
B-Cl(1)	TADB	1.779	1.781
	<i>cis</i> -ADDBA	1.786	1.789
	<i>trans</i> -ADDBA	1.784	1.786
	<i>trans</i> -TACBA	1.806	1.806
	H ₃ N·BCl ₂ NHSiCl ₃	1.873	1.871
	TSDE	1.768	1.767
	H ₃ CH ₂ N·BCl ₂ CHCH ₃ SiCl ₃	1.889	1.887
B-N	TADB	1.427	1.426
	<i>cis</i> -ADDBA	1.421	1.419
	<i>trans</i> -ADDBA	1.425	1.423
	<i>trans</i> -TACBA	1.457	1.456
	<i>cis</i> -TACBA	1.453	1.454
	H ₃ N·BCl ₂ NHSiCl ₃	1.652	1.662
	H ₃ CH ₂ N·BCl ₂ CHCH ₃ SiCl ₃	1.630	1.647
Si-N	TADB	1.739	1.742
	<i>cis</i> -ADDBA	1.750	1.753
	<i>trans</i> -ADDBA	1.747	1.748
	<i>trans</i> -TACBA	1.716	1.716
	<i>cis</i> -TACBA	1.719	1.722
Si-Cl(3)	TADB	2.061	2.060
	<i>trans</i> -ADDBA	2.086	2.086
	<i>trans</i> -TACBA	2.060	2.059
	<i>cis</i> -TACBA	2.071	2.071
	TSDE	2.065	2.066
N-H	TADB	1.026	1.028
	<i>cis</i> -ADDBA	1.026	1.028
	<i>trans</i> -ADDBA	1.025	1.028
	<i>trans</i> -TACBA	1.024	1.026
	<i>cis</i> -TACBA	1.024	1.027
	NH ₂ CH ₃	1.026	1.029
B-C	TSDE	1.578	1.587
	H ₃ CH ₂ N·BCl ₂ CHCH ₃ SiCl ₃	1.644	1.651
Si-C	TSDE	1.896	1.895
C-C	TSDE	1.566	1.568
C-H(1)	TSDE	1.104	1.108
	NH ₂ CH ₃	1.098	1.101
N-C	NH ₂ CH ₃	1.484	1.483

Tabelle A.7: Bindungslängen (Å) von Molekülen aus dem Si/B/N/C-System berechnet mit dem CPMD-Programm unter Benutzung des BLYP-Dichtefunktionals und MT-Pseudopotenzialen (der Energieabschneideparameter des ebene Wellen Basissatzes beträgt 70 bzw. 60 Ryd).

Molekül	MT-PP//70	MT-PP//60
<i>cis</i> -TACBA	-27	-25
<i>trans</i> -TACBA	-32	-31
<i>cis</i> -ADDBA	+21	+20
<i>trans</i> -ADDBA	+17	+17
H ₃ N·BCl ₂ NHSiCl ₃	-41	-43
H ₃ CH ₂ N·BCl ₂ CHCH ₃ SiCl ₃	-80	-84

Tabelle A.8: Reaktionswärmern ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) der Reaktionen von TADB mit Ammoniak und TSDE mit Methylamin berechnet mit dem CPMD-Programm unter Benutzung des BLYP-Dichtefunktional und MT-Pseudopotenzialen (der Energieabschneideparameter des ebene Wellen Basissatzes beträgt 70 bzw. 60 Ryd).

Literaturverzeichnis

- [1] ALDINGER, F. ; KALZ, H.J.: Die Bedeutung der Chemie für die Entwicklung von Hochleistungskeramiken. In: *Angew. Chem.* 99 (1987), S. 381
- [2] BÖCKER, W.D.G. ; HAMMINGER, R. ; HEINRICH, J. ; HUBER, J. ; ROOSEN, A.: Covalent High Performance Ceramics. In: *Adv. Mater.* 4 (1992), S. 169
- [3] RATZEL, W.I.: Keramische Werkstoffe. In: *Chem.-Ing.-Tech.* 62 (1990), S. 86
- [4] VERBAND DER KERAMISCHEN INDUSTRIE: *Brevier Technische Keramik*. Fahner Verlag, 1999
- [5] MÜLLER, G.: *Ceramics - Processing, Reliability, Tribology and Wear*. VCH Verlagsgesellschaft, 2000
- [6] BILL, J. (Hrsg.) ; WAKAI, F. (Hrsg.) ; ALDINGER, F. (Hrsg.): *Precursor-Derived Ceramics*. Wiley-VCH, 1999
- [7] RIEDEL, R. (Hrsg.): *Handbook of Ceramic Hard Materials*. Bd. 1. Wiley VCH, 2000
- [8] RIEDEL, R. (Hrsg.): *Handbook of Ceramic Hard Materials*. Bd. 2. Wiley VCH, 2000
- [9] MÜLLER, U.: *Anorganische Strukturchemie*. B.G. Teubner Stuttgart, 1992
- [10] ELLIOTT, S.R.: *Physics of Amorphous Materials*. 2nd. Longman Scientific and Technical, 1990
- [11] THORPE, M.F. ; TICHÿ, L.: *NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry*. Bd. 9: *Properties and Applications of Amorphous Materials*. Kluwer Academic Publishers, 2001
- [12] GASTREICH, M.: *Werkzeuge zur Modellierung von Siliciumbornitrid-Keramiken: Entwicklung von Mehrkörperpotenzialen und Berechnung zur NMR-chemischen Verschiebung*. GMD - Forschungszentrum Informationstechnik GmbH, 2001 (GMD Research Series)
- [13] D. FRENKEL AND B. SMIT: *Understanding Molecular Simulation*. Academic, 1996

-
- [14] ALLEN, M.P. (Hrsg.) ; TILDESLEY, D.J. (Hrsg.): *Computer Simulations of Liquids*. Clarendon Press, 1987
- [15] BALDUS, H.P. ; WAGNER, O. ; JANSEN, M.: Synthesis of Advanced Ceramics in the Systems Si-B-N and Si-B-N-C Employing Novel Precursor Compounds. In: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 271 (1992), S. 821
- [16] BALDUS, H.P. ; JANSEN, M.: High-Performance Ceramics — Amorphous Inorganic Networks from Molecular Precursors. In: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 36 (1997), S. 328
- [17] RIEDEL, R. ; KIENZLE, A. ; DRESSLER, W. ; RUWITSCH, L. ; BILL, J. ; ALDINGER, F.: A silicoboron carbonitride ceramic stable to 2000°C. In: *Nature* 382 (1996), S. 796
- [18] RIEDEL, R.: From Molecules to Materials - A Novel Route for the Synthesis of Advanced Ceramics. In: *Naturwissenschaften* 82 (1995), S. 12
- [19] PETZOW, G. (Hrsg.) ; TOBOLSKI, J. (Hrsg.) ; TELLE, R. (Hrsg.): *Deutsche Forschungsgemeinschaft, Hochleistungskeramiken: Herstellung, Aufbau, Eigenschaften*. Wiley-VCH, 1996
- [20] WIDEMAN, T. ; SU, K. ; REMSEN, E.E. ; ZANK, G.A. ; SNEDDON, L.G.: Synthesis, Characterization, and Ceramic Conversion Reactions of Borazine/Silazane Copolymers: New Polymeric Precursors to SiNCB Ceramics. In: *Chem. Mater.* 7 (1995), S. 2203
- [21] CORRIÚ, R.J.P.: Keramiken und nanostrukturierte Materialien aus molekularen Vorstufen. In: *Angew. Chem.* 112 (2000), Nr. 8, S. 1432
- [22] BIROT, M. ; BILLOT, J.P. ; DUNOGUES, J.: Comprehensive chemistry of polycarbosilanes, polysilazanes, and polycarbosilazanes as precursors of ceramics. In: *Chem. Rev.* 95 (1995), S. 1443
- [23] SEYFERTH, D. ; PLENIO, H.: Borasilazane Polymeric Precursors for Borosilicon Nitride. In: *J. Amer. Ceram. Soc.* 73 (1990), Nr. 7, S. 2131–2133
- [24] SCHMIDT, W.R. ; NARSAVAGE-HEALD, D.M. ; JONES, D.M. ; MARCHETTI, P.S. ; RAKER, D. ; MARCIEL, G.E.: Poly(borosilazane) Precursors to Ceramic Nanocomposites. In: *Chem. Mater.* 11 (1999), S. 1455
- [25] LAINE, R.M. ; BABONNEAU, F.: Preceramic Polymer Routes to Silicon Carbide. In: *Chem. Mater.* 5 (1993), S. 260
- [26] WYNNE, K.J. ; RICE, R.W.: Ceramics via Polymer Pyrolysis. In: *Ann. Rev. Mater. Sci.* 14 (1984), S. 297

