

Quantenchemische Untersuchung
von Strukturelementen
Si/B/N-haltiger Keramiken

Diplomarbeit

Version 1.2

von
Marcus Gastreich

aus
Datteln

Bonn, im Februar 1996

Quantenchemische Untersuchung von Strukturelementen Si/B/N-haltiger Keramiken

von

Marcus Gastreich

Diplomarbeit in Chemie

angefertigt am

Institut für Physikalische und Theoretische Chemie

vorgelegt der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

Februar 1996

Ich versichere, daß ich diese Arbeit eigenständig verfaßt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt sowie Zitate als solche kenntlich gemacht habe.

Bonn, den 05.02.1996

Referentin: Frau Priv.-Doz. Dr. Christel M. Marian
Korreferentin: Frau Prof. Dr. Sigrid D. Peyerimhoff

Meiner Mutter eingedenk

Inhaltsverzeichnis

Einleitung und Aufbau der Arbeit	1
1 Anorg. Festkörper ohne Translationssymmetrie	3
1.1 Definitionen	3
1.1.1 Amorph	3
1.1.2 Struktur	4
1.1.3 Festkörper	5
1.1.4 Glas	5
1.1.5 Keramik	7
1.1.6 Glas-Keramik	7
1.2 Strukturmodelle, der Ordnungsbegriff	7
1.2.1 Der Ordnungsbegriff und seine Klassifikation	7
1.2.2 Strukturmodelle amorpher Festkörper	8
1.2.2.1 Zufall als Paradigma, DRP und CRN	9
1.2.2.2 Kristalline Ordnung als Paradigma	11
1.2.2.3 Nicht-kristalline Ordnung als Paradigma	12
2 Problemstellung und Lösungsansatz	13
2.1 Die Problemstellung	13
2.1.1 Der Status Quo: Bekanntes und Vorarbeiten	14
2.2 Der Lösungsversuch	15
3 Kraftfeldmethoden	17
3.1 Warum Kraftfeldmethoden? Vorteile und Unzulänglichkeiten	17
3.2 Die Grundlagen	18
3.2.1 Der theoretische Ansatz und seine Prämissen	18
3.2.2 Koordinatensystem und das Problem der Redundanz der internen Koordinaten	20
3.2.3 Funktionale Form der Einzelterme	21
3.2.3.1 Bindungslängenänderung	21
3.2.3.2 Winkeldeformationen	22
3.2.3.3 Torsions- und Diederpotentiale, der Azimutalwinkel	22
3.2.3.4 Out-of-Plane-Bewegungen	22
3.2.3.5 Ungebundene Wechselwirkungen	23
3.2.3.6 Kreuzterme und Kopplungen	24
3.2.4 Kraftkonstanten	25
3.2.4.1 Empirische Kraftkonstanten	25

3.2.4.2	<i>Ab initio</i> -Kraftkonstanten	26
3.2.4.3	Anpassung von empirischen Potentialfunktionen an eine <i>Ab initio</i> -Hyperfläche	27
3.2.4.4	Einige Bemerkungen zur Theorie der Ableitungen	27
4	Dichtefunktionaltheorie	29
4.1	Die „Elektronendichte“ und Kohn-Hohenberg-Theoreme	29
4.2	Die Kohn-Sham-Gleichungen	32
4.3	Approximationen an $E_{xc}[\rho]$	35
5	Die Rechnungen	37
5.1	Das Vorgehen zur Erlangung von Potentialen	37
5.1.1	Wahl der Eichsatzverbindung	38
5.1.2	Exkurs: Geometrieoptimierungen	38
5.1.3	Verzerrung der Gleichgewichtsgeometrien	39
5.1.4	Weitere Schritte zur Erlangung von Potentialen	42
5.2	Verlässlichkeit der Methodik	42
5.3	Ergebnisse	46
5.3.1	Triaminoboran	47
5.3.1.1	Längenverzerrungen	49
5.3.1.2	Winkelverzerrung	51
5.3.1.3	Pyramidalisierung	52
5.3.2	Triborylamin	56
5.3.2.1	Längenverzerrungen	57
5.3.2.2	Winkelverzerrungen	60
5.3.2.3	Pyramidalisierungen	62
5.3.3	Tetraminosilan	65
5.3.3.1	Optimierte Strukturen	65
5.3.3.2	Längenverzerrungen	66
5.3.4	Trisilylamin	68
5.3.4.1	Längenverzerrungen	69
5.3.4.2	Winkelverzerrung	71
5.3.5	Boryldisilylamin, $N(BH_2)(SiH_3)_2$	71
5.3.5.1	Längenverzerrungen	72
5.3.5.2	Winkeldeformation	76
5.3.6	Diborylsilylamin, $N(BH_2)_2(SiH_3)$	76
5.3.7	Pyramidalisierungsvergleiche der binären Verbindungen der ersten Koordinationsphäre	79
5.3.8	Die zweite Koordinationschale	80
5.3.8.1	Tetrakis(borylamino)silan	80
5.3.8.2	(N, N', N'') – Trisilylcyclosilazan	81
	Zusammenfassung und Ausblick	83
	Abbildungsverzeichnis	87
	Tabellenverzeichnis	89
	Danksagung	95

Einleitung und Aufbau der Arbeit

Das strukturchemische Problem ist eines der ältesten der Chemie. Dies rührt nicht von ungefähr, denn eine genaue Kenntnis von Strukturprinzipien ermöglicht neben tieferem Verständnis für die Natur auch Vorhersagen und daher Synthesen, die zielgerichteter, auf ihre jeweiligen Anwendungen zugeschnitten, vorgenommen werden können. Es gibt dafür zahlreiche Beispiele (Entwicklung neuer Medikamente, gezielte Synthesen in der Polymerchemie etc.), doch bisweilen stellt die Natur den Forschern hier eine Herausforderung: die amorphen Festkörper. Ihre Struktur ist experimentell nicht ohne weiteres zugänglich, und es werden zahlreiche Sonden und Theorien bemüht, um ihrem strukturchemischen Geheimnis auf die Spur zu kommen. Das „Modellieren“ solcher Materialien, also eine näherungsweise Beschreibung der Struktur über Modelle, kann auf verschiedene Weisen erfolgen. Einer dieser Wege, das Entwickeln eines Kraftfeldes und seine Anwendung auf bestehende Strukturmodelle anorganischer Festkörper ohne translatorische Ordnung, soll von einem Sonderforschungsbereich der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 408, „Anorganische Festkörper ohne Translationssymmetrie“) begangen werden. Diese Arbeit fügt sich in den quantenchemischen Teilbereich des SFB 408 ein. Mit ihr wird der Beginn der Entwicklung eines Kraftfeldes zur Darstellung der Potentialenergiehyperfläche von Siliciumbornitridkeramiken gemacht. Die Kraftfelder sollen auf der Basis quantenmechanischer Ergebnisse gewonnen werden, denn nur so ist es möglich, „isolierte“ oder fiktive geometrische Parameter für das Kraftfeld zu extrahieren, die für eine Anpassung („Extraktion“) vonnöten sind.

Da in einem eigenständigen Kapitel die Problemstellung und der beschrittene Lösungsweg detailliert beschrieben werden, soll hier zunächst einführend die Struktur der Arbeit skizziert werden: Das erste Kapitel wird mit der Angabe verschiedener Definitionen wesentlicher Begriffe eingeleitet und mit einer Zusammenfassung bestehender Strukturmodelle für anorganische Festkörper ohne Translationssymmetrie fortgesetzt werden. Ein solcher Abschnitt ist von Wichtigkeit, denn schließlich sind es die über *diese* Modelle erzeugten Strukturen, auf die das Kraftfeld angewendet werden soll. Im folgenden Kapitel soll eingehend die konkrete Problematik geschildert werden; so findet man hier neben den experimentellen Details zur Darstellung der Keramiken auch bereits erlangte Kenntnis aus dem Nutzen verschiedener (insbesondere spektroskopischer) Sonden. Das Kapitel wird abgeschlossen mit der Schilderung eines erfolgversprechenden Lösungsansatzes, der mit dieser Arbeit verfolgt wird. Der Theorie der Kraftfelder wird eine zentrale Rolle beigemessen, daher ist ihren Grundlagen das nachfolgende Kapitel gewidmet. Eng verknüpft mit dem „Energiehyperflächenscan“ zur Erzeugung der Kraftfelder ist die Methodik zur Gewinnung von Potentialen. Weil hier die Dichtefunktionaltheorie zum Einsatz kommt, die mehr und mehr Zustrom bei der Behandlung molekülquantenchemischer Probleme findet, sollen ihre Grundzüge in einem eigenen Abschnitt aufgezeigt werden. Der praktische Teil schildert an konkreten Beispielen den durchlaufenen Algorithmus zur Erlangung

von Informationen über die Energiehyperfläche. Hier werden in aller Ausführlichkeit die Ergebnisse einschließlich ihrer Probleme angeführt und diskutiert, nachdem zuvor jedoch eine Prüfung der Verlässlichkeit der Methodik erfolgt ist. Zusammenfassung und Ausblick bringen die Arbeit zu einem abgerundeten Schluß.

Kapitel 1

Anorganische Festkörper ohne Translationssymmetrie

Dieses erste Kapitel wird mit den Definitionen der wichtigsten Begriffe, die in der Literatur zum Teil unterschiedlich gefaßt werden, eingeleitet. Termini wie *Struktur*, *Festkörper*, *amorph*, *Glas*, *Keramik*, *Glaskeramik* sollen abgegrenzt werden.

Da die Arbeit ein Schritt zur Modellierung von amorphen Festkörpern ist, ist es wesentlich, bestehende Modelle zu kennen. Über diese wird ein weiterer Abschnitt in diesem Kapitel berichten.

1.1 Definitionen

1.1.1 Amorph

Amorph zu definieren ist nur im Zusammenhang mit Festkörpern sinnvoll. Es wird negativ definiert, d.h. man definiert es durch Abgrenzung zu allen Phänomena, die es nicht charakterisieren. In diesem Falle als Antagonisten zum Kristall, denn Kristalle ihrerseits werden durch das Vorhandensein von Elementarzellen („Parallelepipeden“) und ihre translatorische Periodizität bestimmt. Diese beiden Elemente (Gittervektoren und Periodizität) stellen für den gesamten Kristall die „Bauvorschrift“ dar.¹ Gase und Flüssigkeiten sind *per definitionem* aperiodisch. Es gilt hier, Augenmerk darauf zu legen, daß *amorph* und *nicht-kristallin* keine Synonyme sind! So sind beispielsweise Gele zwar nicht-kristallin, jedoch nicht amorph.

Ein *amorpher* Festkörper ist demnach ein Material, dem diese (langreichweitige) Periodizität fehlt. Dies ist in der Literatur im allgemeinen hinreichend bestimmendes Kriterium.²

Man beachte, daß Aperiodizität auch nicht gleichbedeutend mit statistischen Zufallsstrukturen sein muß. Es kann durchaus vorkommen, daß sich in amorphen Stoffen auf gewissen Längenskalen geordnete Bereiche finden. So kann es beispielsweise einen beachtlichen Teil von Nahordnung geben, d.h. Ordnung, die sich insbesondere auf die nächsten Nachbarn bezieht, für gemeinhin aber den Bereich bis 5Å anspricht [1]. Klassische Beispiele sind die Strukturen einiger Silicat-Gläser, die auf der Eckenverknüpfung von

¹Die „Elementarzelle“ eines amorphen Festkörpers wäre unendlich groß, ist also nicht sinnvoll, definiert zu werden.

²Es gibt auch geringfügig andere Definitionen, so beispielsweise von Zarzycki[2], der alle nicht-kristallinen Stoffe mit Ausnahme der Gläser als amorph bezeichnet.

(SiO₄)-Tetraedern aufbauen. Die Nahordnung besteht hier in der Existenz von diskreten, tetraedrigen (SiO₄)-Einheiten — Periodizität wird durch die zufällige Orientierung der eckenverknüpften Polyeder verhindert.

1.1.2 Struktur

Kaum ein Begriff findet in der Chemie so vielfältige Verwendung wie der der Struktur. Zwei Ebenen des Strukturbegriffes sind die, in denen der Terminus in der Chemie die häufigste Verwendung findet. So spricht man zum einen von Struktur im Zusammenhang von Bindungsmodellen: Elektronenstruktur, Bindungsstruktur etc. Eine zweite Ebene der Begrifflichkeit charakterisiert die *geometrische* Beschaffenheit von Molekülen. Hier finden sich weitere Untergliederung auf den verschiedenen Niveaux Konstitution, Konfiguration und Konformation. Es ist diese, letztere Ebene, in der sich die Nutzung des Begriffes Struktur im Verlaufe dieser Arbeit im besonderen wiederfindet. Innerhalb dieser Ebene ist außerdem eine Hierarchie „geometrischer“ Strukturbegriffe auszumachen, auf deren höchster Stufe die dreidimensionale, chiral korrekte Beschreibung eines Moleküls anzusiedeln ist. Um dieses hierarchische System zu verdeutlichen, sei in Tabelle 1.1 die folgende Gegenüberstellung angegeben:

	Chemie/Physik	Graph
0. Ordnung	Ergebnis der Elementaranalyse	—
1. Ordnung	Summenformel	—
2. Ordnung	—	Konnektivität
3. Ordnung	Metrik (Summe aller interatomaren Abstände)	—
4. Ordnung	Chiralität	Chiralität

Tabelle 1.1: Gegenüberstellung der verschiedenen Strukturbegriffe in Chemie und Physik einerseits und molekularen Graphen andererseits, nach [3]

Im Verlaufe dieser Arbeit wird sich der Strukturbegriff fast ausschließlich auf die Ebenen der zweiten bis vierten Ordnung beschränken. Die Elementaranalyse der behandelten Materialien ist demnach bereits erfolgt (s.u.), und entsprechende Summenformeln sind berechnet worden.³ Was amorphe Festkörper im folgenden betrifft, so konkretisieren sich die Begrifflichkeiten der Stufen entsprechend: Auf der einen Seite findet sich die „Festkörperstruktur“. Hinter diesem Konzept verbergen sich vor allem Verteilungsfunktionen der Elemente, der Bindungslängen (insbesondere also mittlere Bindungsabstände), der Winkel und beispielsweise Angaben über Fehlstellenkonzentrationen. Auf der anderen Seite hingegen werden nachfolgend auch *Moleküle* behandelt, die als mehratomiger, abgesättigter Ausschnitt einer möglichen Festkörperstruktur zu sehen sind. Wie noch klarer werden wird, soll von *Struktur* in diesem Zusammenhang gesprochen werden, wenn die geometrische Disposition eines potentiellen „Ausschnittes“ der Festkörper beleuchtet wird. Ein solcher Ausschnitt weist an den formalen Schnittenden „durchgetrennte“ Bindungen, sog. *dangling bonds* auf, die stets mit Wasserstoff abgesättigt werden. Beispiel für ein derartiges Molekül ist Trisilylamin (N(SiH₃)₃): Es weist eine bestimmte *Konfiguration* (Isomerie, die formal nur unter Bindungsbruch und anschließender Knüpfung einer neuen

³Es gibt allerdings auch noch zu den Themen *Elementaranalyse* und *Summenformel* Diskussions- und Forschungsbedarf; die genannten Summenformeln sollten als „Arbeitsformeln“ aufgefaßt werden.

Bindung Isomere erzeugt), *Konstitution* (Verknüpfung der Atome miteinander) und u.U. *Konformation* (Isomerie, die formal nur auf der Drehung von Bindungen beruht) auf, die für die Arbeit von wesentlicher Bedeutung sind.

1.1.3 Festkörper

Festkörper sind nach Elliott [1] folgendermaßen definiert: Ein Festkörper ist ein Stoff, von dem 1cm^3 innerhalb eines Tages von einer Kraft von 100N nicht zu deformieren sind. Die Deformation ist offenbar von der Meßgenauigkeit abhängig: diese wird mit 0.02mm angesetzt.

1.1.4 Glas

Hinreichende Definition ist: Ein *Glas* ist ein amorpher Festkörper, der das Phänomen des Glasüberganges zeigt.

Der Glasübergang ist charakterisiert durch die *Änderung* der Temperaturabhängigkeit von Eigenschaften, d.h. durch Änderungen *abgeleiteter* thermodynamischer Eigenschaften wie z.B. dem nach der Temperatur abgeleiteten Volumen. Dieses Beispiel entspricht im Prinzip dem Thermischen Ausdehnungskoeffizienten $\alpha_T = \partial \ln V / \partial T$. Wenn eine Flüssigkeit abgekühlt wird, sind zwei Erscheinungen zu diskutieren: Zum einen kann sich ein korrespondierender Kristall bilden, und am Bildungspunkt liegt der Schmelzpunkt T_m . Zum anderen gerät die Flüssigkeit unter Viskositätszunahme in einen metastabilen Zustand und ist „unterkühlt“. Trägt man das Volumen (also eine temperaturabhängige, thermodynamische Eigenschaft) als Funktion der Temperatur auf, was mit einem Dilatometer gemessen werden kann, so ergibt sich das folgende, schematische Bild:

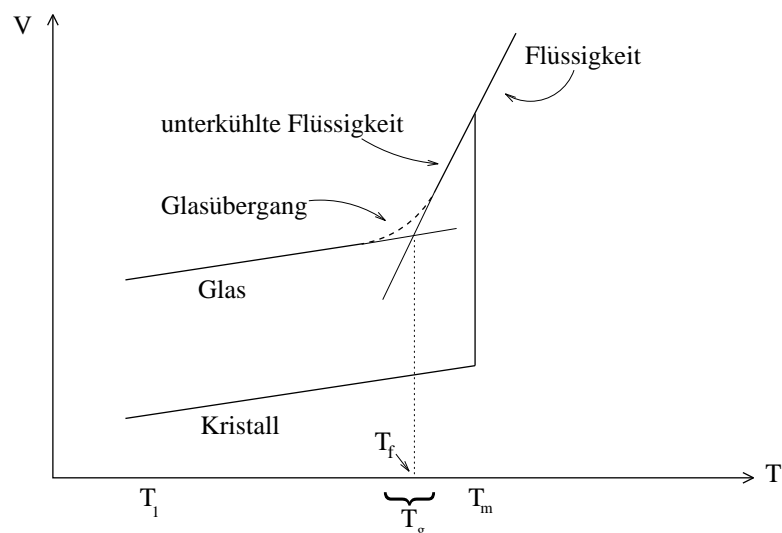


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Volumens beim Abkühlen von Schmelzen, Glasübergang

Der Prozeß der Kristallisation geht offenbar mit einer abrupten Volumenänderung bei T_m einher, wohingegen der Übergang zum Glas eher einen Bereich überstreckt. Dieser Bereich wird „Glasübergangstemperatur“ T_g genannt.

Tangenten, die jeweils kurz vor dem Übergangsbereich von Flüssigkeit in Glas (bzw. umgekehrt) an die jeweiligen Phasengrenzen gelegt werden, geben durch ihren Schnittpunkt eine Temperatur an, die man als „fiktive Temperatur“ T_f [4] bezeichnet.⁴ Dieser Punkt kennzeichnet die Temperatur, bei der das Glas sein metastabiles „Gleichgewicht“ hätte, könnte man es ohne Verzug auf die Temperatur T_f bringen.⁵ Die fiktive Temperatur T_f ist keine exakte, stoffspezifische Konstante; vielmehr hängt sie von der Kühlrate $q = \frac{dT}{dt}$ der unterkühlten Schmelze in der Form ab, daß T_f bei langsamer Kühlung sinkt. Die Glasübergangstemperatur T_g hängt also von der „thermischen Anamnese“ des Materials ab.

Anschaulich mag man den Vorgang folgendermaßen verstehen: Im Festkörper besetzen Atome feste Positionen; die temperaturabhängigen Eigenschaften verändern sich im wesentlichen durch Veränderungen der Schwingungsamplituden um die Plätze. In einer Flüssigkeit hingegen kann Diffusion verschiedene Plazierungen der Atome ermöglichen, was zu einer stärkeren Änderung der Eigenschaften der Substanz mit der Temperatur führt. Bei Abkühlung auf T_g nimmt die Beweglichkeit der Atome ab. Im Falle der Gläser werden typische Relaxationszeiten τ von Sekunden oder Minuten erreicht, um die (metastabile) Gleichgewichtslage einzunehmen. Wenn nun die Temperatur nur um viele Grad pro Minute fällt, kann die Struktur ihr Gleichgewicht nicht erreichen und ist gleichsam in einer Konfiguration „gefangen“, die typisch für Temperaturen um T_g ist.

Auch diese Abhängigkeit läßt sich quantifizieren, indem man den Kühlprozeß als Folge von Temperatursprüngen ΔT mit nachfolgenden isothermen Pausen der Länge $\Delta t = \Delta T/q$ auffaßt. Es mag einleuchten, daß eine Flüssigkeit in ihrem thermodynamischen Gleichgewicht verbleiben kann, solange Δt größer ist als die Relaxationszeit τ , die der Viskosität η proportional ist:

$$\tau_p = \frac{\eta}{K_p} \quad (1.1)$$

mit K_p als einer Proportionalitätskonstanten und τ_p als Relaxationszeit der Eigenschaft p , die interessiert.

Bei hohen Temperaturen gilt $\tau \ll \Delta t$, in der Nähe von T_g jedoch wird $\tau \approx \Delta t$, was nichts anderes bedeutet, als daß eine Relaxation erst nach einem Abschnitt Δt vollständig sein kann. Solange die Kühlung jedoch anhält, wird die Struktur aus ihrem Gleichgewicht gezwungen. Je höher die Kühlrate (Δt wird kleiner), desto weniger Zeit steht der Relaxation zur Verfügung und bei desto höheren Temperaturen beginnt demnach der Glasübergang.

Cooper [5] liefert dafür die Beziehung:

$$\left. \frac{d\tau_p}{dT} \right|_{T=T_g} \approx \frac{1}{q} = \frac{dt}{dT} \quad (1.2)$$

⁴Analog zeigen z.B. Kompressibilität $\kappa_T = -(\partial \ln V / \partial p)_T$ oder Wärmekapazität $c_p = (\partial H / \partial T)_p$ bei T_g Unstetigkeitspunkte.

⁵Manche Autoren sprechen von T_g im Gegensatz zu einem *Bereich* wie hier geschildert auch wie von einem *Temperaturpunkt* und meinen damit die oben definierte, fiktive Temperatur T_f .

1.1.5 Keramik

Im Altgriechischen bezeichnete *κεραμος* (keramos) all das, was unter Zuhilfenahme von Feuer hergestellt worden war. Auch heute ist die Definition von *Keramik* an seine Herstellung gebunden:

Keramiken werden durch Schmelzen einer Mischung anorganischer, meist pulverisierter Materialien hergestellt. Während der Reaktion laufen Fest- und Flüssigphasenreaktionen zwischen den Partikeln ab, die von einer Umordnung der Kristallstrukturen begleitet werden. Auf der Seite des Diskontinuums finden sich demnach Mehrphasensysteme, Mikrokristallite mit Korngrenzen, die z.T. glasartig ausgebildet sind.

Die Ausgangsstoffe, meist Tonminerale, enthalten Hydroxylgruppen und in Poren und Gängen eingelagertes Wasser. Beim Brennvorgang wird zunächst dieses eingelagerte Wasser entfernt, woraufhin unter Dehydroxilierung aus den OH-Gruppen oxidischer Sauerstoff entsteht. Im Falle von Nitridkeramiken entweicht entsprechend Ammoniak. Im allgemeinen sind Keramiken also Oxide wie MgO, Al₂O₃, Silicate etc. oder auch Nitride wie BN und Si₃N₄.

1.1.6 Glas-Keramik

Dieser Abschnitt soll der Vollständigkeit halber mit der Erwähnung der Glas-Keramiken abgeschlossen werden, obwohl mittlerweile auch die Darstellung noch einiger anderer, moderner amorpher Substanzen wie z.B. der Cermets, die sich als Füllmaterial für Zähne geeignet zeigen, gelungen ist.

Eine Glas-Keramik wird mit den Techniken der Glasherstellung erzeugt, anschließend pulverisiert und geformt. Bei dem nachfolgenden thermischen Kreisprozeß bilden sich Mikrokristallite. Glas-Keramiken sind härter als Gläser, eine Oberflächenbehandlung zur Steigerung der Härte wie bei Gläsern (Polieren, Beschichten etc.) bringt bei ihnen nur geringfügige Erfolge [12].

1.2 Strukturmodelle für amorphe Festkörper, der Ordnungsbegriff

Die Erfahrung hat gezeigt, daß es in amorphen Festkörpern durchaus Ordnungsprinzipien geben kann. Allerdings ist zu diskutieren, auf welchen Längenskalen und wie stark sich diese Prinzipien in der Struktur des Materials durchzusetzen vermögen. Was die Längenskalen betrifft, so hat sich eine Klassifizierung bewährt, die Elliott [1] aufgestellt hat. Auf diese Einteilung soll vor der Schilderung der verschiedenen Modelle noch etwas detaillierter eingegangen werden.

1.2.1 Der Ordnungsbegriff und seine Klassifikation

Der mikroskopische Ordnungsbegriff, der die lokale Disposition der Atome im Bereich bis ca. 100Å beschreibt, wird in drei Bereiche untergliedert. So spricht man von kurzreichweitiger Ordnung (*short range order*, SRO) im Bereich von wenigen Ångström. Mittelreichweitige Ordnung (*medium range order*, MRO) wird auf den Bereich von 5 bis 20Å bezogen, und langreichweitige Ordnung (*long range order*, LRO) umfaßt den Bereich bis ca. 100Å.

LRO wird im Rahmen der amorphen Festkörper nicht besprochen, denn hier existiert sie *per definitionem* nicht. Woran mißt man nun den jeweiligen Grad der Ordnung?

Kurzreichweitige Ordnung: Aus der Dimension von Bindungslängen läßt sich ableiten, daß sich diese Ordnung unter Zuhilfenahme von Polyedern, die die lokale Ordnung an einem Zentrum wiedergeben, gut beschreiben läßt. Als Parameter dieser Beschreibung ergeben sich daher die Anzahl N_j nächster Nachbarn j um ein Ursprungszentrum i , die entsprechende Bindungslänge r_{ij} , der Bindungswinkel θ_i am Atom i und entsprechende Werte für die Betrachtung von j . Im Falle heteronuklearer Verbindungen ist die Elementsorte selbstverständlich ein weiterer Parameter. Es ist zu beachten, daß über die *Verknüpfung* der Polyeder untereinander im Rahmen dieses Ordnungsbereiches keine Aussage gemacht wird. Sie wird erst im Definitionsbereich der MRO Thema sein.

Es ist sinnvoll, den nächsthöheren Grad der strukturellen Organisation, die mittelreichweitige Ordnung, insbesondere im Hinblick auf die zu besprechenden Strukturmodelle nach zunehmenden Längenskalen noch weiter zu untergliedern: Wesentliches Element zur Beschreibung *kurzreichweitiger* MRO ist die Art der Verknüpfung von Polyedern, so z.B. die Unterscheidung von Ecken-, Kanten- oder Flächenverknüpfung. Mit zunehmender Restriktion ist diese Ordnung ausgeprägter; so ist beispielsweise eine Kantenverknüpfung restriktiver als eine Eckenverknüpfung, denn bei letzterer können sich die Polyeder formal frei um die Verknüpfungssachse drehen, was bei einer Eckenverknüpfung nicht der Fall ist. *Mittelreichweitige* MRO (ca. 5–10Å) umfaßt die Beschreibung der Existenz von Superstrukturen, z.B. Ringen oder Clustern. Man findet beispielsweise bei Ramanuntersuchungen von glasförmigem Bortrioxid (B_2O_3) eine (mit 10 Wellenzahlen für einen amorphen Festkörper sehr schmale) Bande bei 808cm^{-1} , die auf die Existenz von planaren, sechsgliedrigen Boroxolringen (B_3O_3) hindeutet.

Der Begriff *langreichweitig*-mittelreichweitige Ordnung gibt an, ob im Bereich von ca. 10 bis 20Å) kovalent gebundene Netzwerke oder (besonders bei Metallen) in irgendeiner Form geordnete Bereiche zu finden sind. In der Struktur einiger Alkalisilicatgläser beispielsweise finden sich Kanäle, die durch Netzwerkmodifikatoren bei der Darstellung gebildet werden. Diese Modifikatoren nehmen Einfluß auf die Anzahl verbrückender Sauerstoffatome, wodurch sich entsprechende Strukturen ausbilden können.

1.2.2 Strukturmodelle amorpher Festkörper

Wenn amorphe Festkörper sehr häufig SRO- oder MRO-Elemente aufweisen, ist es sinnvoll, auch eine Klassifikation der Strukturmodelle vorzunehmen, die den Grad der Ordnung einbezieht. Es existieren heute einige etablierte Strukturmodelle, deren Leitgedanken sich auf einer solchen „Skala“ einordnen lassen: Am einen Ende der Skala findet sich der Zufall als Paradigma, am anderen Ende die Ähnlichkeit mit einer Kristallstruktur bzw. Quasikristallinität, worauf weiter unten näher eingegangen wird.

Eine Funktion, mittels derer sich die Güte eines Modells messen läßt, ist die Radialverteilungsfunktion RDF. Sie gibt die Anzahl von Atomen an, die sich im Volumen zwischen zwei Abständen \mathbf{r} und $\mathbf{r} + d\mathbf{r}$ von einem willkürlich gewählten Zentrum befinden. Sie läßt sich ausdrücken als:

$$J(\mathbf{r}) = 4\pi\mathbf{r}^2\rho(\mathbf{r}) \quad (1.3)$$

Die Dichtefunktion $\rho(\mathbf{r})$ ist eine Atompaaorkorrelationsfunktion: Sie wird gleich Null für den Fall, daß \mathbf{r} kleiner ist als der durchschnittliche Zwischenraum \mathbf{r}_1 zweier nächster Nachbarn, denn hier kann *per definitionem* keine Atom-Atom-Korrelation existieren. Für sehr große Werte von \mathbf{r} erreicht sie den Wert der durchschnittlichen Atomdichte ρ^0 . Da

der erste Peak der RDF den durchschnittlichen Abstand vom willkürlichen Zentrum zum ersten Nachbarn beschreibt und dieser Abstand bei Kristallen im wesentlichen durch die thermische Bewegung der Atome verbreitert wird, ist er im kristallinen Fall normalerweise recht schmal. Im amorphen Festkörper hingegen findet man durch das Vorhandensein „topologischer Unordnung“ einen zusätzlichen, verbreiternden Beitrag. Beim zweiten Maximum, das mit einem durchschnittlichen Bindungswinkel am Zentrum i korreliert ist, findet man durch die Verteilung der Bindungswinkel (und durch thermische Beiträge wie oben) im amorphen Fall ebenfalls eine Verbreiterung. Beim Kristall hingegen existiert im Normalfall eine solche Winkelverteilung nur nicht-signifikant, daher ist auch das zweite Maximum relativ schmal. Für Peaks höherer Ordnung lassen sich im Festkörper ohne Translationssymmetrie praktisch keine sicheren Zuordnungen mehr finden. Die Form der Funktionen aus Experiment (Beugungsversuche) und Theorie (Berechnung aus Modellen) lassen sich allerdings vergleichen. Je nach Ausmaß der Koinzidenz beschreibt ein Modell daher zutreffender oder weniger zutreffend die Struktur eines amorphen Festkörpers.

Kehrt man nun zur oben angesprochenen „Skala“ der Leitgedanken bei der Klassifizierung bestehender Strukturmodelle zurück, so lassen sich die folgenden Motive feststellen:

1. Zufall als Paradigma
2. Kristalline Ordnung als Paradigma
3. „Nicht-kristalline“ Ordnung als Paradigma

Diese drei Grundideen bestimmen maßgeblich den Aufbau der nachfolgend zu besprechenden Modellvorstellungen.

1.2.2.1 Zufall als Paradigma, DRP und CRN

In den sechziger Jahren machte Bernal [7] mit dem folgenden Experiment eine viel beachtete Feststellung. Er versuchte, die Struktur nicht-kristalliner Festkörper zu simulieren, indem er auf die Gummiummantelung eines Kugelsystems ungleichförmig Kraft ausübte. Die so behandelten Systeme fixierte er in schwarzer Farbe. Seine Resultate decken sich mit den Ergebnissen heutiger Computersimulationen: Fast ausschließlich fanden sich bestimmte Polyeder („Bernals *kanonische* Polyeder“, vgl. Abb. 1.2), insbesondere Tetraeder und halbe Oktaeder.⁶ (Die Anzahl der größeren Polyeder konnte später signifikant durch Einführen von weichen Wechselwirkungspotentialen gesenkt werden.)

