

**Theoretische Untersuchungen an
Kieselsäurelösungen und an
silicatischen Wirt-Gast-Verbindungen**

Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Gottfried Wilhelm Leibniz Universität Hannover
zur Erlangung des Grades

Doktor der Naturwissenschaften

Dr. rer. nat.

genehmigte Dissertation

von

Dipl. Chem. Kay Marcus Schaper

geboren am 22.02.1975 in Hameln

2008

Referenten

Referent: Prof. Dr. Peter Behrens
Korreferent: Prof. Dr. Thomas Bredow
Tag der Promotion: 12.09.2008

Danksagung

Ich möchte mich an dieser Stelle zunächst bei Prof. Behrens bedanken, der mich in seinen Arbeitskreis aufnahm und mir die Möglichkeit bot, in einem stark experimentell geprägtem Arbeitsumfeld eine Dissertation über ein theoriebezogenes Thema durchzuführen. Die Aufgabenstellung war stets interessant und die Arbeit immer wieder für Überraschungen gut.

Bei Prof. Thomas Bredow möchte ich mich für die Übernahme des Koreferats und für die Betreuung meiner Diplomarbeit bedanken, da ich ohne ihn vermutlich nie zu dem Thema quantenchemischer Rechnungen gefunden hätte; für das „Steine aus dem Weg Rollen“ bei der Arbeit mit MSINDO selbstredend auch.

Grüße und einen herzlichen Dank sende ich ins nahe Paris, an Prof. Marcus, der mich für drei Monate in seiner Arbeitsgruppe aufgenommen hat. Betreut haben mich in der Zeit meines Aufenthaltes Dr. Diawara und Dr. Islam. Speziell bei Rana möchte ich mich bedanken, der mir jederzeit auch neben der Arbeit geholfen hat und zur Seite stand.

Wenden wir uns wieder Hannover zu, dort fällt es mir schwer einzelne Personen aus unserem Arbeitskreis herauszustellen. Ich muss sagen der Arbeitskreis Behrens, alle ehemaligen, alle jetzigen, alle neu dazu gekommenen Mitglieder, alle mit denen ich eine kurze oder lange Zeit verbringen durfte, ihr wart und seid wunderbar. Hier fühlt man sich zu Hause.

Dr. Schneider danke ich für die Unterstützung meiner Forschung und die Korrekturvorschläge bei der Anfertigung dieser Arbeit.

Der größte Dank geht allerdings an Jessica und meine Eltern. Dafür daß sie alle Unwägbarkeiten mit mir ertragen haben und ertragen, dafür, daß ich ihnen mit dieser Arbeit etwas zurück geben kann. Dafür daß ich euch liebe.

Kurzzusammenfassung

Im Hinblick auf die Chemie wässriger Kieselsäurelösungen und mit besonderer Berücksichtigung der Synthese poröser Verbindungen aus solchen Lösungen wurden in dieser Arbeit quantenchemische Rechnungen mit unterschiedlichen Methoden und Programmen an folgenden Systemen durchgeführt: Wasser-Cluster, Kieselsäure-Oligomere (sowohl unter Vakuumbedingungen, als auch unter expliziter Berücksichtigung von Wassermolekülen) kristalline dichte Siliciumdioxid-Modifikationen und die poröse Siliciumdioxid-Modifikation Silica-Sodalith (mit und ohne Gast-Molekülen). Für eine verbesserte Beschreibung von siliciumhaltigen Verbindungen wurde für das semiempirische Molekülorbital-Programm MSINDO+ eine erfolgreiche Neu-Parametrisierung der Silicium-Parameter durchgeführt. Für Wasser-Cluster ($n \leq 20$ H₂O) wurden globale Energieminima vorgeschlagen (berechnet mit MSINDO+). Der Vergleich mit experimentellen Daten zeigte eine sehr gute Übereinstimmung. Energien von Wasserstoffbrückenbindungen können also gut wiedergegeben werden. Die Stabilitäten aller wichtigen Kieselsäure-Oligomere mit $n = 1$ bis $n = 6$ Siliciumatomen wurden unter Vakuumbedingungen mit MSINDO+ energieoptimiert. Ein Vergleich mit berechneten Bildungs- und Reaktionsenthalpien aus der Literatur zeigte eine gute Übereinstimmung. Um eine verbesserte Beschreibung der Beobachtungen im wässrigen Medium zu erreichen, wurden explizite Wassermoleküle in den Rechnungen berücksichtigt. Aus den Bildungsenthalpien der zuvor berechneten Wassercluster und der Kieselsäure/Wasser-Cluster wurden Reaktionsenthalpien für das wässrige Medium extrapoliert. Dieser Ansatz gibt die im Experiment beobachteten Kieselsäureoligomeren-Verteilungen besser wieder als Rechnungen, die zur Beschreibung des Einflusses des Wassers ein Kontinuum-Modell verwenden. Kristalline dichte Siliciumdioxid-Modifikationen wurden mit MSINDO+ und VASP berechnet, um die neue Parametrisierung von MSINDO+ für siliciumhaltige Verbindungen zu überprüfen. Die berechneten Festkörper zeigen in ihren Gitterparametern und Atomisierungsenthalpien gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Die Neu-Parametrisierung verbesserte die Atomisierungsenthalpien in MSINDO+-Rechnungen deutlich. Beide Methoden wurden für die Berechnung von Strukturparametern und Enthalpien sowohl von templatfreien, als auch von templatartigen Silica-Sodalithen eingesetzt. In MSINDO+-Rechnungen wurde eine Stabilisierung des Silica-Sodaliths durch Gastmoleküle beobachtet. Berechnungen mit VASP zeigten keine solche Stabilisierung.

Schlagwörter: Wassercluster, Kieselsäuren, Porosile, strukturdirigierende Synthese, Molekülorbitaltheorie, Dichtefunktionaltheorie.

Abstract

With regard to the chemistry of aqueous solutions of silicic acids and with special respect to the synthesis of porous compounds from such solutions, quantum-chemical calculations were performed employing different methods and programs on the following systems: water clusters, silica oligomers (in vacuum and with consideration of individual water molecules), crystalline dense silicon dioxide polymorphs and the porous silicium dioxide polymorph silica sodalite (with and without encased guest molecules). For an improved description of silicon-containing compounds, the parameters for the description of Si in the semiempirical molecular orbital program MSINDO+ were re-calculated successfully. Global energy minima for water clusters ($n \leq 20$ H₂O) are proposed. Comparison of the obtained interaction energies with experimental data showed good agreement, i.e. hydrogen bonds can be described favourably. The stability of relevant silica oligomers with 1 to 6 silicon atoms was calculated under vacuum conditions with MSINDO+. The obtained heats of formation and enthalpies of reaction were in good agreement with published results. To achieve an improved description of the real situation in aqueous solution, individual water molecules were added to the oligomers. Using the heats of formation of the silica oligomer/water clusters, the enthalpies of reaction in aqueous solution were extrapolated. The distribution of silica oligomers observed experimentally was more accurately reproduced than in calculations which used continuum models to describe the influence of water. Crystalline dense silicon dioxide polymorphs were calculated with MSINDO+ and VASP in comparison to verify the newly obtained parameters for silicon in MSINDO+. Lattice parameters showed reasonable, heats of atomisation good agreement with the experiment. The newly derived silicon parameters improved the heats of atomisation obtained within MSINDO+ calculations. Both quantum chemical methods, MSINDO+ and VASP, were applied to calculate lattice parameters and enthalpies of silica sodalite with and without encased molecules. MSINDO+ calculations result in a stabilisation of the silica sodalite system in the presence of guest molecules. Calculations on the basis of VASP showed no significant stabilisation effects.

Keywords: water clusters, silicic acids, porosils, structure-directing synthesis, molecular orbital theory, density functional theory.

Erklärung zur Dissertation

Hierdurch erkläre ich, dass die Dissertation

*„Theoretische Untersuchungen an Kieselsäurelösungen
und an silicatischen Wirt-Gast-Verbindungen“*

selbstständig verfasst und alle benutzten Hilfsmittel sowie evtl. zur Hilfeleistung herangezogene Institutionen vollständig angegeben wurden.

Die Dissertation wurde nicht schon als Diplom- oder ähnliche Prüfungsarbeit verwendet.