-
- [27] SRIVASTA, D. ; DUESLER, E.N. ; PAINE, R.T: Synthesis of Silylborazines and Their Utilization as Precursors to Silicon-Containing Boron Nitride. In: *Eur. J. Inorg. Chem.* (1998), S. 855
- [28] KROKE, E. ; LI, Y. ; KONETSCHNY, C. ; LECOMTE, E. ; FASEL, C. ; RIEDEL, R.: Silazane derived ceramics and related materials. In: *Mater. Sci. and Eng.* 26 (2000), S. 97. – and references therein
- [29] BALDUS, H.P. ; PASSING, G. ; SCHOLZ, H. ; SPORN, D. ; JANSEN, M. ; GÖRING, J.: Properties of amorphous SiBNC-ceramic fibres. In: *Key Eng. Mater.* 177 (1997), S. 127
- [30] BALDUS, H.P. ; JANSEN, M. ; SPORN, D.: Ceramic Fibers for Matrix Composites in High-Temperature Engine Applications. In: *Science* 285 (1999), S. 69
- [31] BALDUS, H.P. ; JANSEN, M.: Temperaturbeständige Keramikfasern — Eine heiße Geschichte. In: *Bayer Research* 10 (1998), S. 46
- [32] JANSEN, M. ; JÄSCKE, B. ; JÄSCKE, T.: *Structure and Bonding*. Bd. 101: *Amorphous Multinary Ceramics in the Si-B-N-C System*. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2002, S. 137
- [33] CHANTRELL, P.G. ; POPPER, E.P.: *Inorganic Polymers and Ceramics*. Academic Press, 1964, S. 87
- [34] POPPER, E.P.: . In: *Brit. Ceram. Res. Assn. Special Publ.* 57 (1967), S. 1
- [35] G. WINTER AND W. VERBEEK AND M. MANSMANN. *Bayer AG*. Deutsches Patent DE 3892583 No. 1975
- [36] S. YAJIMA AND J. HAYASHI AND M. OMORI: Continuous Silicon Carbide Fiber of High Tensile Strength. In: *Chem. Lett.* (1975), S. 931
- [37] S. YAJIMA AND K. OKAMURA AND J. HAYASHI: Synthesis of Continuous SiC Fibers with High Tensile Strength . In: *J. Amer. Ceram. Soc.* 59 (1975), S. 324
- [38] S. YAJIMA AND J. HAYASHI AND M. OMORI: Development of a Silicon Carbide Fibre with High Tensile Strength. In: *Nature* 261 (1976), S. 683
- [39] SEYFERTH, D. ; WISMANN, G.H. ; PRUD'HOMME, C.: A Liquid Silazane Precursor To Silicon Nitride. In: *J. Amer. Ceram. Soc.* (1983), S. 66
- [40] SEYFERTH, D. ; WISMANN, G.H.: Polysilazane Routes to Silicon Nitride. In: *Polym. Prep.* 25 (1984), S. 10
- [41] SEYFERTH, D. ; WISMANN, G.H.: Silazane Precursors to Silicon Nitride. In: *Ultrastruc. Process. Ceram.* (1984), S. 265

- [42] SEYFERTH, D. ; STROHMANN, C. ; TRACY, H.J. ; ROBINSON, J.L.: Synthesis and Useful Reactions of Organosilicon Polymeric Precursors for ceramics. In: *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 249 (1992), S. 3
- [43] LINDQUIST, D.A. ; JANIK, J.F. ; DATYE, A.K. ; PAINE, R.T.: Boron Nitride Fibers Processed from Poly(borazinyl)amine) Solutions. In: *Chem. Mater.* 4 (1992), S. 17
- [44] PAINE, R. T. ; NARULA, C. K.: Synthetic routes to boron nitride. In: *Chem. Rev.* 90 (1990), S. 73
- [45] FLINDT, R.: *Neue Verbindungen und Reaktionswege in System Si/N/Cl*, Technische Universität Braunschweig, Doktorarbeit, 1988
- [46] WAGNER, O.: *Molekulare Precursoren für Bor-Siliciumnitrid-Mischkeramiken*, Universität Bonn, Diplomarbeit, 1991
- [47] KROSCHER, M.: *Amorphe B/Si/C/N Hochleistungskeramiken aus Einkomponentenvorläufern*, Universität Bonn, Doktorarbeit, 2001
- [48] MÜLLER, U.: *Amorphe Keramiken im System Si/B/N/(C) Synthese neuer Einkomponentenvorläufer und Keramiken; Aufklärung neuer Strukturcharakteristika durch isotope Substitution*, Universität Bonn, Doktorarbeit, 2000
- [49] MÜHLHÄUSER, M. ; GASTREICH, M. ; MARIAN, C. M. ; JÜNGERMANN, H. ; JANSEN, M.: Structural Properties of [(Trichlorosilyl)amino]dichloroborane. In: *J. Phys. Chem.* 100 (1996), S. 16551
- [50] ESSAFTI, A. ; GÓMEZ-ALEIXANDRE, C. ; ALBELLA, J.M.: Preparation of Si-N-B films by CVD techniques: effect of SiH₄ addition to B₂H₆ and NH₃ gas mixtures. In: *Diamond and Related Materials* 5 (1996), S. 580
- [51] ESSAFTI, A. ; GÓMEZ-ALEIXANDRE, C. ; FIERRO, J.L.G. ; FERNÁNDEZ, M. ; ALBELLA, J.M.: Chemical vapor deposition synthesis and characterization of co-deposited silicon-nitrogen-boron materials. In: *J. Mater. Res.* 11 (1996), S. 2565
- [52] JESCHKE, G. ; KROSCHER, M. ; JANSEN, M.: A magnetic resonance study on the structure of amorphous networks in the Si-B-N(-C) system. In: *J. Non-Cryst. Solids* 260 (1999), S. 216
- [53] MÜLLER, U. ; HOFFBAUER, W. ; JANSEN, M.: Short-Range Ordering in Amorphous Si₃B₃N₇ As Determined by Multinuclear NMR Spectroscopy. In: *Chem. Mater.* 12 (2000), S. 2341
- [54] VAN WÜLLEN, L. ; MÜLLER, U. ; JANSEN, M.: Understanding Intermediate-Range Order in Amorphous Nitridic Ceramics: A ²⁹Si{¹¹B} REDOR/REAPDOR and ¹¹B{²⁹Si} REDOR Study. In: *Chem. Mater.* 12 (2000), S. 2347

- [55] JÜNGERMANN, H. ; JANSEN, M.: Synthesis of an extremely stable ceramic in the system Si/B/C/N using 1-(trichlorosilyl)-1-(dichloroboryl)ethane as a single-source precursor. In: *Mat. Res. Innovat.* 2 (1999), S. 200
- [56] JÜNGERMANN, H.: *Molekulare und polymere Vorläufer für quaternäre Keramiken im System Si/B/N/C*, Universität Bonn, Doktorarbeit, 1997
- [57] GASTREICH, M. ; MARIAN, C. M. ; JÜNGERMANN, H. ; JANSEN, M.: Molecular Precursors to Ceramics II: [(Trichlorosilyl)dichloroboryl]ethane: Synthesis and Characterization by Means of Experiment and Theory. In: *Eur. J. Inorg. Chem.* (1999), Nr. 1, S. 75
- [58] SCHULMEISTER, K. . Institut für Anorganische Chemie der Universität Bonn, Persönliche Mitteilung. 2002
- [59] VAN WÜLLEN, L. ; JANSEN, M.: Random inorganic networks: a novel class of high-performance ceramics. In: *J. Mater. Chem.* 11 (2000), S. 223
- [60] FRANKE, R. ; BENDER, S. ; JÜNGERMANN, H. ; KROSCHER, M. ; JANSEN, M.: The determination of structural units in amorphous Si-B-N-C ceramics by means of Si, B, N and C K-XANES spectroscopy. In: *J. Electron. Spectr. Rel. Phenomena* 101-103 (1999), S. 641-645
- [61] ALLENDORF, M.D. ; MELIUS, C.F.: Understanding gas-phase reactions in the thermal CVD of hard coatings using computational methods. In: *Surface and Coatings Technology* 108-109 (1998), S. 191
- [62] SATO, K. ; KANDA, N. ; OGATA, T. ; KUMASHIRO, Y.: Structures of the main precursors and initial decomposition products of diborane chemical vapor deposition: an experimental and ab initio molecular orbital study. In: *Chem. Phys. Lett.* 325 (2000), S. 453
- [63] RAFFY, C. ; BLANQUET, E. ; PONS, M. ; BERNARD, C. ; MELIUS, C.F. ; ALLENDORF, M.D.: Contribution to the modeling of CVD silicon carbide growth. In: *Journal de Physique IV* 9 (P8) (1999), S. 205
- [64] TIMOSHKIN, A.Y. ; III, H.F. Bettinger H.F. S.: A theoretical approach to the single source-precursor concept: quantum chemical modeling of gas phase reactions. In: *J. Cryst. Growth* 222 (2001), S. 170
- [65] MCQUARRIE, D.A.: *Statistical Mechanics*. University Science Books, 2000
- [66] HABERLANDT, R. ; FRITZSCHE, S. ; PEINEL, G. ; HEINZINGER, K.: *Molekulardynamik — Grundlagen und Anwendungen*. Vieweg Verlag, 1995
- [67] BOLTZMANN, L.: Über die mechanischen Analogien des zweiten Hauptsatzes der Thermodynamik. In: *J. für reine und angew. Mathematik* 100 (1887), S. 201