Der Ansatz dieser Modelle beruht offenbar auf der Vorstellung eines vollständig ungeordneten Systems bzw. einer Flüssigkeit, die in einem bestimmten Zustand formal „festgefroren“ wird. In den heutigen, rechnergestützten Simulationen wird im Prinzip ein Algorithmus eingesetzt, der einen Initialcluster mit Modellkugeln so vervollständigt, daß einer der beiden Wege verfolgt werden kann: Entweder die Platzierung einer nächsten Kugel liegt nächstmöglich an dem Clusterzentrum, an das angebaut werden soll, oder die Position der Kugel erfüllt eine Randbedingung, die durch den möglichst exakten Aufbau eines bestimmten Polyeders gegeben ist. In den meisten Fällen dienen diese Modelle zur Erklärung der Struktur homonuklearer Verbindungen ohne nennenswerten Anteil kovalenter, d.h. gerichteter Bindungen. Die genannten Vorstellungen tragen der Tatsache Rechnung, daß es keine Vorzugsrichtung beim sukzessiven Aufbau durch die Kugeln gibt. So finden

⁶Übrigens war dieser Befund nicht allzu neu: Bereits 1727 konnte Hales mit sich durch Wasseraufnahme ausdehnenden Erbsen, die unter Druck gehalten wurden, ähnliche Polyederbildung nachweisen![1]

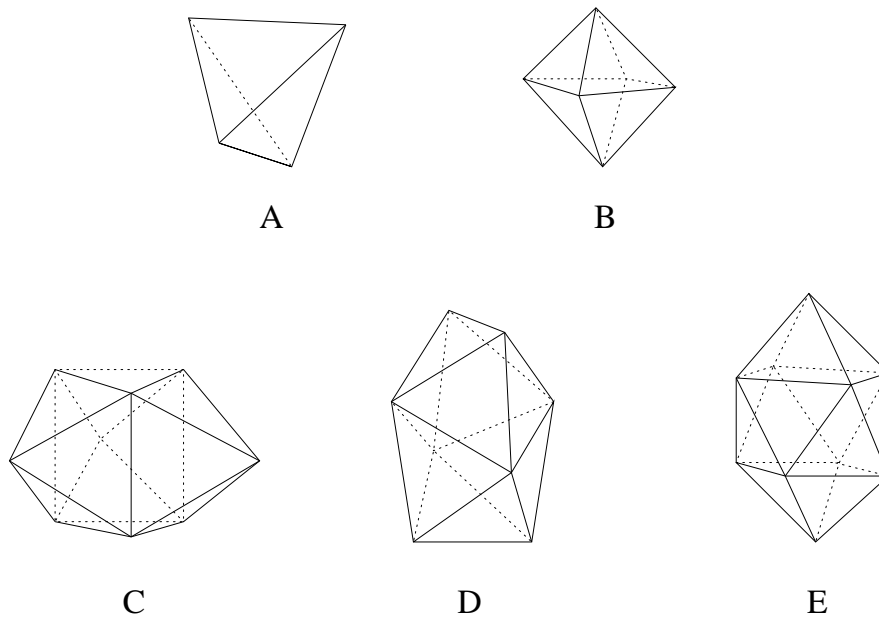


Abbildung 1.2: Bernal's fünf kanonische Polyeder: A: Tetraeder, B: Oktaeder, C: dreifach überkappedtes, trigonales Prisma, D: Archimedes-Antiprisma, E: tetragonales Dodekaeder

solche Simulationen auch insbesondere Anwendung bei ionischen Festkörpern und amorphen Metallen, die oftmals auch durch Abschrecken der Schmelzen gewonnen werden. Wegen der Idee der „harten“ (im Sinne von sich nicht durchdringenden) Kugeln und deren „zufälliger“ Packung werden sie **Dense Random-Packed Hard Sphere Models**, DRP, genannt.

Einen ähnlichen Ansatz verfolgen die **Continuous Random Networks**, CRN. Das mit Abstand berühmteste ist vermutlich das von Zachariasen entwickelte Modell von Silikatglas (vgl. Abbildung 1.3).

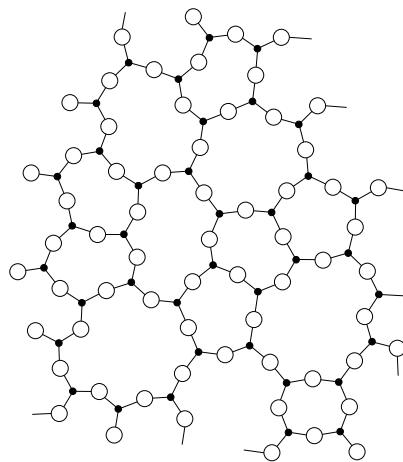


Abbildung 1.3: Das Zachariasen-Modell von Silikatglas in zweidimensionaler Darstellung; jeder Sauerstoff (große Kreise) stellt eine Ecke von jeweils *zwei* SiO_3 -Dreiecken (bzw. im 3D-Fall *Polyedern*) dar (nach [1]).

Bei den Continuous Random Networks allerdings werden im Gegensatz zu Kugeln bereits einzelne Polyeder unter gewissen Regeln verknüpft. Die relative Orientierung der Polyeder untereinander ist durch den Diederwinkel δ charakterisiert. Durch Randbedingungen, wie z.B. einem bestimmten Verhältnis von Ringen zu Aliphaten oder minimalen Ringgrößen, treten bei den meisten CRN einige δ häufiger als andere auf. Eine Periodizität wird durch Freigabe von Bindungswinkeln und den Diederwinkeln verhindert. Zwei Verfahren zur Erstellung eines CRN existieren: Zum einen werden Kugel-Stab-Modelle manuell konstruiert, eine Verknüpfungstabelle wird erstellt, und die Raumkoordinaten der Atome werden stereooptisch vermessen. Nach deren Erfassung können Radialverteilungsfunktionen etc. berechnet werden. Zum anderen besteht eine zweite Möglichkeit in der rechnergestützten Modellierung. So kann man beispielsweise unter einem gewählten Algorithmus ein serielles Hinzufügen von Polyedern vornehmen (ein recht erfolgreiches Modell zur Beschreibung der MRO von Silikatglas konnte von Gladden berechnet werden[8]). Auch eine Modifikation oder Transformation bestehender Modelle ist nur unter Zuhilfenahme von Computern möglich. Heutiger Erfahrungsstand ist, daß der größte Teil aller amorphen Festkörper durch Continuous Random Modelle gut beschrieben werden kann.

Der wesentliche Vorteil eines manuellen Aufbaus liegt in der Möglichkeit zur sofortigen visuellen Bewertung des Modells. Dieser Vorteil dürfte aber in naher Zukunft durch die erzielten Fortschritte im Bereich der 3D-Grafik und andere Visualisierungsmöglichkeiten der Virtuellen Realität überkompensiert werden. Nachteilig bei den manuellen Modellen ist sicherlich die Tatsache, daß zur Modellierung eines Festkörpers ohne Periodizität viele Atome (ca. 500 und mehr) benötigt werden, um das Ausmaß des Rauschens in berechneten RDFs auf einem akzeptablen Niveau zu halten. Für den Fall der rechnergestützten Entwicklung ist festzuhalten, daß hier unter vergleichbarem Aufwand eine wesentlich höhere Anzahl an Atomen realisiert werden kann. Überdies ist auf diesem Wege die Möglichkeit einer Energieminimierung nach jeder Sequenz gegeben. Als nachteilig hat es sich erwiesen, Computer zu benutzen, wenn man im Inneren des Modells perfekte Konnektivität erreichen möchte. Man ist hier dazu gezwungen, in den Algorithmus Routinen zu implementieren, die eine möglichst hohe Verknüpfung modellieren können, was u.U. mit einem intermediären Abbau bereits verknüpfter Polyeder einhergeht.

1.2.2.2 Kristalline Ordnung als Paradigma

Kristallähnlichkeit in der Struktur von amorphen Materialien ist nicht selten; es gibt sogar Verfahren, bei denen Kristalle mit hoher Geschwindigkeit auf ein Hindernis prallen, wobei die Periodizität der Kristallstruktur verloren geht und sich daher amorphe Strukturen bilden können, die dennoch einige Ähnlichkeit mit der periodischen Vorläuferstruktur aufweisen. Es liegt also auf der Hand, daß mittlerweile Modelle existieren, die als Leitmotiv das der Kristallähnlichkeit mit sich führen.

Zu nennen ist hier beispielsweise das Mikrokristallitmodell, das davon ausgeht, daß die Struktur eines amorphen Festkörpers aus sehr kleinen Kristallen eines polymorphen Materials oder aus extrem kleinen Polymorphen zusammengesetzt ist. Diese Partikel sollten so geringe Größen haben, daß ihre Beugungsmuster nicht mehr scharf wiedergegeben werden können. Mit diesem Ansatz alleine gelingt jedoch nicht die Koinzidenz mit experimentellen Werten, denn aufgrund der geringen Abmessungen der Mikrokristallite kann nur ca. die Hälfte der Strukturinformation gewonnen werden. Um bessere Deckung zu erreichen, wird die andere Hälfte mit einem eher statistisch angeordneten „Verbindungsmuster“ korrigiert, d.h. in aller Regel korrigiert ein CRN-ähnliches Teilmodell die Ergebnisse eines

Mikrokristallitansatzes.

1.2.2.3 Nicht-kristalline Ordnung als Paradigma

Ein interessanter Ansatz ist hier der der Integration fünf- oder zehnzähliger Symmetrieelemente in das Modell, denn mit solchen Elementen kann keine raumfüllende Anordnung erreicht werden — also auch keine Translationsperiodizität. Solche Phänomene existieren in der Natur, ein Beispiel stellt die von Shectman *et al.* [9] durch Quenching hergestellte Legierung $\text{Al}_{86}\text{Mn}_{14}$ dar.

Im Zweidimensionalen kann man sich das Zustandekommen solcher Strukturen durch das bekannte „Penrose tiling“ klarmachen, das zwei Typen einer Einheitszelle über fünf- oder zehnzählige Drehachsen verbindet. So ist in Abbildung 1.4 zu erkennen, daß flache und spitze Rhomben so aneinandergelegt sind, daß ihre Kanten stets Winkel einschließen, die Vielfache von 36° darstellen.

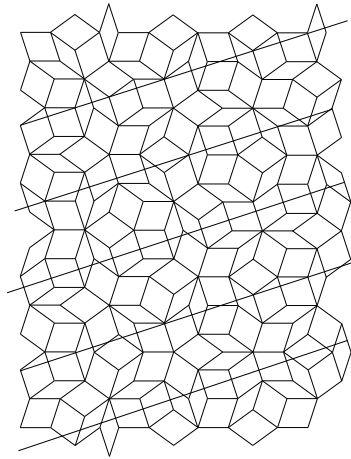


Abbildung 1.4: Penrose tiling: Zwei Sorten von Rhomben werden aneinandergereiht; fünf- und zehnzählige Symmetrieelemente verhindern translatorische Periodizität: alle Winkel, die die Kanten einschließen, sind Vielfache von 36° .

Kapitel 2

Die Problemstellung und ihr Lösungsversuch

Nach dem vorangegangenen Überblick über Strukturmodelle anorganischer Festkörper und dem Definieren einiger Begriffe soll nun das Problem eingegrenzt werden, das sich aus einem Experiment ergeben hat, über das in diesem Kapitel auch berichtet wird. Diese Arbeit hat sich zum Ziel gesetzt, der Festkörperstrukturmodellierung auf moderatem theoretischen Niveau zu begegnen, denn es steht zu vermuten, daß sich nur so in einem rechentechnisch annehmbaren Zeitraum ein akzeptables Ergebnis erzielen läßt.

2.1 Die Problemstellung

Herausragende Eigenschaft der meisten Keramiken ist ihre hohe thermische Stabilität. Die zwei prominentesten Vertreter, Siliciumnitrid und Siliciumcarbid, finden aufgrund ebendieser Eigenheiten Verwendung als Werkstoff für Turbinen in Strahlflugzeugen, Verbrennungskammern oder Hitzeschutzschilder für Raketendüsen. Und dennoch, die Hitzeschockbeständigkeit und Oxidationsstabilität, auch die Hochtemperaturstabilität befriedigen nicht alle Ansprüche insbesondere unter Hochtemperaturbelastung und/oder in korrodierender Atmosphäre. Es zeigte sich, daß bei Kombination von Si_3N_4 mit BN die Thermoschockstabilität im Verhältnis zu reinen Siliciumnitridkörpern gesteigert werden konnte [11]. Beim einfachen Mahlen der binären Verbindungen und nachfolgendem Zusammenschmelzen resultierte jedoch eine – unerwünschte – Inhomogenität der Elementarverteilung und Unreinheiten, was darüberhinaus nach sich zog, daß sich diese Materialien nicht zu Fasern oder Beschichtungen verarbeiten ließen. Es stand auf der präparativen Seite daher zu vermuten, daß man bessere Ergebnisse erzielen konnte, indem man eine Einheit wie Si–B–N schon im vorhinein, sprich beim Precursor, als Bauinformation für eine Keramik implementierte.

Die Rechnung ging auf: Im Jahre 1992 publizierten Baldus, Wagner und Jansen die „single source-precursor“-Synthesen einiger keramischer Substanzen, die mit den Summen $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$, $\text{Si}_6\text{B}_3\text{N}_{11}$ und SiBN_3C bezeichnet wurden [6]. Nachfolgend sei das Reaktionsschema angeführt:

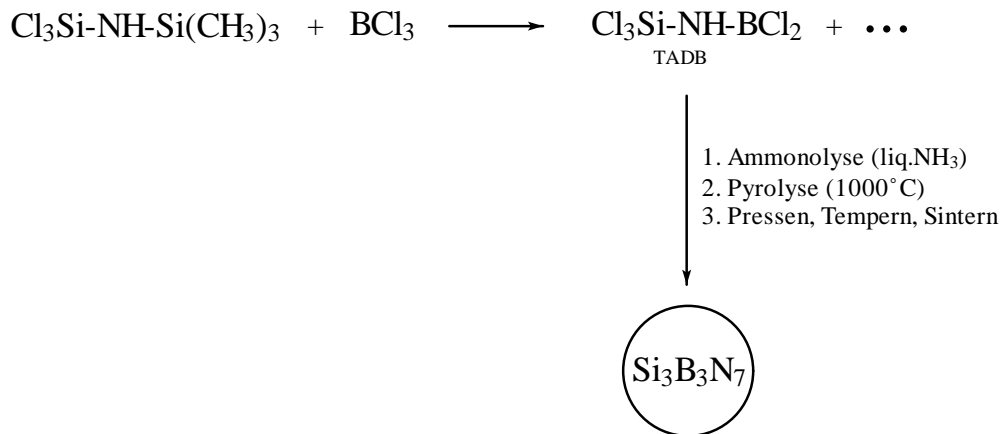


Abbildung 2.1: Darstellung des Borosiliconimides $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$

Die Ammonolyse von Trichlorosilyl-amino-dichloroboran (TADB), das in Toluol gelöst wurde, erfolgte bei -78°C in Ammoniak. Auch die anschließende Pyrolyse des weißen Pulvers wurde im Ammoniakstrom durchgeführt, wobei die Maximaltemperatur 1000°C betrug. Das entstandene Material wurde gepreßt, bei 800 , 1250 , 1400 und 1650°C getempert und bei 1800°C gesintert.

Es hat, wie schon erwähnt, neben dieser Synthese weitere, präparativ sehr erfolgreiche Versuche gegeben, insbesondere den, die Ammonolyse nicht mit Ammoniak, sondern mit Methylamin ablaufen zu lassen. Es bildet sich nach Pyrolyse unter Argon oder Stickstoff eine schwarze Keramik, die nach Elementaranalyse mit SiBN_3C bezeichnet wurde [10]. Nach dem Nachweis der Einphasigkeit der Keramiken manifestiert sich die Problemstellung des Gesamtprojektes, von dem diese Arbeit einen Teilbereich löst: Was ist die *Struktur* dieser amorphen Festkörper? ¹

2.1.1 Der Status Quo: Bekanntes und Vorarbeiten

Die Keramiken wurden im wesentlichen bereits mit Standardresonanzmethoden (wie der Infrarot- und Ramanspektroskopie und der Kernmagnetresonanz) untersucht. Auch ihre Thermostabilität, die im besonderen Maße die Wahl der potentiellen Anwendungsfelder steuert, und Oxidationsempfindlichkeiten wurden bereits erforscht.

- Thermochemische Eigenschaften:

In der Literatur findet sich eine Untersuchung der thermischen Stabilität der Keramiken im Bereich zwischen 1000 und 2000°C in Helium, Argon und Stickstoff. Was $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ betrifft, so findet (entgegen der Veröffentlichung [10]) unter Stickstoff bei 1800°C keine Kristallisation des Borosiliciumnitrides statt, sondern seine Zersetzung [14]. Bis heute ist es nicht gelungen, eine kristalline Form von $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ darzustellen. In Helium findet Zersetzung bei 1550°C statt, die bei 1780°C abgeschlossen ist und die binären Randphasen sowie Stickstoff als Produkte liefert. Die Carboverbindung SiBN_3C hingegen zersetzt sich unter Argon bei ca. 1800°C . Heißt man in

¹Diese Arbeit beschränkt sich im wesentlichen auf die kohlenstofffreien Keramiken; Rechnungen erfolgen überwiegend an Systemen Si/B/N.

Stickstoffatmosphäre oder auch im Vakuum, so findet man selbst bei 1900°C keine Zersetzung bzw. kein Auskristallisieren von Zersetzungsprodukten.

- Oxidationsverhalten:
Wesentliches Ergebnis von Oxidationsexperimenten mit SiBN_3C ist die Feststellung einer Zwischenschicht BN(O) zwischen dem Bulk und Oberflächen- SiO_2 . Diese Schicht wird für die herausragende Oxidationsresistenz des Materials verantwortlich gemacht. Mittlerweile konnte man aus SiBN_3C Fasern ziehen, die in ihrem Oxidationsverhalten unübertroffen sind.
- NMR-Daten:
Kernmagnetresonanzmessungen der Siliciumbornitridkeramik zeigen ^{29}Si -Verschiebungen von $\delta = -40$ und -43ppm . Dieser Wert liegt nahe bei dem, der für Si_3N_4 gefunden wurde (-48ppm) [13]. ^{11}B -Resonanzen im Borsiliciumnitrid sprechen gegen eine tetraedrische Umgebung von Bor. Auf der Seite der präkeramischen Carboverbindung, die durch Reaktion der Precursoren mit Methylamin hergestellt wird, legen die NMR-Daten (^1H , ^{29}Si , ^{11}B und ^{13}C) zusammen mit Infrarotspektren (s.u.) und der Elementaranalyse eine polymere Struktur nahe, die durch Existenz von sechsgliedrigen $\text{Si}_3(\text{NCH}_3)_3$ -Ringen, die über $-(\text{HN})-\text{B}-$ und $(\text{NCH}_3) - \text{B}-$ Einheiten verknüpft werden, gekennzeichnet ist [6].
- Infrarotspektren
Die Infrarotspektren von Siliciumbornitridproben, die bei 800, 1000 und 1250°C pyrolysiert wurden, zeigen — wie für amorphe Festkörper erwartet — keine scharfen Banden, sondern drei breite Bereiche hoher Absorption:
Im Falle des bei 1250°C pyrolysierten Siliciumbornitrids stellt man das Verschwinden einer N–H-Streckschwingung bei 3396cm^{-1} fest, was auf eine Abpaltung von Restwasserstoff bei dieser Temperatur hindeutet. B–N und Si–N-Streckungen werden erwartungsgemäß in Bereichen um 1339 und 934cm^{-1} gefunden. Im Pyrolysebereich 800 bis 1250°C taucht intermediär eine Si – H-Streckfrequenz auf, die von Baldus et al. auf Reaktion von Silicium mit Ammoniak zurückgeführt wird [6].

2.2 Der Lösungsversuch

Im Rahmen des Sonderforschungsbereiches 408 (SFB408), „Anorganische Festkörper ohne Translationssymmetrie“ an der Universität Bonn beschäftigt man sich u.a. mit der Strukturaufklärung der Keramiken. Auf der Seite der Theoretischen Chemie soll ein Kraftfeld für Siliciumbornitridkeramiken extrahiert werden, mittels dessen Struktur- und Materialeigenschaften berechnet und/oder vorhergesagt werden können. In einem nachfolgenden Kapitel wird genauer auf die Theorie der Kraftfeldmethoden eingegangen; für den Moment mag es genügen, daß bei diesem Modell die Energie einer Verbindung aus einer Summe von Funktionswerten potentieller Energien angesetzt wird. Die Einzelpotentiale beschreiben im Idealfalle Bewegungen im Molekül, z.B. Bindungsdehnungen oder Winkeländerungen annähernd vergleichbar dem (harmonischen) Kugel-Feder-Modell. Bei der Generation eines Kraftfeldes ist man also auf der „Inputseite“ auf einen hinreichend großen Satz von Potentialfunktionen als Grundlage angewiesen. Diese werden aus Experimenten gewonnen oder sind in neuerer Zeit insbesondere auch Resultate quantenchemischer Rechnungen.

Man erhält auf der quantenchemischen Seite solche Energien, indem man innerhalb der Born-Oppenheimer-Näherung einen „Scan“ der Energiehyperfläche, d.h. systematische

Verzerrungen mit sich anschließender Energiebestimmung der interessierenden Verbindungen vornimmt. Diese Schritte sind zentrales Thema der vorliegenden Arbeit.

Ist einmal ein Kraftfeld erstellt und seine Übertragbarkeit auf andere Systeme als die, auf denen seine Potentiale basieren, gewährleistet, schließt sich seine Anwendung auf Festkörperstrukturmodelle an. Es sind ebendies die Modelle, die im Abschnitte 1.2.2 bereits diskutiert wurden, d.h. insbesondere das CRN.

Kapitel 3

Kraftfeldmethoden

Wieder und wieder steht man bei theoretischen Arbeiten vor dem Problem, möglichst schnell ein möglichst gutes Ergebnis zu bekommen; *schnell* in diesem Zusammenhang meint: in einem akzeptablen Zeitraum auf dem verfügbaren Computer, *möglichst gut* meint: möglichst gut die Natur (d.h. die Experimente) beschreibend, auf der Basis einer aussagekräftigen und schlüssigen Theorie.

Um bei der Modellierung amorpher Festkörper diesbezüglich die beste Wahl zu treffen, bieten sich neben Car-Parrinello-Methoden [15, 16] die Kraftfeldverfahren an. Im hier betroffenen Teilbereich des SFB wurde zugunsten der Kraftfeldverfahren entschieden. Unter einem Kraftfeld versteht man einen Satz von möglichst einfachen Potentialfunktionen, die das energetische Verhalten einer Verbindungsklasse unter Variation der jeweiligen Kernkoordinaten approximieren sollen. Der Parametersatz dieser Potentiale basiert daher auf Bindungslängenveränderungen und Winkeldeformationen etc. eines möglichst repräsentativen (im Sinne von übertragbaren) Eichsatzes von Molekülen jener Verbindungsklasse. Dieses Kapitel erläutert die Vor- und Nachteile dieser Methodik und geht auf ihre Grundlagen ein.

3.1 Warum Kraftfeldmethoden? Vorteile und Unzulänglichkeiten

Selbst auf heutigen Multiprozessorsystemen sind *ab initio*-Gleichgewichtsgeometrien an Systemen mit dreistelliger Atomzahl wenn überhaupt allenfalls in Tagesdimensionen zu errechnen. Insbesondere bei den hier interessierenden amorphen Festkörpern kann ein *ab initio*-Verfahren nicht dem Anspruch genügen, möglichst schnell zu sein, denn es handelt sich hier um Systeme ohne Translationssymmetrie, welche wesentliche Geschwindigkeitsvorteile mit sich brächte. Darüberhinaus erfordert die Abwesenheit eines sich stets wiederholenden Musters, als Systemmodell eines mit relativ vielen Atomen anzusetzen, deren Anzahl mit großer Wahrscheinlichkeit vierstellig zu sein hat.

Die Schrödingergleichung liefert mehr Information als benötigt: Gesucht ist die Form und *relative* Lage der Grundzustandsenergiehyperfläche; auf angeregte Zustände wird kein Wert gelegt. In anderen Worten: im Interesse liegt eine möglichst einfache Funktion, die die relative Energie in Abhängigkeit der Kernkoordinaten widerspiegelt. Man sollte demnach erwarten, daß Methoden, die von Gleichgewichtsgeometrien einer Verbindung X ausgehen und zuverlässig die relativen Energien von verzerrten Strukturen wiedergeben, Methoden von ausreichender Qualität darstellen.

Ein erfolgreich parameterisiertes Kraftfeld kann diesem Anspruch gerecht werden; es ist folglich hier eine geeignete Methode.

Mit Kraftfeldmethoden ist man so gut oder schlecht wie die angesetzten Gleichungen, die die Potentialhyperfläche beschreiben. Auf ihre Erstellung, die „Extraktion“ oder „Parameterisierung“ des Kraftfeldes, muß also besondere Sorgfalt gelegt werden. Insbesondere hier liegen auch die Quellen für Fehler, wie sich noch explizit herausstellen wird. Bowen und Allinger [17] sprechen gar von „Art and Science of Parameterization“.

3.2 Die Grundlagen

3.2.1 Der theoretische Ansatz und seine Prämissen

Die wesentliche Prämisse, die eine Berechnung der Energiehyperfläche von Molekeln überhaupt ermöglicht, ist die Born-Oppenheimer-Näherung. Ausgangspunkt dieser Näherung ist die zeitunabhängige Schrödingergleichung:

$$\hat{H}\Phi = E\Phi \quad (3.1)$$

Der Hamiltonoperator \hat{H} hängt dabei sowohl von Kernkoordinaten (R_A) als auch von den Koordinaten der Elektronen (r_i) ab. Die Born-Oppenheimer-Näherung geht aufgrund der viel größeren Masse der Kerne gegenüber der der Elektronen von einer wesentlich langsameren Bewegung ersterer aus und betrachtet daher die Bewegung der Elektronen in einem Molekül als eine Bewegung in einem Potential fester Kernkoordinaten („*fixed-nuclei*-Näherung“). Dies dokumentiert sich in einem Produktansatz für die Gesamtwellenfunktion Φ mit einer Kernwellenfunktion Ψ_n und einer elektronischen Wellenfunktion Ψ_e :

$$\Phi = \Psi_n \cdot \Psi_e \quad (3.2)$$

Das Wesentliche der Born-Oppenheimer-Näherung ist die Vernachlässigung der Wirkung des Operators der kinetischen Energie auf die elektronische Wellenfunktion. So lautet der elektronische Hamiltonoperator:

$$\hat{H}_e = - \sum_i^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_i^N \sum_A^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.3)$$

Hierbei bezeichnet N die Zahl der Elektronen, M die Zahl der Kerne, r_{iA} den Abstand zwischen i -tem Elektron und A -tem Kern und r_{ij} den Abstand zwischen i -tem und j -tem Elektron. Z_A ist die Kernladungszahl des Kernes A und M_A schließlich das Verhältnis der Masse des Kernes A zur Masse eines Elektrons. Die Terme bezeichnen in ihrer Reihenfolge in Gleichung 3.3 die kinetische Energie der Elektronen, das Kern-Elektron-Coulombpotential und die Elektron-Elektron-Abstoßung. Dieser Hamiltonoperator beschreibt also anschaulich gesprochen die Bewegung von N Elektronen in einem Feld fixierter Kerne.

Die elektronische Schrödingergleichung ist gegeben durch:

$$\hat{H}_e \Psi_e = E_e \Psi_e \quad (3.4)$$

Die *fixed-nuclei*-Energie setzt sich zusammen aus der elektronischen Gesamtenergie und dem konstanten Beitrag durch Kern-Kern-Abstoßung:

$$E_{ges,f.n.} = E_e + \sum_A \sum_B \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.5)$$

Es ist $E_{ges,f.n.}$ also die elektronische Gesamtenergie im Punktladungsfeld (fixierter) Kerne.

Wendet man sich nun dem Kernanteil der Gesamtwellenfunktion Φ zu, so kann man unter gleichen Prämissen verfahren: da Elektronen sich wesentlich schneller als Kerne bewegen, ist es eine legitime Näherung, über die Elektronenkoordinaten der elektronischen Wellenfunktion zu mitteln, wenn man den Hamiltonoperator für die Kernbewegung aufstellt. Es wird ein Kern-Operator gebildet, der nun seinerseits die Bewegung der Kerne in einem Feld der Elektronen beschreibt.

$$\begin{aligned}\hat{H}_n &= -\sum_A^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_e(R_A) + \sum_A \sum_B \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \\ &= -\sum_A^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 + E_{ges,f.n.}\end{aligned}\quad (3.6)$$

Trägt man die Gesamtenergie $E_{ges,f.n.}$ gegen die Kernkoordinaten R_A auf, erhält man die Energiehyperfläche, die treffenderweise auch häufig Born-Oppenheimer-Fläche genannt wird. Diese i.a. mehrdimensionale Fläche ist die Grundlage aller Kraftfeldmethoden.

Auch wenn die Schrödingergleichung im Rahmen ihrer Näherungen exakte Werte für verschiedene Systeme liefern kann, kann es sinnvoll sein, Erfahrung abseits der Quantenmechanik in Modelle einzubringen: So kennt man beispielsweise die funktionale Abhängigkeit der Kraft zwischen einer hypothetischen Konstellation von Na^+ und Cl^- , die sich in der Gasphase in einem Abstand von einigen Ångström befinden — die Coulombkraft; sie ist reziprok zum Abstand der beiden Ionen. Auch kennt man aus Experimenten und spektroskopischen Methoden den Gleichgewichtsabstand eines NaCl -Moleküls in der Gasphase und seine Oszillationsfrequenz um diesen Gleichgewichtsabstand. In diesem Beispiel sind einige Analogien zum Kugel-Feder-Modell erkennbar. Die Behandlungsweise im Kugel-Feder-Modell stellt den Grundgedanken von Kraftfeldmethoden dar:

Sie beschreiben die Energie eines Systems als Summe von möglichst einfachen Funktionen von Bindungsstreckungen, -stauchungen, Winkeldeformationen, Torsionswinkeln, „out-of-plane“-Bewegungen (d.h. Bewegungen eines Atoms aus einer Ebene von drei Atomen heraus) und anderen höheren Termen:

$$\begin{aligned}U &= \sum_{\text{bonds}} v_b(b) + \sum_{\text{bending angles}} v_\theta(\theta) + \sum_{\text{dihedral angles}} v_\tau(\tau) + \sum_{\text{out-of-plane bends}} v_\chi(\chi) \\ &+ \sum_{\text{nonbond distances}} v_{nb}(r) + \sum_{\text{bonds/bonds}} v_{bb'}(bb') + \sum_{\text{bonds/angles}} v_{b\theta}(b\theta) + \dots\end{aligned}\quad (3.7)$$

Hier entsprechen die Funktionen spezifischen Potentialkomponenten bei:

- $v_b(b)$: Bindungsstreckung/-stauchung
- $v_\theta(\theta)$: Winkeldeformation
- $v_\tau(\tau)$: Torsion und Diederdeformation
- $v_\chi(\chi)$: out-of-plane-Bewegungen
- $v_{nb}(r)$: Wechselwirkung von Atomen, die nicht durch eine chemische Bindung verknüpft sind („ungebundene Abstände“)
- $v_{bb'}(bb')$: Bindungsänderung durch eine andere Bindungsänderung
- $v_{b\theta}(b\theta)$: Bindungsänderung durch eine Winkeländerung

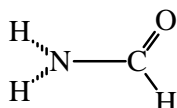
Diese Bewegungen sind insofern „fiktiv“, als eine Funktion wie z.B. $v_{b_i}(b)$ eine *isolierte* Bindungslängenänderung der Bindung i beschreibt, d.h. eine Bewegung, die ungekoppelt ausgeführt werden kann. Dies ist nicht dasselbe wie eine Schwingung dieser Bindung in der Natur, denn hier tragen noch andere Bewegungen zur Schwingungsenergie der Bindung i bei. (Es ist dies der Grund für den Mangel an Erfolgen bei Versuchen, Kraftkonstanten aus spektroskopischen Ergebnissen zu gewinnen.)

Eine zweite Prämisse steckt in der Theorie der Kraftfeldmethoden, und zwar die der Übertragbarkeit: Wenn ein Kugel-Feder-Analogon als Modell greift, sollte man erwarten, daß ähnliche Moleküle zwischen gleichen Atomen auch ähnliche Kräfte bzw. Winkel etc. ausbilden. Um die Übertragbarkeit eines Kraftfeldes auf möglichst viele Verbindungen zu erhöhen und wegen des Problems der Redundanz von internen Koordinaten, auf das in Kürze eingegangen werden soll, erstellt man es aus einem Satz von „Trainingsmolekülen“. Die aus diesem „Eichsatz“ gewonnene Information dient zur Extraktion der Form der Funktionen v .

3.2.2 Koordinatensystem und das Problem der Redundanz der internen Koordinaten

Oftmals ist die Wahl des Koordinatensystems, in dem eine Verbindung spezifiziert wird, entscheidend. Man möchte ein Koordinatensystem wählen, das möglichst nahe an der physikalischen Beschreibung des Problems ist, d.h. eine Beschreibung einer molekularen Struktur in internen Koordinaten ist wünschenswert. Wählt man diese allerdings, erzeugt man einige redundante Koordinaten:

Als Beispiel diene Formamid $\text{HCO} - \text{NH}_2$:



Als sechsatomiges Molekül hat es $3N = 18$ Freiheitsgrade, von denen drei für die Beschreibung des Massenschwerpunktes im Raum und drei weitere für die relative Orientierung des Moleküls im Raum subtrahiert werden können, ist man nur an der relativen Energie einer Struktur interessiert. Es bleiben also noch zwölf Koordinaten, mittels derer man alle Bindungslängen und -winkel und Torsionswinkel erhalten kann. Werden aber alle Valenzkoordinaten aufgezählt, so findet man fünf Bindungslängen, sechs Bindungswinkel, vier Diederwinkel und zwei out-of-plane-Schwingungen, was in der Summe 17 ergibt. Fünf Valenzkoordinaten sind linear abhängig und damit überzählig, *redundant*. So verändert man beispielsweise durch eine Winkeländerung am planaren Zentrum Kohlenstoff nicht nur einen Winkel, sondern stets auch einen zweiten. Eine Änderung im Winkel $\angle(\text{OCN})$ ist an eine Änderung im Winkel $\angle(\text{HCO})$ gekoppelt. Die Eindeutigkeit der Strukturspezifikation steht hier gegen die Übertragbarkeit der Parameter, auf die mehr Wert gelegt wird. Parameterisierungen von Kraftfeldern beginnen daher in der Regel in der Überbestimmtheit der internen Koordinaten. Daraus entstehende Fehler werden dadurch minimiert, daß man über mehrere Verbindungen mit ähnlicher Bindungssituation mittelt.