Hannover, den 19.06.2008

Dipl.-Chem. Kay Marcus Schaper

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	3
Kurzzusammenfassung	5
Abstract	7
Erklärung zur Dissertation	9
1. Einleitung	13
2. Theoretische Grundlagen	16
2.1. Schrödingergleichung	16
2.2. Der LCAO-Ansatz und das Hartree-Fock-SCF-Verfahren	17
2.3. Berechnungsmethoden	22
2.3.1. <i>Ab initio</i> -Methoden auf Hartree-Fock-Niveau	22
2.3.2. Dichtefunktional-Theorie	23
2.3.3. Semiempirische Methoden	27
2.3.4. MSINDO und MSINDO+	28
2.4. Festkörpermodelle	30
2.4.1. Zyklisches-Cluster-Modell	31
3. Parametrisierung	34
3.1. Gründe für eine Neu-Parametrisierung	35
3.2. Ergebnisse der Parametrisierung	43
4. Intermolekulare Wechselwirkungen	
in Wasserclustern	46
4.1. Kontinuum-Modelle	50
4.2. Explizite Berücksichtigung der Lösungsmittelmoleküle	52
4.3. Methodenvergleich:	
intermolekulare Wechselwirkungen in Wasserclustern	54
5. Stabilität und Reaktionsenthalpien	
für die Bildung von Kieselsäureoligomeren	73

5.1. Stabilität von Kieselsäureoligomeren in der Gasphase	74
5.2. Stabilität von Kieselsäureoligomeren in Wasserclustern	83
6. Modellierung kristalliner	
Siliciumdioxid-Modifikationen	97
6.1. α -Quarz	99
6.2. β -Quarz	108
6.3. α -Cristobalit	111
6.4. β -Cristobalit	114
7. Modellierung von Silica-Sodalithen	118
7.1. Berechnete Stoffeigenschaften von detemplatisierten Silica-Sodalithen	123
7.2. Modellierung von templathaltigen Silica-Sodalithen	133
8. Zusammenfassung und Ausblick	141
Literaturverzeichnis	145
A. Anhang	154
Abbildungsverzeichnis	157
Tabellenverzeichnis	162
Publikationsliste	177
Lebenslauf	179

1. Einleitung

Sauerstoff und Silicium sind die beiden häufigsten Elemente der Erdkruste. Sie besitzen damit gemeinsam einen Anteil von über 70 Massenprozent. Der Silica-Tetraeder $[\text{SiO}_4/2]$ ist die Baueinheit molekularer, nanoskaliger und fester Spezies.

In diesem Silica-Tetraeder ist die Silicium-Sauerstoffbindung hauptsächlich kovalenter Natur mit ionischen Anteilen. Wenn sich die Strukturen vergrößern, erhalten silicatische Festkörper eine zusätzliche Stabilisierung durch Coulomb-Wechselwirkungen. Gleichwohl ändert sich der Bindungstyp nicht. Monomere Kieselsäure besteht ebenso aus der Baueinheit des Silica-Tetraeders wie auch die thermodynamisch stabilste Phase Quarz. Durch kinetische Kontrolle der Kondensationsreaktionen monomerer Kieselsäure hin zu ausgedehnteren Strukturen ist es möglich, eine Vielzahl an unter Umgebungsbedingungen thermodynamisch metastabilen Produkten zu erhalten. Die Synthese verschiedener Porosile, dabei handelt es sich um Siliciumdioxid-Modifikationen mit einer durch Kavitäten reduzierten Dichte, ist unter zu Hilfenahme strukturdirigierender Agentien (SDAs) möglich. Wenn solche Moleküle nach Abschluß der Synthese im entstandenen Festkörper verbleiben, spricht man von Einschlußverbindungen; die eingeschlossenen Moleküle werden auch Gäste oder Template (wenn eine eindeutige Beziehung besteht) bezeichnet. In vielen Fällen gelingt eine Detemplatisierung, also eine Entfernung des eingeschlossenen SDA, so daß zum einen die Struktur des Festkörpers erhalten bleibt, aber auch das innere Volumen und die innere Oberfläche zugänglich gemacht werden.

Die strukturdirigierte Synthese basiert darauf, daß die Größe, die Polarität oder Ladung und gegebenenfalls das Aggregationsverhalten der SDAs die Ausbildung silicatischer Festkörper beeinflussen. Während des Wachstums der silicatischen Spezies werden die SDAs systematisch eingeschlossen. Der genaue Mechanismus ist nach wie vor unbekannt. Im Endprodukt sind die Moleküle Lückenfüller in Käfigen und Kanälen. Mit Hilfe von quantenchemischen Methoden besteht die Möglichkeit, erfolgversprechende SDAs für die Synthese von Porosilen vorzuschlagen sowie Beiträge zur Aufklärung der Mechanismen zu liefern, die zur Bildung von Porosilen führen.

Die hier überwiegend genutzten quantenchemischen Programme MSINDO+ und VASP sind für diese Art von Berechnungen geeignet, da sie die Behandlung periodischer Systeme unter effizienter Nutzung der zur Verfügung stehenden Rechner-Ressourcen erlauben. Bei MSINDO+ handelt es sich um ein semiempirisches Molekül-Orbital-Programm mit der Implementierung eines Zyklischen-Cluster-Modells. Es zeichnet sich nach einer Parametrisierung durch eine hohe Genauigkeit aus und hat den Anspruch, Bildungsenthalpien auf dem Niveau von *ab initio*-Methoden berechnen zu können. Durch den semiempirischen Ansatz sind die Berechnungen effizient durchzuführen. Das Programm VASP verfolgt einen *ab initio*-Ansatz und führt Berechnungen mit Hilfe von ebenen Wellen und Dichte-Funktionalen aus. Damit ist der CPU-Zeitbedarf deutlich höher als bei MSINDO+, jedoch ist VASP eines der schnellsten unter den *ab initio*-Programmen. Wenn quantenchemische Programme noch nicht für Berechnungen in einer chemischen Fragestellung eingesetzt wurde, ist es sinnvoll diese zunächst auf ihre Eignung zu überprüfen. Insbesondere bei parametrisiertem Methoden sollte dieses der Fall sein. Zunächst wird auf molekularer Ebene geprüft, ob sich die Methode für eine grundlegende Beschreibung eignet und ob gegebenenfalls Verbesserungen vorgenommen werden müssen oder die Methode ungeeignet ist. Oft sind besonders schwache Kräfte wie Van-der-Waals-Wechselwirkungen von besonderer Bedeutung für die Beschreibung chemischer Fragestellungen. Da mit dem Programm MSINDO+ Probleme in der Beschreibung Silicium-haltiger Verbindungen auftraten, wurden die Parameter für Silicium neu angepasst. In einem nächsten Schritt wird die quantenchemische Methode anhand gut charakterisierter Festkörper überprüft, bevor mit Rechnungen der Methode Vorhersagen getroffen werden können.

Kieselsäure-Oligomere oder ihre deprotonierten Spezies sind die Baueinheiten für silicatische, bzw. amorphe Festkörper aus Lösung. Die Reaktionsenthalpie einer einzelnen Kondensationsreaktion zwischen solchen Oligomeren liegt in der Größenordnung der Energie einiger weniger Wasserstoffbrückenbindungen. Intra- und intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen spielen sowohl bei der Stabilisierung von Silica-Oligomeren als auch bei der Adsorption von SDAs eine wichtige Rolle. Daher ist eine richtige Beschreibung dieser Wechselwirkungen von besonderer Wichtigkeit und muß in den quantenchemischen Methoden verifiziert werden. Ein üblicher Weg, dieses durchzuführen, ist die Berechnung der intermolekularen Wechselwirkungsenergie in Wasserclustern. Eine explizite Einbeziehung von Wassermolekülen in die

Berechnungen von Kieselsäure-Oligomeren kann Defizite in den vorhergesagten Stabilitäten korrigieren, die alleinig auf Vakuumbedingungen oder Kontinuum-Modellen fußen.