- [68] EHRENFEST, P. ; EHRENFEST, T.: Begriffliche Grundlagen der statistischen Auffassung in der Mechanik. In: *Encyclopaedie der mathematischen Wissenschaft* Bd. 4. Teubner Verlag, Leipzig, 1911
- [69] BIRKHOFF, G.D.: Proof of the Ergodic Theorem,. In: *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA* 17 (1931), S. 656
- [70] BAMFORD, C.H. ; TIPPER, C.F.H.: *Comprehensive Chemical Kinetics*. Bd. 2. Elsevier Scientific Publishing Company, 1969
- [71] WEDLER, G.: *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Verlag Chemie Weinheim, 1987
- [72] ATKINS, P.W.: *Physikalische Chemie*. Verlag Chemie, Weinheim, 1990
- [73] EYRING, H.: The Activated Complex in Chemical Reactions. In: *J. Chem. Phys.* 3 (1935), S. 107
- [74] EYRING, H.: The Activated Complex and the Absolute Rate of Chemical Reactions. In: *Chem. Rev.* 17 (1935), S. 65
- [75] EVANS, M. ; POLANYI, M.: Some Applications of the Transition State Method to the Calculation of Reaction Velocities, Especially in Solutions. In: *Trans. Farad. Soc.* 31 (1935), S. 875
- [76] HOUK, K.N. ; LI, Y. ; EVANSECK, J.D.: Transition Structures of Hydrocarbon Pericyclic Reactions. In: *Angew. Chem* 104 (1992), S. 711
- [77] FRISCH, M. J. ; TRUCKS, G. W. ; SCHLEGEL, H. B. ; SCUSERIA, G. E. ; ROBB, M. A. ; CHEESEMAN, J. R. ; ZAKRZEWSKI, V. G. ; MONTGOMERY, J. A. ; STRATMANN, R. E. ; BURANT, J. C. ; DAPPRICH, S. ; MILLAM, J. M. ; DANIELS, A. D. ; KUDIN, K. N. ; STRAIN, M. C. ; FARKAS, O. ; TOMASI, J. ; BARONE, V. ; COSSI, M. ; CAMMI, R. ; MENNUCCI, B. ; POMELLI, C. ; ADAMO, C. ; CLIFFORD, S. ; OCHTERSKI, J. ; PETERSSON, G. A. ; AYALA, P. Y. ; CUI, Q. ; MOROKUMA, K. ; MALICK, D. K. ; RABUCK, A. D. ; RAGHAVACHARI, K. ; FORESMAN, J. B. ; CIOSLOWSKI, J. ; ORTIZ, J. V. ; STEFANOV, B. B. ; LIU, G. ; LIASHENKO, A. ; PISKORZ, P. ; KOMAROMI, I. ; GOMPERTS, R. ; MARTIN, R. L. ; FOX, D. J. ; KEITH, T. ; AL-LAHAM, M. A. ; PENG, C. Y. ; NANAYAKKARA, A. ; GONZALEZ, C. ; CHALLACOMBE, M. ; GILL, P. M. W. ; JOHNSON, B. G. ; CHEN, W. ; WONG, M. W. ; ANDRES, J. L. ; HEAD-GORDON, M. ; REPLOGLE, E. S. ; POPLE, J. A.: Pittsburgh U.S.A: Gaussian Inc., 1998
- [78] SCHRÖDINGER, E.: Quantisierung als Eigenwertproblem (Erste Mitteilung). In: *Ann. Physik* 79 (1926), S. 361
- [79] SCHRÖDINGER, E.: Quantisierung als Eigenwertproblem (Zweite Mitteilung). In: *Ann. Physik* 79 (1926), S. 489

-
- [80] SCHRÖDINGER, E.: Quantisierung als Eigenwertproblem (Dritte Mitteilung). In: *Ann. Physik* 80 (1926), S. 437
- [81] SCHRÖDINGER, E.: Quantisierung als Eigenwertproblem (Vierte Mitteilung). In: *Ann. Physik* 81 (1926), S. 109
- [82] BORN, M. ; OPPENHEIMER, R.: Zur Quantentheorie der Molekeln. In: *Ann. Physik* 84 (1927), S. 457
- [83] BURANT, J.C ; TULLY, J.C.: Nonadiabatic dynamics via the classical limit Schrödinger equation. In: *J. Chem. Phys.* 112 (2000), Nr. 14, S. 6097
- [84] TULLY, J.C.: Mixed quantum-classical dynamics: mean field and surface-hopping. In: BERNE, B.J. (Hrsg.) ; CICCOTTI, G. (Hrsg.) ; COHER, D.F. (Hrsg.): *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations* World Scientific Singapore, 1998, S. 489
- [85] TULLY, J.C.: Mixed quantum-classical dynamics. In: *Faraday Discuss.* 110 (1998), S. 407
- [86] DIRAC, P.A.M.: Note on exchange phenomena in the Thomas atom. In: *Proc. Cambridge Philos. Soc.* 26 (1930), S. 376
- [87] MESSIAH, A. (Hrsg.): *Quantenmechanik.* Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1976
- [88] EHRENFEST, P.: Bemerkung über die angenäherte Gültigkeit der klassischen Mechanik innerhalb der Quantenmechanik. In: *Z. Phys.* 45 (1927), S. 455
- [89] DELOS, J.B. ; THORSON, W.R. ; KNUDSON, S.K.: Semiclassical theory of inelastic collisions. I. Classical picture and semiclassical formulation. In: *Phys. Rev. A* 6 (1972), S. 709
- [90] TULLY, J.C.: Nonadiabatic processes in molecular collisions. In: MILLER, W.H. (Hrsg.): *Modern Theoretical Chemistry: Dynamics of Molecular Collisions* Bd. B Plenum Press, New York, 1976, S. 217
- [91] HARTREE, D.R.: The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. In: *Proc. Cambridge Phil. Soc.* 24 (1928), S. 896
- [92] FOCK, V.A.: Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. In: *Z. Phys. D* 61 (1930), S. 126
- [93] SLATER, J. C.: A simplification of the Hartree-Fock method. In: *Phys. Rev.* 81 (1951), S. 385–390
- [94] ROOTHAAN, C.C.J.: New Developments in Molecular Orbital Theory. In: *Rev. Mod. Phys.* 23 (1951), S. 69