3.2.3 Funktionale Form der Einzelterme

3.2.3.1 Bindungslängenänderung

Typischerweise kann man den Energieinhalt einer Bindung über eine Morse-Funktion annähern. Man trägt dadurch der Anharmonizität der Bindung Rechnung und approximiert dann wie folgt:

$$v_b = D_e \left[1 - e^{-\alpha(b-b_0)} \right]^2 \quad (3.8)$$

D_e : Potentialtiefe oder „Dissoziationsenergie“ einer isolierten Bindung

b_0 : Bindungslänge minimaler Energie.

Bei Molekülen, bei deren Berechnung beispielsweise Dissoziationsverhalten und andere Strukturen weitab des Gleichgewichtspunktes nicht oder nur unwesentlich interessieren, kann man die Rechenzeit erheblich minimieren, indem man eine Taylorreihenentwicklung um den Gleichgewichtspunkt vornimmt und dafür erhält:

$$v_b = D_e \alpha^2 (b - b_0)^2 \left[1 - \alpha(b - b_0) + \frac{7}{12} \alpha^2 (b - b_0)^2 + \dots \right] \quad (3.9)$$

Vergleicht man die Entwicklung in Gleichung 3.9 mit der Abbildung 3.1, so erkennt man, daß bei Einbeziehen eines kubischen Terms der Anharmonizität einer Bindung Rechnung getragen wird. Allerdings fällt bei größeren Bindungslängen der kubische Term gegen $-\infty$ ab, und bei einer unzureichenden Startgeometrie kann fälschlicherweise Dissoziation vorhergesagt werden. Ein quartischer Term, der z.B. in das MM3-Kraftfeld implementiert wurde, verhindert diese Bindungsbrechungsartefakte.[18]

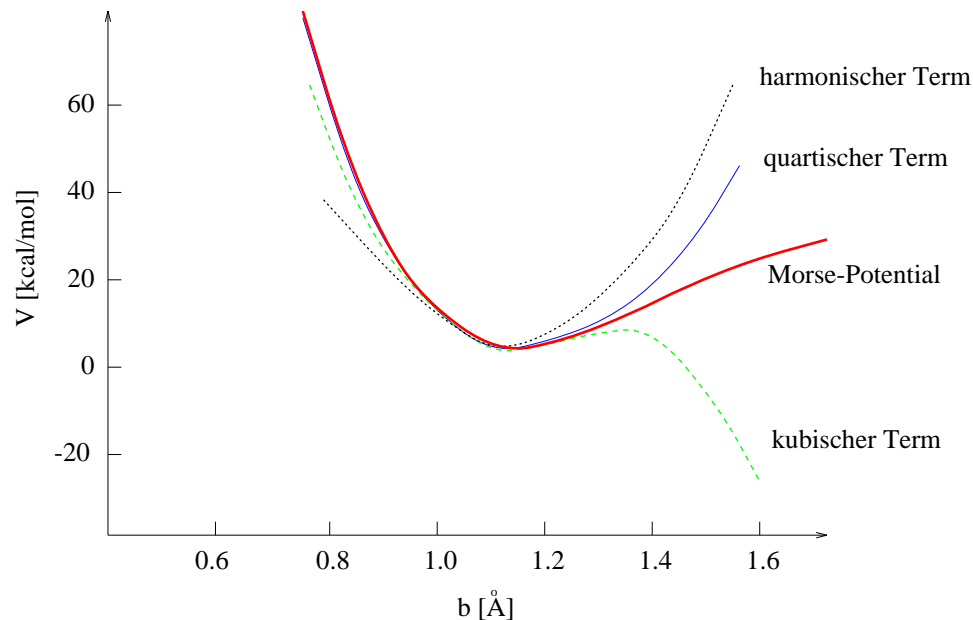


Abbildung 3.1: Morsefunktion und ihre Taylorentwicklungsterme der zweiten bis vierten Ordnung

Bei der Modellierung der Keramiken dürfte eine der größten Schwierigkeiten damit verbunden sein, diesen Term in einer sinnvollen Form auszudrücken, denn es ist zu erwarten, daß in amorphen Festkörpern auch Dissoziation und Bindungslängendehnung und (in geringerem Maße auch) -stauchung auftreten.

3.2.3.2 Winkeldeformationen

In erster Näherung lassen sich oft harmonische Ansätze verwenden:

$$v_{\theta}(\theta) = \frac{1}{2}k_{\theta}(\theta - \theta_0)^2 \quad (3.10)$$

Oftmals ist allerdings eine anharmonische Korrektur nötig:

$$v_{\theta}(\theta) = \frac{1}{2}k_{\theta}(\theta - \theta_0)^2 [1 - L_{\theta}(\theta - \theta_0)] \quad (3.11)$$

mit L_{θ} als einer Polynomfunktion von $(\theta - \theta_0)$.

Es ist zu bedenken, daß bei bestimmten Bindungssituationen weitere Korrekturen vonnöten sein können. So nähme man z.B. unnatürlich viel Einfluß auf ein π -System der Carbonylfunktion des Formamids: Bei Behandeln dieser Carbonylfunktion mit Formen der Gleichungen 3.10 oder 3.11 tauchten Kräfte auf, die den Sauerstoff aus der Ebene (HCO) zögen. Man führt in solchen Fällen eine weitere Kraftkonstante zwischen einem Punkt in dieser Ebene und dem Sauerstoff ein, der ein „Herauslaufen“ des Atoms aus der Ebene erschwert und die trigonal planaren Zentren planar erhält.

Man möge sich vor Augen halten, daß (wie auch im Falle der Bindungslängenvariation) ein θ_0 das Inkrement eines isolierten, hypothetischen und ungestörten Bindungswinkels ist, auf den keine äußeren Kräfte wirken. Eine Übereinstimmung eines θ_0 mit dem tatsächlich gefundenen Winkel in einer Verbindung wäre Zufall.

3.2.3.3 Torsions- und Diederpotentiale, der Azimutalwinkel

Die Torsions- und Diederpotentiale sind periodische Potentiale: nach einer Drehung um 360° um eine Bindungsachse AL–RB muß ein Funktionsausdruck den gleichen Wert wie für die Konformation vor der Drehung liefern. Es macht also Sinn, sie in Sinus- oder Cosinusfunktionen auszudrücken. In der Tat hat ein gebräuchliches Funktional z.B. die Form einer solchen Entwicklung:

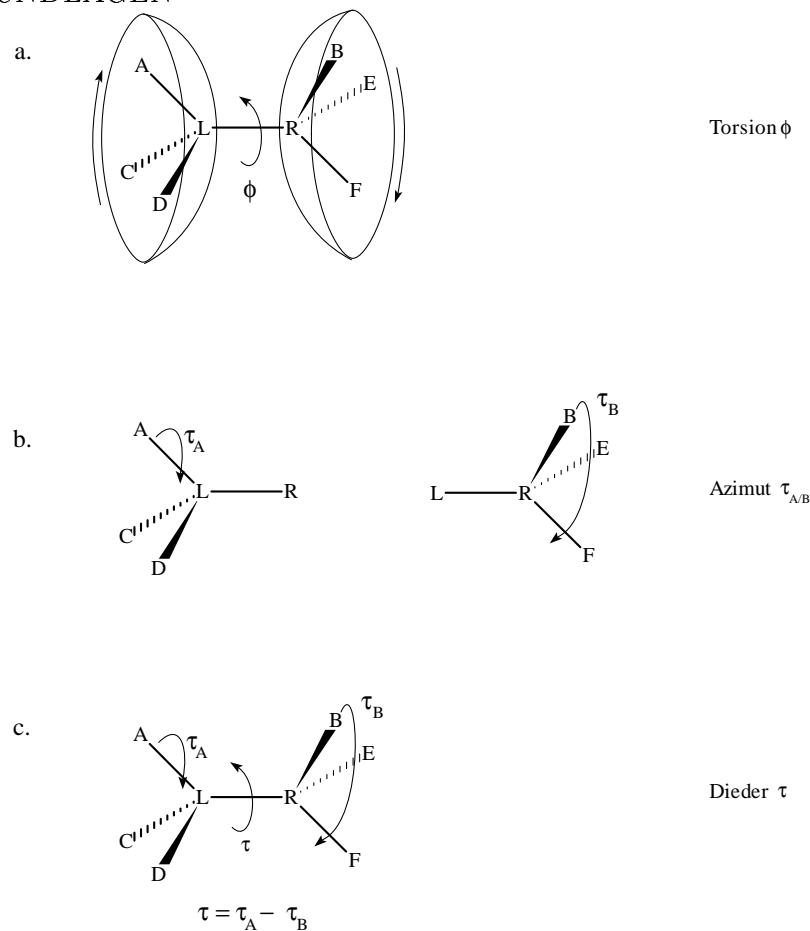
$$v_{\tau}(\tau) = \sum_{n=0}^N A_n [1 + \cos(n\pi - s)] \quad (3.12)$$

mit s als Phasenverschiebung und A_n als Wichtungskoeffizienten in der Reihenentwicklung.

An dieser Stelle soll auf die Definitionen von Drehdeformationen eingegangen werden: Man spricht von Torsion bei Drehung von starren Gruppen gegeneinander. (vgl. Zeichnung 3.2, Fall a.), Azimutalwinkel beschreiben Drehwinkel bezüglich einer Bindung (hier L–R) in einem raumfesten Koordinatensystem (Fall b.), und mit Diederwinkeln sind Interplanarwinkel zwischen einer Gruppierung aus vier Zentren (A–L–R–B) gemeint, die sich auch aus Differenzen von zwei Azimutalwinkeln ausdrücken lassen (Fall c.).

3.2.3.4 Out-of-Plane-Bewegungen

Out-of-Plane-Bewegungen sind Bewegungen eines Zentrums über, durch und unter eine Ebene aus drei Atomen. Klassisches Beispiel ist die Pseudorotation des Ammoniakmoleküls, bei dem der zentrale Stickstoff bei Raumtemperatur einer permanenten Out-of-Plane-Bewegung ausgesetzt ist. Obwohl aus Linearkombinationen von Diederwinkeln

Abbildung 3.2: Zur Definition von *Torsion*, *Azimal-* und *Diederwinkeln* nach [19]

beschreibbar, faßt man die Out-of-Plane-Bewegungen in aller Regel als eigene interne Koordinate χ auf, für die ein harmonisches Potential angesetzt wird:[20]

$$v_\chi(\chi) = \frac{1}{2}k_\chi\chi^2 \quad (3.13)$$

Faßt man diese Bewegung hingegen als der Diederdeformation analoge *improper torsion*¹ auf, so findet sich in der Literatur [21] auch eine Funktion wie

$$v_\chi(\chi) = k'_\chi(1 - \cos 2\chi). \quad (3.14)$$

3.2.3.5 Ungebundene Wechselwirkungen

Bekanntermaßen treten Kräfte nicht nur zwischen chemisch gebundenen Atomen auf. Repulsion und Attraktion finden sich auch intermolekular und intramolekular, wobei beim intramolekularen Fall ein kritischer Punkt bei der Entwicklung von Kraftfeldern (wie schon im Abschnitt 3.2.3.1 angedeutet) in der Frage nach der Existenz oder Nicht-Existenz einer Bindung besteht. Hier soll auf eine mögliche Beantwortung dieser Frage nicht eingegangen werden. Als Definition für *ungebunden* dient: ungebundene Atome sind Atome,

¹Die *improper torsion* behandelt insofern die Out-of-Plane-Bewegung „unsauber“, als daß diese wie eine Bewegung von Atomen, die dem Diederwinkel analog gebunden sind, beschrieben wird. So z.B. ein NH_3 wie $\text{H}^1\text{-N-H}^2\text{-H}^3$.

die nicht untereinander und/oder nicht an ein gemeinsames, anderes Zentrum gebunden sind. Setzt man dies voraus, so nimmt man die langreichweitige und dipolinduzierte *Dispersionswechselwirkung* und eine sehr kurzreichweitige Repulsion durch Überlapp von Elektronendichten zweier Zentren in einen Funktionsausdruck. Eine solche Kombination von Attraktion und Repulsion ist das bekannte Lennard-Jones- oder „6-12“-Potential. [22] Einem etwaigen Vorhandensein von polaren oder geladenen Gruppen wird durch Mitnahme eines Coulombtermes Rechnung getragen, so daß sich ein typisches Potential schreiben läßt wie:

$$v_{nb}(R_{ij}) = \frac{q_i q_j}{R_{ij}} - \frac{C_{ij}}{R_{ij}^6} + \frac{A_{ij}}{R_{ij}^{12}} \quad (3.15)$$

mit

R_{ij} als interatomarem Abstand,

q als Partialladungen an i -tem und j -tem Zentrum und

A_{ij} und C_{ij} als positiven Koeffizienten im Lennard-Jones-Teil der Gleichung.

3.2.3.6 Kreuzterme und Kopplungen

$v_{bb'}$ (bb') und $v_{b\theta}$ ($b\theta$) in Gleichung 3.7 und ähnliche Terme nennt man Kreuzterme, denn sie beschreiben den Einfluß der Änderung des Wertes einer oder mehrerer Koordinaten auf die Potentialänderung einer anderen internen Koordinate. So mag es einleuchten, daß bei einem System A–B–C sich das Potentialminimum der Bindungslänge A–B verschiebt, wenn man B–C staucht oder dehnt. Man wird diesen *Kopplungen* gerecht, indem man sorgfältig den Beitrag der verschiedenen Kreuzterme zur Gesamtenergie untersucht und eine Auswahl in 3.7 einbringt. Eine Auswahl ist deshalb sinnvoll, weil nicht alle Kopplungen gleichermaßen stark ins Gewicht fallen, deshalb teilweise vernachlässigt werden können, man andererseits aber Genauigkeit und Übertragbarkeit maximal halten möchte. Die sog. Diagonalkraftkonstanten, d.h. die Nicht-Kreuzterme müssen demnach die Kopplungen nicht mehr beinhalten — dadurch, daß weniger Atomen in „spezieller“ chemischer Umgebung definiert werden müssen, wird das Kraftfeld daher also genauer.

Anschaulich kann man die Kreuzterme auch als „Korrektoren“ oder „Modifikatoren“ beispielsweise der fiktiven, günstigsten Bindungslänge b_{0i}^0 auffassen. Bei Annahme einer linearen Abhängigkeit einer Störung der Bindung b_i durch die Bindung b_j , die beide harmonisch zu beschreiben sind, ergibt sich zunächst das Potential der gestörten Bindung als:

$$v_b(b_i) = \frac{1}{2} k_b (b_i - b_{0,i})^2 \quad (3.16)$$

mit $b_{0,i}$ als Referenzwert im Molekül und $b_{0,i}^0$ als Referenzwert im fiktiven oder virtuellen, freien Zustand.

Der Einfluß auf die Länge $b_{0,i}$ sei, wie oben angesetzt, linear:

$$\begin{aligned} b_{0,i} &= b_{0,i}^0 + \left(\frac{\partial b_{0,i}}{\partial b_j} \right)_0 (b_j - b_{0,j}^0) \\ &= b_{0,i}^0 + a (b_j - b_{0,j}^0) \end{aligned} \quad (3.17)$$

Einsetzen von Ausdruck 3.17 in Gleichung 3.16 führt zum modifizierten Potential, das einen Kreuzterm aufweist:

$$v_b(b_i) = \frac{1}{2}k_{b,i} [(b_i - b_{0,i}^0)^2 - 2a(b_i - b_{0,i}^0)(b_j - b_{0,j}^0) + a^2(b_j - b_{0,j}^0)^2] \quad (3.18)$$

Kreuzterm hier ist das gemischte Produkt $k_{b,i}2a(b_i - b_{0,i}^0)(b_j - b_{0,j}^0)$, denn hier beinhaltet ein Summand der Gleichung 3.7 gemischte Indices.

Maple et al. [23] haben die Wichtigkeit verschiedener Kreuzterme bei Proteinkraftfeldern tabelliert und bewertet. Unter einigen Vorbehalten bestätigen sich diese Tendenzen bei den Berechnungen dieser Arbeit, daher hier eine kurze schematische Übersicht:

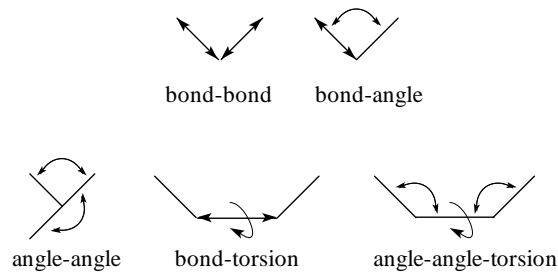


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung der bedeutenderen Kreuzterme für Valenzkraftfelder nach [19]

Bei Mehrfachbindungen oder konjugierten Systemen werden Terme, die die Bindungs-Bindungs-Wechselwirkung beschreiben, wichtig. Ihre Bedeutung für Si-B-N-Keramiken wird im Abschnitt der Ergebnisse näher beleuchtet. Bindungs-Winkel-Kreuzterme wurden bei gespannten Systemen als bedeutend berechnet. Es steht bei den Keramiken zu vermuten, daß sie auch hier Bedeutung erlangen, denn in amorphen Festkörpern sind durchaus Spannungen zu erwarten. Gleiches gilt für Winkel-Winkel-Kreuzterme. Winkel-Winkel-Torsionspotentiale wurden an Alkanen untersucht.

3.2.4 Kraftkonstanten

3.2.4.1 Empirische Kraftkonstanten

Eine Energiehyperfläche beschreibt die Abhängigkeit der potentiellen Energie einer Verbindung in Abhängigkeit von den Kernkoordinaten im Rahmen der Gültigkeit der Born-Oppenheimer-Näherung. Man kann aus dem Experiment nur sehr unzulänglich Kraftkonstanten extrahieren, denn wie angedeutet, ist keine der Kraftkonstanten in den obenstehenden Gleichungen (ggf. mit Ausnahme der Gleichung 3.18) eine experimentelle Observable: Jene beziehen sich auf fiktive, freie und ungestörte Systeme. Überdies sind verwertbare experimentelle Daten verhältnismäßig rar. So ist das Herleiten der Kraftkonstanten aus dem Experiment kein triviales und überdies ein nicht sehr erfolgreiches Unterfangen.

Das übliche Vorgehen besteht daher in der Regel darin, ein „training set“ von mehreren Molekülen und den dazugehörigen Experimenten mit einem Kraftfeld anzupassen, das „intelligent geraten“ wurde. Nachfolgend wird die Güte dieser Resultate an Molekülen, die nicht zum „training set“ gehören, getestet. Bei mangelnder Kongruenz wird das angenommene Kraftfeld verbessert und/oder das „training set“ vergrößert.

Als Techniken dienen hier die Mikrowellenspektroskopie, Elektronenbeugung, Röntgenbeugung, Inelastische Neutronenbeugung und Vibrationsspektroskopietechniken. All

diese Methoden geben Aufschluß über intramolekulare Wechselwirkungen insbesondere in der Gasphase einer Verbindung. Torsionsbarrieren kann man u.U. aus NMR-Linienformanalysen und NMR-Relaxationszeiten erhalten, Konformationspotentiale aus verschiedenen Spektroskopien und thermochemischen Experimenten. Auf der Seite der ungebundenen Potentiale stehen Kristallgitterkonstanten und die Ermittlung der Sublimationsenergien zur Verfügung, die diese Energien beschreiben können.

Wie gelangt man also zu den ungestörten, „Freien Kraftkonstanten“? Hier nun lassen sich entscheidende Fortschritte machen, wenn man *ab initio*-Daten verwendet.

3.2.4.2 *Ab initio*-Kraftkonstanten

Wie angesprochen, ist es zu zeit- und kostenintensiv, Kraftkonstanten an größeren Molekülen oder gar an einem amorphen Verbund von Molekülen über *ab initio*-Methoden zu berechnen. Allerdings läßt sich das Prinzip der Herleitung der empirischen Kraftkonstanten in einen *ab initio*-Weg implementieren:

Auch hier wählt man zweckmäßigerweise einen Eichsatz an Molekülen, an denen man die Berechnungen durchführt. So gelangt man zu quantenmechanisch wohldefinierten Größen, die kraftfeldrelevant sind, z.B. den Kraftkonstanten und Hesse-Matrizen oder Atomladungen etc. Ein möglicher Weg bestünde also darin, die Moleküle des Eichsatzes in ihren relaxierten und einigen verzerrten Konfigurationen zu studieren und die Born-Oppenheimer-Fläche durch Zuordnung der jeweils erhaltenen Energien zu den Kernkoordinaten zu erstellen. Allerdings ist selbst dieser Weg aufgrund der zu hohen Zahl an Probepunkten, die für den Aufbau der Energiehyperfläche benötigt werden, nicht oder nur sehr selten gangbar (gewesen).

Pople und seinem Arbeitskreis gelang 1979 die analytische zweite Ableitung der Energieausdrücke der Hartree-Fock-Energien (HF-Energie). [24] Ebendiese Energieausdrücke erlauben es heute, unter einem stark verminderten Aufwand neben der mit ihnen verknüpften Analyse der Normalmoden und Schwingungsfrequenzen wesentlich mehr Information über die Born-Oppenheimer-Fläche zu erlangen. Ein Molekül mit n Atomen besitzt naturgemäß $3n$ erste und $(3n(3n + 1))/2$ zweite Ableitungen. Wenn Rotation und Translation ausgeschlossen werden, die für Form und relative Lage der Energiehyperfläche irrelevant sind, ergeben sich $(9/2)(n - 2)(n - 1)$ erste und zweite Ableitungen für eine gegebene Konfiguration. Im Gegensatz zum Nutzen von Z Energien bei Z Konfigurationen liefert die Theorie der Ableitungen demnach $Z(9/2)(n - 2)(n - 1)$ verwertbare Informationen zur Born-Oppenheimer-Fläche.

Doch wie sieht es mit dem zeitlichen Aufwand aus? In Veröffentlichung [23] schätzen Maple et al., daß bei gleichem Rechenaufwand die Zahl der Informationen für ein sechsatomiges Molekül ca. dreizehnmal größer ist, wenn man erste und zweite Ableitungen zusätzlich zu den HF-Energien berechnet. Kehrt man also zum Beispiel des Formamids zurück, so lassen sich mit fünf verzerrten Konfigurationen 454 Informationen auswerten — im Gegensatz zu lediglich fünf Energien, die bei Verzicht auf die Ableitungen erhalten würden. Eine Datenmenge in solcher Größenordnung ist im allgemeinen hinreichend für den Aufbau eines Kraftfeldes mit 50 Parametern. [19]²

In den meisten Fällen hat sich bisher die SCF-Methode bei Berechnung der relativen Energien von Verbindungen in ihren elektronisch nicht angeregten Gleichgewichtszustän-

²Es wird, wie schon oben angedeutet, insbesondere in diesem Punkt eine erhebliche Komplikation durch die Tatsache erwartet, daß ein Kraftfeld für *amorphe* Festkörper entwickelt werden soll. Die angegebene Literatur bezieht sich zum größten Teil auf organische Stoffklassen wie Alkane, Peptide etc.

den als zuverlässig erwiesen. (Obwohl sich diese Schilderung auf die Hartree-Fock Theorie bezieht, werden im Rahmen dieser Arbeit die Energien über Dichtefunktionalmethoden bestimmt. Unterschiede, Gemeinsamkeiten und Grundzüge sind Thema eines folgenden Kapitels (Kap. 4.)) Aus diesem Grunde soll dieser theoretische Gedankengang zunächst weiterverfolgt werden. Dennoch wird die Prüfung der Konsistenz von Experiment und Theorie Gegenstand eines späteren Abschnittes sein.

3.2.4.3 Anpassung von empirischen Potentialfunktionen an eine *Ab initio*-Hyperfläche

Wenn alle *ab initio*-Ergebnisse für bestimmte Eigenschaften \vec{y} , wie z.B. Bindungslängen, korrekte Werte liefern und die angesetzten empirischen Potentialfunktionen ebenfalls „richtig geraten“ wurden, tritt der Idealfall ein: Es lassen die sich aus beiden Teilen (*ab initio*-Ergebnissen und Potentialfunktionen) aufzubauenden Born-Oppenheimer-Flächen zur Deckung bringen. Diesen Idealfall kann man durch eine *least squares*-Prozedur approximieren. Eine Möglichkeit besteht in einer Taylor-analogen Entwicklung bis zur zweiten Ordnung. Die Abweichung zwischen einer über die empirische Potentialfunktion berechneten Eigenschaft \vec{y}^{emp} (samt zugehöriger Energiefunktionen ΔU_a , Gradientenvektoren g_a und Vektoren der zweiten Ableitungen, H_a) und dem *ab initio*-Vektor \vec{y}^{ai} (mit korrespondierenden ΔU_a^0 , g_a^0 und H_a^0) wird gleich Δy^2 gesetzt und bezüglich der Kraftfeldparameter minimiert:

$$\begin{aligned} \Delta \vec{y}^2 &= \vec{y}^{emp} - \vec{y}^{ai} \\ &= \omega_u \sum_a (\Delta U_a - \Delta U_a^0)^2 + \omega_g \sum_a (g_a - g_a^0)^2 + \omega_H \sum_a (H_a - H_a^0)^2 \end{aligned} \quad (3.19)$$

Die Koeffizienten ω wichten. Durch Variation der empirischen Potentialfunktionen kann man zum einen die Genauigkeit eines Kraftfeldes und zum anderen seine Übertragbarkeit maximieren.

3.2.4.4 Einige Bemerkungen zur Theorie der Ableitungen

Es ist zu erwarten, daß bei einem gegebenen Molekül manche Störungen an einigen Zentren keinen oder nur wenig Einfluß auf die Kräfte haben, die an anderen Zentren angreifen; nicht koppelnde Parameter haben definitionsgemäß keinen Einfluß aufeinander. Die Mathematik trägt auf recht einfache Weise dieser Tatsache Rechnung: Als Beispiel diene die erste Ableitung einer Bindungsenergie $\partial U / \partial b_i$. Sie ist eine Linearkombination von verschiedenen Ableitungen der Energien, die auf eben jene Bindungsenergie Einfluß nehmen. Es läßt sich unter Bezugnahme auf Gleichung 3.7 schreiben:

$$\frac{\partial U}{\partial b_i} = \frac{\partial v_b(b_i)}{\partial b_i} + \frac{\partial}{\partial b_i} \sum v_{nb}(R_{ij}) + \frac{\partial}{\partial b_i} \sum v_{bb'}(b_i b_j) + \dots \quad (3.20)$$

Offenbar tauchen in Gleichung 3.20 die Winkeldeformationen, Torsionen etc. nicht auf, denn der Gradient bezüglich dieser Deformationen verschwindet mangels einer funktionalen Abhängigkeit des Gradienten der Bindung b_i von ihnen; $\partial U / \partial b_i$ hängt nicht von v_θ , v_τ oder v_χ ab. So reduziert sich die Anzahl der Parameter, die für $\partial U / \partial b_i$ bestimmt werden müssen, im Vergleich zur Erwartung beim Aufstellen von Gleichung 3.7.

Auch bei der Bildung der zweiten Ableitungen setzt sich dieses Schema fort; hier nun fallen die linearen Terme der Gleichung 3.20 heraus (wie man später sehen wird, ist eine

Linearität der Bindungs-Bindungsterme $\frac{\partial}{\partial b_i} \sum v_{bb'}(b_i b_j)$ häufig). Beispielsweise könnte man bei Linearität von $\frac{\partial}{\partial b_i} \sum v_{bb'}(b_i b_j)$ erhalten:

$$\frac{\partial U^2}{\partial b_i^2} = \frac{\partial^2 v_b(b_i)}{\partial b_i^2} + \frac{\partial^2}{\partial b_i^2} \sum_{nb} v_{nb}(R_{ij}). \quad (3.21)$$

Es ist dies ein Prinzip: Die zweiten Ableitungen der Energie nach einer bestimmten Deformation extrahieren die dazugehörigen, wesentlichen Wechselwirkungen der Gesamtenergie U , in diesem Beispiel die Bindungsdehnungskonstanten, inklusive eines Beitrages der ungebundenen Wechselwirkung v_{nb} , der als wesentlich geringer einzuschätzen ist als der Beitrag der Bindungsdehnungskonstanten. So läßt sich näherungsweise sagen, daß die Bestimmung von $\partial^2 U / \partial b_i^2$ an mehreren Punkten eine Funktion erzielt, der der zweiten Ableitung des Bindungslängenpotentials entspricht. Ein solcher Ausdruck läßt sich nachfolgend einer Anpassung, beispielsweise an eine Morse-Funktion, unterziehen.

Kapitel 4

Dichtefunktionaltheorie

Seit ca. zehn Jahren hat sich zur Energiebestimmung von Molekülen neben der Hartree-Fock-Theorie (HF) und Methoden zur Erfassung der Korrelationsenergie, wie z.B. der Møller-Plesset-Störungstheorie (MP2, MP3 . . .), der Configuration Interaction (CI) oder Coupled Cluster-Methoden (CC) insbesondere eine weitere Theorie etablieren können. Ihre Grundzüge wurden bereits Mitte der dreißiger Jahre entwickelt, und da diese Grundzüge auf dem Begriff der „Elektronendichte“ und nicht auf dem Orbitalbild fußen, wird sie „Dichtefunktionaltheorie“ (DFT) genannt.[25]

Ihr wesentlicher Vorteil liegt in der Erfassung der Korrelationsenergie unter sehr viel geringerem Zeit- und Rechenaufwand als dem der alternativen Methoden. Im Rahmen der Energiebestimmung der hier interessierenden Modellstrukturen zum Kraftfeldaufbau werden durch sie im Vergleich zu HF-Rechnungen bei vergleichbaren Rechenzeiten in der Regel realistischere Ergebnisse erhalten. Nicht zuletzt auch bezüglich der Geometrieoptimierungen (Abschnitt 5.1.2), bei denen sich ein Zeitgewinn bei Energiebestimmungen erheblich bemerkbar macht, bedeutet dies einen immensen Fortschritt.

4.1 Die „Elektronendichte“, Kohn-Hohenberg-Theoreme I und II

Zur zeitunabhängigen und nichtrelativistischen Behandlung molekularer Systeme wird die stationäre elektronische Schrödingergleichung 3.4 herangezogen. Man approximiert ihre Lösungen durch Entwicklung der elektronischen Wellenfunktion Ψ_e nach einem System von Basisfunktionen in einem endlichen Unterraum des Hilbertraumes. Der Hamiltonoperator \hat{H} gliedert sich wie im Kapitel der Kraftfeldmethodik (3.2.1) bereits angesprochen nunmehr wie folgt:

$$\begin{aligned}\hat{H} &= H \\ &= T + V_{ne} + V_{ee}.\end{aligned}\tag{4.1}$$

T ist der Operator der kinetischen Energie der Elektronen, V_{ne} ein Elektron-Kern-Operator, der das externe Potential $v(\mathbf{r}_i)$ beschreibt, das durch Kerne α auf das i -te Elektron wirkt, und V_{ee} ist der Operator für die Elektron-Elektron-Repulsion. Sie sind gegeben durch:

$$T = \sum_i^N \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2\right)\tag{4.2}$$

$$V_{ne} = \sum_i^N v(\mathbf{r}_i) \quad (4.3)$$

$$V_{ee} = \sum_{i<j}^N \frac{1}{r_{ij}} \quad (4.4)$$

mit dem externen Potential

$$v(\mathbf{r}_i) = - \sum_{\alpha} \frac{Z_{\alpha}}{r_{i\alpha}}. \quad (4.5)$$

Die elektronische Gesamtenergie E ist demnach ein Funktional der Elektronenzahl N und des externen Potentials $v(\mathbf{r})$, was sich üblicherweise in einer Notation mit eckiger Klammerung andeutet: $E[N, v(\mathbf{r})]$.

Unter Ausnutzen des Variationsprinzips

$$E_0 \leq E[\Psi] \quad (4.6)$$

lassen sich Grundzustandseigenwerte E_0 berechnen. (Das Auftragen dieser Energieeigenwerte gegen die Kernkoordinaten stellt die Energiehyperfläche dar, die bereits in Kapitel 3 Thema war.)

Die Dichtefunktionaltheorie wählt einen anderen Weg. Mit ihr lassen sich Grundzustandsenergien bestimmen, indem man die Energie als ein Funktional der Einelektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ auffaßt. $\rho(\mathbf{r})$ beschreibt als nicht-negative Funktion die Dichte von Elektronen (d.h. ihre Anzahl pro Volumeneinheit) für einen Zustand über die Wellenfunktion Ψ in folgender Abhängigkeit:

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int \dots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 ds_1, d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N, \quad (4.7)$$

wobei die \mathbf{x} sowohl Spin- als auch Raumkoordinaten umfassen und mit s die Spinkoordinaten bezeichnet werden.

Integriert man über alle Raumkoordinaten, so erhält man aus der Dichte die Gesamtzahl der Elektronen:

$$\int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = N. \quad (4.8)$$

Hohenberg und Kohn stellten bereits 1964 zwei Theoreme auf, die für die Dichtefunktionaltheorie von elementarer Bedeutung sind: [27]

1. Die Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$ bestimmt bis auf eine additive Konstante das externe Potential $v(\mathbf{r})$.
2. Das Variationsprinzip ist analog zur Hartree-Fock-Theorie auf die Elektronendichte anwendbar.

Zum ersten Theorem:

Hier ist es sinnvoll, kurz auch auf die Beweisführung einzugehen, denn es ist dieses Theorem, das die DFT bisher auf die Möglichkeit von Grundzustandsenergiebestimmungen beschränkt.

Die Grundzustandsenergie und Grundzustandswellenfunktion eines elektronischen Systems werden durch Minimierung des Energiefunktional $E[\Psi]$ bestimmt. Für ein N -Elektronensystem ist der Hamiltonoperator dann vollständig festgelegt, wenn das externe Potential $v(\mathbf{r})$ und N bekannt sind. N ergibt sich aus der Normierung der Elektronendichte (Gleichung 4.8). Für den Fall, daß auch $v(\mathbf{r})$ bekannt ist, wäre die Schrödingergleichung (3.4) für den Grundzustand lösbar, womit alle elektronischen Eigenschaften des Systems im Grundzustand festgelegt wären.