Die Eignung einer Rechenmethode für die Beschreibung silicatischer Festkörper kann durch die Berechnung von dichten Siliciumdioxid-Modifikationen und einem Vergleich mit experimentellen Daten geprüft werden. Um Einsicht in die Eigenschaften der Porosile zu erhalten, muss für die quantenchemische Betrachtung ein Modellsystem gewählt werden. Der Sodalith-Strukturtyp (SOD) besitzt einen verhältnismäßige einfachen Strukturaufbau und eine kleine Elementarzelle, so daß er vorteilhaft mit quantenchemischen Methoden berechnet werden kann. Der rein silicatische Silica-SOD (S-SOD) lässt sich im Labor mit Hilfe von verschiedenen SDAs herstellen, so daß experimentelle Vergleichsdaten vorliegen. Anhand eines Vergleiches der Wechselwirkungsenergien zwischen verschiedenen templathaltige Silica-Sodalithen lassen sich Kriterien aufstellen, welche SDAs geeignet für praktische Synthesen sind und welche ausgeschlossen werden können.

Mit diesem Ansatz, „*Theoretische Untersuchungen an Kieselsäurelösungen und an silicatischen Wirt-Gast-Verbindungen*“ zu verifizieren, ist es möglich, hilfreiche Erkenntnisse in die praktische Synthese im Labor oder im Produktionsmaßstab einfließen zu lassen. Derartige grundlegende strukturelle Untersuchungen können dazu beitragen in Zukunft gezielt Porosile mit maßgeschneiderten Eigenschaften herzustellen.

2. Theoretische Grundlagen

In diesem Abschnitt werden in kurzer Form die theoretischen Grundlagen für die durchgeführten Berechnungen erläutert. Für weitergehende Informationen möchte ich auf die Lehrbücher *Modern Quantum Chemistry* von Szabo und Ostlund [1] und *Introduction to Computational Chemistry* von Jensen [2] verweisen.

2.1. Schrödingergleichung

Die Hamiltonfunktion (1) ist die Energie-Impuls-Beziehung für M klassische Teilchen j mit der Masse m_j , der Ortskoordinate \mathbf{r}_j und einem Impuls \mathbf{p}_j .

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \sum_{j=1}^M \frac{\mathbf{p}_j^2}{2m_j} + V(\mathbf{r}) \quad (1)$$

Der erste Term entspricht der kinetischen Energie der klassischen Teilchen, der zweite Term der potentiellen Energie V des Systems. Den physikalischen Größen sind in der Quantenmechanik nach dem Korrespondenzprinzip Operatoren zugeordnet. Somit kann analog zur Hamilton-Funktion die zeitunabhängige Schrödingergleichung (2)

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (2)$$

mit der Gesamtenergie E , der Wellenfunktion Ψ und dem Hamilton-Operator \hat{H} (3) aufgestellt werden.

$$\hat{H} = \sum_I^N \frac{1}{2M_I} \nabla_I^2 - \sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_I^N \sum_i^n \frac{Z_I}{r_{Ii}} + \sum_{i>j}^n \sum_{i>j}^{n-1} \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{I>J}^N \sum_{I>J}^{N-1} \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (3)$$

Z steht für die Kernladung, M_I für die Kernmasse, N für die Anzahl der Kerne und n für die Anzahl der Elektronen. Der erste Term beschreibt die kinetische Energie der Kerne, der zweite Term die kinetische Energie der Elektronen, der dritte Term die Coulombanziehung die zwischen den Elektronen und den Kernen wirkt, der vierte Term die abstoßenden Coulombwechselwirkungen der Elektronen untereinander und der letzte Term beschreibt

die Coulombabstoßung der Kerne. Vereinfachend wird angenommen, daß die Elektronen und Kerne Ladungspunkte sind und zwischen ihnen nur Coulomb-Wechselwirkungen wirken. Da das Massenverhältnis zwischen den Kerne und den Elektronen größer als 2000 ist, können nach der Born-Oppenheimer-Näherung [3] Kerne und Elektronen getrennt betrachtet werden. In diesem Modell ist die kinetische Energie der Kerne vernachlässigbar und die Kern-Kern-Abstoßung V_{KK} konstant. Durch diesen Separationsansatz ergibt sich mit dem rein elektronischen Hamilton-Operator

$$\hat{H}_{el} = - \sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_I^N \sum_i^n \frac{Z_I}{r_{Ii}} + \sum_{i>j}^n \sum_{i>j}^{n-1} \frac{1}{r_{ij}} \quad (4)$$

die elektronische Schrödingergleichung.

$$\hat{H}_{el}(\mathbf{R})\Psi_{el}(\mathbf{R}) = E_{el}(\mathbf{R})\Psi_{el}(\mathbf{R}) \quad (5)$$

$\Psi_{el}(\mathbf{R})$ ist die Elektronenwellenfunktion und $E_{el}(\mathbf{R})$ die elektronische Energie. Die Gesamtenergie E_{ges} des Systems unter Annahme feststehender Kerne ist die Summe der elektronischen Energie E_{el} und der konstanten Kern-Kern-Abstoßung V_{KK} .

$$E_{ges}(\mathbf{R}) = E_{el}(\mathbf{R}) + \sum_{I>J}^N \sum_{I>J}^N \frac{Z_I Z_J}{R_{IJ}} \quad (6)$$

Die Bindungsenergie (BE) ist die Gesamtenergie des Systems abzüglich der Summe aller atomaren Energien. Wird die Gesamtenergie als Funktion der Kernkoordinaten \mathbf{R} dargestellt, ergeben sich die Energiehyperflächen. Die elektronische Wellenfunktion beschreibt den quantenmechanischen Zustand der Elektronen. Die Wellenfunktion ist auf 1 normiert.

2.2. Der LCAO-Ansatz und das Hartree-Fock-SCF-Verfahren

Für die elektronische Schrödingergleichung (5) existieren analytische Lösungen nur für sehr kleine, z.B. wasserstoffähnliche, Systeme. Für Mehrelektronensysteme sind Näherungen erforderlich. Ein möglicher Ansatz ist die Hartree-Fock-Methode. Die Mehrelektronenfunktion wird durch ein antisymmetrisches Produkt aus Einelektronenfunktionen, den Spinorbitalen, genähert. Spinorbitale ψ werden als Produkt einer Raumfunktion φ und einer Spinfunktion

ω dargestellt und sind orthonormiert.

$$\Psi(\mathbf{r}, \sigma) = \varphi(\mathbf{r})\omega(\sigma) \quad (7)$$

Die Raumfunktion φ wird als Molekülorbital (*MO*) bezeichnet. Für Fermionen, zu denen die Elektronen zählen, kann σ nur die beiden Werte $+\frac{1}{2}$ und $-\frac{1}{2}$ annehmen. Die beiden möglichen Spinfunktionen $\omega(+\frac{1}{2})$ und $\omega(-\frac{1}{2})$ werden als α und β bezeichnet. Ein möglicher Ansatz zur Darstellung der Wellenfunktion unter Einhaltung der physikalischen und mathematischen Randbedingungen ist durch eine Slater-Determinante Φ_0 gegeben [1]. Für n Elektronen wird Φ_0 aus n Spinorbitalen aufgebaut.

$$\Phi_0 = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \psi_1(1) & \cdots & \psi_n(1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \psi_1(n) & \cdots & \psi_n(n) \end{vmatrix} \quad (8)$$

Entsprechend des Pauliprinzips ändert sich das Vorzeichen der Wellenfunktion bei Vertauschung zweier Elektronen. Die Elektronen sind aber ununterscheidbar, da sich bei Vertauschung der Betrag der Wellenfunktion $\Psi_{el}(\mathbf{R})$ nicht ändert. Der Energieerwartungswert, die Hartree-Fock-Energie E_0^{HF} , wird für ein System mit $n/2$ geschlossenen Schalen wie folgt beschrieben.

$$E_0^{HF} = \langle \Psi_0 | \hat{H}^{el} | \Psi_0 \rangle = 2 \sum_a^{\frac{n}{2}} 2h_a + \sum_a^{\frac{n}{2}} \sum_b^{\frac{n}{2}} 2J_{ab} - K_{ab} \quad (9)$$

mit h_a

$$h_a = \langle \varphi_a | -\frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_I^N \frac{Z_I}{\mathbf{r}_{iI}} | \varphi_a \rangle \equiv \langle \varphi_a | \hat{h} | \varphi_a \rangle \quad (10)$$

dem Coulombintegral J_{ab}

$$J_{ab} = (\varphi_a \varphi_a | \frac{1}{\mathbf{r}_{12}} | \varphi_b \varphi_b) \equiv (aa|bb) \equiv (a | \hat{J}_b | a) \quad (11)$$

$$\hat{J}_b(2) \varphi_a(1) = \int \varphi_b^*(2) \varphi_b(2) \frac{1}{\mathbf{r}_{12}} d\mathbf{r}_2 \varphi_a(1) \quad (12)$$

und dem Austauschintegral K_{ab} .