- [95] HALL, G.G.: The Molecular Orbital Theory of Chemical Valency VIII: A Method for Calculating Ionization Potentials. In: *Proc. Roy. Soc. (Lond.)* A205 (1951), S. 541
- [96] SLATER, J.C.: Note on Hartree's Method. In: *Phys. Rev* 35 (1930), S. 210
- [97] KOOPMANS, T.C.: Über die Zuordnung von Wellenfunktionen und Eigenwerten zu den einzelnen Elektronen eines Atoms. In: *Physica* 1 (1933), S. 104
- [98] WIGNER, E.P. ; SEITZ, F.: On the Constitution of Metallic Sodium. In: *Phys. Rev.* 43 (1933), S. 804
- [99] LÖWDIN, P. O.: Correlation Problem im Many-Electron Quantum Mechanics. I. Review of Different Approaches and Discussion of Some Current Ideas. In: *Adv. Chem. Phys.* 2 (1959), S. 207
- [100] MØLLER, C. ; PLESSET, M. S.: Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. In: *Phys. Rev.* 46 (1934), S. 618
- [101] SZABO, A. ; OSTLUND, N.S.: *Modern Quantum Chemistry - Introduction to Advanced Electronic Structure Theory.* McGrawHill, 1989
- [102] OLSEN, J. ; CHRISTIANSEN, O. ; KOCH, H. ; JØRGENSEN, P.: Surprising cases of divergent behavior in Moller-Plesset perturbation theory. In: *J. Chem. Phys.* 105 (1996), S. 5082
- [103] EICKHORN, K. ; TREUTLER, O. ; ÖHM, H. ; HÄSER, M. ; AHLRICHS, R.: Auxiliary basis sets to approximate Coulomb potentials. In: *Chem. Phys. Lett.* 240 (1995), S. 283
- [104] FEYEREISEN, M. W. ; FITZGERALD, G. ; KOMORNICKI, A.: Use of approximate integrals in *ab initio* theory. An application in MP2 energy calculations. In: *Chem. Phys. Lett.* 208 (1993), S. 359
- [105] WEIGEND, F. ; HÄSER, M.: RI-MP2: first derivatives and global consistency. In: *Theor. Chem. Acc.* 97 (1997), S. 331
- [106] VAHTRAS, O. ; ALMLÖF, J. ; FEYEREISEN, M. W.: Integral approximations for LCAO-SCF calculations. In: *Chem. Phys. Lett.* 213 (1993), S. 514
- [107] JENSEN, F.: *Introduction to Computational Chemistry.* John Wiley & Sons Ltd., 1999
- [108] HANDY, N.C.: Density Functional Theory. In: ROOS, B.O. (Hrsg.): *Lecture Notes in Chemistry.* Springer Verlag, 1994, S. 91
- [109] HOHENBERG, P. ; KOHN, W.: Inhomogeneous Electron Gas. In: *Phys. Rev. B* 136 (1964), S. 864

- [110] BLOCH, F.: Bemerkungen zur Elektronentheorie des Ferromagnetismus und der elektrischen Leitfähigkeit. In: *Z. Phys.* 57 (1929), S. 545
- [111] KOHN, W. ; SHAM, L.J.: Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. In: *Phys. Rev. A* 140 (1965), S. 1133
- [112] SLATER, J.C.: *Quantum Theory of Molecules and Solids*. Bd. 4. McGraw Hill, New York, 1974
- [113] CEPERLY, D.M. ; ALDER, B.J.: Ground-state of the Electron Gas by a Stochastic Method. In: *Phys. Rev. Lett.* 45 (1980), S. 566
- [114] VOSKO, S.J. ; WILK, L. ; NUSAIR, M.: Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: A critical analysis. In: *Can. J. Phys.* 58 (1980), S. 1200
- [115] LEE, C. ; YANG, W. ; PARR, R.G.: Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. In: *Phys. Rev. B* 37 (1988), S. 785
- [116] MIEHLICH, B. ; SAVIN, A. ; STOLL, H. ; PREUSS, H.: Results Obtained with the Correlation Energy Density Functionals of Becke and Lee, Yang and Parr. In: *Chem. Phys. Lett.* 157 (1989), S. 200
- [117] PERDEW, J.P. ; WANG, Y.: Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. In: *Phys. Rev. B* 45 (1992), S. 13244
- [118] PERDEW, J. P. ; BURKE, K. ; ERNZERHOF, M.: Generalized gradient approximation made simple. In: *Phys. Rev. Lett.* 77 (1996), S. 3865
- [119] PERDEW, J. P. ; BURKE, K. ; ERNZERHOF, M.: Errata: Generalized gradient approximation made simple. In: *Phys. Rev. Lett.* 78 (1997), S. 1396
- [120] BECKE, A.D.: Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. In: *Phys. Rev. A* 38 (1988), S. 3098
- [121] HAMPRECHT, F.A. ; COHEN, A.J. ; TOZER, D.J. ; HANDY, N.C.: Development and assessment of new exchange-correlation functionals. In: *J. Chem. Phys.* 109 (1998), Nr. 15, S. 6264
- [122] BECKE, A.D.: Density-functional thermochemistry. V. Systematic optimization of exchange-correlation functionals. In: *J. Chem. Phys.* 107 (1997), Nr. 20, S. 8554
- [123] PERDEW, J.P. ; KURTH, S. ; ZUPAN, A. ; BLAHA, P.: Accurate Density Functional with Correct Formal Properties: A Step Beyond the Generalized Gradient Approximation. . In: *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999), Nr. 12, S. 2544

-
- [124] PERDEW, J.P. ; KURTH, S. ; ZUPAN, A. ; BLAHA, P.: Erratum: Accurate Density Functional with Correct Formal Properties: A Step Beyond the Generalized Gradient Approximation. . In: *Phys. Rev. Lett.* 82 (1999), Nr. 25, S. 5179
- [125] STOLL, H. ; PAVLIDOU, C.M.E. ; PREUSS, H.: On the calculation of correlation energies in the spin-density functional formalism. In: *Theoret. Chim. Acta* 49 (1978), S. 143
- [126] BECKE, A.D.: A new mixing of Hartree-Fock and local density-functional theories. In: *J. Chem. Phys.* 98 (1993), Nr. 2, S. 1372
- [127] HARRIS, J. ; JONES, R.O.: The surface energy of a bounded electron gas. In: *J. Phys. F.* 4 (1974), S. 1170
- [128] CHAWLA, S. ; VOTH, G.A.: Exact exchange in *ab initio* molecular dynamics: An efficient plane-wave based algorithm. In: *J. Chem. Phys.* 108 (1998), Nr. 12, S. 4697
- [129] FEYNMAN, R.P.: Forces in Molecules. In: *Phys. Rev.* 56 (1939), S. 340
- [130] PULAY, P.: Ab initio Calculation of Force Constants and Equilibrium Geometries. In: *Molec. Phys.* 17 (1969), S. 197
- [131] PULAY, P.: Analytical derivative methods in quantum chemistry. In: *Adv. Chem. Phys.* 69 (1987), S. 241
- [132] BENDT, P. ; ZUNGER, A.: Simultaneous relaxation of nuclear geometries and electric charge densities in electronic structure theories. In: *Phys. Rev. Lett.* 50 (1983), S. 1684
- [133] SRIVASTA, G. P. ; WEAIRE, D.: The theory of the cohesive energies of solids. In: *Adv. Phys.* 36 (1987), Nr. 4, S. 463
- [134] PASTORE, G. ; SMARGIASSI, E. ; BUDA, F.: Theory of *ab initio* molecular-dynamics calculations. In: *Phys. Rev. A* 44 (1991), Nr. 10, S. 6334
- [135] PAYNE, M.C. ; TETER, M.P. ; ALLAN, D.C. ; ARIAS, T.A. ; JOANNOPULUS, J.D.: Iterative minimization techniques for *ab initio* total-energy calculations: molecular dynamics and conjugate gradients. In: *Rev. Mod. Phys.* 64 (1992), Nr. 4, S. 1045
- [136] BORNEMANN, F.A. ; SCHÜTTE, C.: A mathematical investigation of the Car-Parrinello method. In: *Numer. Math.* 78 (1998), S. 359
- [137] BLOCH, F.: Über die Quantenmechanik der Elektronen in Kristallgittern. In: *Z. Phys.* 52 (1929), S. 555