Die Beweisführung ist indirekt:

Gäbe es *zwei* externe Potentiale $v_1(\mathbf{r})$ und $v_2(\mathbf{r})$, die auf derselben Dichte $\rho(\mathbf{r})$ beruhten, müßten zwei Hamiltonoperatoren H_1 und H_2 dieselbe Grundzustandsdichte mittels zweier unterschiedlicher Wellenfunktionen beschreiben. Mit dem Variationsprinzip gälte für die Grundzustandsenergien E_1^0 und E_2^0 :

$$E_1^0 < \langle \Psi_2 | H_1 | \Psi_2 \rangle = \langle \Psi_2 | H_2 | \Psi_2 \rangle + \langle \Psi_2 | H_1 - H_2 | \Psi_2 \rangle \quad (4.9)$$

$$= E_2^0 + \int \rho(\mathbf{r}) [v_1(\mathbf{r}) - v_2(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (4.10)$$

und analog unter Vertauschen der Indices:

$$E_2^0 < \langle \Psi_1 | H_2 | \Psi_1 \rangle = \langle \Psi_1 | H_1 | \Psi_1 \rangle + \langle \Psi_1 | H_2 - H_1 | \Psi_1 \rangle \quad (4.11)$$

$$= E_1^0 + \int \rho(\mathbf{r}) [v_2(\mathbf{r}) - v_1(\mathbf{r})] d\mathbf{r}. \quad (4.12)$$

Summation der beiden Ungleichungen führt zum Widerspruch:

$$E_1^0 + E_2^0 < E_1^0 + E_2^0. \quad (4.13)$$

Die Annahme ist also falsch, das Theorem bewiesen. Es hat überdies zur Konsequenz, daß das Energiefunktional wie folgt formuliert werden kann:[26]

$$E[\rho] = V_{ne}[\rho] + T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (4.14)$$

$$= \int \rho(\mathbf{r}) v(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + T[\rho] + V_{ee}[\rho].$$

Üblicherweise faßt man $T[\rho]$ und $V_{ee}[\rho]$ zu einem Funktional $F_{HK}[\rho]$ zusammen:

$$F_{HK}[\rho] = T[\rho] + V_{ee}[\rho]. \quad (4.15)$$

Das Elektron-Elektron-Potential hingegen ist aufteilbar in das klassische Coulombpotential $J[\rho]$ und einen nichtklassischen Beitrag, der den größten Teil der Austausch- und Korrelationsenergie beschreibt:

$$V_{ee}[\rho] = J[\rho] + \text{nichtklassischer Term} \quad (4.16)$$

mit

$$J[\rho] = \frac{1}{2} \int \int \frac{1}{r_{ij}} \rho(\mathbf{r}_i) \rho(\mathbf{r}_j) d(\mathbf{r}_i) d(\mathbf{r}_j). \quad (4.17)$$

Zum zweiten Kohn-Hohenberg-Theorem:

Mit diesem Theorem wird das Variationsprinzip auf die DFT übertragen:

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}] \quad (4.18)$$

mit $E_v[\tilde{\rho}]$ als angesetztem Funktional.

Die Beweisführung ist unter Bezugnahme auf das erste Theorem so wenig umfangreich, daß sie hier auch angeführt werden kann:

Nach dem Theorem I bestimmt eine angesetzte Dichte („*trial density*“) $\tilde{\rho}$, die nichtnegativ ist und $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$ genügt, auch ein Potential \tilde{v} , einen Hamiltonoperator \tilde{H} und eine Wellenfunktion $\tilde{\Psi}$ für ein Problem mit der exakten Elektronendichte ρ . Also kann gesetzt werden:

$$\begin{aligned} \langle \tilde{\Psi} | \tilde{H} | \tilde{\Psi} \rangle &= \int \tilde{\rho}(\mathbf{r})\tilde{v}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + F_{HK}[\rho] \\ &= E_v[\tilde{\rho}] \qquad \qquad \qquad \geq E_v[\rho]. \end{aligned} \quad (4.19)$$

Eine Energiebestimmung aus einer angesetzten Dichte liegt also immer auf oder oberhalb einer Grenze, die durch die exakte Grundzustandsenergie gegeben ist.

4.2 Die Kohn-Sham-Gleichungen

Mit den Kohn-Hohenberg-Theoremen I und II ist die Möglichkeit gegeben, über die Elektronendichte die Grundzustandsenergie eines N -Elektronensystems zu berechnen. Allerdings ist im Voranstehenden über den *Weg* einer Berechnung keine Aussage gemacht worden. Kohn und Sham haben im Jahre 1965 eine Möglichkeit aufgezeigt: [28]

Ansatz dieses Weges besteht in der Aufstellung einer Ein-Determinanten-Wellenfunktion für ein N -Elektronensystem. Entscheidend ist, daß Wechselwirkungen unter den Elektronen zunächst nicht zugelassen werden, so daß sich die Ausdrücke für die kinetische Energie T_s und die Dichte $\rho(\mathbf{r})$ exakt angeben lassen. Der Formalismus bezüglich der Aufstellung der Ausdrücke beruht beim nicht wechselwirkenden System (\rightarrow Index s) darauf, daß die Besetzungszahlen n_i für N Elektronen gleich Eins gesetzt werden. So ergeben sich aus den allgemeinen Definitionen (mit (orthonormierten!) Orbitalen ϕ_i)

$$T_{\text{wechselwirkend}} = T \quad (4.20)$$

$$= \sum_i^N n_i \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle \quad (4.21)$$

bzw.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N n_i |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (4.22)$$

die Definitionen für den Spezialfall eines Systemes ohne Elektron-Elektron-Wechselwirkung (mit $n_i = 1$ für N Elektronen und $n_i = 0$ für den Rest):

$$T_s = \sum_i^N \left\langle \phi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 \right| \phi_i \right\rangle \quad (4.23)$$

und

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N |\phi_i(\mathbf{r})|^2 \quad (4.24)$$

Die Orbitale ϕ_i dieses separierten Systems genügen also der Eigenwertgleichung ¹

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_s(\mathbf{r}) \right] \phi_i = \varepsilon_i \phi_i. \quad (4.25)$$

Das entsprechende Dichtefunktional beinhaltet der Voraussetzung folgend auch keinen Ausdruck für ein Potential V_{ee} und lautet demgemäß:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + \int v_s(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (4.26)$$

Beim Übergang auf ein System, das Elektron-Elektron-Wechselwirkungen zuläßt, geht T_s in T über, und das Elektron-Elektron-Funktional $V_{ee}[\rho]$ muß im Funktional für die Energie (vgl. Gleichung 4.14) wiederzufinden sein; in weiteren Schritten wird der Ausdruck durch Addition und Subtraktion von $J[\rho]$ und $T_s[\rho]$ so umgeformt, daß ein Funktional und ein Potential für die nicht exakt auszudrückende Austauschkorrelation eingeführt werden können: ²

$$E[\rho] = \int v_s(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T[\rho] + V_{ee}[\rho] \quad (4.27)$$

$$= \int v_s(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_s[\rho] + J[\rho] + (T[\rho] - T_s[\rho] + V_{ee}[\rho] - J[\rho]) \quad (4.28)$$

$$= \int v_s(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_s[\rho] + J[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (4.29)$$

$$= \int v_s(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} + T_s[\rho] + J[\rho] + \int \varepsilon_{xc}(\mathbf{r})[\rho]\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r}. \quad (4.30)$$

$E_{xc}[\rho]$ wird *Austauschkorrelationsfunktional* genannt, $\varepsilon_{xc}(\mathbf{r})[\rho]$ ist das *Austauschkorrelationspotential*. Die Funktionalableitung $v_{xc}(\mathbf{r})$ ist wie folgt definiert:

$$v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})} \quad (4.31)$$

Vergleicht man Obenstehendes mit Gleichung 4.14, so erkennt man, daß — bis auf $E_{xc}[\rho]$ — das Problem korrekt lösbar ist. So nimmt die zu lösende Eigenwertgleichung die folgende Form an:

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (4.32)$$

oder etwas übersichtlicher mit

$$v_{eff}(\mathbf{r}) = v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r}) : \quad (4.33)$$

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff} \right] \phi_i(\mathbf{r}) = \varepsilon_i \phi_i(\mathbf{r}). \quad (4.34)$$

Das Gleichungssystem 4.32 nennt man die *Kohn-Sham-Gleichungen* für die Kohn-Sham-Orbitale $\phi(\mathbf{r})$. Um das Gesagte noch einaml zusammenzufassen: Kennt man das exakte

¹Wenn die ϕ_i als Spinorbitale definiert wurden, ist bei den voranstehenden Ausdrücken für $T_{(s)}$ und ρ natürlich neben Summation über i auch über den Spin zu summieren.

²Unter Bezugnahme auf Gleichung 4.16 läßt sich also der „nichtklassische Term“ angeben als $E_{xc} + T_s - T$.

Austauschkorrelationsfunktional $E_{xc}[\rho]$, so kann über Gleichung 4.22 verlässlich die korrekte Dichte gefunden werden! Man löst sie für die Orbitale ϕ_i iterativ, findet so eine entsprechende Dichte und bestimmt die Gesamtenergie über die Beziehung 4.14 bzw.:

$$E = \sum_i^N \varepsilon_i - \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.35)$$

mit

$$\sum_i^N \varepsilon_i = \sum \left\langle \Psi_i \left| -\frac{1}{2}\nabla^2 + v_{eff}(\mathbf{r}) \right| \Psi_i \right\rangle \quad (4.36)$$

$$= T_s[\rho] + \int v_{eff}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (4.37)$$

Anschließend wird ein neues v_{eff} bestimmt, das über die Eigenwertgleichung und Optimieren der Orbitale eine neue Dichte $\rho(\mathbf{r})$ liefert, die für den Startpunkt einer neuen Iteration benötigt wird. Die Gleichungen sind letztendlich selbstkonsistent.

Analogien zur HF-Theorie sind augenscheinlich: Die Gesamtenergie der Kohn-Sham-Methode ergibt sich ebenfalls nicht aus der Summe der Orbitalenergien, sondern die Terme $-\frac{1}{2} \int (\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')/(|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|)) d\mathbf{r}' + E_{xc}[\rho] - \int v_{xc}(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r}$ müssen, um zu E zu gelangen, addiert werden (vgl. Gleichung 4.35). Der Unterschied liegt in der Korrelationswechselwirkung, die die HF-Theorie nicht beinhaltet: Anstelle des Austauschterms der SCF-Gleichungen wird in den selbstkonsistenten Kohn-Sham-Gleichungen das Austausch-Korrelationspotential $v_{xc}(\mathbf{r})$ eingesetzt. Analog wird der Austauschbeitrag der SCF-Methode zur Gesamtenergie im Kohn-Sham-Formalismus gegen $E_{xc}[\rho]$ ersetzt.

Zusammenfassend läßt sich an diesem Punkt sagen, daß die DFT anwendbar wird für die Bestimmung der Grundzustandsenergien von:

1. geschlossenschaligen Systemen
2. UHF-Analoga, der „*unrestricted*“-Darstellungen
3. „*high-spin*“-offenschaligen Systemen

Einige Nachbemerungen:

Oftmals wird die DFT als eine *ab initio*-Methode betrachtet, was eigentlich einer unsauberen Sprachregelung entspricht. Das Austauschkorrelationsfunktional ist der entscheidende Term, bei dessen Näherung von den *first principles* abgewichen wird. Die Energiehyperfläche, die mittels Dichtefunktionalmethoden bestimmt wird, ist demnach auch keine *ab initio*-Hyperfläche. Im Rahmen dieser Arbeit wird jedoch diese Bezeichnung beibehalten, um die Betonung auf die Methodik zu legen, bei der nicht aus Experimenten, sondern aus quantenmechanischen Rechnungen Potentiale für die Born-Oppenheimer-Fläche gewonnen werden.

Seit nicht allzulanger Zeit existieren Hybridverfahren, die die DFT beispielsweise mit Molecular Dynamics Methoden kombinieren, um Lösungsmittelleffekte simulieren zu können.[29, 30]

Ein weiterer Punkt, der eine massive Steigerung der Anwendungsbreite der Kohn-Sham-Methodik nach sich zieht, ist die Beschreibung von angeregten Zuständen. Hier ist noch ein großes Maß an Arbeit zu leisten.

4.3 Approximationen an das Austausch-Korrelationsfunktional $E_{xc}[\rho]$

Die LDA-Näherung:

Bisher ist kein Weg zur systematischen Verbesserung der exakten Bestimmung von $E_{xc}[\rho]$ in Sicht. Allerdings gibt es ein Modellsystem, an dem eine genaue Lösung für dieses Funktional angegeben werden kann. Es ist dies das homogene Elektronengas („*uniform electron gas*“).

Die Idee dieses Ansatzes stammt von Slater; Kohn und Sham erarbeiteten sie bereits 1965.[28] Er geht von einem in einem Würfel homogen verteilten Elektronengas aus. Der Würfel enthalte überdies eine ebenfalls homogene, positive Ladungsverteilung, die für das System elektrische Neutralität gewährleistet. Für ein solches Modell, das auch Modell der lokalen Dichte-Approximation („*local density approximation, LDA*“) genannt wird, läßt sich das Funktional genau angeben:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_{xc}[\rho] \quad (4.38)$$

Diese Gleichung ist separierbar in einen Austausch- und einen Korrelationsanteil:

$$E[\rho] = T_s[\rho] + E_x[\rho] + E_c[\rho] \quad (4.39)$$

Der Austauschanteil $E_x[\rho]$ wurde von Slater bereits angegeben:[31]

$$E[\rho] \propto \int \rho(\mathbf{r})^{4/3} d\mathbf{r}. \quad (4.40)$$

Der Korrelationsanteil konnte von Vosko, Wilk und Nusair in eine analytische Form gebracht werden, die hier aufgrund ihrer Länge und Komplexität nicht angeführt werden soll. Die Kombination aus dem Slater Ausdruck für die Austauschwechselwirkung und den Termen, die von Vosko, Wilk und Nusair für die Korrelation aufgestellt wurden, nennt man demnach auch „S-VWN-Funktional“.[32]

Obwohl auf einem sehr einfachen Bild basierend, ist dieser Ansatz bereits für einige Systeme relativ genau. So können recht realistisch z.B. Bindungsabstände, Bindungswinkel und Vibrationsfrequenzen berechnet werden.³ Aus diesem Grund und wegen der Rechenzeiterparnis im Verhältnis zu anderen Näherungen für das Austausch-Korrelationsfunktional ist er der bei dieser Arbeit durchweg verwendete.

Weitere Näherungsverfahren:

Es gibt neben der LDA-Näherung weitere Verfahren, das Austausch-Korrelationsfunktional zu approximieren. Da bei diesen Verfahren oftmals Gradienten der Elektronendichte in den Ausdrücken auftauchen, nennt man diese Verfahren gradientenkorrigiert oder nicht-lokal. Maßgebliche Arbeit wurde hier u.a. von Perdew, Becke, Lee, Yang und Parr geleistet. [33, 34, 35]

³Dissoziationen, Atomisierungsenergien und andere Prozesse, die elektronische Anregungen beinhalten, entziehen sich hingegen einer zufriedenstellenden Erfassung.

Kapitel 5

Die Rechnungen

Um ein Kraftfeld zu erstellen, benötigt man — wie im Kapitel über Kraftfeldmethoden (Kapitel 3) geschildert — Potentiale eines Satzes von Molekülen, dem „training set“. In diesem Kapitel wird zu Beginn auf die Systematik zur Gewinnung dieser Potentiale Licht geworfen. Es wird hier ein bestimmter Algorithmus durchlaufen, der eine Geometrieoptimierung der Modellverbindungen beinhaltet. Aus diesem Grunde werden die benutzten Optimierungsverfahren innerhalb der Schilderung dieses Algorithmus exkursorisch angesprochen.

In einem folgenden Abschnitt wird die Methodik einer Verlässlichkeitsprüfung unterzogen; experimentell bekannte Geometrien werden mit berechneten verglichen und die Ergebnisse dokumentiert und kommentiert.

An die Prüfung der internen Konsistenz der Rechnungen schließt sich eine Schilderung und Diskussion ihrer Ergebnisse an.

5.1 Das Vorgehen zur Erlangung von Potentialen in der Praxis

Dieser Algorithmus gleicht einer SCF-Prozedur, denn er zielt ebenfalls iterativ auf eine Selbstkonsistenz ab. Fünf Schritte kennzeichnen das System:

1. Wahl eines sinnvollen Moleküls als Eichsatzverbindung aus der n -ten Koordinationssphäre (Start: $n = 1$, Wasserstoffatome nicht mitgezählt)
2. Geometrieoptimierung dieses Moleküls (\rightarrow Gleichgewichtsgeometrie)
3. Auswahl von einigen Verzerrungen der Gleichgewichtsgeometrie, Prüfung auf Kopplungen (vgl. Abschnitt 3.2.3.6)
4. $n = n + 1$, Aufbau in die nächsthöhere Koordinationssphäre
5. Fallunterscheidung:
ändern sich die Längen und/oder Winkel der innersten Koordinationsschale noch bei Anbau einer weiteren?
ja? \rightarrow Sprung zu 1.
nein? \rightarrow Selbstkonsistenz erreicht — Der Eichsatz ist genügend groß bezüglich der Koordinationssphären. Das Kraftfeld sollte parameterisierbar sein.

5.1.1 Wahl der Eichsatzverbindung

Der Eichsatz, der aufgebaut und berechnet werden soll, ist so zu wählen, daß er die bereits vorhandene Kenntnis und chemischen und physikalischen Vorstellungen über Festkörper in die Planung einbezieht. Für den vorliegenden Fall der Keramiken gelten die folgenden Punkte:

- Der Eichsatz besteht aus Verbindungen, die Bor, Silicium und Stickstoff als Elemente in sich tragen.
- Die Moleküle werden als „Festkörperausschnitte“ betrachtet, d.h. an den „Schnittenden“ befinden sich nicht abgesättigte Koordinationsstellen, sog. *dangling bonds*, die mit Wasserstoffatomen abgesättigt werden.
- Alle experimentellen Werte und die chemische Erfahrung sprechen gegen die Existenz von Si-B-Bindungen. Aus diesem Grunde enthält der Eichsatz keine Verbindungen, die diese Koordination beinhalten.
- Es besteht im amorphen Festkörper die Möglichkeit der Existenz von Ringen, deren struktureller Besonderheit Rechnung getragen werden muß. Bei der Auswahl von Strukturen erscheint demnach das Einbeziehen von Cyclen plausibel.

Der Eichsatz von Molekülen wird nach dem Kriterium der Einfachheit des Aufbaus sukzessive vergrößert, d.h. man beginnt zweckmäßigerweise mit einfachen Verbindungen der ersten Koordinationssphäre und wählt zu Beginn willkürlich ein Zentralatom aus, beispielsweise ein Stickstoffatom. Dieses Zentralatom wird gemäß der chemischen Kenntnis mit drei Koordinationspartnern abgesättigt, z.B. drei Boratomen. Da jetzt die erste Koordinationsschale vollständig aufgebaut wurde, sind nur noch die *dangling bonds* abzusättigen — bei der vorliegenden Arbeit stets durch Wasserstoffatome.

5.1.2 Exkurs: Geometrieoptimierungen

Alle Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 94[36] (bzw. wenn vermerkt Gaussian 92/DFT[37]) vorgenommen. Die Schilderung der Optimierungsverfahren¹ bezieht sich daher auf die in diesem Paket implementierten Möglichkeiten. Da die Eichsatzverbindungen vor allem in ihren Gleichgewichtsgeometrien interessieren, soll hier kurz auf diese Möglichkeiten eingegangen werden. Das Standardoptimierungsverfahren des Gaussian 94 ist eng an den von Schlegel vorgeschlagenen Weg angelehnt. [38] Es wird „Berny“-Algorithmus genannt und umfaßt die folgenden Schritte:

1. Erstellen einer Start-Hesse-Matrix bzw. Aktualisieren der Hesse-Matrix nach dem bekannten BFGS-Verfahren, das von Broyden, Fletcher, Goldfarb und Shanno entwickelt wurde.
2. Gegebenenfalls Festlegen bzw. Aktualisieren des Vertrauensradius eines Rational Function Schrittes bzw. des Quasi-Newton-Schrittes im Restricted Second Order Modell.² Standardmethode bei Gaussian 94 ist das Rational Function Modell; in

¹Synonym zum Begriff *Geometrieoptimierung* werden die Begriffe *Optimierung* und *Relaxation* verwendet.

²Nur bei Verwendung der exakten Hesse-Matrix spricht man vom Newton-Raphson-Verfahren. Da die Newton-Raphson-Methode im Gaussian 94 standardmäßig jedoch eine *genäherte* Kraftkonstantenmatrix verwendet, ist die Bezeichnung Quasi-Newton-Verfahren zu verwenden.

Gaussian 92 wurde als Standardverfahren ein Newton-Raphson-Schritt vor jeden Optimierungsschritt gesetzt (vgl. [38, 39]).

3. Gradientenvektorelemente, die sich auf eventuell festgehaltene Parameter (z.B. B-H-Bindungslängen oder Planarität einer Verbindung) beziehen, werden gleich Null gesetzt oder herausprojiziert, damit sie keinen Beitrag zum nächsten Optimierungsschritt leisten können.
4. Unter verschiedenen Voraussetzungen werden Fitversuche an die Stützstellenenergien mittels Polynomen maximal fünfter und minimal dritter Ordnung vorgenommen, bis ein letzter Schrittvektor zur energetisch günstigsten Geometrie führt.
5. Für diese neue Geometrie wird mittels zweiter Ableitungen ein weiterer, quadratischer Schritt berechnet. Hier erfolgt eine Rational Function Optimierung, bzw. auf Wunsch eine Newton-Raphson-Prozedur.
6. Alle Schrittvektorkomponenten, die aus dem quadratischen Schritt resultieren und festgehaltene Moden oder Koordinaten betreffen, werden gleich Null gesetzt oder herausprojiziert.
7. Sollte der quadratische Schritt den Vertrauensradius überschreiten, wird der Schritt auf den Vertrauensradius zurückskaliert.
8. Letztlich erfolgt ein Konvergenztest bezüglich verschiedener Kriterien wie z.B. der maximalen Kraftkomponente, der maximalen Schrittweite etc. Bei Feststellen von fehlender Konvergenz erfolgt Iteration von 1.

Bei den hier verfolgten Optimierungen wird im Anschluß an diesen Algorithmus stets die positive Definitheit der Hesse-Matrix überprüft und eine Struktur demgemäß nur dann als relaxiert angesehen, wenn die Kraftkonstantenmatrix keine negativen Eigenwerte aufweist. Im Falle des Auftretens von negativen Eigenwerten werden die Strukturen entlang der entsprechenden Moden um einen willkürlichen, geringen Betrag verzerrt, woraufhin neu optimiert wird.

Überdies ist von Bedeutung, daß an einem sehr wesentlichen Punkt innerhalb der Relaxationsprozeduren, namentlich dem der Energiebestimmung einer Struktur an einer Stützstelle, die Dichtefunktionaltheorie benutzt wird (vgl. Kapitel 4).

5.1.3 Verzerrung der Gleichgewichtsgeometrien

Wie im Kapitel 3 angedeutet, ist es vonnöten, die relativen Energieinhalte von Strukturen auch jenseits der Gleichgewichtsgeometrie der betrachteten Verbindung(sklasse) zu kennen, um Informationen über die Born-Oppenheimer-Fläche zu erlangen. Dies ist einer der zwei Gründe für das Verzerrten der bereits bestimmten Gleichgewichtsstrukturen. Man führt dazu jeweils *Einzelpunktrechnungen* (d.h. jeweils nur eine Energiebestimmung, keine Geometrieoptimierung) an verzerrten Strukturen durch, die man vorzugsweise durch Dehnen/Stauchen etc. entlang der internen Koordinaten oder der Normalschwingungsmoden der Gleichgewichtsstrukturen erzeugt, denn es steht zu vermuten, daß sich Verzerrungen im amorphen Festkörper über diese Koordinaten am besten beschreiben lassen. So sind z.B. Bindungsdehnungen oder erzwungene Verringerungen von Winkeln zu erwarten. Je näher der Eichsatz an diesen Phänomena liegt, desto weniger redundante Information

wird erzeugt und desto kleiner kann der Eichsatz gewählt werden. Wesentliches Problem ist nach wie vor die Beschreibung von (vermutlich in signifikanter Konzentration vorhandenen) „Löchern“, d.h. dem Analogon von Fehlstellen bei Kristallen. Bei solchen Problemen läge die Betrachtung von Löchern als stark überdehnte Bindung nahe. Jedoch macht die Beantwortung beispielsweise der Frage: 'Was ist *stark überdehnt*, und was ist *dissoziiert*?' große Schwierigkeiten. Die einfache Einführung eines willkürlich gewählten Schwellwertes einer B-N-Dissoziation z.B. ist schon eben aufgrund der schwierig zu bewertenden Willkür keine geeignete Methode, und bekanntermaßen sind Dissoziationen quantenmechanisch recht schwierig zu ermitteln. Hinzu kommt, daß ein Großteil der Eichverbindungen fiktiver Natur sind, so daß auch von etwaigen Experimenten keine Antworten zu erwarten sind. Dies ist ein ernsthaftes Problem, für das noch keine Lösung gefunden wurde.

Eine weitere Schwierigkeit, die im Rahmen der Verzerrungen angesprochen werden kann, ist die der Über- und Unterkoordination. Festkörper ohne Translationssymmetrie, die Bor, Stickstoff und Silicium enthalten, schließen das Auftreten der Koordinationszahlen 2 oder 4 am Bor, 2 oder 4 am Stickstoff oder 3 oder 5 am Silicium nicht aus. Die Frage bleibt, wie man solchen Umgebungen um ein Zentralatom am günstigsten rechnerisch begegnen sollte. Eventuell sind hier größere Basissätze bereits bei den Geometrieoptimierungen zu benutzen, oder man gelangt zu Konvergenzproblemen im Laufe der Relaxationen etc. Bisher ist an diesen ternären Systemen diesbezüglich auch noch keine Erfahrung gesammelt worden.

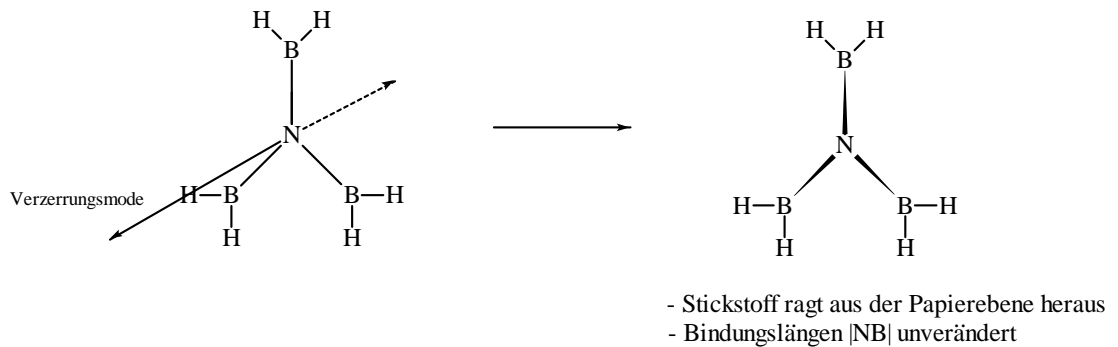
Der zweite Grund verzerrte Strukturen zu berechnen, liegt in dem Gewinnen einer weiteren, sehr bedeutsamen Information. Diese Information gibt Aufschluß über Vorhandensein oder Fehlen einer Kopplung zwischen Moden. Dazu wird folgendermaßen vorgegangen: Die Eingabedateien der weiter oben erwähnten Einzelpunktrechnungen werden dahingehend modifiziert, daß die Parameter der Bewegungen, zu denen Kopplungen vermutet oder postuliert werden, als Variablen gesehen werden. Dies kommt einer Optimierung der entsprechenden internen Koordinaten gleich. Alle übrigen Koordinaten — die bei der entsprechenden Verzerrung konstant gehalten werden können — sind auf ihren Gleichgewichtswerten zu halten. (Anderenfalls ließe man zurück in die Gleichgewichtsgeometrie.)

Stellt man im Laufe einer solchen partiellen oder eingeschränkten Optimierung signifikante Änderungen der bereits optimierten, nun aber freigegebenen Koordinaten fest, so liegt eine Kopplung zwischen der (vorgegebenen) Verzerrungsmode und den relaxierenden Moden vor.

Ein im Gleichgewichtszustand trigonal planares Triborylamin ($\text{N}(\text{BH}_2)_3$) diene als Beispiel für Einzelpunkt- und Verzerrungs-/Optimierungsrechnungen; die pseudorotatorische, Ammoniak-analoge Mode der Pyramidalisierung am Stickstoff sei eine Verzerrungsmode. Anschaulich gesprochen lege man das Molekül in eine Ebene und ziehe schrittweise(!) den zentralen Stickstoff orthogonal zur Ebene aus ihr heraus.

Zur Verdeutlichung dieses Vorgehens diene die Skizze 5.1:

Einzelpunktrechnungen:



Verzerrung unter gleichzeitiger Freigabe der Bindungslängen $|NB|$:

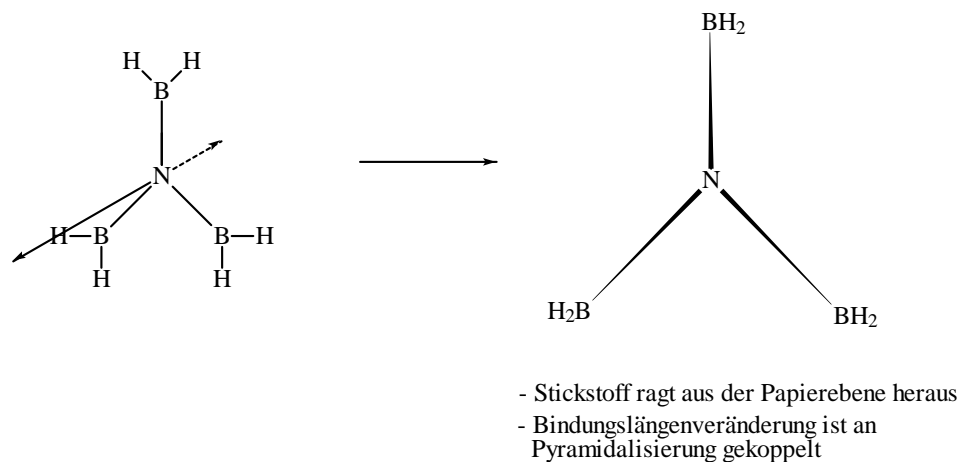


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung von Einzelpunktrechnungen (oben) und Untersuchung des Kopplungsverhaltens zwischen Pyramidalisierung am Stickstoffatom und den Bindungslängen $|NB|$ (unten)

Im Falle der Einzelpunktrechnungen (keine Optimierung!) sind alle internen Koordinaten, die nicht mit einer Pyramidalisierung gekoppelt sind, auf ihren Gleichgewichtswerten zu halten. Solch eine nicht-koppelnde Koordinate wäre z.B. die N-B-Bindungslänge, denn bei einer Pyramidalisierung an N kann diese Länge theoretisch unverändert bleiben; eine geometrisch *koppelnde* Koordinate hingegen wäre der Winkel B-N-B (man kann keine Pyramidalisierung an N vornehmen, ohne zumindest zwei der B-N-B-Winkel zu verändern). Die koppelnden Koordinaten müssen also entsprechend angeglichen werden, (was extrem schwierig werden kann,) oder es muß eine Molekülspezifikation gefunden werden, die eine Entkopplung der Koordinaten ermöglicht. Hier kommen u.U. Dummy-Atome zum tragen. Dies sind Atome, die nur eine geometrische Funktion erfüllen aber keine chemische oder physikalische Bedeutung haben. Ihr Einsatz in einer Molekülspezifikation kann zur Entkopplung der Winkelkoordinaten von der Pyramidalisierung führen, indem andere Ko-

ordinaten eingeführt werden, die eine Beschreibung der drei Boratome ermöglichen. (Im Ergebnisteil wird hierzu ein Beispiel gegeben.) Man erhält mit diesen „statischen“ Rechnungen über jede Verzerrungsstruktur lediglich a) die Energie und b) erste und zweite Ableitungen der Energie nach den Kernkoordinaten.

Läßt man nun bei gleicher Verzerrung wie oben die Längen der B–N-Abstände variabel, (d.h. optimiert sie!) so wird man feststellen, daß mit zunehmender Pyramidalisierung sich ebendiese Abstände verändern. Demnach sind die Pyramidalisierung und die B–N-Bindungslänge gekoppelt. Man erhält auf diesem Wege also Informationen über a) Stärke der Kopplung (und so indirekt über ihre funktionale Form) und b) wie oben Energie, erste und zweite Ableitungen bei jedem Schritt.