$$K_{ab} = (\varphi_a \varphi_b | \frac{1}{\mathbf{r}_{12}} | \varphi_b \varphi_a) \equiv (ab|ba) \equiv (a | \hat{K}_b | a) \quad (13)$$

$$\hat{K}_b(2)\varphi_a(1) = \int \varphi_b^*(2)\varphi_a(2) \frac{1}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 \varphi_b(1) \quad (14)$$

Die Variation der Molekülorbitale φ_a führt im Hartree-Fock-Verfahren zu einer Minimierung der Hartree-Fock-Energie E_0^{HF} unter der Bedingung orthonormaler Raumfunktionen $\langle a|b\rangle = \delta_{ab}$. Daraus resultieren die Hartree-Fock-Gleichungen:

$$\hat{F}\varphi_a = \varphi_a \epsilon_a \quad \left\{ a = 1, 2, \dots, \frac{n}{2} \right\} \quad (15)$$

Der Hartree-Fock-Operator \hat{F} ist ein effektiver Eielektronenoperator.

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_b (2\hat{J}_b - \hat{K}_b) \quad (16)$$

Die Raumorbitale φ_a sind dessen Eigenfunktionen. Die Eigenwerte ϵ_a sind die Orbitalenergien. Nach Diagonalisierung folgt

$$\hat{F}\mathbf{a} = \mathbf{a}\epsilon_d \quad (17)$$

mit dem Zeilenvektor der Molekülorbitale \mathbf{a} . Eine direkte Lösung der Hartree-Fock-Gleichungen ist für Moleküle im allgemeinen nicht möglich. Ein möglicher Ansatz, Molekülorbitale zu beschreiben, ist die Darstellung als Linearkombination von atomzentrierten Funktionen χ_μ , dem LCAO (**l**inear **c**ombination of **a**tomic **o**rbitals)-Ansatz.

$$\varphi_a = \sum_{\mu}^m c_{\mu a} \chi_{\mu} \quad (18)$$

Der beste Ansatz wäre, die Eigenfunktionen wasserstoffähnlicher Atome für die atomzentrierten Funktionen zu wählen. Zur Vereinfachung werden jedoch häufig Slaterfunktionen χ^{STO}

$$\chi_{nlm}^{STO} = N r^{n-1} e^{-\zeta r} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (19)$$

oder eine Linearkombination mehrerer Gaußfunktionen

$$\chi_{lm}^{GTO} = N r^l e^{-\alpha r^2} Y_l^m(\theta, \varphi) \quad (20)$$

verwendet. Diese bieten bei hinreichender Näherung an die Slaterfunktion den Vorteil, Mehrzentrenintegrale zu vereinfachen. Aus einem Produkt zweier Gaußfunktionen an ver-

schiedenen Zentren entsteht eine neue Gaußfunktion an einem neuen Zentrum. Es gilt zu beachten, daß als Daumenregel in etwa die dreifache Anzahl an Gaußfunktionen zur Beschreibung der Slaterfunktionen genutzt werden muss [2], um eine vergleichbare Genauigkeit zu erreichen. Dieser Nachteil wird jedoch durch die Effizienz in ihrer Berechnung mehr als aufgewogen. Der von Roothaan [4] beschriebene LCAO-Ansatz führt zu den Roothaan-Hall-Gleichungen in atomarer Basis.

$$\sum_{\mu}^m F_{\mu\nu} c_{\nu a} = \epsilon_a \sum_{\mu}^m S_{\mu\nu} c_{\nu a} \quad \{\mu = 1, 2, \dots, m\} \quad (21)$$

In Matrixform lauten die Roothaan-Hall-Gleichungen

$$\mathbf{FC} = \mathbf{SC}\boldsymbol{\epsilon} \quad (22)$$

mit der Fockmatrix \mathbf{F} , der Überlappungsmatrix \mathbf{S} , der Koeffizientenmatrix \mathbf{C} und der Diagonalmatrix der Eigenwerte $\boldsymbol{\epsilon}$. Die Hartree-Fock-Energie für ein geschlossenschaliges System lautet somit:

$$E_0^{HF} = \frac{1}{2} \sum_{\mu}^m \sum_{\nu}^m P_{\mu\nu} (H_{\mu\nu} + F_{\mu\nu}) \quad (23)$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + \sum_{\sigma}^m \sum_{\tau}^m P_{\sigma\tau} [(\mu\nu|\sigma\tau) - \frac{1}{2}(\mu\tau|\sigma\nu)] \quad (24)$$

$$H_{\mu\nu} = \langle \mu | \hat{h} | \nu \rangle = \int \chi_{\mu}^*(1) \hat{h}_1 \chi_{\nu}(1) dr_1 \quad (25)$$

$$(\mu\nu|\sigma\tau) = \int \int \chi_{\mu}^*(1) \chi_{\nu}(1) \frac{1}{r_{12}} \chi_{\sigma}^*(2) \chi_{\tau}(2) dr_1 dr_2 \quad (26)$$

$$P_{\mu\nu} = 2 \sum_a^{\frac{n}{2}} c_{\mu a} c_{\nu a} \quad (27)$$

Durch die Orthogonalisierung der Basis erhält man ein gewöhnliches Eigenwertproblem.

$$\mathbf{F}^{\lambda} \mathbf{C}^{\lambda} = \mathbf{C}^{\lambda} \boldsymbol{\epsilon}_d \quad (28)$$

Die Lösung dieses Eigenwertproblems erfolgt durch einen iterativen Prozess, die SCF (self-consistent field)-Methode. Dazu wird das System zunächst durch die Angabe der Anzahl der Atome, der Ordnungszahlen, Multiplizität und Ladung spezifiziert. Es wird der Hamilton-

operator entsprechend der verwendeten Methode aufgestellt und die Basissätze ausgewählt. Angaben über die atomaren Positionen, die zu berechnenden molekularen Integrale, den Besetzungszustand der Valenzschale, sowie den ersten Ansatz für die Koeffizientenmatrix vervollständigen das System. Nun beginnt der iterative Prozeß, in dem nacheinander die Dichtematrix, die Fockmatrix und die elektronische Energie berechnet wird. In jedem Schritt wird in die orthogonale Basis transformiert und das Eigenwertproblem gelöst. Nach Rücktransformation wird aus dieser Lösung erneut die Dichtematrix berechnet. Ist die elektronische Energie in den gegebenen Grenzen konvergiert, ist die Berechnung abgeschlossen, die Selbstkonsistenz erreicht. Für geschlossenschalige Systeme besetzen Elektronen gegensätzlichen Spins paarweise das gleiche Raum-Orbital. Die korrespondierende Hartree-Fock-Wellenfunktion (HF) wird im Englischen restricted (eingeschränkt), also RHF genannt. Offenschalige Systeme lassen sich über einen ROHF (restricted open-shell HF) oder einen UHF (unrestricted HF) Ansatz lösen. Der ROHF-Ansatz teilt die Wellenfunktion in einen geschlossenschaligen, berechnet mit dem RHF-Ansatz [5] und einen offenschaligen Anteil (UHF). Im UHF-Ansatz können Elektronen mit einem α - und β -Spin verschiedene Raum-Orbitale besetzen [6]. Dadurch ist die Wellenfunktion nicht mehr eine Eigenfunktion des Gesamtspinoperators. Der daraus resultierende Fehler wird als Spinkontamination bezeichnet [2].