- [138] ASHCROFT, N.W. (Hrsg.) ; MERMIN, N.D. (Hrsg.): *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2001
- [139] MONKHORST, H.J. ; PACK, J.D.: Special points for brillouin-zone integrations. In: *Phys. Rev. B* 13 (1976), S. 5189
- [140] CHADI, D.J. ; COHEN, M.L.: Special Points in the Brillouin Zone. In: *Phys. Rev. B* 8 (1973), S. 5747
- [141] BALDERESCHI, A.: Mean-Value Point in the Brillouin Zone. In: *Phys. Rev. B* 7 (1973), S. 5212
- [142] EVARESTOV, R. A. ; SMIRNOV, V. P.: Special points of the Brillouin zone and their use in the solid state theory. In: *Phys. Stat. Sol.* 119 (1983), S. 9
- [143] MARX, D. ; HUTTER, J.: Ab initio Molecular Dynamics: Theory and Implementation. In: GROTENDORST, J. (Hrsg.): *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry* Forschungszentrum Jülich, Germany, 2000, S. 329
- [144] WANNIER, G.H.: The structure of electronic excitation levels in insulating crytals. In: *Phys. Rev.* 52 (1937), S. 119
- [145] MARZARI, N. ; VANDERBILT, D.: Maximally localized generalized Wannier functions for compoite energy bands. In: *Phys. Rev. B* 56 (1997), S. 12847
- [146] KOHN, W.: Analytic properties of Bloch Waves and Wannier Functions. In: *Phys. Rev.* 115 (1959), Nr. 4, S. 809
- [147] KUTZELNIGG, W. (Hrsg.): *Einführung in die Theoretische Chemie*. Bd. 2. VCH, 1993
- [148] VON BARTH, U. ; GELATT, C.D.: Validity of the frozen-core approximation and pseudopotential theory for cohesive energy calculations. In: *Phys. Rev. B* 21 (1980), S. 2222
- [149] FUCHS, M. ; SCHEFFLER, M.: *Ab initio* pseudopotentials for electronic structure calculations of poly-atomic systems using density-functional theory. In: *Comp. Phys. Com.* 119 (1999), S. 67
- [150] PICKETT, W.E.: Pseudopotential methods in condensed matter applications. In: *Comp. Phys. Rep.* 9 (1989), S. 115
- [151] TOPP, W.C. ; HOPFIELD, J.J.: Chemically Motivated Pseudopotential for Sodium. In: *Phys. Rev. B* 7 (1974), S. 1295
- [152] STARKLOFF, T. ; JOANNOPOULOS, J.D.: Local pseudopotential theory for transition metals. In: *Phys. Rev. B* 16 (1977), S. 5212
- [153] HAMANN, D. R. ; SCHLÜTER, M. ; CHIANG, C.: Norm-Conserving Pseudopotentials. In: *Phys. Rev. Lett.* 43 (1979), S. 1494

-
- [154] TROULLIER, N. ; MARTINS, J. L.: Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. In: *Phys. Rev. B* 43 (1991), S. 1993
- [155] KLEINMAN, L. ; BYLANDER, D.M.: Efficacious Form for Model Pseudopotentials. In: *Phys. Rev. Lett.* 48 (1982), S. 1425
- [156] EWALD, P.P.: Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale. In: *Ann. Phys.* 64 (1921), S. 253
- [157] DE LEEUW, S.W. ; PERRAM, J.W. ; SMITH, E.R.: Simulation of Electrostatic Systems in Periodic Boundary Conditions. I. Lattice Sums and Dielectric Constants. In: *Proc. Roy. Soc. (Lond.) A* 373 (1980), S. 27
- [158] DE LEEUW, S.W. ; PERRAM, J.W. ; SMITH, E.R.: Simulation of Electrostatic Systems in Periodic Boundary Conditions. II. Lattice Sums and Dielectric Constants. In: *Proc. Roy. Soc. (Lond.) A* 373 (1980), S. 57
- [159] VERLET, L.: Computer Experiments on classical fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. In: *Phys. Rev. E* 159 (1967), Nr. 1, S. 98
- [160] ANDERSEN, H.C.: Rattle: A velocity version of the Shake algorithm for molecular dynamics calculations. In: *J. Comp. Phys.* 52 (1982), S. 34
- [161] BEVERIDGE, D.L. ; DICAPUA, F.M.: Free energy via molecular simulation: A primer. In: W.F. VAN GUNSTEREN AND P.K. WEINER (Hrsg.): *Computer Simulations of Biomolecular Systems* Bd. 1. Escom, 1994, S. 1
- [162] SPRIK, M. ; CICCOTTI, G.: Free energy from constrained molecular dynamics. In: *J. Chem. Phys.* 109 (1998), Nr. 18, S. 7737
- [163] CICCOTTI, G. ; FERRARIO, M.: Constrained and nonequilibrium molecular dynamics. In: BERNE, B.J. (Hrsg.) ; CICCOTTI, G. (Hrsg.) ; COHER, D.F. (Hrsg.): *Classical and Quantum Dynamics in Condensed Phase Simulations* World Scientific Singapore, 1998, S. 157
- [164] MCKEE, M.L. ; PAGE, M.: Computing Reaction Pathways On Molecular Potential Energy Surfaces. In: LIPKOWITZ, K.B. (Hrsg.) ; BOYD, D.B. (Hrsg.): *Reviews in Computational Chemistry, Vol. 4*. New York : VCH Publishers, Inc., 1993
- [165] SCHLEGEL, H.B.: *Ab initio Methods in Quantum Chemistry*. John Wiley and Sons Ltd, 1987, S. 249
- [166] SCHLICK, T.: Optimization Methods in Computational Chemistry. In: LIPKOWITZ, K.B. (Hrsg.) ; BOYD, D.B. (Hrsg.): *Reviews in Computational Chemistry* Bd. 3. VCH, 1992, S. 1

- [167] DAVIDON, W.C.: Variable Metric Method for Minimization. In: *A.E.C. Research and Development Report* (1959), S. ANL-5990
- [168] FLETCHER, R. ; POWELL, M.J.D.: A Rapidly Convergent Descent Method for Minimization. In: *Comput. J.* 6 (1963), S. 163
- [169] BROYDEN, C.G.: The Convergence of a Class of Double-Rank Minimization Algorithms II. In: *J. Inst. Math. Appl.* 6 (1970), S. 222
- [170] BROYDEN, C.G.: The Convergence of a Class of Double-Rank Minimization Algorithms I. In: *J. Inst. Math. Appl.* 6 (1970), S. 76
- [171] FLETCHER, R.: A New Approach to Variable Metric Algorithms. In: *Comp. J.* 13 (1970), S. 317-322
- [172] GOLDFARB, D.: A Family of Variable Metric Updates Derived by Variational Means. In: *Mathematics of Computing* 24 (1970), S. 23-26
- [173] SHANNO, D. F.: Conditioning of Quasi-Newton Methods for Function Minimization. In: *Mathematics of Computing* 24 (1970), S. 647-656
- [174] MURTAUGH, B.A. ; SARGENT, R.W.H.: Computational Experience with Quadratically Convergent Minimization Methods. In: *Comput. J.* 13 (1970), S. 185
- [175] HALGREN, T.A. ; LIPSCOMB, W.N.: The Synchronous Transit Method for Determining Reaction Pathways and Locating Transition States. In: *Chem. Phys. Lett.* 49 (1977), S. 225
- [176] BAKER, J.: An Algorithm for Geometry Optimization Without Analytical Gradients. In: *J. Comput. Chem.* 8 (1987), S. 563
- [177] BAKER, J.: An Algorithm for the Location of Transition States. In: *J. Comput. Chem.* 7 (1986), Nr. 4, S. 385
- [178] KIRKPATRICK, S. ; JR., C.D. G. ; VECCHI, M.P.: . In: *Science* 220 (1983), S. 671
- [179] N. METROPOLIS AND A. ROSENBLUTH AND M. ROSENBLUTH AND A. TELLER AND E. TELLER: Equation of state calculations by fast computing machines. In: *J. Chem. Phys.* 21 (1953), S. 1087
- [180] KORMONICKI, A. ; JAFFE, R. L.: An *ab initio* investigation of the structure, vibrational frequencies, and intensities of HO₂ and HOCl. In: *J. Chem. Phys.* 71 (1979), Nr. 5, S. 2150
- [181] SCHÄFER, A. ; HORN, H. ; AHLRICHS, R.: Fully Optimized Contracted Gaussian Basis Sets for Atoms Li to Kr. In: *J. Chem. Phys.* 97 (1992), S. 2571