Da diese Arbeit bis auf wenige Ausnahmen Moleküle der ersten Koordinationssphäre behandelt, sind die untersuchten Verzerrungen relativ leicht zu klassifizieren. Allerdings ist das System bei weitem nicht vollständig aufgestellt worden, und so bleibt einiges an Verzerrungen noch zu beleuchten. Berechnet wurden Moleküle, denen eine Dreifachkoordination um ein Zentralatom eigen ist. Die Störungen umfaßten (Wasserstoffbindungen und -winkel sind stets ausgenommen, wurden allerdings bei Bestimmung der Gleichgewichtsgeometrie stets mitoptimiert):

- Längenverzerrungen aller Bindungen und Kopplung unter Bindungslängenveränderung anderer Bindungen
- Winkelverzerrungen und deren Kopplung mit Bindungslängenveränderungen
- Pyramidalisierungen am Zentralatom und Bindungskopplungen

5.1.4 Weitere Schritte zur Erlangung von Potentialen

Nachdem Relaxation, Verzerrung und Kopplungsverhalten an den Molekülen untersucht wurden, werden Verbindungen der nächsthöheren Koordinationssphäre ausgewählt, relaxiert, verzerrt und auf Kopplungsverhalten untersucht.³ Der Schalenaufbau wird so weit geführt, bis die jeweils innerste Koordinationssphäre nur noch vernachlässigbare Kopplungen zeigt. Es ist dann zu vermuten, daß der Eichsatz genügend groß gewählt wurde und die Parameterisierungsphase beginnen kann.

5.2 Verlässlichkeit der Methodik

Um eine Aussage über die Güte der Dichtefunktionaluntersuchungen treffen zu können, ist ein Vergleich mit anderen quantenmechanischen Rechnungen angesagt. Diese wurden am Vorläufermolekül zu den Keramiken, dem (Trichlorosilyl)aminodichloroboran (TADB) (vgl. Kapitel 2.1) bereits durchgeführt. [40] Des weiteren waren das Trisilylamin (NSi_3H_9) und das Tetrakis(methylamino)silan Gegenstand solcher Vergleiche.

Mühlhäuser und Marian untersuchten den potentiellen Energieinhalt von TADB in zwei verschiedenen Konformationen relativ zum Gleichgewichtskonformerem, dessen Geometrie auf dem S-VWN-Niveau mit einer Split-Valenzbasis (6-31G*) bestimmt worden war,

³Was Moleküle aus der zweiten Koordinationssphäre betrifft, so sind hier bisher lediglich zwei Ringstrukturen und Tetrakis(borylamino)silan bzw. Tetrakis(methylamino)silan untersucht worden. Diese Moleküle wurden nur geometrieoptimiert — Ergebnisse und Erläuterungen folgen weiter unten.

mit Dichtefunktionalmethodik, Hartree-Fock Prozedur und Møller-Plesset störungstheoretisch bis zur vierten Ordnung. Für den ersten Fall, der Struktur I (vgl. Tabelle 5.1 und Abb. 5.3), wurde im Verhältnis zur Gleichgewichtsstruktur vor allem die Silylgruppe um 180° gedreht, im zweiten Falle (vgl. Abb. 5.4, Struktur II) im wesentlichen die Borylfunktion um 90° .⁴ Ihre Einzelpunktrechnungen ergaben für das Dichtefunktional (S-VWN), Hartree-Fock, MP2, MP3, und MP4SDQ die folgenden Werte:

Methode	$E_{\text{pot}}/[\text{kJ/mol}]$	
	Struktur I	Struktur II
S-VWN	10.9	67.8
SCF	11.3	67.8
MP2	12.6	68.6
MP3	12.1	68.6
MP4SDQ	12.1	68.2

Tabelle 5.1: Potentieller Energieinhalt von TADB relativ zum S-VWN-Gleichgewichtskonformer mit verschiedenen Methoden ermittelt

⁴Die weiteren Unterschiede in Bindungslängen und Winkeln sind der Referenz [40] zu entnehmen.

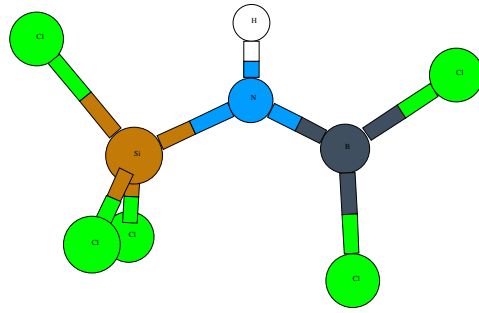


Abbildung 5.2: TADB: Gleichgewichtsgeometrie

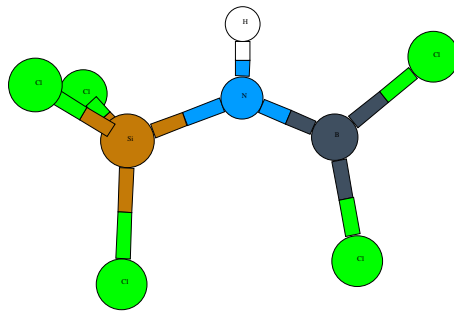


Abbildung 5.3: TADB: Struktur I, Silylfunktion gedreht

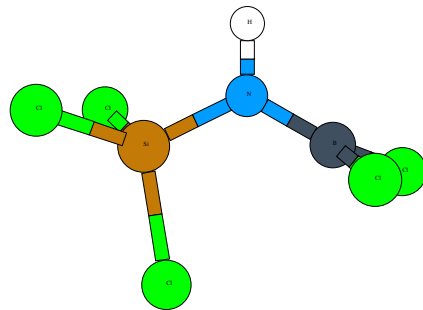


Abbildung 5.4: TADB: Struktur II, Borylfunktion gedreht

Wie man erkennt, geben alle Verfahren den formalen Energieaufwand, um von der Gleichgewichtsstruktur zur Struktur I zu gelangen, mit ca. 12kJ/mol an. Maximale Differenz liegt mit 1.5kJ/mol zwischen der Dichtefunktionalrechnung und der Störungsrechnung zweiter Ordnung vor. Im Falle der Struktur II sind die Differenzen noch geringer (max. 0.8kJ/mol). Es zeigt sich an diesen Werten, daß das Dichtefunktional in durchaus akzeptablem Rahmen die relativen Energien von Si/B/N-haltigen Verbindungen anzugeben vermag.

Ein weiteres Beispiel sei angeführt: das Kohlenstoffanalogon zum Tetrakis(borylaminosilan, das Tetrakis(*methylamino*)silan. An dieser Verbindung war ein Vergleich von Kristallstrukturdaten mit Dichtefunktionalergebnissen möglich. Auch hier wird demonstriert, daß insbesondere Bindungslängen recht gut durch die DFT wiedergegeben werden können. Die relativ schlechte Übereinstimmung in den Winkeln ist vermutlich auf Kristallpackungseffekte zurückzuführen.

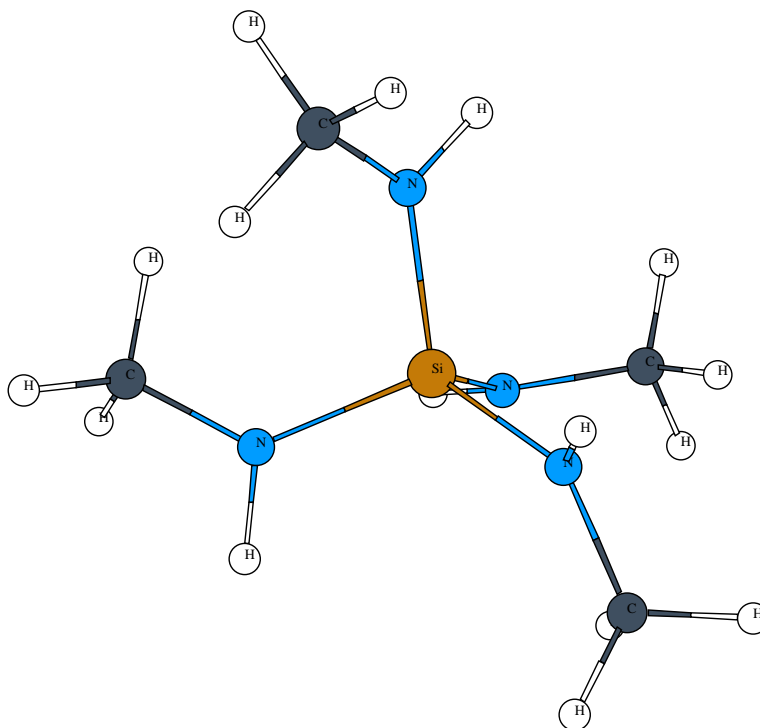


Abbildung 5.5: Tetrakis(methylamino)silan

Parameter	diese Arbeit, DFT (Gasphase)	Röntgenstruktur (Kristall)
Si-N	172pm	170pm
N-C	144pm	145pm
$\angle(\text{Si-N-C})$	125.2°	124.9°
$\angle(\text{N-Si-N})$	103.5°	121.4°
$\angle(\text{N-Si-N})$	112.5°	103.9°
$\angle(\text{N-Si-N})$	112.5°	103.8°
$\angle(\text{H}[\text{SiNC}])$	34.3°	29.0°

Tabelle 5.2: Tetrakis(methylamino)silan: Vergleich von Dichtefunktionalergebnissen mit den Röntgenstrukturdaten des Kristalls; vgl. [41]. (Die in der Tabelle angegebenen Werte für die Winkel $\angle(\text{N-Si-N})$ kommen jeweils zweifach vor.)

Anhand des Beispiels von Trisilylamin, für dessen Geometrie experimentelle Werte vorliegen, soll im Ergebnisteil das Leistungsvermögen der Kohn-Sham-Methodik weiter demonstriert werden.

5.3 Ergebnisse

In den folgenden Abschnitten werden im Sinne des sukzessiven Aufbaus der Koordinationsphären die behandelten Verbindungen vorgestellt. So findet man zu Beginn das Triaminoboran $\text{B}(\text{NH}_2)_3$, auf das Triborylamin $\text{N}(\text{BH}_2)_3$ und Trisilylamin $\text{N}(\text{SiH}_3)_3$ folgen. Kurz eingegangen werden soll auf die begonnenen Arbeiten zu den ternären Verbindungen wie Boryldisilylamin oder Diaminoborylboran. Man möge sich vor Augen halten, daß die gewonnenen Daten zur Parameterisierung eines Kraftfeldes dienen und es daher nicht verwundern sollte, daß der größte Teil dieser Verbindungen nicht existent ist. Auf die Schilderung der Rechnungen der genannten Verbindungen folgen die bisher angefertigten Arbeiten bezüglich der Verbindungen der zweiten Koordinationsschale. Hier sollen das Tetrakis(borylamino)silan und eine cyclische Verbindung vorgestellt werden.

Alle Rechnungen wurden, wie schon im Abschnitt der Geometrieoptimierungen erwähnt, mit den Programmpaketen Gaussian 92/DFT und Gaussian 94 vorgenommen und auf *RS/6000*-Computern der Firma IBM, sowie auf einer *Indigo*² der Firma Silicon Graphics (192MB RAM, single processor) durchgeführt. Für die Relaxation der Cyclen stand eine *Power Indigo*² der Firma Silicon Graphics zur Verfügung, die diese Rechnung mit ihren 8GB RAM und 16 Prozessoren überhaupt erst ermöglicht hat.

Eine Split-Valenz-Basis der Gaussian 92/DFT bzw. Gaussian 94 Bibliothek (6-31G*) wurde für alle Verbindungen herangezogen.

Für das Nachfolgende sei angemerkt, daß es für das Aufstellen analytischer Ausdrücke für die Abhängigkeit der Potentiellen Energie bei Verzerrung der Strukturen noch zu früh ist; es soll in diesem Rahmen bisher eine halbquantitative Aussage über das Verhalten der Si/B/N-Modellverbindungen vorgenommen werden und Aussagen über den Charakter der jeweilig betrachteten Parameter gewonnen werden. So wird man beispielsweise erkennen, von welchen Verzerrungswerten an sich eine Bindung nicht oder nicht mehr harmonisch nähern läßt. Der Zeitrahmen einer Diplomarbeit reicht zu umfassenderen Aussagen bei weitem nicht aus. Allerdings ist aus den Graphiken durchaus zu entnehmen, in welchen Größenordnungen man sich bewegt, verändert man den Wert eines Parameters um ein

vorgegebenes Maß. Darüberhinaus wurde eine Angabe der ersten und zweiten Ableitungen der jeweiligen Punkte für nicht sinnvoll erachtet, denn diese Werte sind a) zu umfangreich (eine Tabellierung schläge sich vermutlich in annähernd einhundert Seiten nieder) und werden b) (wie weiter oben bereits geschildert) erst zum Zeitpunkt der Parameterisierung des Kraftfeldes eingesetzt werden.

5.3.1 Triaminoboran

Die Geometrieoptimierung von Triaminoboran wurde mit Gaussian 92 durchgeführt und ergab ein C_1 -symmetrisches Molekül. Das Molekül ist am Bor — wie erwartet wurde — vollständig trigonal planar. Am Stickstoff liegt eine leichte Pyramidalisierung der Wasserstoffatome vor. Da die Bedeutung der Wasserstoffe sich darauf beschränkt, die Schnittenden abzusättigen, sollen die entsprechenden Parameter nachfolgend nicht mit aufgeführt werden.⁵

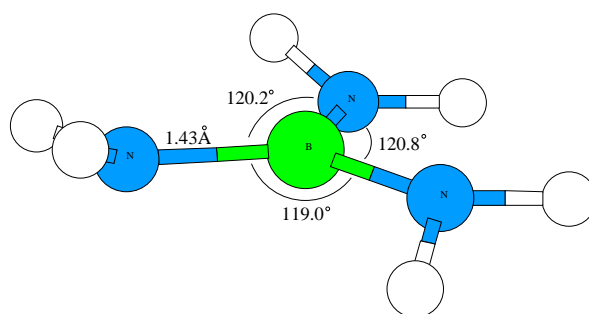


Abbildung 5.6: Triaminoboran

Hier die Gleichgewichtsparameter des Triaminoborans in tabellarischer Übersicht:

Koordinate	theor., SCF, DZP, Annahmen: C_{3v} , planar [42]	theor., SCF, STO-6G [43]	diese Arbeit
B-N[Å]	1.439	1.43	1.4279
\angle N-B-N[°]	120.0	120.0	120.00 (gemittelt)

Tabelle 5.3: Triaminoboran: Gleichgewichtsparameter

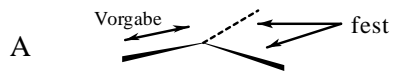
An diesem Molekül wurden verschiedene Verzerrungen vorgenommen. Es handelte sich dabei um Längenverzerrungen, Winkelverzerrungen und Pyramidalisierungsbewegungen. Aus einer schematischen Darstellung läßt sich genauer entnehmen, um welche Verzerrungen es sich dabei handelt (vgl. Abb. 5.7).

⁵Ein Erfahrungswert ist, daß Bindungen zu Wasserstoffatomen unter LDA-Näherung stets ca. 2pm zu lang beschrieben werden.

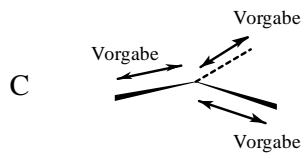
Längenverzerrungen:

(\longleftrightarrow bedeutet variabel)

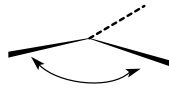
Einzelpunkt



Einzelpunkt/Optimierung



Winkelverzerrungen:



Pyramidalisierung:

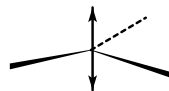


Abbildung 5.7: Am Triaminoboran erfolgte Verzerrungen

5.3.1.1 Längenverzerrungen

Was den Fall A der Skizze 5.7 anlangt, so wurde hier eine Bindungslänge um den Gleichgewichtsabstand von 143pm variiert, und zwar von 110pm bis 180pm. Das entsprechende Resultat der Energien ist der Auftragung 5.8 zu entnehmen. Man kann recht gut erkennen, daß im Stauchungsbereich bis zum untersuchten, unteren Grenzwert von 110pm sich das Verhalten der Bindungslängenvariation harmonisch beschreiben lassen wird.

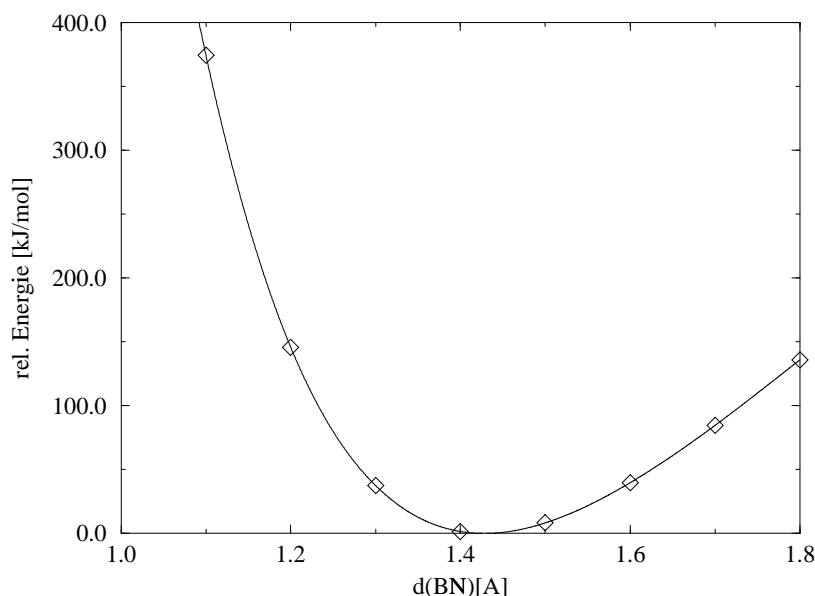


Abbildung 5.8: Längenverzerrung einer B–N-Bindung am Triaminoboran, Fall A

Wenn man den Fall B diskutiert, der dem Fall A entspricht, mit dem Unterschied, daß die beiden anderen B–N-Bindungen nachoptimiert wurden, so mutet es zunächst eigenartig an, daß in den beiden Auftragungen der Energie gegen die Bindungslängenvorgabe (5.8 und 5.9) kaum ein Unterschied festzustellen ist. Verschiedene Plots lägen sofort eine Kopplung der Parameter nahe. Eine Aussage darüber, ob nun eine Kopplung der Bindungslängen untereinander vorliegt oder nicht, läßt sich leichter treffen, indem man die „freigegebenen“, nachoptimierten Bindungslängen als Funktion der vorgegebenen Bindungslänge aufträgt. Dies ist in Abb. 5.10 geschehen.

Es ist recht deutlich zu erkennen, daß eine Kopplung vorliegt, die allerdings sehr schwach ist (man beachte die unterschiedlichen Skalen an Ordinate und Abszisse). Die gestrichelte Linie in der Graphik stellt das Ergebnis einer Linearen Regression dar, mit der angedeutet werden soll, daß im betrachteten Bereich eine lineare Beschreibung dieser Kopplung keine schlechte Näherung darstellt: die maximale Abweichung bei einer solchen Interpretation liegt im Bereich von 0.25pm und ist damit zu vernachlässigen.

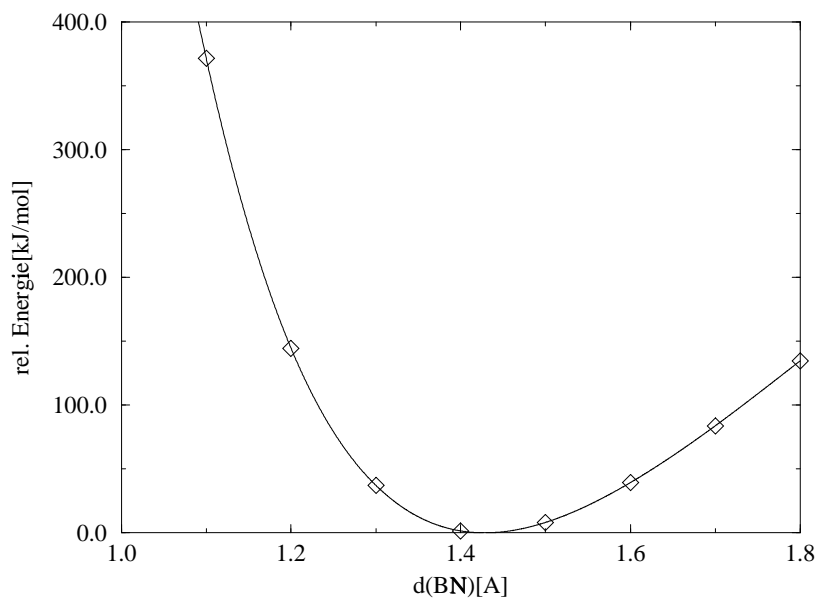


Abbildung 5.9: Längenverzerrung einer B–N-Bindung am Triaminoboran, Fall B

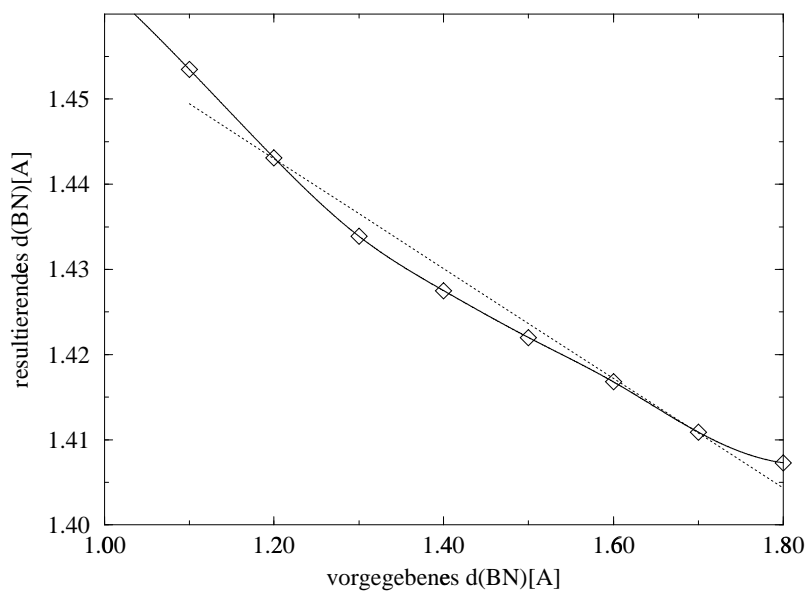


Abbildung 5.10: Längenverzerrung einer B–N-Bindung am Triaminoboran, Fall B; Auftragung der beiden B–N-Bindungslängen gegeneinander (gestrichelte Linie entspricht Linearer Regression)

Ein weiteres Ergebnis aus dem Feld der Längenverzerrungen sei angeführt. Es handelt sich bei diesen Rechnungen um die gleichzeitige Verzerrung aller drei B–N-Bindungen bei entsprechender Einzelpunktrechnung, also dem Fall C aus Abb. 5.7. Ein mit der Aussage der vorangegangenen Fälle A und B kongruentes Ergebnis ist hier, daß sich die Bindungslängenverzerrungen annähernd additiv bezüglich der aufzuwendenden Energie verhalten. So kann man das Potential bei einem gegebenen Abstand d des Falles A mit einem Faktor zwischen 3.3 und 3.48 multiplizieren und gelangt so zu dem entsprechenden Wert des Potentials bei simultaner Verzerrung von drei Bindungslängen. Auch hierzu diene eine graphische Auswertung (Abb. 5.11):

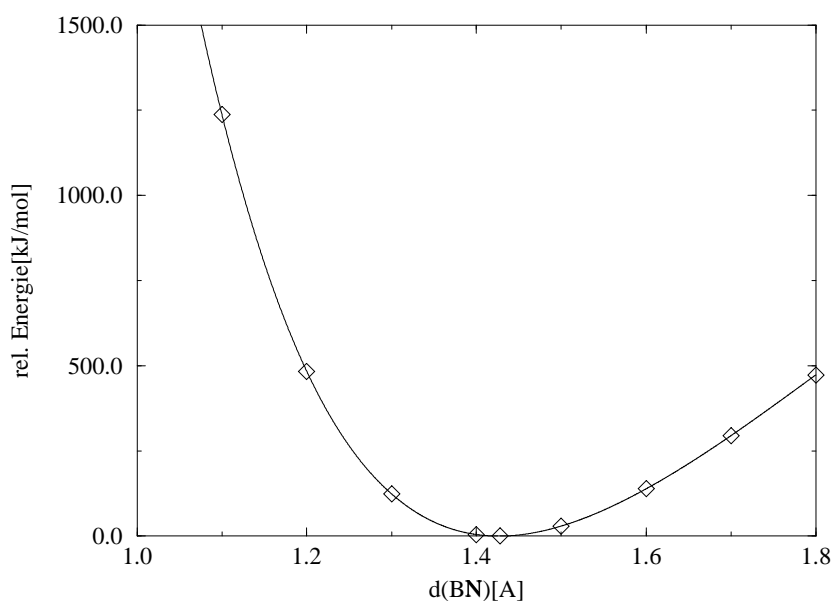


Abbildung 5.11: Längenverzerrung dreier B–N-Bindungen am Triaminoboran, Fall C; Auftragung der Energie gegen Bindungslänge B–N.

5.3.1.2 Winkelverzerrung

Für das Feld der Winkelverzerrungen sei bei dieser Verbindung lediglich ein Beispiel angeführt. Es handelt sich dabei um die bereits in Abb. 5.7 angedeutete Verzerrung *eines* N–B–N-Winkels über einen recht großen Bereich, und zwar eine Verengung um 20° auf 100° und ein Spreizen um ebenfalls 20° auf 140° . Innerhalb eines Intervalls von ca. $\pm 15^\circ$ um den Gleichgewichtswinkel von 120° finden wir auch hier die Möglichkeit einer quadratischen Näherung für diese Störung. Die Kurve verhält sich nicht symmetrisch zum Gleichgewichtswinkel von 120° . Möglicherweise wird aus Abb. 5.7 nicht ganz deutlich, daß dies am Vorhandensein der Wasserstoffe liegt, die unter leichter Pyramidalisierung am Stickstoff die Zuordnung einer D_{3h} -Symmetrie verhindern. Diese Störung durch Wasserstoffatome wird bei der Parameterisierung des Kraftfeldes herauszufiltern sein. Das Ergebnis ist der Auftragung 5.12 zu entnehmen:

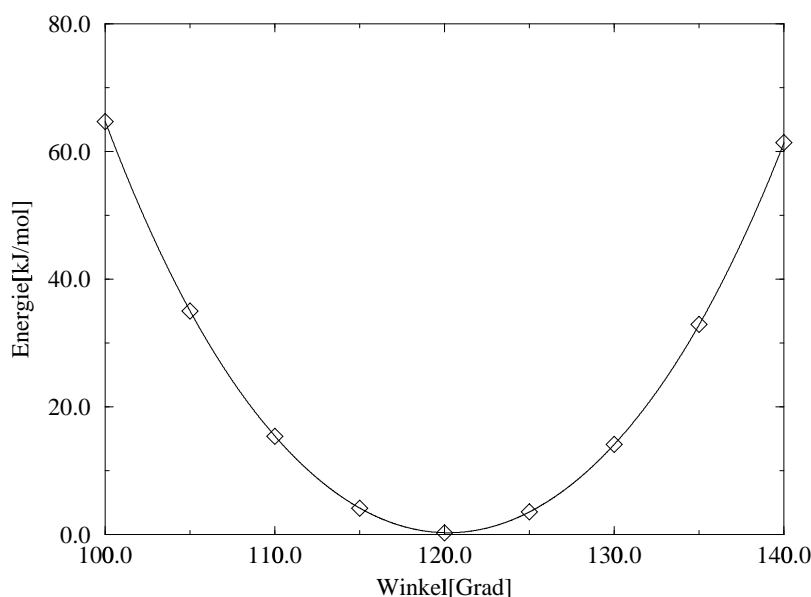


Abbildung 5.12: Winkelverzerrung eines N–B–N-Winkels am Triaminoboran gemäß der Abb. 5.7; Auftragung der Energie gegen den vorgegebenen Winkel in Grad

5.3.1.3 Pyramidalisierung

Auch eine Pyramidalisierung sollte im Hinblick auf eine Kraftfeldparameterisierung isoliert beschrieben werden. Drehungen, Bindungsverlängerungen oder -verkürzungen etc. sollten sich in der Berechnung des Potentials nicht niederschlagen. Daher muß eine Molekülspezifikation gefunden werden, die es auf möglichst einfache Weise erlaubt, die entsprechenden internen Koordinaten auf ihren Gleichgewichtswerten zu halten. Bei Bindungslängenveränderungen stellt dies kein Problem dar. Eine Pyramidalisierung hingegen bereitet u.U. wesentlich mehr Schwierigkeiten:

In beiden Gaussian-Versionen steht eine Spezifikation in kartesischen oder internen Koordinatensystemen zur Verfügung. Interne Koordinaten sind für diese Arbeit das geeignetere System, denn sie beschreiben ein Molekül durch Angabe von Bindungslängen, -winkeln und Diederwinkeln in Form einer sog. Z-Matrix. Der Aufbau einer Z-Matrix ist relativ einfach: In Zeile 1 steht das erste Atom, Zeile 2 gibt das zweite Atom und seinen Bindungsabstand zum ersten an. Zeile 3 beinhaltet Atom Nummer 3, eine Bindungslänge und einen Bindungswinkel, der sich aus den Atomen 1, 2 und 3 ergibt. Zeile 4 folgt diesem Rekursionsprinzip, benötigt jedoch zur eindeutigen Spezifikation einen Diederwinkel usw. Man erkennt bei diesem System, daß sich das Definieren eines Atomes x (mit Ausnahme des erstdefinierten) stets auf voranstehende Atome bezieht. Eine Pyramidalisierung läßt sich also angeben durch eine Z-Matrix wie diese:

```
1 Atom 1
2 Atom 2, Abstand(12)
3 Atom 3, Abstand(13), Winkel(123)
4 Atom 4, Abstand(14), Winkel(123), Dieder(1234)
:
```

Variation des Diederwinkels `Dieder(1234)` kommt einer Pyramidalisierung am Atom 1 gleich. Durch den Rekursionscharakter dieser Matrix verändern sich dabei die Parameter nachfolgender Atome. Auf diese Weise ändern sich interne Koordinaten von Atomen bzw. Atomgruppen, was nach der o.g. Prämisse nicht zulässig ist. Im Falle eines symmetrischen Moleküls kann man diesem Problem bisweilen durch Einführung von Dummy-Atomen begegnen (vgl. Abschnitt 5.1.3 und Ergebnisse von Triborylamin (5.3.2) weiter unten). Diese ermöglichen die gewünschte Fixierung der Koordinaten, die konstant gehalten werden müssen, durch Fixieren eines Symmetrieelementes.

Triaminoboran hat keine Symmetrieelemente außer dem der Einheit. Dummy-Atome sind hier nicht von Nutzen. Man ist entweder zur Wahl eines anderen, sehr abstrakten Koordinatensystems oder zur Umrechnung aller in Frage kommenden Koordinaten mit jeder Variation von `Dieder(1234)` gezwungen. Beides ist sehr zeitaufwendig und kompliziert; wie sich zeigte, führt an einer dieser Möglichkeiten kein Weg vorbei, will man die Pyramidalisierung korrekt erfassen. Bei Triaminoboran wurde eine Kopplung der Koordinaten in Kauf genommen. Die Z-Matrix der Eingabedatei und das Ergebnis einer solchen Rechnung seien nachfolgend angeführt:

```

1      B
2      N,1,R2
3      N,1,R3,2,W3
4      N,1,R4,2,W4,3,PYR
5      H,3,R5,1,W5,2,D5
6      H,4,R6,1,W6,2,D6
7      H,3,R7,1,W7,5,D7
8      H,4,R8,1,W8,6,D8
9      H,2,R9,1,W9,3,D9
10     H,2,R10,1,W10,9,D10
      Constants:
PYR    140.0 (180=planar) ***
R2      1.4279
R3      1.4239
R4      1.4274
R5      1.0156
R6      1.0161
R7      1.0157
R8      1.016
R9      1.0163
R10     1.0165
W3      120.8183
W4      118.9213
W5      122.3758
W6      120.6491
W7      122.2164
W8      121.572
W9      121.466
W10     120.2772
D5      3.2737
D6      24.7595
D7      -161.6001
D8      153.9264
D9      -2.0379
D10     -151.5457

```

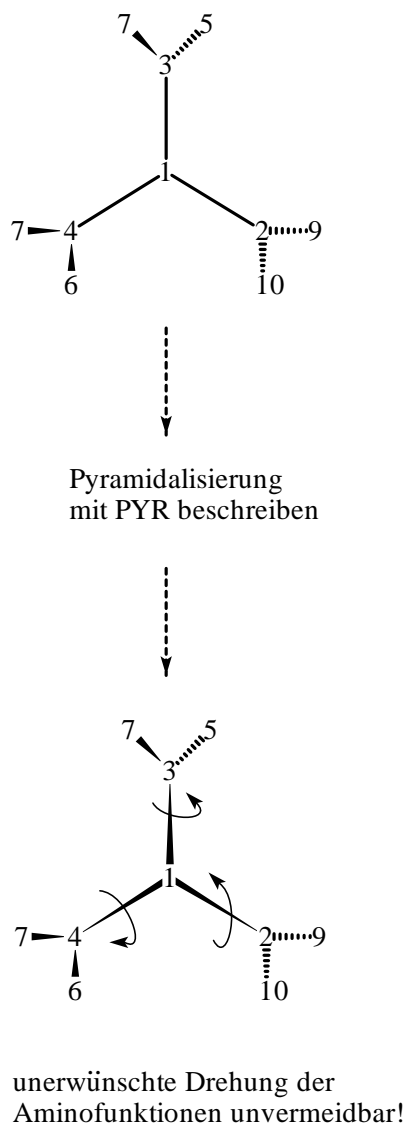


Abbildung 5.13: Probleme bei der Pyramidalisierungsbeschreibung von Triaminoboran

Wenn die Pyramidalisierung am zentralen Boratom über den Diederwinkel PYR definiert wird, so wird zwar gewährleistet, daß die Stickstoffatome 2, 3 und 4 die entsprechende Bewegung ausführen. Andererseits aber sind die Definitionen der Winkel D5 bis D10 an die ebendiese Atome gekoppelt.