2.3. Berechnungsmethoden

2.3.1. Ab initio-Methoden auf Hartree-Fock-Niveau

Hartree-Fock *ab initio*-Methoden sind für alle Elemente und Systeme anwendbar. Es werden explizit alle in (24) auftretenden Integrale berechnet, daher zeichnen sie sich in der Regel durch eine hohe Genauigkeit aus. Diesem Vorteil steht ein hoher Rechenaufwand gegenüber, da die Anzahl der Basisfunktionen m in der vierten Potenz in die Anzahl der zu berechnenden Integrale eingeht. Verbesserungen der HF-Methode, wie die Einführung von Konfigurationswechselwirkungen (**C**onfiguration **I**nteraction), erhöhen den Rechenaufwand weiter. Daher werden heutzutage routinemäßig nur Systeme mit weniger als 100 Atomen behandelt. Als Beispiel für ein Programm, das nach der *ab initio*-Methode unter Verwendung von Gaußfunktionen als Basissatz arbeitet, sei hier auf das in dieser Arbeit verwendete GAUSSIAN03 [7] hingewiesen. Mit Hilfe des Programms wurden Eigenschaften bestimmter Moleküle des Testsatzes zur Parametrisierung von MSINDO+ (Kapitel 3) berechnet, für die keine experimentellen Daten vorlagen. Weiterhin wurden Vergleichsrechnungen zu MSINDO+-Berechnungen in Kapitel 4 vorgenommen. Verwendet wurden in dieser Arbeit post-Hartree-Fock *ab initio*-Methoden mit Møller-Plesset Störungstheorie [8, 9] zweiter, in HF-MP2-Rechnungen und höherer Ordnung in Rechnungen der G3-Theorie. Bei der G3-Theorie [10] handelt es sich um eine Sequenz definierter *ab initio*-Molekül-Orbital-Rechnungen, die zum Ziel haben eine sehr genau Gesamtenergie molekularer Spezies zu berechnen. Die G3-Theorie ist die dritte in der Serie der Gx-Methoden¹. In der G3-Theorie werden zunächst Strukturen mit HF und später mit MP2 berechnet. Dabei werden Basissätze ansteigender Funktionszahl verwendet, um die CPU-Zeit niedrig und die Genauigkeit hoch zu halten. Für weiterführende Energieberechnungen werden MP4 und Konfigurations-Wechselwirkungen (configuration interaction CI) [1] benutzt. Vereinfachungen der G3-Theorie werden durch zusätzlich angefügte Abkürzungen gekennzeichnet. In G3B3 [10, 11] wird das DFT-Hybrid-Funktional B3LYP [12] verwendet, um die Struktur zu optimieren, in G3MP2B3 [10, 11, 13] zusätzlich die Ordnung für die MP-Rechnungen auf MP2 reduziert. Diese Vereinfachungen beschleunigen die Rechnungen wesentlich und ein Vergleich zwischen G3, G3B3 und G3MP2B3 berechneten Energien in Kapitel 3 rechtfertigt die Vereinfachung.

¹Die Bezeichnung G3-Theorie entstammt dem Englischen, der Ausdruck „*Berechnungsvorschrift*“ anstelle von „*Theorie*“ erscheint im Deutschen passender.

2.3.2. Dichtefunktional-Theorie

Zusätzlich zu den Berechnungen mit den post-Hartree-Fock *ab initio*-Methoden wurden weitere Rechnungen auf Dichtefunktional-Theorie(DFT)-Niveau durchgeführt, einem weiteren *ab initio*-Ansatz. Bei der DFT-Methode handelt es sich im Prinzip um eine exakte Methode, jedoch muss zur Beschreibung des Elektronenaustausches und der Elektronenkorrelation angenähertes Funktional verwendet werden. DFT-Methoden berechnen Elektronenabstoßungsintegrale im Prinzip exakt, verwenden aber ein genähertes Funktional der Elektronendichte zur Beschreibung des Elektronenaustausches und der Elektronenkorrelation [14].

Die grundlegende Idee der Dichtefunktional-Theorie ist, daß die Grundzustandsenergie eines Systems ein Funktional der Elektronendichte ρ ist [2, 15]. Damit ist die n -Elektronen-Wellenfunktion nicht mehr die Grundlage der Berechnungen.

$$E_0 = f(\rho) \quad (29)$$

Die Integration über den gesamten Raum ist die Anzahl der n Elektronen im System.

$$n = \int \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (30)$$

Durch das Einführen eines externen Potentials v_{ext} nimmt der elektronische Hamilton-Operator (4) die folgende Form an:

$$\hat{H}_{el} = - \sum_i^n \frac{1}{2} \nabla_i^2 + v_{ext}(\mathbf{r}) + \sum_{i>j}^n \sum_{i>j}^{n-1} \frac{1}{r_{ij}} \quad (31)$$

mit

$$v_{ext}(\mathbf{r}) = - \sum_i^n \sum_I^N \frac{Z_I}{r_{Ii}} \quad (32)$$

Das Hohenberg-Kohn-Theorem [2, 14, 16] besagt nun, daß das externe Potential v_{ext} aus der Elektronendichte ρ erhalten werden kann. Da die Elektronendichte ρ also n und v_{ext} bestimmt, folgt daß auch die Wellenfunktion im Grundzustand $\Psi(\rho)$ und alle anderen elektronischen Eigenschaften von ihr abhängen. Die Gesamtenergie kann somit folgendermaßen beschrieben

werden.

$$E(\rho) = F_{HK}(\rho) + \int \rho(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (33)$$

$$F_{HK}(\rho) = T(\rho) + V_{ee}(\rho) \quad (34)$$

Das Funktional $F_{HK}(\rho)$ ist ein Funktional der Elektronendichte ρ und vom externen Potential v_{ext} unabhängig definiert. $T(\rho)$ ist das Funktional der kinetischen Energie des Systems und $V_{ee}(\rho)$ das Funktional der klassischen Elektron-Elektron-Abstoßung. In einem zweiten Theorem zeigten Hohenberg und Kohn [16], daß die Elektronendichte dem Variationsprinzip [2] gehorcht. Der Energieerwartungswert ergibt sich aus:

$$\begin{aligned} E(\rho) &= \langle \Psi(\rho) | \hat{H} | \Psi(\rho) \rangle \\ &\geq E_0 \end{aligned} \quad (35)$$

Vergleichbar dem Variationsprinzip der Molekülorbitalenergie muss der Energieerwartungswert nun größer oder gleich der elektronischen Grundzustandsenergie sein. Das Hohenberg-Kohn-Theorem sagt allerdings nichts darüber aus, wie ρ gefunden werden kann, ohne zunächst die Wellenfunktion Ψ zu finden. Damit ergibt sich zunächst kein Vorteil gegenüber der Molekülorbital-Theorie, es besteht weiterhin das Problem, die Schrödingergleichung zu lösen. Um das Problem der Elektron-Elektron-Wechselwirkungen in der Hamilton-Funktion zu lösen, führten sie analog zu $F_{HK}(\rho)$ ein nicht wechselwirkendes Referenz System ein und definieren den Kohn-Sham Ein-Elektronen-Operator \hat{H}_{KS} als:

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\nabla^2 - \sum_I \frac{Z_I}{r_{Ii}} + \int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}}d\mathbf{r}_2 + v_{xc}(\rho) \quad (36)$$

Bei $v_{xc}(\rho)$ handelt es sich um das Austausch-Korrelations-Potential, der Ableitung der Austausch-Korrelations-Energie E_{xc} , $v_{xc}(\rho) = \frac{\delta E_{xc}(\rho(\mathbf{r}))}{\delta \rho(\mathbf{r})}$. Die Austausch-Korrelations-Energie E_{xc} wird im Folgenden diskutiert. Zunächst wird ein Satz Kohn-Sham-Orbitale $\Psi_i(\mathbf{r})$ eingeführt und man erhält einen Satz von Eigenwertgleichungen:

$$\hat{H}_{KS}\Psi_i = \epsilon_i\Psi_i \quad \text{mit } i = 1, \dots, n$$

Vergleichbar mit dem Hartree-Fock-Verfahren ist es nun möglich, die Energie iterativ bis

zur Selbstkonsistenz zu optimieren. Kohn und Sham zeigten außerdem, daß der exakte Grundzustand der Elektronendichte ρ entsprechend

$$\rho = \sum_i^n |\Psi_i|^2 \quad (37)$$

erhalten werden kann.