- [182] AHLRICHS, R. ; BÄR, M. ; HÄSER, M. ; HORN, H. ; KÖLMEL, C.: Electronic Structure Calculations on Workstation Computers: the Program System TURBOMOLE. In: *Chem. Phys. Lett.* 162 (1989), S. 165
- [183] KARLSRUHE QUANTUM CHEMISTRY GROUP [HTTP://WWW.CHEMIE.UNI-KARLSRUHE.DE/PC/THEOCHEM](http://www.chemie.uni-karlsruhe.de/PC/THEOCHEM). *Turbomole homepage*. 2002
- [184] GRIMME, S. ; GLEICHMANN, M. ; GASTREICH, M. ; MARIAN, C.M.: *ef.x.* : Institut für Theoretische Chemie der Universität Bonn, 1996
- [185] PERDEW, J.P.: Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. In: *Phys. Rev. B* 33 (1986), S. 8822
- [186] DURANT, J.L.: Evaluation of transition state properties by density functional theory. In: *Chem. Phys. Lett.* 256 (1996), S. 595
- [187] BAKER, J. ; MUIR, M. ; ANDZELM, J.: A study of some organic reactions using density functional theory. In: *J. Chem. Phys.* 102 (1995), S. 2063
- [188] REINHARDT, S.: *Quantenchemische Untersuchung an Initialreaktionen zur Darstellung von Borosilazakeramiken*, Universität Bonn, Diplomarbeit, 1998
- [189] SANO, M. ; AOKI, M.: Chemical vapour deposition of thin films of BN onto fused silica and sapphire. In: *Thin Solid Films* 83 (1981), S. 247
- [190] ARYA, S.P.S. ; D'AMICO, A.: Preparation, properties and applications of boron nitride thin films. In: *Thin Solid Films* 157 (1988), S. 267
- [191] MOTOJIMA, S. ; TAMURA, Y. ; SUGIYAMA, K.: Low temperature deposition of hexagonal BN films by chemical vapor deposition. In: *Thin Solid Films* 88 (1982), S. 269
- [192] TAKAHASHI, T. ; ITOH, H. ; TAKEUCHI, A.: Chemical vapor deposition of hexagonal boron nitride thick film on iron. In: *J. Cryst. Growth* 47 (1979), S. 245
- [193] MATSUDA, T. ; UNO, N. ; NAKAE, H. ; HIRAI, T.: Synthesis and structure of chemically vapour-deposited boron nitride. In: *J. Mater. Sci.* 21 (1986), S. 649
- [194] HURD, J.L. ; PERRY, D.L. ; LEE, B.T. ; YU, K.M. ; BOURRET, E.D. ; HALLER, E.E.: Polycrystalline hexagonal boron nitride films on SiO₂ for III-V semiconductor applications. In: *J. Mater. Res.* 4 (1989), S. 350
- [195] BARONIAN, W.: The optical properties of thin boron nitride films. In: *Mater. Res. Bull.* 7 (1972), S. 119
- [196] MEYER, F. ; ZAPPNER, R.: Über die Darstellung größerer Mengen reinen Bornitrids. In: *Ber. deutsch. Chem. Ges.* 54 (1921), S. 560

- [197] NÖTH, H.: Some Recent Developments in Boron-Nitrogen Chemistry. In: BROTHERTON, R.J. (Hrsg.) ; STEINBERG, H. (Hrsg.): *Progress in Boron Chemistry*. Pergamon Press, Oxford, 1970
- [198] NIEDENZU, K. ; DAWSON, J.W.: Boron-Nitrogen Compounds. In: BECKE GOEHRING, M. (Hrsg.): *Anorganische und Allgemeine Chemie in Einzeldarstellungen*. Springer Verlag, Berlin-Heidelberg, 1965
- [199] MUETTERTIES, E.L.: *The Chemistry of Boron and its Compounds*. John Wiley and Sons, New York, 1967
- [200] ALLENDORF, M. D. ; MELIUS, C. F.: Thermochemistry of molecules in the B-N-Cl-H System: *Ab initio* Predictions using the BAC-MP4 method. In: *J. Phys. Chem. A* 101 (1997), S. 2670
- [201] MCDANIEL, A.H. ; ALLENDORF, M.D.: Flow tube investigation of the high-temperature reaction between BCl_3 and NH_3 . In: *J. Phys. Chem. A* 102 (1998), S. 7804
- [202] ALLENDORF, M.D. ; MELIUS, C.F. ; OSTERHELD, T.H.: A Model of the Gas-Phase Chemistry of Boron Nitride CVD from BCl_3 and NH_3 . In: HEPP, A.F. (Hrsg.) ; KUMTA, P.N. (Hrsg.) ; SULLIVAN, J.J. (Hrsg.) ; FISCHMAN, G.S. (Hrsg.) ; KALOYEROS, A.E. (Hrsg.): *Covalent Ceramics III: Science and Technology of Non-Oxides* Materials Research Society Symposium Proceedings 410, 1996, S. 459
- [203] ALLENDORF, M.D. ; OSTERHELD, T.H.: Chemical Reactions in the CVD of Boron Nitride from BCl_3 and NH_3 . In: BESMANN, T.M. (Hrsg.) ; ALLENDORF, M.D. (Hrsg.) ; ROBINSON, M. (Hrsg.) ; ULRICH, R.K. (Hrsg.): *Proceedings of the XIII International Conference on Chemical Vapor Deposition* The Electrochemical Society Proceedings Series, 1996, S. 16
- [204] KAPRALOVA, G.A. ; SUCHKOVA, T.V. ; CHAIKIN, A.M.: Effect of donor-acceptor interactions on the kinetics of gas-phase chemical reactions. In: *Mendelev Commun.* 3 (1993), S. 118
- [205] HUNT, R. L. ; AULT, B. S.: Trihalide-Ammonia complexes. In: *Spectros. Int. J.* 1 (1982), S. 31
- [206] KWON, C. T. ; MCGEE JR., H. A.: Aminodichloroborane. In: *Inorg. Chem.* 12 (1973), S. 696
- [207] KINGSMILL, C.A. ; WERSTIUK, N.H. ; N.P.WESTWOOD: He I photoelectron spectra of the unstable substituted aminoboranes, aminodifluoro-, aminodichloro-, and aminodibromoborane. An experimental and theoretical study. In: *J. Am. Chem. Soc.* 109 (1987), S. 2870

- [208] BRINCK, T. ; MURRAY, J.S. ; POLITZER, P.: A computational analysis of the bonding in boron trifluoride and boron trichloride and their complexes with ammonia. In: *Inorg. Chem.* 32 (1993), S. 2622
- [209] JONAS, V. ; FRENKING, G. ; REETZ, M.T.: Comparative theoretical study of Lewis acid-base complexes of BH_3 , BF_3 , BCl_3 , AlCl_3 and SO_2 . In: *J. Am. Chem. Soc.* 116 (1994), S. 8741
- [210] REINHARDT, S. ; GASTREICH, M. ; MARIAN, C. M.: Reactions in the initial stage of the CVD of BN — a quantum chemical investigation. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000), S. 955
- [211] FUKUI, K.: Recognition of Stereochemical Paths by Orbital Interaction. In: *Acc. Chem. Res.* 4 (1971), S. 57
- [212] FLEMING, I. (Hrsg.): *Frontier Orbitals and Organic Chemical Reactions*. Wiley, 1976
- [213] REINHARDT, S. ; GASTREICH, M. ; MARIAN, C. M.: Quantum Chemical Investigation of Initial Reactions between the Molecular Precursor TADB and Ammonia. I: Gas-Phase reactions. In: *J. Phys. Chem. A* 106 (2002), Nr. 16, S. 4205
- [214] TACHINABA, A. ; KUROSAKI, Y.: Direct reaction pathways for silicon nitride bond formation in the $\text{SiH}_4\text{-NH}_3$ mixture in gas phase. In: *Acta Chim. Hung.* 130 (1993), S. 111
- [215] NÖTH, H.: The Cleavage of the Si-N bond by Lewis-acidic boron compounds. In: *Z. Naturforsch., B Anorg. Chem., Org. Chem.* 16 (1961), Nr. 9, S. 618
- [216] OLOVSSON, I. ; JÖNSSON, P.G.: *The Hydrogen Bond*. North Holland Publishing Company, 1976
- [217] LEE, Jae S. ; PARK, Sun Y.: Ab initio study of $(\text{NH}_3)_2$: Accurate structure and energetics. In: *J. Chem. Phys.* 112 (2000), S. 230
- [218] KULKARNI, S.A. ; PATHAK, R.K.: Ab initio investigations on neutral clusters of ammonia: $(\text{NH}_3)_n$ ($n=2-6$). In: *Chem. Phys. Lett.* 336 (2001), S. 278
- [219] CAREY, F.A. ; SUNDBERG, R.J.: *Organische Chemie*. VCH Verlagsgesellschaft, 1995
- [220] CAR, R. ; PARRINELLO, M.: Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. In: *Phys. Rev. Lett.* 55 (1985), S. 2471
- [221] CAR, R. ; PARRINELLO, M.: Structural, Dynamical, and Electronic Properties of Amorphous Silicon: An ab initio Molecular-Dynamics Study. In: *Phys. Rev. Lett.* 60 (1988), S. 204