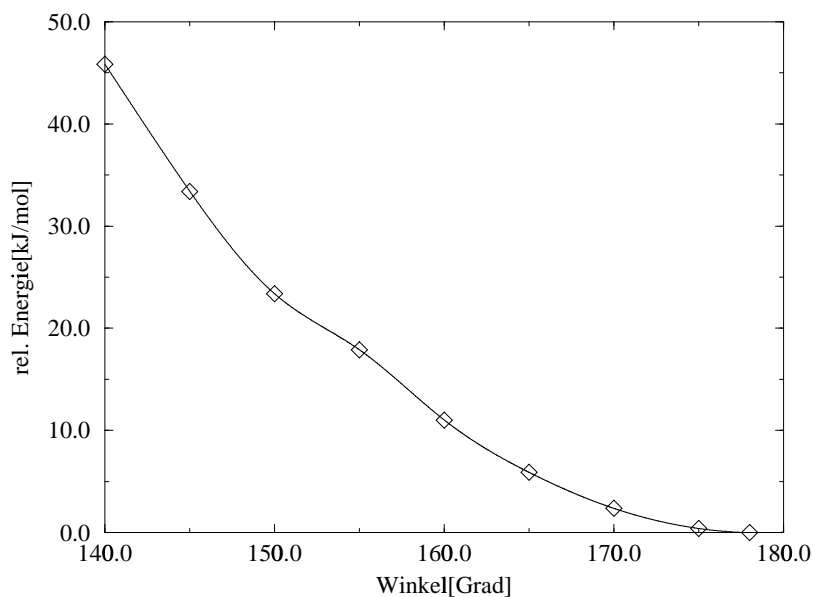


Abbildung 5.14: Pyramidalisierung gemäß obenstehender Z-Matrix; Auftragung der Energie gegen den vorgegebenen Diederwinkel PYR in Grad

Man kann (besonders im Vergleich mit Triborylamin, dessen Pyramidalisierung isoliert erfaßt werden konnte,) erkennen, daß die Kurve einen andersartigen Verlauf zeigt. Allerdings ist zu bedenken, daß eine Pyramidalisierung von 180° auf 140° unter der vorangegangenen Definition des Pyramidalisierungswinkels das Molekül tatsächlich weit weniger pyramidalisiert wird, als dies bei einer Pyramidalisierung von 90° auf 130° bei alternativer Definition (wie `bnx` in Abb. 5.23) der Fall wäre. So kann momentan keine eindeutige Erklärung für den flacheren Verlauf bei 150° bis 160° gegeben werden (Kopplungsartefakt oder realistische Gesamtenergie?). Um die Stärke des Effektes der Koordinatenkopplung evaluieren zu können, bedarf es eines Vergleiches mit wesentlich größerer Variation von PYR (bei jeweils ca. 112° nach den unterschiedlichen Definitionen entsprechen sich die verzerrten Molekülgeometrien). Als Fazit dieser Rechnung läßt sich heute lediglich ziehen, daß eine Inkaufnahme der Koordinatenkopplung vor einer weitergehenden Prüfung zu schlecht einschätzbaren Ergebnissen führt. Eine Korrektur an diesem Molekül muß noch vorgenommen werden.

5.3.2 Triborylamin

Das Molekül konnte aus programmtechnischen Gründen lediglich in C_2 -Symmetrie geometrieoptimiert werden, obwohl es die Symmetrieelemente der D_{3h} -Gruppe aufweist.

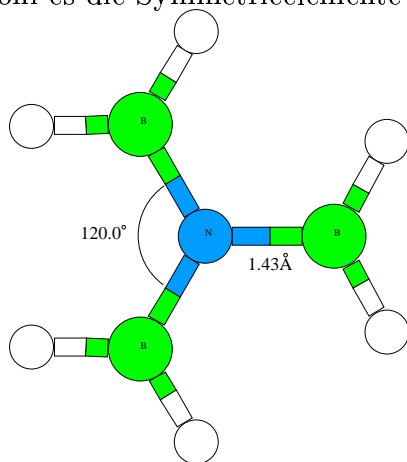


Abbildung 5.15: Triborylamin

Die optimierten Parameter des Triborylamins im Vergleich mit einer Arbeit von Gunder-
sen aus dem Jahre 1981 lauten:

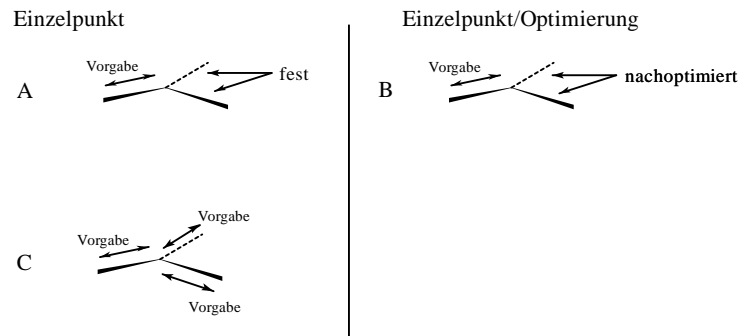
Koordinate	theor., [42], SCF, DZP-Basis Annahmen: C_{3v} , planar	diese Arbeit
N-B[Å]	1.461	1.437
\angle B-N-B[°]	120.0	120.0

Tabelle 5.4: Triborylamin: Gleichgewichtsparameter im Vergleich

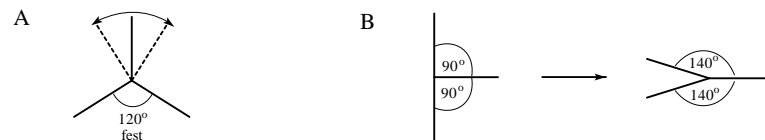
Mit einer Bindungslänge von 143.7pm liegt das Triborylamin geringfügig unter dem Wert des Triaminoborans von 143.9pm. Das Zuordnen der Quelle für Differenzen im Bereich von 0.2pm ist allerdings nicht mehr eindeutig. Hier werden die Grenzen der Methodik erreicht, daher sollte diesem Unterschied nicht allzuviel Bedeutung beigemessen werden. Ein Gedanke läßt den Trend allerdings sinnvoll erscheinen: die Koordination von drei Boratomen um ein Stickstoffatom erfordert aufgrund der höheren Kovalenzradien des Bor vermutlich etwas größere Abstände zum Zentralatom als im umgekehrten Fall.

Beim Triborylamin war es nicht zuletzt wegen seiner Symmetrie möglich, eine Vielzahl von Verzerrungen zu berechnen. Im Prinzip handelte es sich dabei um vergleichbare Störungen des Moleküls wie im Falle des Triaminoborans. Zum Zwecke der Veranschaulichung der Vorgänge auch hier eine graphische Übersicht:

Längenverzerrungen:
(\longleftrightarrow bedeutet variabel)



Winkelverzerrungen:



Pyramidalisierungen:
(X = Dummy-Atom)

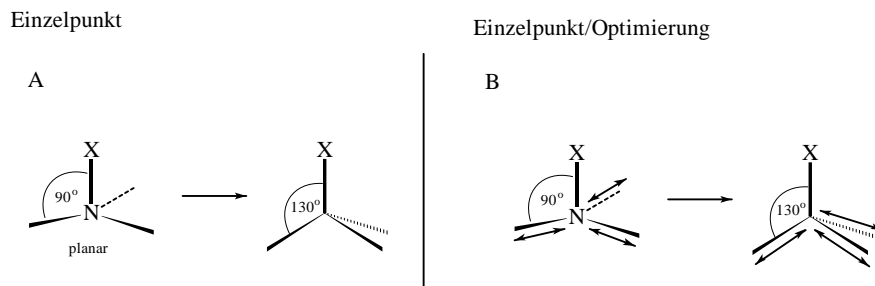


Abbildung 5.16: Am Borylamin vorgenommene Verzerrungen

5.3.2.1 Längenverzerrungen

Wie aus der Übersicht 5.16 ersichtlich, wurden die Längenverzerrungen analog zum Vorgehen bei Triaminoboran vorgenommen. Im Falle A handelte es sich um die Verzerrung einer N-B-Bindung, die beiden anderen wurden nicht relaxiert. Das Ergebnis fällt erwartungsgemäß aus:

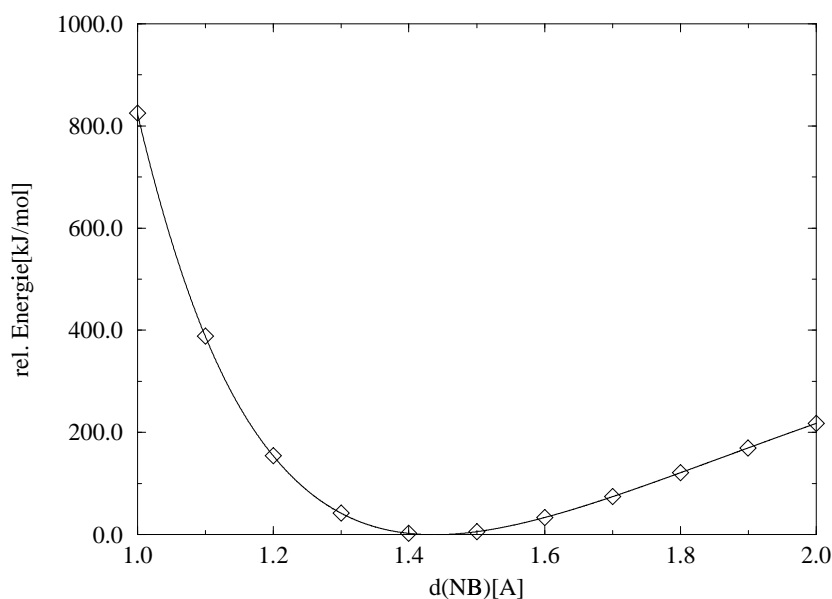


Abbildung 5.17: Längenverzerrung am Triborylamin gemäß Fall A der Übersicht 5.16; Potential als Funktion der vorgegebenen Länge N–B

Wie auch beim vorangegangenen Beispiel verhält sich die Bindung bei Stauchung eher harmonisch als bei einer Weitung. Dies steht im Einklang mit dem üblichen Verhalten von Bindungen. Auch die absoluten Werte sind durchaus vergleichbar. Eine Stauchung um 23.7pm auf 120pm erfordert beim NB_3H_6 154.4kJ/mol, beim BN_3H_6 entsprechen 23.9pm einem energetischen Bedarf von 145.6kJ/mol.

Der Fall B der Längenverzerrungen (vgl. Abb. 5.16) ist durch das Prüfen auf Kopplung der Verzerrung von oben mit den zwei verbleibenden N–B-Bindungen gekennzeichnet. Die graphischen Auswertungen 5.18 und 5.19 sollen die Ergebnisse anschaulich machen.

Auch hier ist das Verhalten der Verbindung parallel zu dem des Triaminoborans: Man konstatiert eine leichte Kopplung der Bindungslängen miteinander. Der Trend der geringfügig längeren Bindungen am Triborylamin setzt sich auch hier fort: So führt beispielsweise ein Stauchen der vorgegebenen Bindungslänge auf 110pm zu einer Länge von jeweils 146.2pm bei den beiden nachoptimierten N–B-Abständen. Der Wert für Triaminoboran beträgt 145.3pm. Auch der Kurvenverlauf ist vergleichbar und läßt sich in recht guter Näherung linear beschreiben.

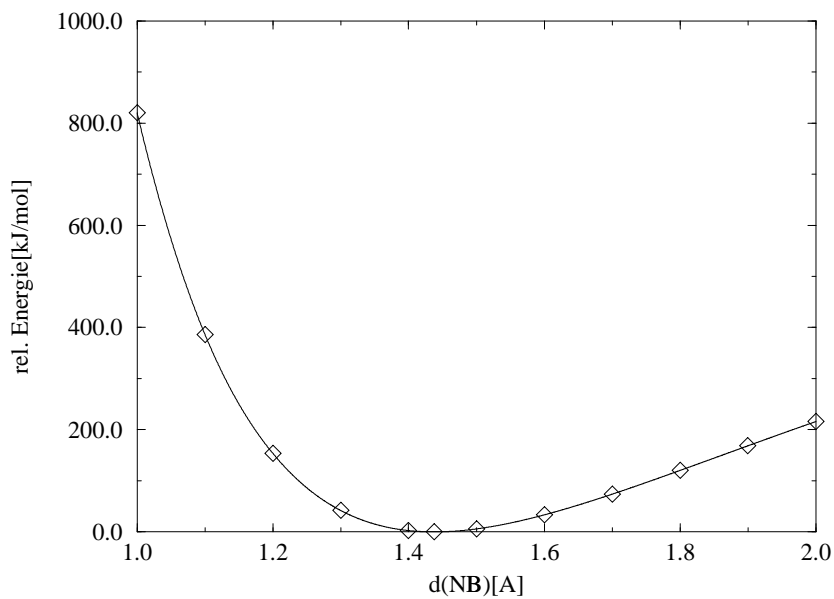


Abbildung 5.18: Längenverzerrung am Triborylamin gemäß Fall B der Übersicht 5.16; Potential als Funktion der vorgegebenen Länge N–B

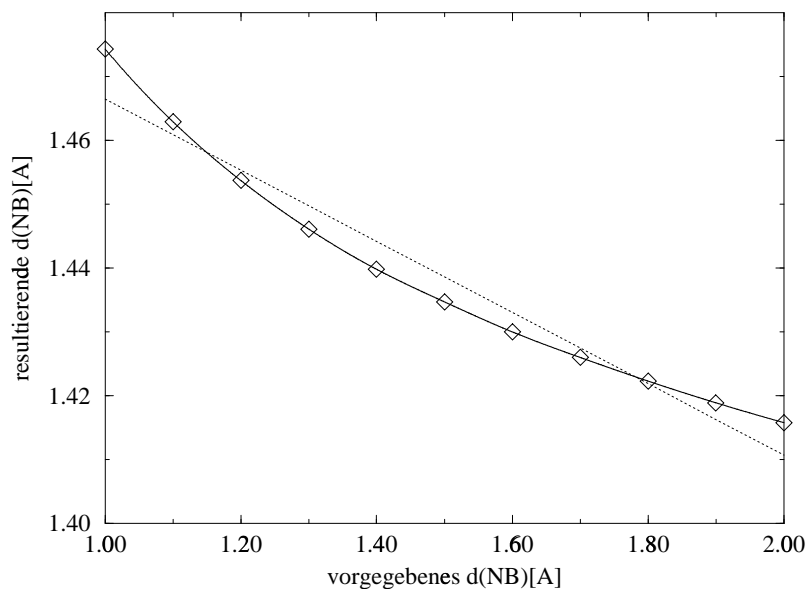


Abbildung 5.19: Längenverzerrung am Triborylamin gemäß Fall B der Übersicht 5.16; resultierende Länge der zwei nachoptimierten Bindungen N–B als Funktion der vorgegebenen (Lineare Regression ist gestrichelt eingetragen)

Eine letzte Rechnung bezüglich der Bindungslängenverzerrung am Triborylamin liefert gleichfalls eine ungefähre Additivität der Potentiale einzelner Bindungen. Nach den Ergebnissen beim Triaminoboran wurde dieses Ergebnis erwartet, handelt es sich doch um die gleichen Verknüpfungspartner Stickstoff und Bor. Eine quantitative Aussage kann der nachfolgenden Auftragsung 5.20 entnommen werden:

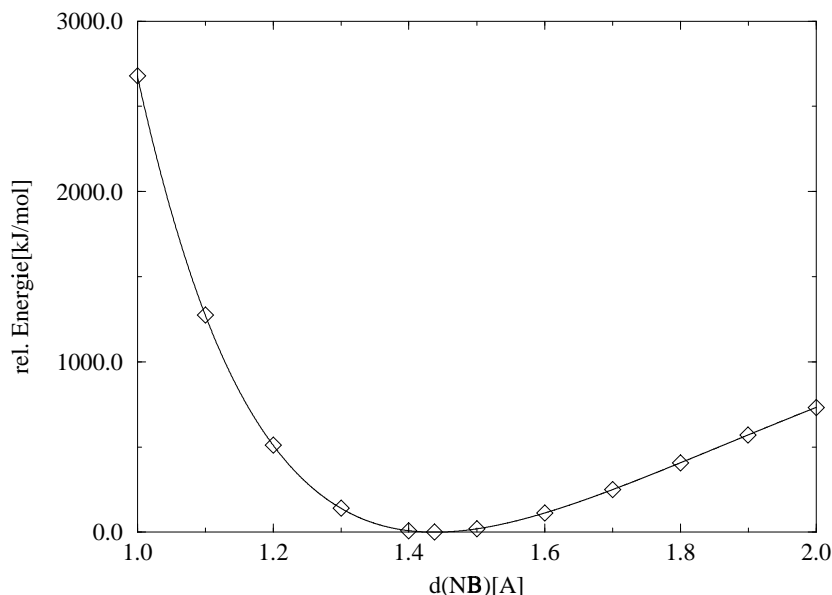


Abbildung 5.20: Triborylamin: „simultane“ Längenverzerrung dreier Längen gemäß Fall C der Übersicht 5.16; Potential als Funktion der vorgegebenen Längen N–B

5.3.2.2 Winkelverzerrungen

In puncto Winkelverzerrungen sollen zwei Rechnungen wiedergegeben werden, die beide in der Übersicht 5.16 verzeichnet sind. Im Falle A handelt es sich um das formale „Pendeln“ einer Bindung um das Zentrum Stickstoff. Dabei werden *zwei* Winkel verändert; der dritte Winkel wird auf dem dem Minimum entsprechenden Wert von 120° gehalten. Da das Molekül D_{3h} -symmetrisch ist, wird eine Funktion $E(\text{Winkel})$ erwartet, die symmetrisch um den Gleichgewichtswinkel von 120° ist. In der Tat hat das Ergebnis diese Form (vgl. Abb. 5.21).

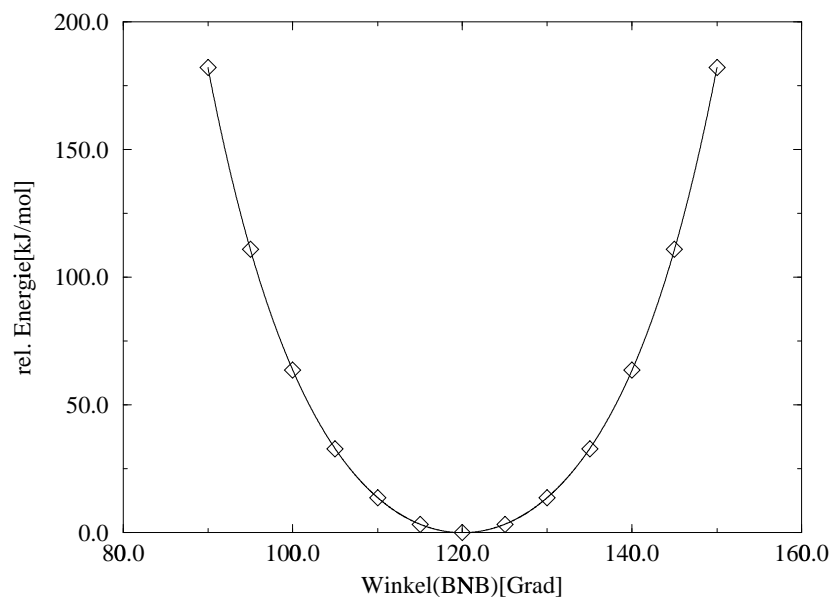


Abbildung 5.21: Winkelverzerrung am Triborylamin, Fall A der Skizze 5.16: Veränderung von zwei Winkeln durch „Pendeln“ einer Bindung um N

Die Potentialfunktion wird sich im Gleichgewichtsbereich ($120^\circ \pm 10$) harmonisch nähern lassen, bei stärkerer Verzerrung allerdings werden Funktionen höherer Ordnung den Verlauf approximieren müssen.

Der Fall B beschreibt einen Vorgang, bei dem *drei* Winkel gleichzeitig verändert werden. Startwert ist in diesem Falle nicht der Gleichgewichtswert, sondern ein Molekül, bei dem ein Winkel (BNB) 180° umfaßt. Die graphische Auswertung findet sich in Abbildung 5.22. Es leuchtet ein, daß bei Veränderung von *drei* Winkeln die Repulsionsanteile im Vergleich zum Fall A wesentlich bedeutender werden. Dies dokumentiert sich in annähernd doppelt so hohen Werten für eine entsprechende Spreizung und wird schnell aus der Ordinatenkalierung ersichtlich.

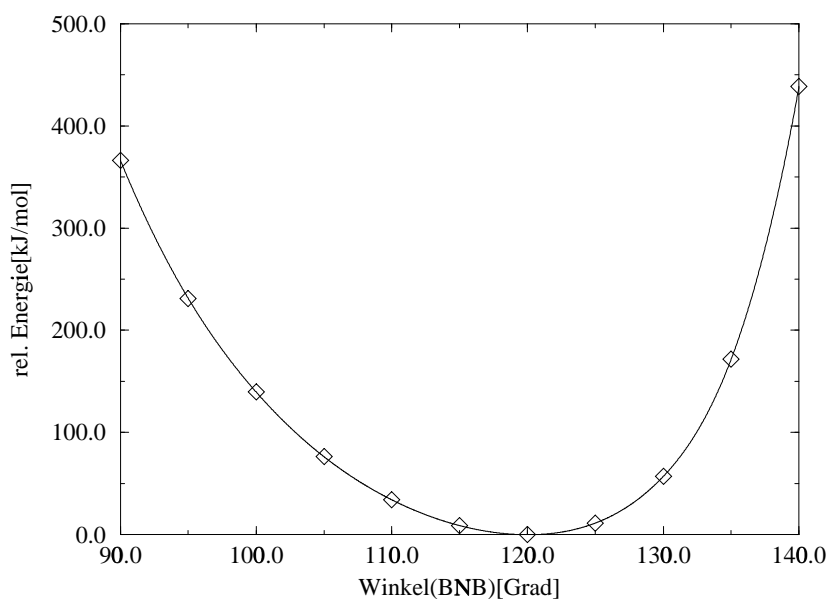


Abbildung 5.22: Winkelverzerrung am Triborylamin, Fall B der Skizze 5.16: Veränderung von drei Winkeln durch Spreizen eines BNB-Winkels

Hier läßt sich abschätzen, daß eine Näherung des Potentials in quadratischer Form nur für einen relativ kleinen Bereich um das Minimum zulässig ist (Abb. 5.22). Bereits eine Verzerrung um jeweils $\pm 10^\circ$ liefert eine Differenz der beiden Werte in der Größenordnung von 30kJ/mol. Das Spreizen der Winkel auf jeweils 140° von ca. 125° an schlägt sich in einem starken Ansteigen der potentiellen Energie nieder. Bei Verringerung der vorgegebenen Winkel auf 90° hingegen findet man einen der Verzerrung A vergleichbaren Verlauf, für die Beschreibung dieses (linken) Bereiches der Abhängigkeit werden wahrscheinlich kubische und quartische Funktionen zur Näherung dienen müssen.

5.3.2.3 Pyramidalisierungen

An dieser Stelle kann ein Beispiel mit Symmetrie unter Benutzung eines Dummy-Atoms bei der Molekülspezifikation gegeben werden. Die Beschreibung soll, um das Pendant zur Beschreibung beim Triaminoboran zu liefern, hier auch abgedruckt werden:

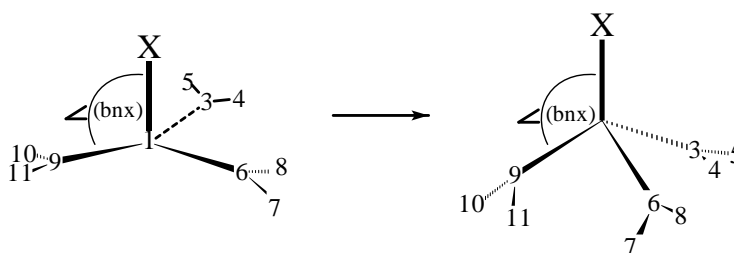


Abbildung 5.23: Triborylamin: Zur Spezifikation mit einer Z-Matrix; das Dummy-Atom ist mit X gekennzeichnet

Hier der Input für Rechnungen mit einer isoliert beschriebenen Pyramidalisierung durch den Winkel bnx ($\text{bnx}=90^\circ$ entspricht Planarität, wovon man sich leicht überzeugen kann):

```

1  n
2  X 1 nx
3  b 1 bn 2 bnx
4  h 3 hb 1 hbn 2 d4312
5  h 3 hb 1 hbn 2 -d4312
6  b 1 bn 2 bnx 3 d6123
7  h 6 hb 1 hbn 2 d4312
8  h 6 hb 1 hbn 2 -d4312
9  b 1 bn 2 bnx 6 d6123
10 h 9 hb 1 hbn 2 d4312
11 h 9 hb 1 hbn 2 -d4312
    Constants:
bn= 1.4379
hb= 1.2043
nx= 1.0
hbn=118.7932
d4312= 90.
d6123 120.
bnx= 90.0 bis 130.0 *** hier Angabe der Pyramidalisierung ***

```

Eine solche Spezifikation zieht keine ungewollte Drehung der Borylfunktionen nach sich. So erhält man als Ergebnis eine entsprechend „ungestörte“ Funktion der Energie vom Pyramidalisierungswinkel (Abb. 5.24).

Die funktionale Abhängigkeit wird sich im wesentlichen durch eine Exponentialfunktion beschreiben lassen. Eine Rechnung mit gekoppelten Koordinaten wurde durchgeführt, brachte aber, wie im Fall des Triaminoborans, keine verwertbaren Ergebnisse. Hingegen ist eine Untersuchung der Kopplung zwischen dem Vorgang einer Pyramidalisierung und Bindungslängenänderungen interessant. Aus Gründen der Anschaulichkeit sei als Ergebnis einer solchen Berechnung, dem Fall B der Pyramidalisierungen in Abb. 5.16, in Form einer Graphik dargestellt, die nicht die Gesamtenergie, sondern die resultierenden Bindungslängen $d(\text{B-N})$ als Funktion des Pyramidalisierungswinkels bnx aufzeigt (Abb. 5.25).

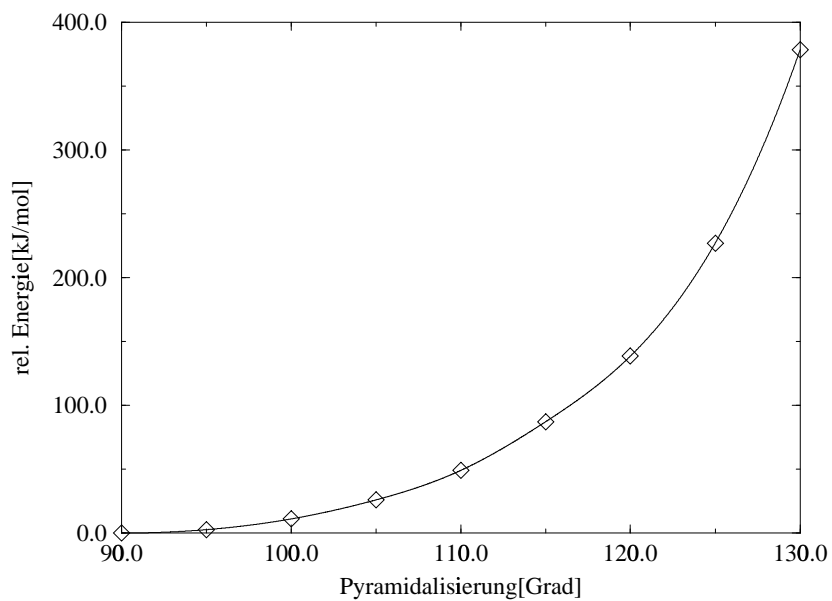


Abbildung 5.24: Triborylamin: Gesamtenergie als Funktion des Pyramidalisierungswinkels bnx , Fall A der Abb. 5.16

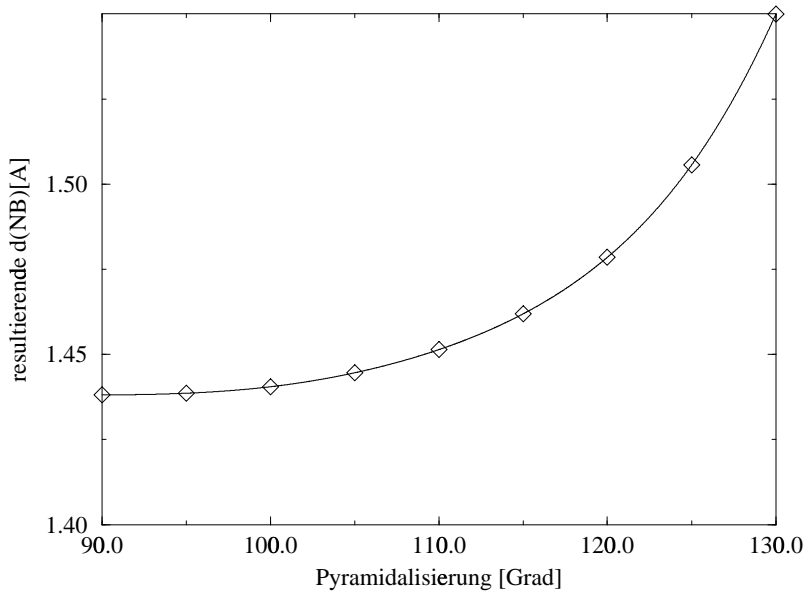


Abbildung 5.25: Triborylamin: Jeweils resultierender Abstand dreier N–B-Bindungen als Funktion einer induzierten Pyramidalisierung, vgl. Fall B, Abb.5.16

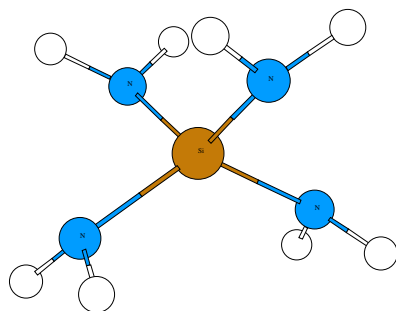
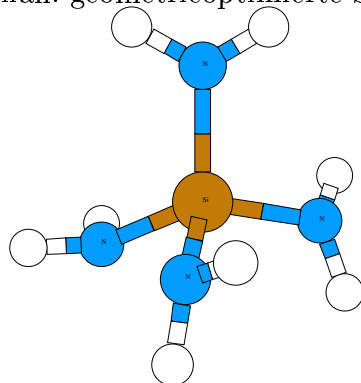
Hier wird sehr deutlich, daß *keine* lineare Beziehung zwischen Pyramidalisierung und Bindungslängen besteht; die funktionale Form entspricht ebenfalls eher der einer Exponentialfunktion. Allerdings muß konstatiert werden, daß selbst bei einer extremen Störung des Moleküls lediglich eine Bindungslängenvariation von ca. 11pm eintritt. An dieser Stelle sei ein Vergleich mit anderen Verbindungen gegeben: Sowohl im Falle des Borazins als auch beim Bornitrid liegen Bindungsverhältnisse vor, die auf einen gewissen π -Bindungsanteil der Bor–Stickstoff-Bindung schliessen lassen. Ihre Bindungslängen werden mit 144.6pm für BN als Feststoff und 143.6pm im Falle des Borazins angegeben, was signifikant zwischen den Werten einer berechneten Einfachbindung von 151pm und einer Doppelbindung (131pm) zwischen Bor und Stickstoff liegt. Man kann sehr anschaulich die Änderung der Bindungslänge mit der induzierten Pyramidalisierung der Graphik entnehmen. Im planaren Minimum liegen mit 143.7pm Bindungslänge dem Borazin vergleichbare Abstände vor, die sich mit fortschreitender Pyramidalisierung aufweiten und bei 120° in den Bereich der „typischen“ Einfachbindungslänge fallen. Offenbar wird das zumindest teilweise vorhandene π -System durch die Verzerrung abgebaut.

5.3.3 Tetraminosilan

5.3.3.1 Optimierte Strukturen

Im Falle des Tetraminosilans wurden zwei Minima berechnet. Es handelt sich dabei um ein (fast) S_4 -symmetrisches Molekül und eines in D_{2d} -Symmetrie, das um etwa 13kJ/mol stabiler ist. Da die stabilere D_{2d} -Form erst *nach* der Geometrieoptimierung der S_4 -Verbindung gefunden wurde, beschränken sich die Verzerrungsexperimente bisher auf letzteres. Doch auch eine Berechnung einer geringfügig instabileren Verbindung ist im Hinblick auf die Struktur amorpher Festkörper sinnvoll. Man sollte sie nicht im vorhinein als überflüssig verwerfen. Andere Arbeiten zu diesem Molekül sind im übrigen nicht bekannt.

Graphiken und Geometrieparameter der jeweils optimierten Strukturen sind in den Abb. 5.26 und 5.27 bzw. der Tabelle 5.5 zu finden.

Abbildung 5.26: Tetraminosilan: geometrieoptimierte Struktur mit D_{2d} -SymmetrieAbbildung 5.27: Tetraminosilan: geometrieoptimierte Struktur mit S_4 -Symmetrie

Koordinate	S_4 -Struktur	D_{2d} -Struktur
Si-N[Å]	1.7214 (gemittelt)	1.7228
N-H[Å]	1.0202	1.0195
\angle N-Si-N[°]	2x 101.53	2x 126.10
\angle N-Si-N[°]	4x 113.36	4x 101.85
E_{rel} [kJ/mol]	0.0	-12.9

Tabelle 5.5: Tetraminosilan: Geometrieparameter zweier Minima (S_4 und D_{2d}); relative Gesamtenergie zueinander

5.3.3.2 Längenverzerrungen

Die Verzerrungen an diesem Molekül umfaßten bisher die Längenverzerrung nur *einer* (Fall A) bzw. aller *vier* Si-N-Bindungslängen (Fall B). Es hat den Anschein, daß sich auch hier wie bei den vorangenannten Verbindungen nur eine relativ schwache Kopplung der Bindungen untereinander feststellen läßt, denn eine näherungsweise Additivität der in ihrer Form nach dem Morse-Potential ähnlichen Auftragungen ist auch hier gegeben (Abb. 5.28 und 5.29). Die Faktoren, um von einer Bindungslängenstörung auf den Wert für *vier* entsprechende Störungen zu gelangen, liegen zwischen 4.32 und 4.41.