Wenn die kinetische Energie des Referenz-Systems als $T_{KS}(\rho)$ definiert ist, kann das Energie-Funktional wie folgt definiert werden:

$$E(\rho) = T_{KS}(\rho) + \int \rho(\mathbf{r})v_{ext}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + J(\rho) + E_{xc}(\rho(\mathbf{r})) \quad (38)$$

$J(\rho)$ beschreibt die klassische Elektronenabstoßung,

$$J(\rho) = \frac{1}{2} \int \int \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \quad (39)$$

Die Austausch-Korrelationsenergie $E_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ enthält zusätzlich zu den Anteilen der quantenmechanischen Austausch-Korrelation die Korrekturen der klassischen Wechselwirkungsenergie, sowie Korrekturen für den Unterschied der kinetischen Energie des fiktiven nicht-wechselwirkenden System und dem realen System. Im Zusammenhang mit den Kohn-Sham Gleichungen ist die Herausforderung, das richtige Funktional für die Austausch-Korrelations-Energie $E_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ zu finden. Für molekulare DFT-Rechnungen wurden zahlreiche Näherungen für $E_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ verwendet. Der einfachste verwendete Ansatz, die Lokale-Dichte-Näherung (local density approximation LDA), wird wie folgt beschrieben:

$$E_{xc}^{LDA}(\rho(\mathbf{r})) = \int \rho(\mathbf{r})\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))d\mathbf{r} \quad (40)$$

Der Wert für ϵ_{xc} an Position r wird ausschließlich anhand der Energiedichte ρ an diesem Punkt bestimmt. Somit beschreibt $\epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))$ die Austausch- und Korrelationsenergie pro Teilchen eines homogenen Elektronengases der Dichte ρ [15]. Das entsprechende Austausch-Korrelations-Potential lautet:

$$v_{xc}^{LDA}(\mathbf{r}) = \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r})) + \rho(\mathbf{r}) \frac{\delta \epsilon_{xc}(\rho(\mathbf{r}))}{\delta \rho} \quad (41)$$

In Molekülen ist die tatsächliche Elektronendichte hingegen weit davon entfernt, als uniform betrachtet werden zu können. Damit ist der LDA-Ansatz nur eingeschränkt nutzbar. Eine Verbesserung konnte durch die Hinzunahme einer Dichte-Gradienten-Korrektur, bekannt als *generalized gradient approximation* (GGA), erreicht werden. Im GGA-Ansatz hängt das Funktional sowohl von der Elektronendichte, als auch ihrer Ableitung (Gradient) ab $v_{xc}^{GGA} = f(\rho, \nabla\rho)$. Das Korrelationsfunktional beschreibt die Elektron-Elektron-Abstoßung (Coulomb-Kräfte). Das Austauschfunktional hingegen beschreibt die Spin-Spin-Wechselwirkungen zweier Elektronen. Auf dem GGA-Ansatz beruhen folgende in dieser Arbeit benutzte Methoden: DFT-PW91/PW91 [17,18], DFT-B3/LYP [12], DFT-B88/LYP [19], DFT-PAW-PBE [20–22]. Die Benennung der Funktionale erfolgt zumeist nach ihren Entwicklern und ggf. einer Jahreszahl. GGA Austausch-Funktionale sind: PW91 (Perdew-Wang 91), B88 (Becke 88) und PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof). GGA Korrelations-Funktionale sind: PW91 (Perdew-Wang 91), LYP (Lee-Yang-Parr) und PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof). Funktionale, die höhere Ableitungen der Elektronendichte verwenden, so genannte *meta-GGA* Funktionale werden in dieser Arbeit nicht verwendet. Da GGA-Funktionale aber weiterhin Probleme mit Selbstwechselwirkung aufweisen, wurden weitere Ansätze gesucht, um die Resultate zu verbessern. Mit Hybridmethoden, einer Kombination aus einem Anteil an HF-Austausch-Wechselwirkung, die exakt ist, und DFT-Funktionalen konnten dieses erreicht werden. Dazu wird der HF-Anteil empirisch durch die Anpassung an experimentelle Werte oder *ab initio*-Methoden mit Elektronenkorrelation bestimmt. Im populären B3LYP beträgt dieser Anteil 20% (Becke-3-Parameter). Mit dem PBE-Funktional erreicht eine reine GGA-Methoden heute annähernd die Qualität des B3LYP-Hybrid-Ansatzes. Durch die Wahl eines *geeigneten* Funktionals und ggf. eines neu hinzukommenden Hybrid-Ansatzes, bekommt die als *ab initio*-Methode bezeichnete Dichtefunktional-Theorie einen Status, in dem empirisches Wissen entscheidend ist.

2.3.3. Semiempirische Methoden

Die semiempirischen Methoden sind im Gegensatz zu den *ab initio*- und DFT-Methoden deutlich weniger rechenintensiv. Durch eine Reihe von Vereinfachungen ist die Rechenzeit, mit Ausnahme der Matrixalgebra, nur noch quadratisch von der Anzahl der Basisfunktionen abhängig. Daher ist es routinemäßig möglich, große und komplexe Systeme mit bis zu 1000 Atomen in kurzer Zeit zu berechnen. Vereinfachend werden nur die Valenzelektronen explizit behandelt, innere Elektronen werden durch eine reduzierte Kernladung berücksichtigt. Zweizentren-Einelektronenintegrale werden durch parametrisierte Funktionen ersetzt. Aus diesem Grund benötigen die semiempirischen Verfahren im Gegensatz zu den HF *ab initio*-Methoden eine Parametrisierung. Die Zuverlässigkeit der semiempirischen Berechnungen ist nur für die Bindungssituationen gegeben, die im Testsatz der Parametrisierung enthalten sind. Die Parameter werden anhand der Übereinstimmung der Observablen mit experimentellen Daten oder mit Ergebnissen von *ab initio*-Rechnungen justiert.

Die fundamentale Näherung, die allen semiempirischen Methoden zur Reduktion der zu berechnenden Integrale zugrunde liegt, ist die **ZDO** (zero differential overlap)-Näherung. Dabei werden basierend auf der HF-Theorie alle Drei- und Vierzentrenintegrale, sowie bestimmte Zweizentrenintegrale vernachlässigt. Ausgehend von dieser starken Vereinfachung nehmen darauf gründende Verfahren diese Näherungen teilweise zurück und berechnen eine größere Anzahl an Integralen, bzw. rechtfertigen die ZDO-Näherung durch weitergehende Modifikationen.

Die **CNDO** (complete neglect of differential overlap)-Näherung verfolgt den ZDO-Ansatz strikt, jedoch werden Zweizentren-Einelektronen-Integrale durch die Mulliken-Wolfsberg-Helmholtz-Näherung [23] berechnet. In den folgenden semiempirischen Verfahren werden ähnliche Näherungen gleichen Typs verwendet.

In der **INDO** (intermediate neglect of differential overlap)-Näherung werden zusätzlich zu den bei CNDO berücksichtigten Integralen Einzentren-Zweielektronen-Integrale, die Austausch-Integrale vom Typ $(\mu\nu|\mu\nu)$, berücksichtigt.

Bei der **NDDO** (neglect of diatomic differential overlap)-Näherung erfolgt die Vernachlässigung der Zweizentren-Integrale nach der ZDO-Näherung nur dann, wenn die beiden Atomorbitale μ und ν bzw. σ und ρ , die je ein Elektron beschreiben, an verschiedenen Zentren lokalisiert sind. Zweizentren-Zweielektronen-Integrale $(\mu_a\nu_a|\sigma_b\rho_b)$ und Zweizentren-Einelektronenintegrale $\langle\mu_A|V_B|\nu_A\rangle$ werden durch Multipolentwicklungen genähert.