- [222] PARRINELLO, M.: From silicon to RNA: The coming of age of *ab initio* molecular dynamics. In: *Solid State Commun.* 102 (1997), Nr. 2-3, S. 107
- [223] LIDE, D.R.: *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 71st. CRC Press, 1990
- [224] WEIGEND, F. ; HÄSER, M. ; PATZELT, H. ; AHLRICHS, R.: RI-MP2: optimized auxiliary basis sets and demonstration of efficiency. In: *Chem. Phys. Lett.* 294 (1998), S. 143
- [225] BECKE, A.D.: Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. In: *J. Chem. Phys.* 98 (1993), S. 5648
- [226] AHLRICHS, R. ; FURCHE, F. ; GRIMME, S.: Comment on “Assessment of exchange correlation functionals” [A.J. Cohen, N.C. Handy, *Chem. Phys. Lett.* 316 (2000) 160–166]. In: *Chem. Phys. Lett.* 325 (2000), S. 317
- [227] BOESE, A. D. . Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel, Persönliche Mitteilung
- [228] HUTTER ET AL., J.: *CPMD*. Stuttgart and Zürich: Max-Planck-Institut für Festkörperforschung and IBM Research, 1990 – 1996
- [229] BOERO, Mauro. . Joint Resarch Center for Atom Technology, Tsukuba, Japan, Persönliche Mitteilung
- [230] GONZE, X. ; STUMPF, R. ; SCHEFFLER, M.: Analysis of separable potentials. In: *Phys. Rev. B* 44 (1991), S. 8503

Tabellenverzeichnis

9.1	Energiedifferenzen zwischen Edukten und Intermediaten, Übergangszuständen sowie Produkten der Reaktion von Bortrichlorid mit Ammoniak.	91
9.2	Energiedifferenzen zwischen Edukten und Intermediaten, Übergangszuständen sowie Produkten der Initialreaktionen im System TADB/ NH_3	104
9.3	Energiedifferenzen zwischen Edukten und Intermediaten sowie Produkten der Aminolysen von TACBA und ADDBA.	108
9.4	Energiedifferenzen zwischen Edukten und Intermediaten sowie Produkten von Reaktionen zwischen TACBA und TADB oder TACBA.	112
9.5	Energiedifferenzen zwischen Edukten und Produkten von Oligomerisierungen sowie Reaktionen von Oligomeren im System TADB/ NH_3	116
9.6	Energiedifferenzen zwischen Edukten, Intermediaten und Produkten der Initialreaktionen zwischen TSDE und NH_2CH_3	122
9.7	Energiedifferenzen zwischen Edukten, Intermediaten und Produkten einer zweiten Aminolyse von TSDE.	126
9.8	Energiedifferenzen zwischen Edukten und Intermediaten, Übergangszuständen und Produkten der Reaktionen von TSMCE und TSDME mit TSDE.	129
9.9	Energiedifferenzen zwischen Edukten und Komplexen sowie Produkten der Reaktionen von TADB mit NH_3 und TSDE mit NH_2CH_3	135
10.1	Stabilisierungsenergien durch die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Solvensammoniakmolekülen und Aminogruppen sowie Chloratomen in Edukten, Produkten, Intermediaten und Übergangszuständen der ersten Ammonolysen (Bor oder Siliciumseite) von TADB	143
10.2	Initialreaktionen im System TADB/ NH_3 : Dipolmomente und Energiedifferenzen von Übergangszuständen und Produkten	147
10.3	Zweite Ammonolysen von TADB: Dipolmomente und Energiedifferenzen von Übergangszuständen und Produkten	149
10.4	Reaktionen zwischen TACBA und TADB oder TACBA: Dipolmomente und Energiedifferenzen von Übergangszuständen und Produkten.	150

10.5 Erste Ammonolyse von BCl_3 im NH_3 -Überschuss: Simulationszeiten bezüglich des vorherigen Schritts bei unterschiedlichen Temperaturen.	163
A.1 Bindungslängen von Intermediaten, Übergangszuständen und Produkten der Ammonolyse von BCl_3 berechnet mit verschiedenen Dichtefunktionalmethoden und RI-MP2.	180
A.2 Energiedifferenzen zwischen Edukten, Intermediaten und Produkten der Reaktion von BCl_3 mit NH_3 berechnet mit verschiedenen Dichtefunktionalmethoden und RI-MP2.	180
A.3 Bindungslängen von Molekülen aus dem Si/B/N/C-System berechnet mit verschiedenen Dichtefunktionalmethoden und RI-MP2.	182
A.4 Energiedifferenzen zwischen den Edukten, Produkten und Intermediaten in den Reaktionen von TADB mit Ammoniak und TSDE mit Methylamin.	183
A.5 Bindungslängen von Molekülen aus dem B/N-System berechnet mit dem CPMD-Programm und dem BLYP-Dichtefunktional unter Benutzung von B-Cl-MT- oder B-Cl-SGS-Pseudopotenzialen.	184
A.6 Energiedifferenzen zwischen Edukten, Intermediaten und Produkten der Reaktion von BCl_3 mit NH_3 berechnet mit dem CPMD-Programm und dem BLYP-Dichtefunktional unter Benutzung von B-Cl-MT oder B-Cl-SGS-Pseudopotenzialen.	184
A.7 Bindungslängen von Molekülen aus dem Si/B/N/C-System berechnet mit dem CPMD-Programm unter Benutzung des BLYP-Dichtefunktional und MT-Pseudopotenzialen.	185
A.8 Reaktionswärmen der Reaktionen von TADB mit Ammoniak und TSDE mit Methylamin berechnet mit dem CPMD-Programm unter Benutzung des BLYP-Dichtefunktional und MT-Pseudopotenzialen.	186

Abbildungsverzeichnis

1.1	Zuordnung der Minima auf der PHF zu amorphen Strukturen und Kristallstrukturen	3
1.2	Darstellung verschiedener Si/B/N- und Si/B/N/C-Keramiken	6
2.1	Eine mikrokanonische Gesamtheit mit 12 isolierten Systemen.	13
3.1	Schematische Darstellung der potenziellen Energie als Funktion der Reaktionskoordinate	17
3.2	Darstellung des Zusammenhangs zwischen der berechneten Energie und der experimentell bestimmten Reaktionsenthalpie	21
3.3	Einfluss des Entropieterms auf die Lage des Übergangszustands	22
6.1	Verlauf der Energien E_{cons} , E_{phys} , V_e und T_e während der CPMD-Simulation eines Systems mit 8 Siliciumatomen, die eine periodische Diamantstruktur bilden (aus [134]).	58
6.2	Schematische Darstellung eines Orbitals, das während einer CPMD-Simulation um einen sich bewegenden Kern oszilliert (aus [135]).	59
6.3	Vergleich der Kräfte aus einer Born-Oppenheimer-MD und einer Car-Parrinello-MD an einem Systems mit 8 Siliciumatomen, die eine periodische Diamantstruktur bilden (aus [134]).	60
6.4	Darstellung der Allelektronenwellenfunktion, des elektronischen Potentials, der Pseudowellenfunktion und des Pseudopotentials in Abhängigkeit des Abstandes vom Atomkern.	65
6.5	Ewald-Summation: Die realen Ladungen werden von Gegenladungen in Form von Gaußverteilungen umgeben. Zur Korrektur werden negative Gegenladungen angebracht.	69
7.1	Graphik zur Erklärung der <i>linear synchronous transit</i> (LST) und <i>quadratic synchronous transit</i> (QST) Methoden.	80
9.1	Die Ammonolyse von Bortrichlorid: mögliche Reaktionspfade	88
9.2	Mechanismus der Reaktion von Bortrichlorid mit einem Ammoniakmolekül	89