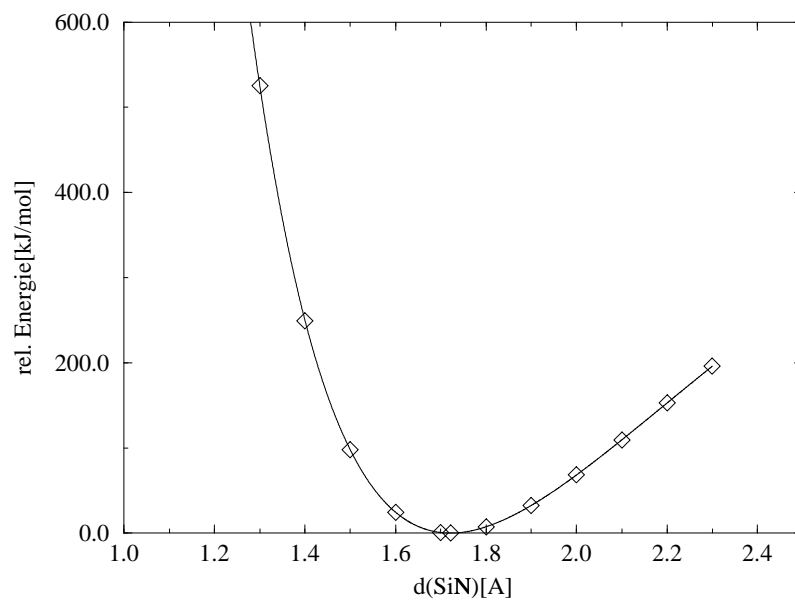


Abbildung 5.28: Tetraminosilan: Längenverzerrung nur einer Si-N-Bindung, jeweils Einzelpunktrechnung ohne Optimierung

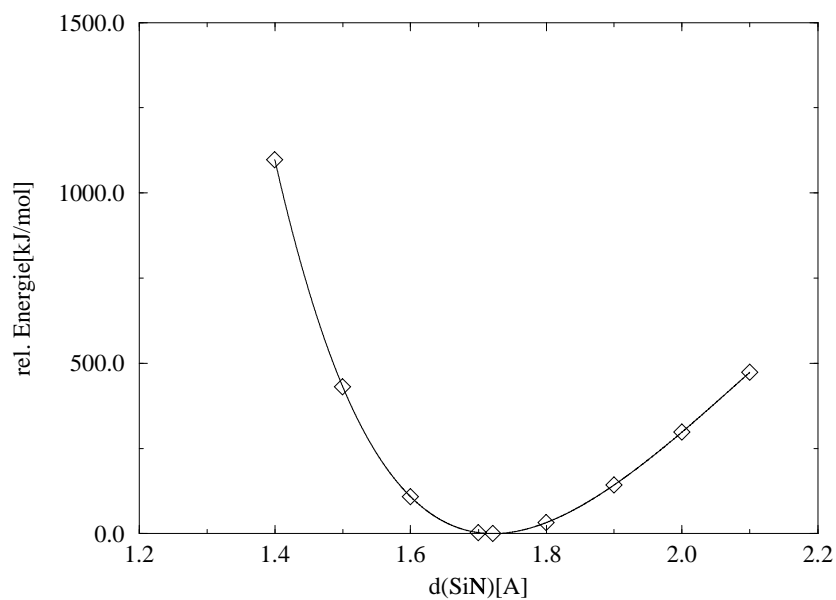


Abbildung 5.29: Tetraminosilan: Längenverzerrung aller Si-N-Bindungen, jeweils Einzelpunktrechnung ohne Optimierung

5.3.4 Trisilylamin

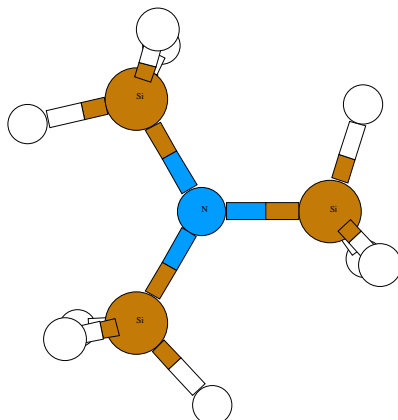


Abbildung 5.30: Trisilylamin: geometrieoptimierte Struktur

Das Molekül ist ein im Rahmen dieser Arbeit seltenes Beispiel für eine raumstabile Verbindung. Als erstes Beispiel für ein Molekül mit planarem Stickstoff und der Koordinationszahl 3 erlangte es im Jahre 1951 durch Hedbergs Elektronenbeugungsexperimente in der Gasphase Berühmtheit.[44] In der nachfolgenden Zeit sind einige andere experimentelle Ergebnisse veröffentlicht worden, die das Molekül auch im Kristallverband untersuchen.[45, 46, 47, 48, 49, 50]

Wegen der relativ schwachen Elektronendonoreigenschaften verglichen mit denen des Methylanalogons Trimethylamin und der damit verbundenen, häufigeren Disproportionierungsreaktionen wurde das Trisilylamin zu einem Molekül, dem einiges an Aufmerksamkeit geschenkt wurde. Auch einige theoretische Gruppen thematisierten es im Rahmen der Diskussion einer Bindung zwischen Stickstoff und Silicium. Experimentelle Werte sowie Ergebnisse von anderen theoretischen Arbeiten für den Si-N-Bindungslänge und den Winkel ($\angle\text{Si-N-Si}$) sollen denen dieser Arbeit gegenübergestellt werden (Tab. 5.6).

Koord.	exp.[44] El.-Beug., Gasph.	exp.[45] Gasph.	exp.[46] Rö-Beug., Kristall	theor.[47] SCF, 6-21G, Gasph.	theor.[48] SCF, 3-21 Gasph.	hier LDA, 6-31G*
Si-N[Å]	1.738	1.734	1.729	1.76	1.767	1.737
$\angle\text{Si-N-Si}[\text{°}]$	119.6	120.0	120.0	119.99	119.93	119.99

Tabelle 5.6: Trisilylamin: Geometrieparameter aus Experiment und Theorie; im Falle dreier unterschiedlicher Winkel oder Bindungslängen wurden die Werte gemittelt.

Man erkennt im Vergleich mit den Experimenten eine durchaus gute Übereinstimmung in Längen und Winkelparametern mit den Dichtefunktionalergebnissen. Auch stimmen die (hier nicht angeführten) Diederwinkel (H, Si, N, H), d.h. die Stellung der Silylgruppen zueinander in der LDA-Näherung gut mit den von Barrow gemessenen Werten überein. An diesem Molekül läßt sich erneut die Leistungsfähigkeit der Dichtefunktionaltheorie unter Benutzung des S-VWN-Funktionals untermauern (vgl. 5.2).

5.3.4.1 Längenverzerrungen

Es wurden am Trisilylamin die gleichen Längenverzerrungen vorgenommen wie beim Triborylamin bzw. beim Triaminoboran (vergleiche dazu Abb. 5.16). Im Fall der Variation (ohne Optimierung) nur einer N–Si-Bindung erhält man das in Abb. 5.31 gezeigte Resultat.

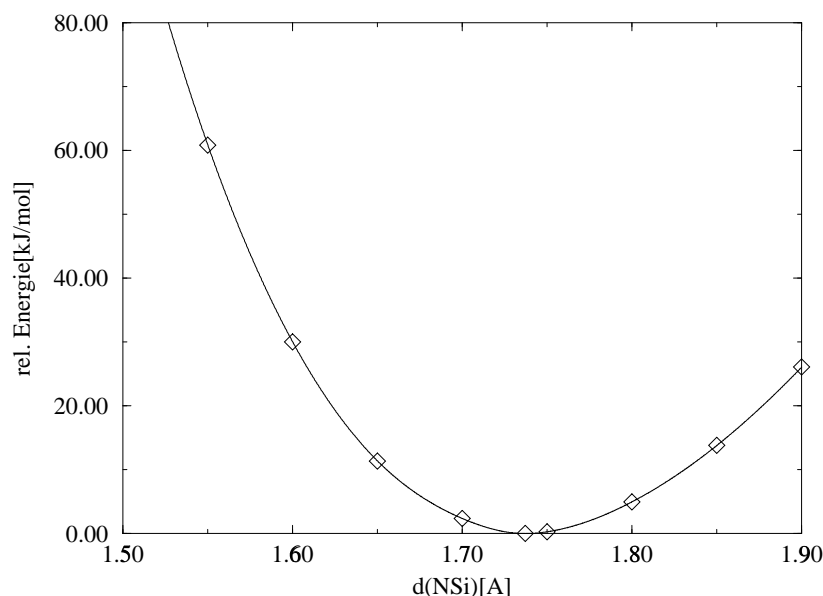


Abbildung 5.31: Trisilylamin: Verzerren einer N–Si-Bindungslänge, analog dem Fall A aus Abb. 5.16

Das Ergebnis zeigt einen erwarteten Verlauf, bei dem lediglich im Bereich von ca. ± 7 pm um den Gleichgewichtsabstand von 173.7 pm harmonisch genähert werden kann. Bereits bei ca. 180 pm Bindungslänge ist eine quadratische Funktion nicht mehr hinreichend.

Betrachtet man die gleichzeitige Verzerrung aller drei Bindungslängen N–Si, so stellt man auch hier eine Additivität der aufzuwendenden Energien fest. Das Ergebnis ist in Abb. 5.32 sichtbar gemacht.

Zur Kopplungssituation der Bindungen untereinander läßt sich — wie oben bereits geschehen — eine graphische Auftragung von jeweils resultierenden Bindungslängen als Funktion einer vorgegebenen anfertigen. Man entnimmt einer solchen Graphik, daß eine im Vergleich zu den bisher besprochenen Verbindungen sehr geringe Kopplung vorliegt, die ebenfalls linear genähert werden kann (vgl. Abb. 5.33)

Auch wenn der Graph der Ergebnisse an der Vorgabelänge von 180 pm eine Schulter zeigt, so liegt diese Abweichung durchaus im Bereich einer linearen Näherungsmöglichkeit, denn man liest an der Ordinate ab, daß die koppelnden Bindungslängen um weniger als 0.25 pm von einem Wert bei linearer Beschreibung abweichen; vermutlich fielen diese sehr geringen Abweichungen bereits unter die Schwellwerte der Konvergenzkriterien während der Optimierung.

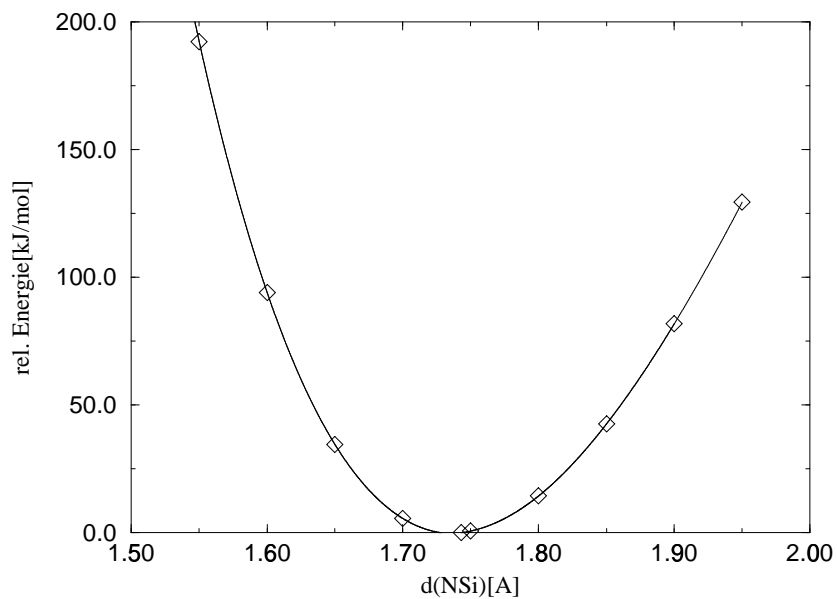


Abbildung 5.32: Trisilylamin: Verzerren von drei N–Si-Bindungslängen, analog dem Fall C aus Abb. 5.16

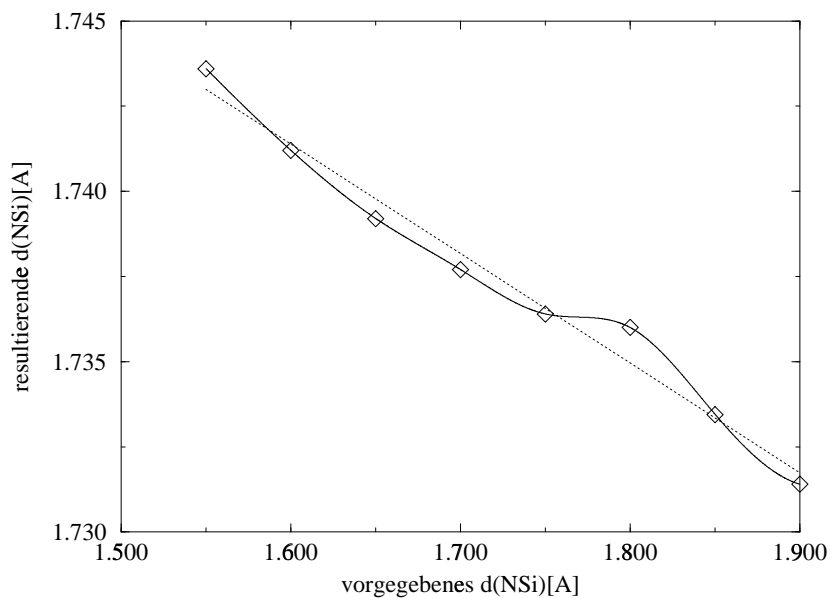


Abbildung 5.33: Trisilylamin: Kopplungsverhalten zweier Bindungslängen N–Si bei Verzerrung einer anderen; Lineare Regression ist gestrichelt angedeutet

5.3.4.2 Winkelverzerrung

Eine zum Fall B der Winkelverzerrungen in Abb. 5.16 parallele Störung (Variation von drei Winkeln durch „Auffalten“ eines Si–N–Si-Winkels) wurde ebenfalls beim Trisilylamin berechnet. Das Ergebnis stellt sich in der folgenden Form dar:

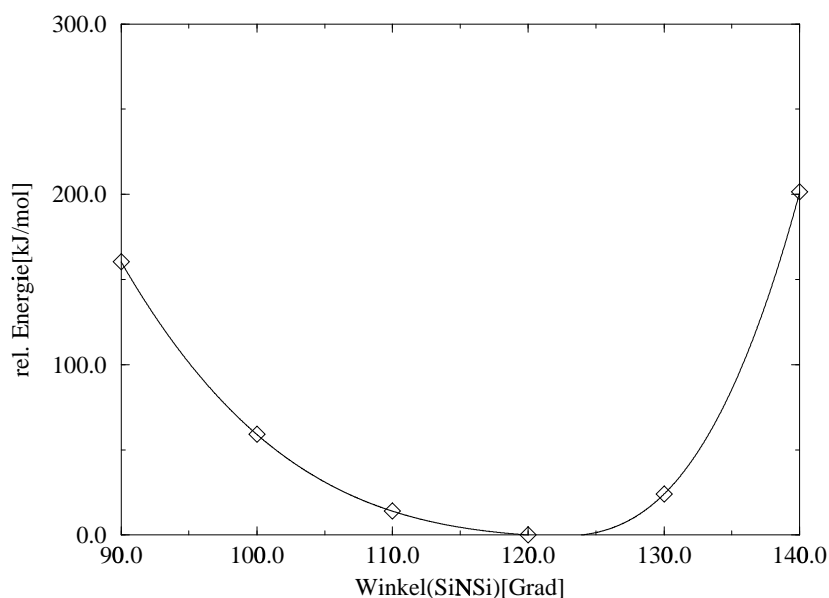


Abbildung 5.34: Trisilylamin: Potentialverlauf unter Variation dreier Winkel gemäß Fall C der Winkelverzerrungen in Abb. 5.16

Das Trisilylamin zeigt in der Tendenz den gleichen Verlauf wie die entsprechende Kurve beim Triborylamin. Die Absolutwerte liegen hingegen wesentlich unter denen des Triborylamins.

5.3.5 Boryldisilylamin, $N(BH_2)(SiH_3)_2$

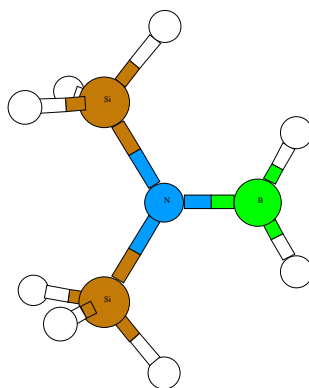


Abbildung 5.35: Boryldisilylamin: Geometrieoptimierte Struktur der Verbindung

In diesem und dem nächsten Unterkapitel werden die ternären Verbindungen Boryldisilylamin und Diborylsilylamin diskutiert. Im ersten Beispiel wurden nach erfolgter Geo-

Längenverzerrungen:

Parameter	Werte im berechneten Minimum
N-Si [Å]	1.7574
N-B [Å]	1.4062
$\angle(\text{SiNSi}) [^\circ]$	117.77
$\text{Si}(\text{SiNB}) [^\circ]$	121.1 (gemittelt)

A

B

Tabelle 5.7: Parameter der relaxierten Struktur von Boryldisilylamin



Winkelverzerrung:

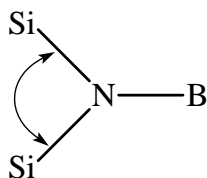


Abbildung 5.36: Verzerrungen und Kopplungsuntersuchungen am Boryldisilylamin

metrieoptimierung des Moleküls Längenverzerrungen vorgenommen, eventuelle Längenkopplungen anderer Bindungen erfaßt und die Winkeldeformation untersucht. Die Geometrieoptimierung führte auch bei einer Verbindung mit nur zwei Silylfunktionen am zentralen Stickstoff zu einem fast planaren Molekül (Abb. 5.35). Die Bindungslängen und -winkel sind gemäß obenstehender Tabelle (5.7) berechnet worden.

5.3.5.1 Längenverzerrungen

Am Boryldisilylamin sind Verzerrungen und Kopplungsuntersuchungen vorgenommen worden, deren System in Abb.5.36 verdeutlicht werden möge.

Für den Fall A, eine Verzerrung der Stickstoff-Silicium-Bindung unter „Festfrieren“ der beiden verbleibenden Längen findet sich ein Ergebnis der folgenden Form:

Die Potentialkurve zeigt einen klassischen Verlauf. Eine harmonische Approximation wird nur im recht kleinen Bereich von $\pm 5\text{pm}$ um den Gleichgewichtswert von 175pm möglich sein. Eine Untersuchung auf entsprechende Kopplungseffekte bezüglich der Stickstoff-

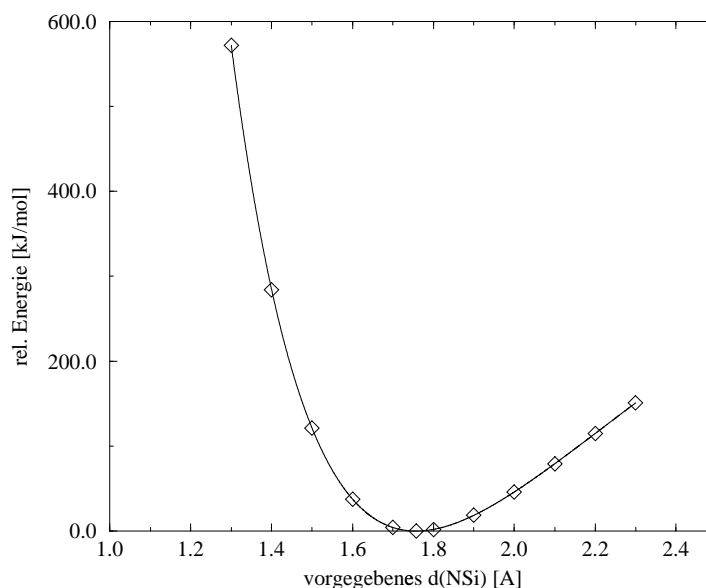


Abbildung 5.37: Boryldisilylamin: Verzerren einer N–Si-Bindung

Bor-Bindungslänge (Fall B in Graphik 5.36) liefert die Auftragung der beiden Längen gegeneinander, was in Abb. 5.38 vorgenommen wurde.

Es läßt sich erkennen, daß auch hier eine Abhängigkeit der beiden Bindungslängen besteht, die sich relativ gut in linearer Form nähern läßt. Die Stärke der Kopplung ist ungefähr vergleichbar mit derjenigen des Trisilylamins (vgl. Abb 5.33). Der Fall C, die Verzerrung einer Stickstoff–Bor-Bindungslänge erweist sich als vergleichbar zu den bereits dokumentierten Fällen mit gleichen Bindungspartnern (Abb. 5.39).

Auch für diesen Fall, den Fall D der Skizze 5.36, wurden Existenz, Form und Stärke einer Kopplung mit andersartigen Bindungen beleuchtet. Die graphische Auswertung liest man in Form der resultierenden Bindungslänge der beiden Bindungen Si–N in der Abbildung 5.40 ab.

Die Kopplung zeigt erneut annähernd lineares Verhalten. Abweichungen von der Linearen Regression liegen im Bereich von 0.25pm und erscheinen somit unbedeutend.

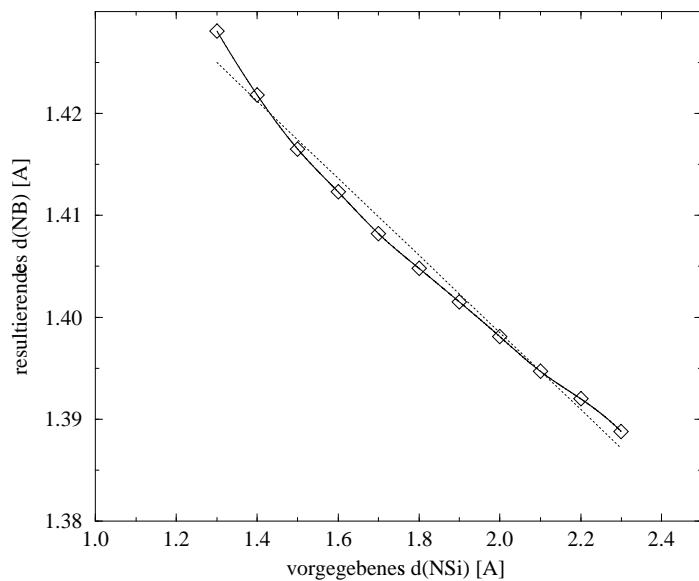


Abbildung 5.38: Boryldisilylamin: Verzerren einer N-Si-Bindung; Kopplungsuntersuchung bezüglich der N-B-Bindung; Lineare Regression gestrichelt

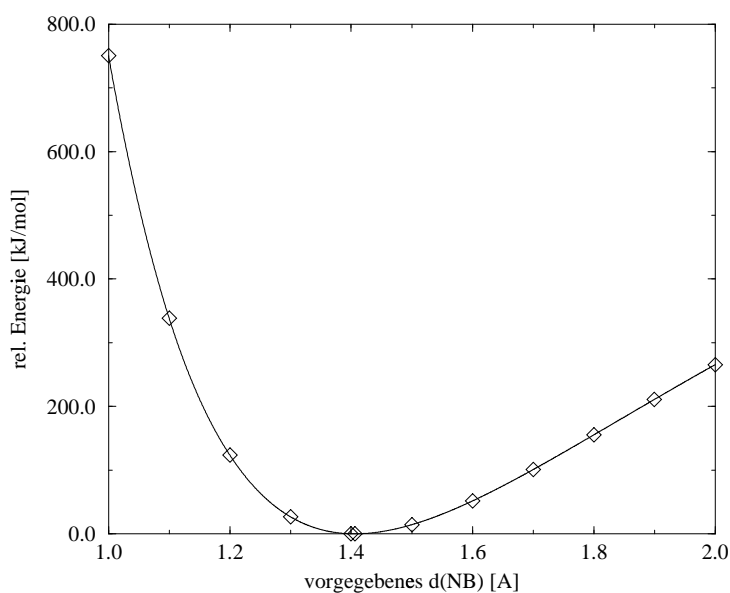


Abbildung 5.39: Boryldisilylamin: Verzerren einer N-B-Bindung

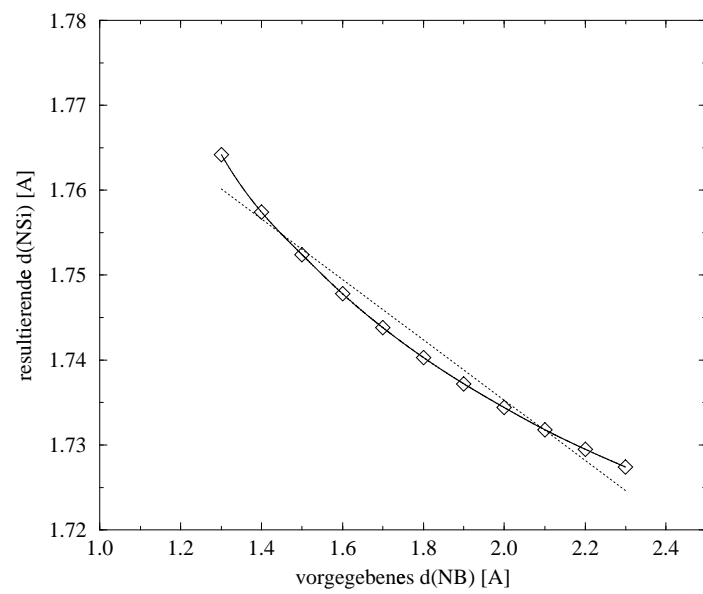


Abbildung 5.40: Boryldisilylamin: Verzerren einer N-B-Bindung; Auftragung der resultierenden N-Si-Bindungslänge als Funktion der Vorgabe der Störung von $d(\text{N-B})$; Lineare Regression gestrichelt

5.3.5.2 Winkeldeformation

Wie bereits in der Skizze 5.36 eingezeichnet, wurde bereits eine Winkeldeformation von Boryldisilylamin berechnet. Es handelt sich dabei um das Aufweiten des Si–N–Si-Winkels. Wie in den vorangegangenen Fällen diene auch hier eine Auftragung der erhaltenen Gesamtenergie einer LDA-Rechnung als Funktion des vorgegebenen Winkels in Grad zur Visualisierung der Ergebnisse (Abb. 5.41).

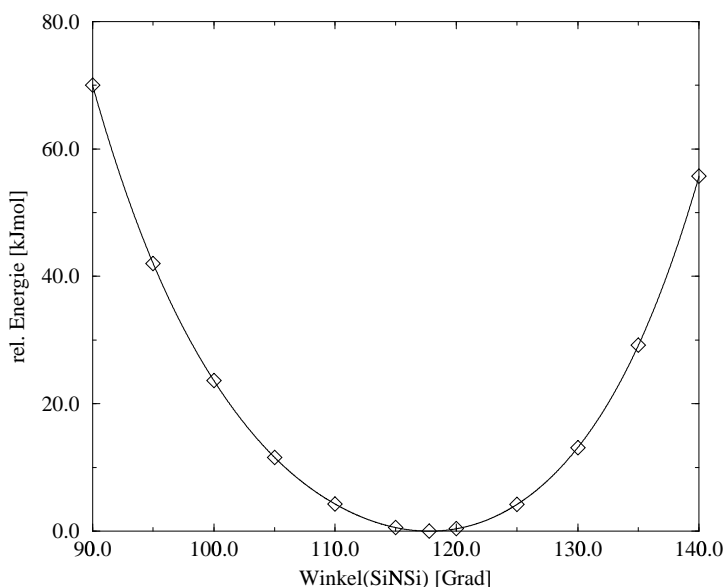


Abbildung 5.41: Boryldisilylamin: Verzerren des Winkels (SiNSi); erhaltene Gesamtenergie als Funktion der Winkelvorgabe

5.3.6 Diborylsilylamin, $N(\text{BH}_2)_2(\text{SiH}_3)$

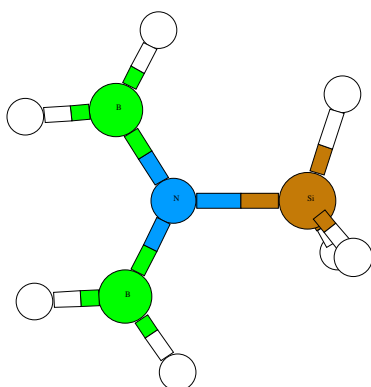


Abbildung 5.42: Diborylsilylamin: Geometrieoptimierte Struktur der Verbindung

Das gefundene Minimum der Energiehyperfläche dieser Verbindung weist Strukturparameter auf, die in der Übersicht 5.8 tabelliert wurden. Auch hier findet sich eine fast vollständige Planarität am Stickstoff, Bor ist — wie in allen untersuchten Verbindungen

Parameter	Werte im berechneten Minimum
N-Si [Å]	1.7734
N-B [Å]	1.4225 (gemittelt)
$\angle(\text{SiNB})[^\circ]$	116.57 und 122.37
$\angle(\text{BNB})[^\circ]$	121.04

Tabelle 5.8: Parameter der relaxierten Struktur von Diborylsilylamin

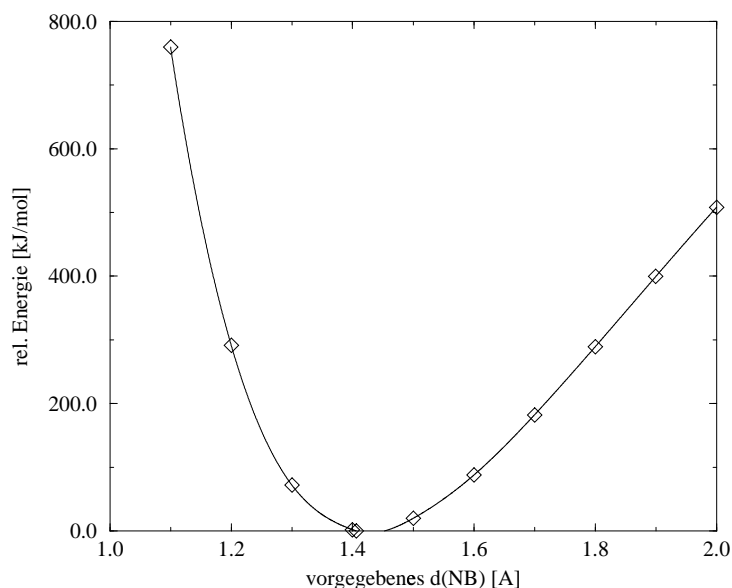


Abbildung 5.43: Diborylsilylamin: Bindungslängenstörung der beiden N-B-Bindungen; Gesamtenergie gegen jeweils vorgegebene Bindungslänge N-B

— trigonal planar koordiniert. Aufgrund der Stellung der Silylgruppe zur Ebene (Si-N-B-B) findet man zwei unterschiedliche Winkel(SiNB), den etwas größeren auf der Seite, auf der ein Wasserstoffatom ebenfalls in der Ebene (Si-N-B-B) liegt.

Im Rahmen der Untersuchungen dieser Arbeit konnten bei diesem Molekül neben dem Auffinden einer Struktur im Minimum bereits drei Untersuchungen bezüglich des Verhaltens von Längenvariationen vorgenommen werden. Fall eins ist durch das Fixieren der N-Si-Bindungslänge bei vorgegebenen Bor-Stickstoffabständen gegeben, eine Kopplungsuntersuchung zwischen Bor-Stickstoff- und Stickstoff-Silicium-Bindungslängen ist Gegenstand einer zweiten Rechnung. Die Schilderungen zum Diborylsilylamin sollen mit der Dokumentation des Verhaltens der Stickstoff-Silicium-Bindung abgeschlossen werden.

Zum ersten System erhaltene Gesamtenergien sind in Abb. 5.43 als Funktion der jeweils vorgegebenen Bindungslänge der beiden Bor-Stickstoff-Bindungen aufgetragen. Das Kopplungsverhalten dieser Störung nimmt geringen Einfluß auf die Stickstoff-Siliciumbindung. Es sei die übliche Auftragung der beiden Längen (vorgegeben und resultierend) auch hier angeführt (Abb. 5.44).

Wie bereits bei ähnlichen Bindungssituationen gefunden, ist auch hier ein annähernd linearer Verlauf zu erkennen.

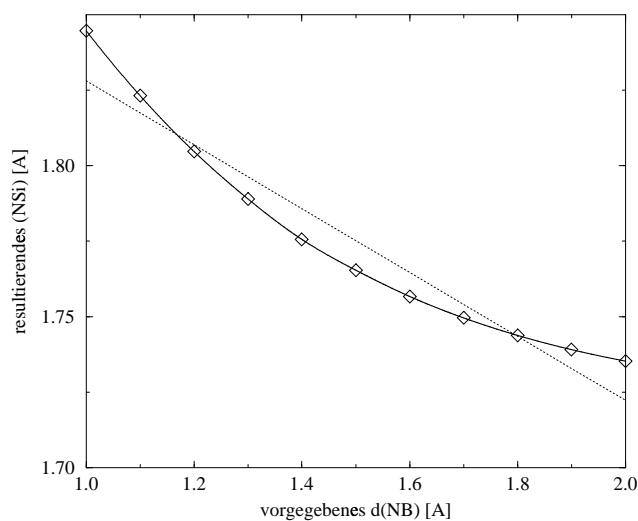


Abbildung 5.44: Diborylsilylamin: Bindungslängenstörung der beiden in ihrer Länge vorgegebenen N–B-Bindungen und ihre Kopplung mit der N–Si-Bindung; Lineare Regression gestrichelt

Im letzten Graphen, der Abbildung 5.45 soll sich das Ergebnis der Längenverzerrung der N–Si-Bindung widerspiegeln.