2.3.4. MSINDO und MSINDO+

Die **MSINDO** (**m**odified **s**ymmetrically **o**rthogonalised **i**ntermediate **n**eglect of **d**ifferential **o**verlap)-Methode [24–27] basiert auf der INDO-Näherung, jedoch werden Einzentren-Zweielektronen-Hybridintegrale $(\mu\nu|\sigma\tau)$, die mit d-Orbitalen [28] auftreten, berechnet. Zweizentren-Einelektronenintegrale von \mathbf{H}^λ werden durch rein empirische Formeln ersetzt. Sie werden durch eine korrigierte Mulliken-Näherung [29] aus den Diagonalelementen der Rumpfmatrix und Elementen der Überlappungsmatrix \mathbf{S} berechnet.

$$H_{\mu_A\nu_B}^\lambda = L_{\mu\nu} + \Delta H_{\mu\nu} \quad (42)$$

$$L_{\mu\nu} = -\frac{1}{2}(\zeta_\mu^2 + \zeta_\nu^2) \frac{S_{\mu\nu}(1 - S_{\mu\nu})}{1 + \frac{1}{2}(\zeta_\mu^2 + \zeta_\nu^2)} R_{AB} \quad (43)$$

$$\Delta H_{\mu\nu} = \frac{1}{4}(K_A + K_B)S_{\mu\nu}[h_{\mu\mu}(1 - e^{-\alpha_{AB}R_{AB}}) + h_{\nu\nu}(1 - e^{-\alpha_{BA}R_{AB}})] \quad (44)$$

K_A und K_B sind atomare Parameter, die für σ -, π - und δ -Bindungen optimiert werden. α_{AB} wird für die Wechselwirkungen verschiedener Elemente B mit dem Atom A in einer Gruppe P zusammengefasst und $\kappa_{A,P}$ genannt. Es existieren die Gruppen H, Li-B, C-F, Na-Mg, Al-Cl, K-Ca, Sc-Ti und Ga-Br. Bei K und α handelt es sich um rein empirische Justierparameter. Für molekulare (Zweizentren-) und atomare (Einzentren-) Integrale existieren mit ζ , bzw. ζ^U zwei unterschiedliche Basissätze für die Orbitalexponenten. Daher findet in MSINDO ein pseudominimaler Valenzbasissatz Verwendung, der für bestimmte Elemente um d -Orbitale erweitert wird. Der Basissatz enthält: H($1s$), Li-F($2s, 2p$), Na-Mg($3s, 3p$), Al-Cl($3s, 3p, 3d$), K-Ca($4s, 4p$), Sc-Zn($3d, 4s, 4p$), Ga-Br($4s, 4p, 4d$), sowie für H zur Beschreibung von Wasserstoffbrückenbindungen zusätzlich $2p$ -Funktionen [30]. Die Orthogonalisierung des Basissatzes durch Löwdins symmetrische Orthogonalisierungsmethode [31] verringert die Fehler durch die ZDO-Näherung [32].

$$\mathbf{H}^\lambda = \mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}\mathbf{H}\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}} \quad (45)$$

Die Transformationsmatrix $\mathbf{S}^{-\frac{1}{2}}$ wird in einer Reihenentwicklung nach dem Term erster Ordnung abgebrochen. Eine Richtungskorrektur kompensiert fehlende Integrale. Die verbleibenden Diagonalelemente zum Aufbau der Rumpfmatrix \mathbf{H} werden durch empirische

Formeln aus Slater-Condon-Parametern und experimentellen Ionisierungsenergien berechnet, die zusätzlich justiert werden können. Die Wechselwirkungen innerer Orbitale werden durch ein Pseudopotential (46) nach Zerner genähert [33].

$$H_{\mu\mu}^{PP} = - \sum_{A \neq B} \sum_{\tau_B} S_{\mu\tau}^2 \varepsilon_{\tau} \quad (46)$$

τ steht für ein inneres Orbital und ε_{τ} ist das aus Spektren gewonnene Orbitalniveau. Die Kern-Kernabstoßung, sowie die Kernanziehungs- und Coulombintegrale werden analytisch, letztere über Slaterfunktionen berechnet. MSINDO ermöglicht Berechnungen mit dem freien Cluster-Modell (FCM), eingebetteten freien Clustern und dem zyklischen Cluster-Modell (CCM) [34, 35] und eignet sich daher für die Berechnung von kristallinen Festkörpern mit und ohne Defekte. Mit Hilfe des zyklischen Cluster-Modells lassen sich zusätzlich Adsorptionsberechnungen auf Oberflächen unter periodischen Randbedingungen ohne Randeffekte durchführen. Auf das Zyklische-Cluster-Modell wird in Unterkapitel 2.4.1 eingegangen. Auf MSINDO basierend wurden zusätzlich Monopol-Dipol- und Dipol-Dipol-Wechselwirkungen zwischen zwei Zentren implementiert [27, 36]. Mit dem *keyword* „*nddo*“ wird diese als MSINDO+ bezeichnete Erweiterung aktiviert. Sie verbessert die Beschreibung langreichweitiger Wechselwirkungen in MSINDO. Alle in dieser Arbeit mit MSINDO gekennzeichneten Berechnungen beziehen sich auf die MSINDO+-Implementierung. MSINDO+ ist für die Elemente der ersten, zweiten und dritten Periode parametrisiert.

2.4. Festkörpermodelle

Ein idealer Kristall setzt sich aus der unendlichen Wiederholung identischer Struktureinheiten im Raum zusammen. Die Struktur aller Kristalle kann mit dem mathematischen Begriff des Gitters beschrieben werden, in dem jedem Gitterpunkt eine Gruppe von Atomen zugeordnet ist. Diese Atomgruppe wird als Basis bezeichnet. Beide, Gitter und Basis bilden den Kristall. Das Gitter wird von drei fundamentalen Translations- oder Basisvektoren \mathbf{a}_1 , \mathbf{a}_2 und \mathbf{a}_3 definiert. Eine Translation des Gitters ist definiert als die Verschiebung eines Kristalls durch einen Translationsvektor \mathbf{T} um ganzzahlige Vielfache der Basisvektoren. Die Umgebung eines Gitterpunktes ändert sich dadurch nicht, das Gitter bleibt durch derartige Transformationen unverändert.

$$\mathbf{T} = n_1\mathbf{a}_1 + n_2\mathbf{a}_2 + n_3\mathbf{a}_3 \quad (47)$$

Koordinaten von Atomen der Basis werden relativ zum Gitterpunkt als fraktionale Koordinaten auf Basis der Gittervektoren angegeben.

$$\mathbf{r}_i = x_i\mathbf{a}_1 + y_i\mathbf{a}_2 + z_i\mathbf{a}_3 \quad (48)$$

Die Vorfaktoren x_i , y_i und z_i nehmen Werte zwischen 0 und 1 ein. Die grundlegende Baueinheit eines Festkörpers ist die Einheitszelle. Sie kann frei gewählt werden, solange sie durch Translation des gesamten Raum füllen kann. Die Einheitszelle mit dem kleinsten Volumen ist die primitive Einheitszelle. Ihr ist die primitive Basis zugeordnet, somit existiert keine Basis, die weniger Atome hat als die primitive Einheitszelle. Eine spezielle Form der primitiven Einheitszelle ist die Wigner-Seitz-Zelle (WSZ). Sie beinhaltet den gesamten Raum um einen Gitterpunkt, der näher an an diesem Gitterpunkt, als an allen anderen Gitterpunkten liegt. Für die Berechnung von periodischen Festkörpern werden in dieser Arbeit zwei Programme benutzt, die unterschiedliche Ansätze für die periodische Beschreibung verwenden. Das in VASP implementierte periodische Modell unter Berücksichtigung ebener Wellen soll an dieser Stelle nicht ausführlich diskutiert werden. Nähere Informationen sind in [15] und anderen Lehrbüchern, sowie der Dokumentation zu dem Programm VASP [37] enthalten (Weitere Stichwörter: Bloch Theorem [38], Born-von Karman Randbedingungen [39]) Projector Augmented Wave (PAW) [20,21]). Es folgt die Behandlung des Zyklischen-Cluster-Modells unter Berücksichtigung der Unterschiede zum periodischen Modell.

2.4.1. Zyklisches-Cluster-Modell

Das zyklische Cluster-Modell basiert auf dem freien Clustermodell (FCM) und wird durch die Einführung periodische Randbedingungen erhalten. Da freie Cluster Modell besitzt eine Reihe von Vorteilen: Es kann durch jedes existierende Molekül-Orbital-Programm mit hoher Effizienz behandelt werden und zeigt eine gute Beschreibung lokaler, nicht periodischer Defekte. Zu den Nachteilen zählen:

- Verlust möglicher lokaler Symmetrie,
- Randeffekte durch nicht vollständig koordinierte Cluster-Atome,
- Die Vernachlässigung langreichweitiger Wechselwirkungen, insbesondere der elektrostatischen Kräfte.