9.3	Molekulare Strukturen an Minima und Sattelpunkten in der Reaktion von Bortrichlorid mit Ammoniak	89
9.4	Energetischer Verlauf der Reaktion von Bortrichlorid mit Ammoniak zu Triaminoboran	92
9.5	Die Energieverläufe der Dimerisierungen von ADCB, DACB und TAB	95
9.6	Vergleich von Adduktbildung, Dimerisierung und Trimerisierung von ADCB, DACB und TAB	97
9.7	[(Trichlorsilyl)amino]dichlorboran, ein multifunktionales Molekül . .	99
9.8	Initialreaktionen im System TADB/NH ₃	100
9.9	Folgereaktionen im System TADB/NH ₃	101
9.10	Energetische Verläufe der Reaktionen von TADB mit Ammoniak an der Borseite	102
9.11	Energieverlauf der Reaktion zwischen zwei TADB-Molekülen mit anschließender HCl-Abspaltung	105
9.12	Energieverlauf der Reaktion zwischen zwei TADB-Molekülen mit anschließender BCl ₃ -Abspaltung	106
9.13	Lineare Verknüpfung der molekularen Einheiten: Energieverlauf der Reaktion von TACBA mit TADB an der Borseite	109
9.14	Lineare Verknüpfung der molekularen Einheiten: Die Reaktion von TACBA mit TADB an der Siliciumseite	109
9.15	Verknüpfung der molekularen Einheiten unter Bildung einer Verzweigung: Energieverlauf der Reaktion zwischen TACBA und TADB mit anschließender HCl-Abspaltung	110
9.16	Oligomerisierungen von TACBA	113
9.17	Bildung von [TACBA] ₃ aus drei TACBA-Monomeren	117
9.18	1-(Trichlorsilyl)-1-dichlorboryl)ethan	119
9.19	Untersuchte Reaktionen im System TSDE/NH ₂ CH ₃	120
9.20	Erste Aminolyse an der Borseite von TSDE	123
9.21	Erste Aminolyse an der Siliciumseite von TSDE	124
9.22	Energieverlauf einer linearen Verknüpfung von molekularen Einheiten zwischen TSDE und TSMCE.	128
9.23	Energieverläufe der Reaktionen zwischen BCl ₂ CH ₂ CH ₃ und Methylamin	131
9.24	Energieverläufe der Reaktionen zwischen SiCl ₃ CH ₂ CH ₃ und Methylamin	132
9.25	Reaktionsschema der ersten Ammonolyse von TSDE	134
10.1	Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Ammoniakmolekülen.	140
10.2	Energetischer Verlauf der ersten Ammonolyse an der Borseite von TADB in Gasphase und in Lösung	142
10.3	Solvatisierung von Ammoniumchlorid	144
10.4	Energetischer Verlauf der ersten Ammonolyse an der Siliciumseite von TADB in Gasphase und in Lösung	146
10.5	Reaktionsschema der Bildung eines Borazinderivats über zwei B-N-B-Verknüpfungen und einen Ringschluss	156

10.6	Auswirkung der linearen Verknüpfung von Si-N-B-N-Einheiten ausschließlich über ihre Borseiten: es entstehen Ungleichverteilungen von Bor und Silicium auf kurzreichweitiger Skala im Polymer	157
10.7	Energieverlauf der Gasphasenreaktion von Bortrichlorid mit einem Ammoniakmolekül und zwei Ammoniakmolekülen berechnet mit dem BLYP-Dichtefunktional (RI-MP2-Werte in Klammern).	159
10.8	Mechanismus und Minimumenergiepfad unter Zwangsbedingungen der Reaktion eines BCl ₃ -Moleküls mit 11 NH ₃	161
10.9	Wannier-Orbitale des salzähnlichen Intermediats während der Ammonolyse von BCl ₃ im NH ₃ -Überschuss	162
10.10	CPMD-Simulation der ersten Ammonolyse von BCl ₃ : Änderung der Abstände zwischen Bor und dem Stickstoffatom des angreifenden Ammoniaks, zwischen Stickstoff und dem abzuspaltenen Wasserstoffatom sowie zwischen Bor und Chlor	163
10.11	Ammonolyse von BCl ₃ im NH ₃ -Überschuss: Graphische Darstellung der Zeiten, die zur Bildung des Addukts, des SI und der Produkte benötigt werden.	164
10.12	Ammonolyse von BCl ₃ im NH ₃ -Überschuss: Verlauf der potenziellen Energie entlang einer Trajektorie	165
10.13	Ammonolyse von BCl ₃ im NH ₃ -Überschuss: Erläuterung zur Berechnung des Minimumenergiepfades unter Zwangsbedingungen (MEPZ)	165
10.14	Eine Startgeometrie zur CPMD-Simulation der Aminolyse von TSDE	167
10.15	Minimumenergiepfad unter Zwangsbedingungen (MEPZ) der ersten Aminolyse an der Borseite von TSDE und der Dissoziation des NH ₂ CH ₃ -(B)TSDE-Addukts	169
10.16	Der Verlauf des Wertes des Lagrangeschen Multiplikators $\lambda(\zeta')$ während einer CPMD-Simulation unter Nebenbedingungen der Aminolyse von TSDE.	170
10.17	Der Verlauf von $\lambda(\zeta)$ entlang der Reaktionskoordinate während einer CPMD-Simulation unter Nebenbedingungen der Reaktion von TSDE mit NH ₂ CH ₃	171
10.18	Der Verlauf der freien Energie entlang der Reaktionskoordinate während einer CPMD-Simulation unter Nebenbedingungen der Reaktion von TSDE mit NH ₂ CH ₃	172

Publikationen

REINHARDT, S. ; GASTREICH, M. ; MARIAN, C. M.: Reactions in the initial stage of the CVD of BN — a quantum chemical investigation. In: *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2 (2000), S. 955

REINHARDT, S. ; GASTREICH, M. ; MARIAN, C. M.: Simulation of the solid state spectra of aminodichloroborane and ammonia boron trichloride In: *Z. anorg. allg. Chem.* 626 (2000), S. 1871

REINHARDT, S. ; MARIAN, C. M. ; FRANK, I.: The influence of excess ammonia on the mechanism of the reaction of boron trichloride with ammonia — An ab initio molecular dynamics study. In: *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* 113 (2001), S. 3795

REINHARDT, S. ; GASTREICH, M. ; MARIAN, C. M.: Quantum Chemical Investigation of Initial Reactions between the Molecular Precursor TADB and Ammonia. I: Gas-Phase reactions. In: *J. Phys. Chem. A* 106 (2002), Nr. 16, S. 4205

GASTREICH, M. ; REINHARDT, S. ; DOERR, M. ; MARIAN, C. M.: Modeling Si/B/N/(C) Ceramic Materials. In: ROLLNIK, H. (Hrsg.) ; WOLF, D. (Hrsg.): *NIC-Serie Bd. 9*. NIC-Symposium 2001, Forschungszentrum Jülich, 2002

Danksagung

Für den erfolgreichen Abschluss der vorliegenden Arbeit schulde ich vielen Menschen meinen herzlichen Dank. Ohne ihre Unterstützung wäre die Anfertigung dieser Arbeit nicht möglich gewesen.

In fachlicher Hinsicht bin ich meiner Doktormutter Frau Prof. Dr. Christel Marian zu größtem Dank verpflichtet. Sie hat mir viel Geduld und Vertrauen entgegengebracht und mit ihrem enormen Fachwissen und ihren zahlreichen Ideen maßgeblich zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen.

Sehr verbunden bin ich auch Herrn Dr. Marcus Gastreich für die zahlreichen fruchtbaren Diskussionen, das „Korrekturlesen“ dieser Arbeit und den köstlichen entkoffeinierten Espresso...

Ein besonderes Dankeswort gilt auch Frau Dr. Irmgard Frank vom Institut für Physikalische Chemie der LMU München, die mich in die Geheimnisse der Bedienung des Car-Parrinello-Programms eingeweiht hat.

Auch Frau Prof. Dr. Christa Oligschleger möchte ich meinen Dank aussprechen. Sie hat den Theorieteil dieser Arbeit kritisch durchgesehen und war eine sehr kompetente Ansprechpartnerin in Sachen Moleküldynamik.

Herrn Prof. Dr. Degen möchte ich dafür danken, dass er trotz seiner beruflichen Belastung das Korreferat übernommen hat.

Den Herren Dr. Christoph Niederal, Dr. Boris Schäfer-Bung und Markus Doerr möchte ich für die nette und humorvolle Zeit danken, die sie mit mir in einem Büro verbrachten.

Ein Dankeschön geht auch an die Deutsche Forschungsgemeinschaft, die im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 408 die Erstellung dieser Arbeit finanziell unterstützt hat.

Zwei Instituten möchte ich für die für die Bereitstellung von Rechenzeit danken: dem ehemaligen GMD Forschungszentrum Informationstechnik GmbH in St. Augustin (SP2) und dem John von Neumann-Institut für Computing in Jülich (Cray T3E). Ohne die Rechenzeit auf der Cray wäre die Durchführung der Car-Parrinello-Simulationen nicht möglich gewesen.

Herzlich danken möchte ich außerdem allen Kollegen des Arbeitskreises Marian sowie den (ehemaligen) Mitarbeitern der Abteilungen für Theoretische Chemie der Universitäten Bonn und Düsseldorf für die gute Arbeitsatmosphäre.

Besonderer Dank gilt meinem Freund Christian Behne. Er hat mich bestärkt, wenn ich selbst an der erfolgreichen Fertigstellung meiner Doktorarbeit gezweifelt habe.

Danksagung

Zudem hat er mir den Rücken freigehalten, damit ich mich auf meine wissenschaftliche Arbeit konzentrieren konnte. Ihm möchte ich diese Arbeit widmen.