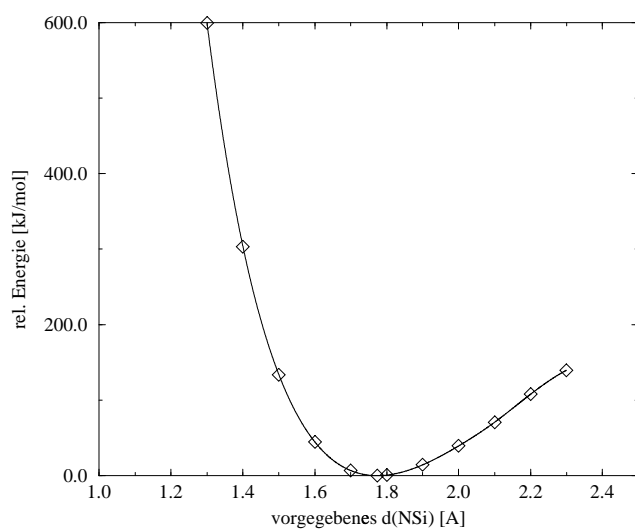


Abbildung 5.45: Diborylsilylamin: Bindungslängenstörung einer N–Si-Bindung; Gesamtenergie als Funktion der vorgegebenen Bindungslänge

5.3.7 Pyramidalisierungsvergleiche der binären Verbindungen der ersten Koordinationssphäre

In Anbetracht der Tatsache, daß Ergebnisse für Moleküle ohne Symmetrie so schwierig zu erhalten sind, andererseits aber ein großes Interesse an den unterschiedlichen Charakteren der verschiedenen Umgebungen der Modellstrukturen besteht, ist ein Ausweg zu suchen. Die Entscheidung ist auf einen Vergleich der Pyramidalisierungseigenschaften der binären Verbindungen der ersten Koordinationssphäre gefallen. Als Vergleichsmolekül dient das Ammoniakmolekül. Definiert man den Pyramidalisierungswinkel PYR wie in der Skizze 5.46 geschehen, so liegt er beim NH_3 -Molekül, das mit den gleichen Methoden wie die anderen Moleküle optimiert wurde (S-VWN-Dichtefunktional, 6-31G*-Basis), bei 112.58° (der Pyramidalisierungsaufwand Δ_{PYR} entspricht der Differenz der Gesamtenergien bei $\text{PYR}=90^\circ$ und $\text{PYR}=112.58^\circ$). Um eine erste Einschätzung dieser Energie liefern zu können, wurden die optimierten Strukturen unter vertretbaren Näherungen (Mittelung der Bindungslängen, Gleichsetzen von Winkeln, deren Werte sich in der ersten Nachkommastelle unterscheiden etc.) so neu spezifiziert, daß an ihnen Einzelpunktrechnungen mit dem Ammoniak-Pyramidalisierungswinkel von 112.5° möglich wurden. Die Inversionsbarriere des Ammoniakmoleküls ist bekannt; sie wird in Lehrbüchern mit 24.5kJ/mol angegeben.[51] Die LDA-Näherung liefert hier einen Wert von 21.83kJ/mol und ist mit 3kJ/mol Abweichung für eine Abschätzung der Charakteristika der behandelten Moleküle gut geeignet. Eine Zusammenfassung dieser Ergebnisse gibt die Tabelle 5.9.

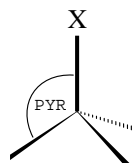


Abbildung 5.46: Zur Definition des Pyramidalisierungswinkels PYR

Verbindung	NH_3	$\text{N}(\text{SiH}_3)_3$	$\text{N}(\text{BH}_2)_3$	$\text{B}(\text{NH}_2)_3$
Pyramidalisierungsaufwand (Δ_{PYR} [kJ/mol])	-21.83	38.78	64.45	225.98

Tabelle 5.9: Pyramidalisierungsaufwand der binären Si/B/N-Vertreter der ersten Koordinationssphäre

Mit einem Wert für Δ_{PYR} von 225.98kJ/mol ist das Triaminoboran das am schwierigsten aus der Planarität zu bringende Molekül. Die Energie der Verbindungen mit zentralem Stickstoff sind wesentlich „weicher“ in dieser Bewegung; so liegen bereits ca. 160kJ Differenz zwischen Triaminoboran und dem Triborylamin, das das starrste der Stickstoffzentren aufweist.

5.3.8 Die zweite Koordinationsschale: Tetrakis(borylamino)silan und eine cyclische Verbindung

Im Rahmen dieser Arbeit konnte ein Minimum von Tetrakis(borylamino)silan und Minima von (N,N',N'') – Trisilylcyclosilazan gefunden werden. Wegen der bereits extrem rechenaufwendigen Optimierungsprozeduren (die Optimierungen des Cyclus haben einen Zeitraum von etwa zwei Wochen in Anspruch genommen) sollen hier zunächst keine Verzerrungen vorgenommen werden. Sinnvollerweise soll zunächst die Verfügbarkeit von weiteren experimentellen Ergebnissen abgewartet werden. So ist insbesondere ein hochaufgelöstes Infrarotspektrum von $\text{Si}_3\text{B}_3\text{N}_7$ (und übrigens auch TADB) in Planung, anhand dessen eventuell abgeschätzt werden kann, ob im für Cyclen charakteristischen Bereich berechnete Schwingungen überhaupt auszumachen sind. Darüberhinaus sind noch einige Berechnungen im Bereich der ersten Koordinationssphäre durchzuführen, so daß die in diesem Abschnitt angeführten Verbindungen einen eher exemplarischen Charakter haben.

5.3.8.1 Tetrakis(borylamino)silan

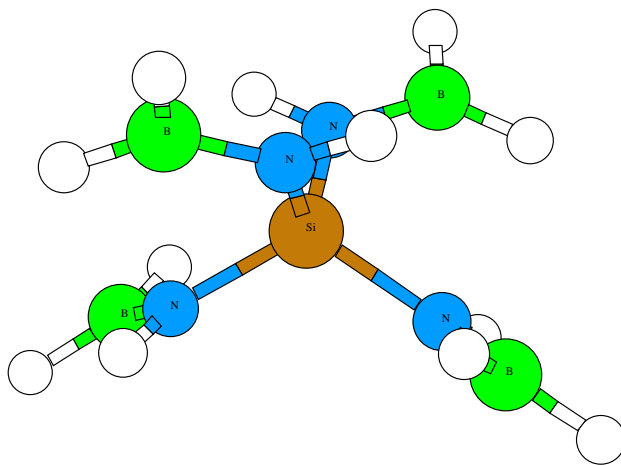


Abbildung 5.47: Tetrakis(borylamino)silan

Als Startgeometrie wurde ein D_{2d} -symmetrisches Molekül eingesetzt. Während dieser Prozedur wurden mehrere Sattelpunkte gefunden. Auch eine Verzerrung entsprechend der imaginären Moden führte nicht zu einem Minimum. Eine positiv definite Kraftkonstantenmatrix konnte erst nach Aufgeben der Randbedingung der Symmetrie erreicht werden. Die Verbindung liegt in diesem Minimum als (fast) S_4 -symmetrische Verbindung vor. Die Parameter dieser Struktur lauten wie folgt:

Koordinate	Wert mit LDA
N-Si[Å]	1.734 (gemittelt)
N-B[Å]	1.399
\angle B-N-Si[°]	127.46
\angle N-Si-N[°]	2x 116.25

Tabelle 5.10: Tetrakis(borylamino)silan: Geometrieparameter der relaxierten Struktur

Die Werte liegen in einem Bereich, der vergleichbar ist mit dem des Tetrakis(*methylamino*)silans (vgl. hierzu Tabelle 5.2) und erscheinen daher sinnvoll.

5.3.8.2 Eine cyclische Verbindung: (N, N', N'') – Trisilylcyclosilazan

In Anlehnung an die Sessel- und Wannenkonformerer des Cyclohexans in der Organischen Chemie wurden für die Relaxation ebenfalls zwei Startkonformationen gewählt, die Sessel- bzw. Wannenstruktur aufwiesen. Die Optimierung dieser Ringe war mit größeren Schwierigkeiten verbunden, denn auch hier mußte die Randbedingung der vorgegebenen C_3 -Symmetrie aufgegeben werden. Die viel höhere Zahl an Freiheitsgraden brachte einen erheblichen Zeitaufwand mit sich. Die erhaltenen Minima liegen demnach beide in der Punktgruppe C_1 vor. Ihre Struktur samt wesentlicher Werte für Winkel und Bindungslängen kann den folgenden Abbildungen (5.48 und 5.49) entnommen werden:

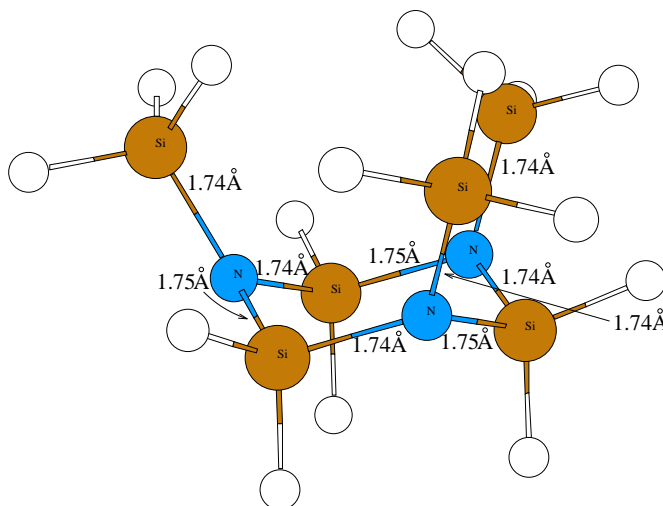


Abbildung 5.48: (N, N', N'') – Trisilylcyclosilazan: Ein einem Sesselkonformerer ähnliches Minimum

Es soll kurz auf die Besonderheiten aufmerksam gemacht werden: Die Bindungslängen im Cyclus der sesselförmigen Struktur zeigen eine leichte Alternanz von rund einem Picometer. Darüberhinaus findet man bei beiden Verbindungen einen Pyramidalisierungswinkel (Si-N-Si-Si) von ca. 7° bis 12° . Offenbar wird durch die Ringspannung eine vollständig planare Koordination des Stickstoffes verhindert. Die Wannenstruktur ist um runde 11kJ/mol stabiler!

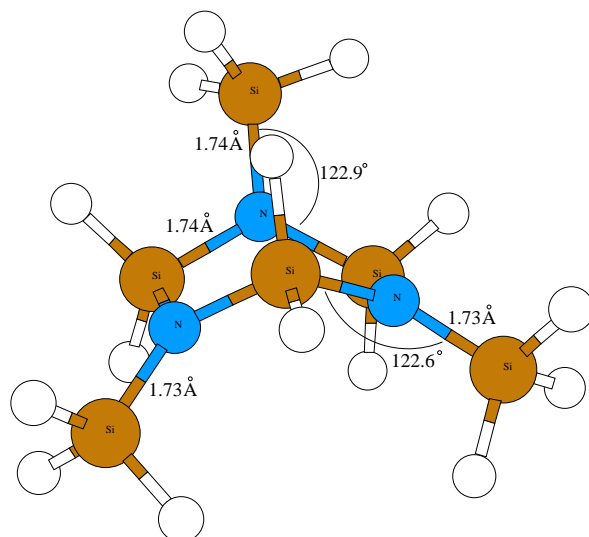


Abbildung 5.49: (N, N', N'') – Trisilylcyclosilazan: Ein einem Wannenkonformereren ähnliches Minimum

Zusammenfassung und Ausblick

Neben zum Verständnis dieser Arbeit wichtigen Grundlagen (Strukturmodelle anorganischer Festkörper, Kraftfeldmethodik, Dichtefunktionaltheorie) werden auf den vorhergegangenen Seiten Rechnungen an postulierten Strukturelementen Si/B/N-haltiger Hochleistungskeramiken präsentiert. Zur systematischen Auswahl und nachfolgender, quantenchemischer Untersuchung der Strukturelemente wurde ein Algorithmus entwickelt und angewendet. Die Ergebnisse der Rechnungen werden im Rahmen eines Sonderforschungsbereiches „Anorganische Festkörper ohne Translationssymmetrie“ an der Universität Bonn zur Parameterisierung eines Kraftfeldes benötigt, das bei der Modellierung der Keramiken Einsatz finden soll. In diesen Kontext wird die Arbeit eingeordnet.

Zu den Ergebnissen lassen sich zentrale Punkte wie folgt festhalten:

- Gegenstand der Untersuchungen sind postulierte „Strukturausschnitte“ Si/B/N-haltiger Keramiken, die an ihren „Schnittenden“, den *dangling bonds*, mit Wasserstoffatomen abgesättigt werden.
- Verbindungen der ersten Koordinationssphäre sind Triaminoboran, Triborylamin, Tetraminosilan, Trisilylamin, Boryldisilylamin und Diborylsilylamin. Es wurden keine Verbindungen untersucht, die eine Silicium–Bor-Bindung aufweisen.
- Verbindungen einer zweiten Koordinationssphäre sind Tetrakis(borylamino)silan und die ringförmige Verbindung (N, N', N'') – Trisilylcyclosilazan.
- Alle Verbindungen wurden mit selbstkonsistenten Kohn-Sham-Gleichungen unter LDA-Näherung erfolgreich geometrieoptimiert.
- Alle untersuchten Verbindungen der ersten Koordinationsschale wurden verzerrt, um Informationen über die Energiehyperfläche abseits der Minima zu erhalten.
- Alle Borverbindungen enthalten vollständig oder fast vollständig planar koordiniertes Bor in ihren Gleichgewichtsstrukturen (bzw. lokalen Minima der Energiehyperfläche).
- Alle Silicium-haltigen Verbindungen sind am Silicium tetraedrisch bzw. verzerrt tetraedrisch koordiniert.
- Stickstoff neigt in Verbindung mit Bor oder Silicium zu fast vollständiger Planarität. Eine signifikante Pyramidalisierung liegt lediglich bei Koordination mit Wasserstoffatomen oder in cyclischen Systemen vor, bei denen der maximale Diederwinkel (bei dreifacher Koordination mit Silicium) bei 19° liegt.
- Silicium–Stickstoff-Bindungslängen bewegen sich im Bereich von 172pm bis 177pm.

- Die Bor–Stickstoff-Bindungen zeigen partiellen π -Charakter mit Gleichgewichtsabständen im Bereich von 139.9pm bis 143.7pm und sind damit den Bindungslängen im Borazin vergleichbar.
- Si–N–Si-Winkel findet man von 117.7° bis 119.9°.
- Si–N–B-Winkel reichen von von 116.57° bis zu 127.46°.
- Die Spanne der B–N–B-Winkel umfaßt den Bereich 120° bis 121.0°.
- Der untersuchte N–B–N-Winkel ist mit 120° anzugeben.
- Der kleinste gefundene N–Si–N-Winkel beträgt 101.5°, der größte 126.1°.
- Untersuchte Kopplungen von Bindungslängen untereinander sind relativ schwach und lassen sich recht gut linear approximieren.
- Betrachtete Pyramidalisierungs-Längenkopplungen sind nichtlinearer Natur.
- Isolierte Pyramidalisierungen sind u.U. schwierig zu erfassen.

Der weitere Weg sich anschließender Arbeiten ist in der nahen Zukunft recht klar abzustecken: Es fehlen noch einige Verzerrungen der Gruppe von Verbindungen der ersten Koordinationsschale. An allen Molekülen der zweiten Koordinationsschale müssen ebenfalls Verzerrungen vorgenommen werden. Im übrigen sind hier noch weitere Strukturen in die Betrachtung einzubeziehen. Größere Probleme, für die noch keine gangbare Lösung gefunden wurden, bestehen in der Beschreibung von Dissoziationsvorgängen. Mittel- bzw. langfristig läßt sich absehen, daß eine Geometrieoptimierung von Strukturelementen höherer Koordinationssphären als der zweiten extrem rechenaufwendig werden.

Abbildungsverzeichnis

1.1	Schematische Darstellung der Temperaturabhängigkeit des Volumens beim Abkühlen von Schmelzen, Glasübergang	5
1.2	Bernal's fünf kanonische Polyeder: A: Tetraeder, B: Oktaeder, C: dreifach überkapptes, trigonales Prisma, D: Archimedes-Antiprisma, E: tetragonales Dodekaeder	10
1.3	Das Zachariasen-Modell von Silikatglas in zweidimensionaler Darstellung; jeder Sauerstoff (große Kreise) stellt eine Ecke von jeweils <i>zwei</i> SiO ₃ -Dreiecken (bzw. im 3D-Fall <i>Polyedern</i>) dar	10
1.4	Penrose tiling: Zwei Sorten von Rhomben werden aneinandergereiht; fünf- und zehnzählige Symmetrieelemente verhindern translatorische Periodizität: alle Winkel, die die Kanten einschließen, sind Vielfache von 36°.	12
2.1	Darstellung des Borosiliconimides Si ₃ B ₃ N ₇	14
3.1	Morsefunktion und ihre Taylorentwicklungssterme der zweiten bis vierten Ordnung	21
3.2	Zur Definition von <i>Torsion</i> , <i>Azimutal-</i> und <i>Diederwinkeln</i>	23
3.3	Schematische Darstellung der bedeutenderen Kreuzterme für Valenzkraftfelder	25
5.1	Schematische Darstellung von Einzelpunktrechnungen (oben) und Untersuchung des Kopplungsverhaltens zwischen Pyramidalisierung am Stickstoffatom und den Bindungslängen NB 	41
5.2	TADB: Gleichgewichtsgeometrie	44
5.3	TADB: Struktur I, Silylfunktion gedreht	44
5.4	TADB: Struktur II, Borylfunktion gedreht	44
5.5	Tetrakis(methylamino)silan	45
5.6	Triaminoboran	47
5.7	Am Triaminoboran erfolgte Verzerrungen	48
5.8	Längenverzerrung einer B–N-Bindung am Triaminoboran, Fall A	49
5.9	Längenverzerrung einer B–N-Bindung am Triaminoboran, Fall B	50
5.10	Längenverzerrung einer B–N-Bindung am Triaminoboran, Fall B; Auftragung der beiden B–N-Bindungslängen gegeneinander	50
5.11	Längenverzerrung dreier B–N-Bindungen am Triaminoboran, Fall C; Auftragung der Energie gegen Bindungslänge B–N.	51
5.12	Winkelverzerrung eines N–B–N-Winkels am Triaminoboran nach Abb. 5.7	52
5.13	Probleme bei der Pyramidalisierungsbeschreibung von Triaminoboran	54
5.14	Pyramidalisierung gemäß Z-Matrix; Auftragung der Energie gegen vorgegebenen Diederwinkel PYR	55

5.15	Triborylamin	56
5.16	Am Borylamin vorgenommene Verzerrungen	57
5.17	Längenverzerrung am Triborylamin gemäß Fall A der Übersicht 5.16; Potential als Funktion der vorgegebenen Länge N–B	58
5.18	Längenverzerrung am Triborylamin gemäß Fall B der Übersicht 5.16; Potential als Funktion der vorgegebenen Länge N–B	59
5.19	Längenverzerrung am Triborylamin: Vorgabe einer und Nachoptimieren der verbleibenden zwei N–B-Bindungen; resultierende Länge N–B als Funktion der vorgegebenen	59
5.20	Triborylamin: „simultane“ Längenverzerrung dreier Längen gemäß Fall C der Übersicht 5.16; Potential als Funktion der vorgegebenen Längen N–B	60
5.21	Winkelverzerrung am Triborylamin, Fall A der Skizze 5.16: Veränderung von zwei Winkeln durch „Pendeln“ einer Bindung um N	61
5.22	Winkelverzerrung am Triborylamin, Fall B der Skizze 5.16: Veränderung von drei Winkeln durch Spreizen eines BNB-Winkels	62
5.23	Triborylamin: Zur Spezifikation mit einer Z-Matrix	63
5.24	Triborylamin: Gesamtenergie als Funktion des Pyramidalisierungswinkels bnx , Fall A der Abb. 5.16	64
5.25	Triborylamin: Jeweils resultierender Abstand dreier N–B-Bindungen als Funktion einer induzierten Pyramidalisierung, vgl. Fall B, Abb.5.16	64
5.26	Tetraminosilan: geometrieoptimierte Struktur mit D_{2d} -Symmetrie	66
5.27	Tetraminosilan: geometrieoptimierte Struktur mit S_4 -Symmetrie	66
5.28	Tetraminosilan: Längenverzerrung nur einer Si–N-Bindung, jeweils Einzelpunktrechnung ohne Optimierung	67
5.29	Tetraminosilan: Längenverzerrung aller Si–N-Bindungen, jeweils Einzelpunktrechnung ohne Optimierung	67
5.30	Trisilylamin: geometrieoptimierte Struktur	68
5.31	Trisilylamin: Verzerren einer N–Si-Bindungslänge, analog dem Fall A aus Abb. 5.16	69
5.32	Trisilylamin: Verzerren von drei N–Si-Bindungslängen, analog dem Fall C aus Abb. 5.16	70
5.33	Trisilylamin: Kopplungsverhalten zweier Bindungslängen N–Si bei Verzerren einer anderen	70
5.34	Trisilylamin: Potentialverlauf unter Variation dreier Winkel gemäß Fall C der Winkelverzerrungen in Abb. 5.16	71
5.35	Boryldisilylamin: Geometrieoptimierte Struktur der Verbindung	71
5.36	Verzerrungen und Kopplungsuntersuchungen am Boryldisilylamin	72
5.37	Boryldisilylamin: Verzerren einer N–Si-Bindung	73
5.38	Boryldisilylamin: Verzerren einer N–Si-Bindung; Kopplungsuntersuchung bezüglich der N–B-Bindung	74
5.39	Boryldisilylamin: Verzerren einer N–B-Bindung	74
5.40	Boryldisilylamin: Verzerren einer N–B-Bindung; Auftragung der resultierenden N–Si-Bindungslänge als Funktion der Vorgabe der Störung von $d(\text{N–B})$	75
5.41	Boryldisilylamin: Verzerren des Winkels (SiNSi); erhaltene Gesamtenergie als Funktion der Winkelvorgabe	76
5.42	Diborylsilylamin: Geometrieoptimierte Struktur der Verbindung	76

5.43	Diborylsilylamin: Bindungslängenstörung der beiden N–B-Bindungen; Gesamtenergie gegen jeweils vorgegebene Bindungslänge N–B	77
5.44	Diborylsilylamin: Bindungslängenstörung der beiden in ihrer Länge vorgegebenen N–B-Bindungen und ihre Kopplung mit der N–Si-Bindung	78
5.45	Diborylsilylamin: Bindungslängenstörung einer N–Si-Bindung; Gesamtenergie als Funktion der vorgegebenen Bindungslänge	78
5.46	Zur Definition des Pyramidalisierungswinkels PYR	79
5.47	Tetrakis(borylamino)silan	80
5.48	$(\text{N}, \text{N}', \text{N}'')$ – Trisilylcyclosilazan: Ein einem Sesselkonformerem ähnliches Minimum	81
5.49	$(\text{N}, \text{N}', \text{N}'')$ – Trisilylcyclosilazan: Ein einem Wannenkönformerem ähnliches Minimum	82

Tabellenverzeichnis

1.1	Gegenüberstellung der verschiedenen Strukturbegriffe in Chemie und Physik einerseits und molekularen Graphen andererseits	4
5.1	Potentieller Energieinhalt von TADB relativ zum S-VWN-Gleichgewichtskonformerem mit verschiedenen Methoden ermittelt	43
5.2	Tetrakis(methylamino)silan: Vergleich von Dichtefunktionalergebnissen mit den Röntgenstrukturdaten des Kristalls	46
5.3	Triaminoboran: Gleichgewichtsparameter	47
5.4	Triborylamin: Gleichgewichtsparameter im Vergleich	56
5.5	Tetraminosilan: Geometrieparameter zweier Minima (S_4 und D_{2d}); relative Gesamtenergie zueinander	66
5.6	Trisilylamin: Geometrieparameter aus Experiment und Theorie	68
5.7	Parameter der relaxierten Struktur von Boryldisilylamin	72
5.8	Parameter der relaxierten Struktur von Diborylsilylamin	77
5.9	Pyramidalisierungsaufwand der binären Si/B/N-Vertreter der ersten Koordinationssphäre	79
5.10	Tetrakis(borylamino)silan: Geometrieparameter der relaxierten Struktur	81

Literaturverzeichnis

- [1] Elliott, S.R., in: Physics of Amorphous Materials, Sec. Ed., Harlow 1990.
- [2] Zarzycki, J., in: Materials Science and Technology, vol. 9, Weinheim 1991, 94.
- [3] Kunz, R.W., Molecular Modelling für Anwender, Teubner Verlag, Stuttgart 1991.
- [4] Jones, G.O., Glass, Methuen 1956.
- [5] Cooper, A.R., J. Non-Cryst. Solids **71** (1985) 5-17.
- [6] Baldus, H.-P., Wagner, O., Jansen, M., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **271** (1992) 821.
- [7] Bernal, J.D., Proc. Roy. Soc. **A 280** (1964) 299.
- [8] Gladden, L.F., J. Non-Cryst. Solids **119** (1990) 318.
- [9] Slichter, D., Blech, I., Gratias, D., Cahn, J.W., Phys. Rev. Lett. **53** (1951) 1.2. .
- [10] Baldus, H.-P., Passing, G., Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **346** (1994) 617.
- [11] Mazdiyasn, K.S., Ruh, R, J. Am. Chem. Soc **64** (1981) 415.
- [12] Partridge, G., Adv. Mater. **5** (1993) 468-473.
- [13] Hatfield, G.R., Carduner, K.R., J. Mater. Sci. **24** (1989) 4209.
- [14] Baldus, H.-P., mündliche Mitteilung 12. Dezember 1995
- [15] Remler, D.K., Madden, P.A., Mol. Phys. **70** (1990) 921.
- [16] Car, R., Parrinello, M., Phys. Rev. Lett. **55** (1985) 2471.
- [17] Bowen, J.P., Allinger, N.L., in: Rev. in Comp. Chem.II, ed. Kenny B. Lipkowitz und Donald B. Boyd, VCH Publishers, New York, 1991, 81.
- [18] Maple, J.R., Hwang, M.-J., Stockfish, T.P., Dinur, U., Waldman, M., Ewig, C.S., Hagler, A.T, J. Comp. Chem. **15** (1994) 162.
- [19] Dinur, U., Hagler, A.T., in: Rev. in Comp. Chem.II, ed. Kenny B. Lipkowitz und Donald B. Boyd, VCH Publishers, New York, 1991, 81.
- [20] Ermer, O., Lifson, S., J. Am. Chem. Soc. **95** (1973) 4121.
- [21] Weiner, S.J., Kollman, P.A., Nguyen, D.T., Case, D.A., J. Comput. Chem. **7** (1986) 230.

- [22] Lennard-Jones, J.E., Proc. Roy. Soc. London, Ser. A **106** (1924) 463.
- [23] Maple, J.R., Dinur, U., Hagler, A.T., Proc. Natl. Acad. Sci., U.S.A., **85** (1988) 5350.
- [24] Pople, J.A., Krishnan, R., Schlegel, H.B., Binkley, J.S., Int. J. Quantum Chem. **14** (1978) 545.
- [25] Parr, R.G., Yang, W., Density-Functional Theory of Atoms and Molecules, Oxford University Press, 1994.
- [26] Handy, N., in: Lecture Notes in Quantum Chemistry, Ed Roos, B.O., Springer-Verlag Berlin, 1994, 91.
- [27] Hohenberg, P., Kohn, W., Phys. Rev. **136** (1964) 864.
- [28] Kohn, W., Sham, L.J., Phys. Rev. A **140** (1965) 1133.
- [29] Tuñón, I., Martins-Costa, M.T.C., Millot, C., Ruiz-López, M.F., J. Mol. Model. **1** (1995) 196.
- [30] Tuñón, I., Martins-Costa, C., Millot, C., Ruiz-López, M.F., Rivail, J.L., J. Comp. Chem. **17** (1996) 19.
- [31] Slater, J.C., Phys. Rev. **81** (1951) 385.
- [32] Vosko, S.J., Wilk, L., Nusair, M., Can. J. Phys. **58** (1980) 1200.
- [33] Perdew, J.P., Phys. Rev. B **33** (1986) 8822.
- [34] Becke, A.D., J. Chem. Phys. **88** (1988) 2547.
- [35] Lee, C., Yang, W., Parr, R.G., Phys. Rev. B **37** (1988) 385.
- [36] Gaussian 94, Revision B.1, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.A. Robb, J.R. Cheeseman, T. Keith, G.A. Petersson, J.A. Montgomery, K. Raghavachari, M.A. Al-Laham, V.G. Zakrzewski, J.V. Ortiz, J.B. Foresman, J. Cioslowski, B.B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C.Y. Peng, P.Y. Ayala, W. Chen, M.W. Wong, J.L. Andres, E.S. Replogle, R. Gomperts, R.L. Martin, D.J. Fox, J.S. Binkley, D.J. Defrees, J. Baker, J.P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1995.
- [37] Gaussian 92/DFT, Revision F.4, M.J. Frisch, G.W. Trucks, H.B. Schlegel, P.M.W. Gill, B.G. Johnson, M.W. Wong, J.B. Foresman, M.A. Robb, M. Head-Gordon, E.S. Replogle, R. Gomperts, J.L. Andres, K. Raghavachari, J.S. Binkley, C. Gonzalez, R.L. Martin, D.J. Fox, D.J. Defrees, J. Baker, J.J.P. Stewart, and J.A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1993.
- [38] Schlegel, H.B., J. Comp. Chem. **3** (1982) 214.
- [39] Gaussian 94, User's Reference v.5, Gaussian, Inc., Pittsburgh, 1995.
- [40] Mühlhäuser, M., Marian, C.M., Jüngermann, H., Jansen, M. und Sonderforschungsbereich 408 der Universität Bonn, *Structural Properties of (Trichlorosilyl)-Amino-Dichloroborane*, 1995, im Druck.

- [41] Andersch, H., Jansen, M., Acta Cryst. **C46** (1990) 1985.
- [42] Gundersen, G., Acta Chem. Scand. A35 **9** (1981) 729.
- [43] Coffey, J.L., Petersen, J.D., Bennett, D.W., J. Mol. Struct. (Theochem) **122** (1985) 115.
- [44] Hedberg, K., J. Am. Chem. Soc **77** (1955) 6491.
- [45] Beagley, B., Conrad, A.R., Trans. Faraday Soc. **66** (1970) 2740.
- [46] Barrow, M.J., Ebsworth, E.A.V., J. Chem. Soc. Dalton Trans. (1984) 563.
- [47] Livant, P., McKee, M.L., Worley, S.D., Inorg. Chem. **22** (1983) 895.
- [48] Glidewell, C., Thomson, C., J. Comp. Chem. **3** (1982) 495.
- [49] Noodleman, L., Paddock, N.L., Inorg. Chem. **18** (1979) 354.
- [50] Beach, D.B., Inorg. Chem. **31** (1991) 4174.
- [51] Holleman, A.F., Wiberg, N., Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 91.-100. Aufl., de Gruyter, 1985.

Danksagung

An vorderster Stelle der lieben Menschen, denen zu danken ist, steht Frau Priv.-Doz. Dr. Christel Marian. Vor allem ihr verdanke ich meine schon beunruhigend stete Motivation. . . Mit dem gewissen Unterton, bei dem Eingeweihte wissen, woher er rührt, danke ich ihr besonders für das Vertrauen, das sie mir entgegengebracht hat. Ich hoffe es nicht enttäuscht zu haben!

Kaum minder danken möchte ich meinen Eltern für die stete finanzielle und moralische Unterstützung über die Jahre. Die beeindruckende Konsequenz und die frühe Übergabe von Verantwortung meiner Mutter an ihre Kinder bleiben unersetzlich und konnten so für mich zur Grundlage wissenschaftlichen Arbeitens werden.

Herrn Dr. Max Mühlhäuser gebührt Dank, da er es war, der mir den Weg in die Abteilung ebnete und mich zu Beginn der Arbeiten an die Hand nahm.

Der ganze Arbeitskreis um die geschätzte Frau Professor Peyerimhoff schaffte und schafft eine Atmosphäre, die im Vergleich zu meinen gesamten vorhergegangenen Studien ihresgleichen sucht — dafür vielen Dank!

Mit Herrn Frank Schneider verbindet mich eine Freundschaft, die mir nicht nur auf chemischer Ebene immer wieder Rückendeckung gibt. Für einen wissenschaftlichen Disput nächstens um vier stand er stets mit Freuden zur Verfügung. Dafür, für die „geschichtsträchtigen“ Nächte samt dampfender Eierkocher und ebensolcher Köpfe über den Dächern von Bonn und seinen Humor bin ich ihm sehr dankbar. Es versteht sich von selbst, daß auch er zu meinen „Korrekturlesern“ zählt.

In der letzten Zeit stand mir immer wieder über die Maßen hilfsbereite und glücklicherweise „pingelige“ Fachkompetenz zur Seite, besonders erwähnen möchte ich hier die Herren Dipl.-Phys. Thomas Beyer, Dipl.-Phys. Frank Rakowitz, Dipl.-Chem. Timo Fleig und Herrn Dipl.-Chem. Armin Grüneich, meinen steten Ansprechpartner in Sachen Geometrieoptimierung.

Dem Rechenzentrum Köln, insbesondere Herrn Boll, sei für die unkomplizierte Bereitstellung von Rechenzeit auf der SGI PowerIndigo gedankt.

Für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit zeichnet die Deutsche Forschungsgemeinschaft verantwortlich, der, last not least, recht herzlich gedankt sei.