Diese Nachteile werden durch das zyklische Cluster-Modell [34,35] aufgehoben. Im zyklischen Cluster-Modell wird die lokale Umgebung jedes Cluster-Atoms durch eine fiktive zyklische Anordnung ersetzt. Abbildung 1 zeigt das Beispiel der Verwendung eines zyklischen A_3B_3 -Clusters als Modell für ein eindimensionales periodisches AB-System. In dieser fiktiven

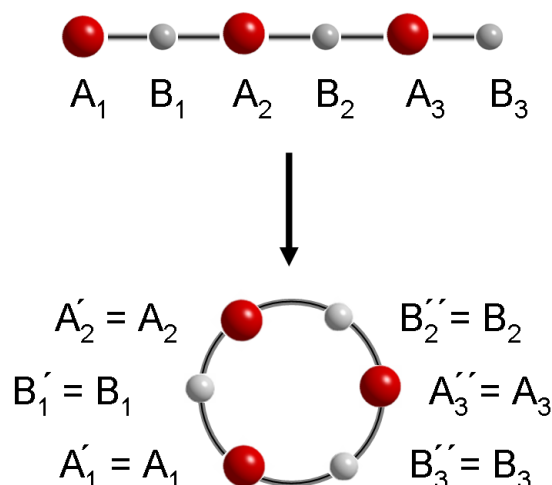


Abbildung 1: Fiktive ringförmige Anordnung von Cluster Atomen zur Simulation eines linearen Kristalls.

Darstellung bildet ein zweidimensionaler Kristall einen Torus und ein dreidimensionaler

Kristall einen Hypertorus. Um einen Wechselwirkungsbereich \mathcal{R} für jedes Atom festzulegen, wird jedes Atom des zyklischen Clusters wie in Abbildung 2 translatiert. Die Länge des Translationsvektors wird mit a bezeichnet. Ein einfach-gestrichenes Atom kennzeichnet Translation in die positive, ein zweifach-gestrichenes Atom in die negative x-Richtung. Es werden nur Wechselwirkungen innerhalb des Abstandes $r \leq a/2$ berücksichtigt. Der

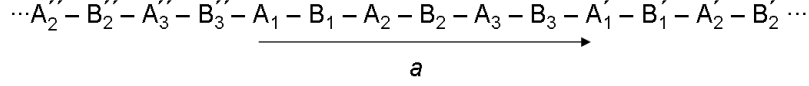


Abbildung 2: Translation einer eindimensionalen Kette im CCM.

Wechselwirkungsbereich ist der Bereich um ein Atom, in dem alle Mehrzentren-Integrale des Zentralatoms entwickelt werden. Dieser definiert alle zwischenatomaren Matrizen-Elemente. Die CCM-Implementierung in MSINDO+ behandelt die Randatome des Wechselwirkungsbereiches nach einer Idee von Evjen [40]. Für ein symmetrisches Kristallsystem liegen an den Rändern der Wigner-Seitz-Zelle um ein Zentralatom I immer einige Atome in gleichem Abstand zum Zentralatom vor. In der CCM-Implementierung von MSINDO+ werden alle diese Atome berücksichtigt und die Wechselwirkungsintegrale anhand ihrer reziproken absoluten Anzahl ω_{IJ} gewichtet. Folglich ist ω_{IJ} für das eindimensionale Beispiel $1/2$. Die Wechselwirkungsmatrix des Beispiels ist in Tabelle 1 angegeben. Diese fließt in die Berechnung der Einzentrenintegrale ein. CCM-Rechnungen werden im real Raum durchgeführt. Sie entspre-

Tabelle 1: Gewichtete CCM Wechselwirkungsmatrix für die lineare Kette $((AB)_3)$ aus Abbildung 2. I ist das Zentralatom und $\mathcal{R}(I)$ der Wechselwirkungsbereich.

$\mathcal{R}(I)$			I	$\mathcal{R}(I)$		
$\frac{1}{2}\overset{''}{B}_2$	$\overset{''}{A}_3$	$\overset{''}{B}_3$	A_1	B_1	A_2	$\frac{1}{2}B_2$
$\frac{1}{2}\overset{''}{A}_3$	$\overset{''}{B}_3$	A_1	B_1	A_2	B_2	$\frac{1}{2}\overset{''}{A}_3$
$\frac{1}{2}\overset{''}{B}_3$	A_1	B_1	A_2	B_2	A_3	$\frac{1}{2}\overset{''}{B}_3$
$\frac{1}{2}A_1$	B_1	A_2	B_2	A_3	B_3	$\frac{1}{2}A'_1$
$\frac{1}{2}B_1$	A_2	B_2	A_3	B_3	A'_1	$\frac{1}{2}B'_1$
$\frac{1}{2}A_2$	B_2	A_3	B_3	A'_1	B'_1	$\frac{1}{2}A'_2$

chen der $\kappa = \mathbf{0}$ -Näherung periodischer Modelle. Für die Berücksichtigung langreichweitiger elektrostatischer Wechselwirkungen kann die Einbettung in ein endliches Punktladungsfeld erfolgen. Konsistenter ist jedoch die mit MSINDO+ durchführbare unendliche Aufsummierung der elektrostatischen Wechselwirkungen durch Ewald-Summation [35].

Das zyklische Cluster-Modell und das periodische Modell besitzen folgende Gemeinsamkeiten: In beiden Modellen werden die Gitter-Translations-Vektoren direkt transformiert. Eine große Einheitszelle (Superzelle) wird so konstruiert, daß die Punkt-Symmetrie des Bravais-Gitters erhalten bleibt. Beide Modelle konvergieren zu vergleichbaren Ergebnissen bei der Behandlung eines defektfreien Festkörpers [41]. Obwohl sich die CCM-Rechnungen auf die $\kappa = \mathbf{0}$ -Näherung beziehen, berücksichtigen sie weitere Punkte der Brillouin-Zone. Durch die Konstruktion eines großen zyklischen Clusters aus mehreren primitiven Einheitszellen, wird die BZ in eine reduzierte Brillouin-Zone (RBZ) transformiert. Mit dieser Transformation werden besondere Punkte der BZ mit dem Γ -Punkt in der RBZ äquivalent und damit in den CCM-Rechnungen berücksichtigt. Der Unterschied zwischen beiden Ansätzen ist die Anzahl der berücksichtigten Integrale. Im CCM werden nur die Integrale berücksichtigt, die sich im endlichen Raum des CCM befinden. Durch seinen Molekül-Orbital-Ansatz können im CCM alle etablierten Techniken wie improved virtual orbitals (IVO) [42] und Konfigurationswechselwirkungen (configuration interaction CI) weiter benutzt werden. Aus dem Beispiel der eindimensionalen Kette (Tabelle 1) wird ersichtlich, daß gegebenenfalls im Festkörper vorhandene Defekte nicht mit sich selbst wechselwirken können. Hingegen treten im periodischen Modell derartige Wechselwirkungen auf und können nur durch eine Vergrößerung der Superzelle, und damit auf Kosten der CPU-Zeit, verringert werden. Aus dem gleichen Grund, der zu einer erfolgreichen Beschreibung von Defekten führt, erlaubt das zyklische Cluster-Modell die Behandlung von geladenen Systemen, ohne daß eine künstliche Ausgleichsladung notwendig ist.

3. Parametrisierung

Die Optimierung der empirischen Parameter in MSINDO+ erfolgt durch die Anpassung berechneter Eigenschaften an experimentelle Referenzwerte oder genaue Rechnungen (*ab initio*- oder DFT (Dichtefunktional-Theorie)-Methoden). Dazu wird in der automatisierten Parametrisierungsroutine [43] auf die kleinste Fehlerquadratsumme optimiert. Verwendet werden Referenzwerte wie Bildungsenthalpien, Strukturdaten, Ionisierungsenergien und Dipolmomente mit unterschiedlicher Gewichtung. Der Testsatz ist entscheidend für die Übertragbarkeit auf ähnliche Systeme, der so genannten Transferabilität. Werden Berechnungen in anderen Systemen durchgeführt, die in ihren Bindungstypen, Strukturen und weiteren Eigenschaften den Molekülen des Testsatzes ähnlich sind, ist zu erwarten, daß die gleiche Güte in den berechneten Eigenschaften vorliegt. Innerhalb dieses Vertrauensbereiches ist die Genauigkeit von MSINDO+ vergleichbar mit reinen HF-Methoden oder DFT-Methoden. Der für die Parametrisierung des Siliciums gewählte Testsatz [44] (Tabelle 40 im Anhang, Index^a)² enthält eine Reihe von Molekülen, die die im zu untersuchenden System auftretenden Bindungstypen beschreiben.

²Für die Parametrisierungsroutine werden Energien in der kcal/mol angegeben, der Umrechnungsfaktor in die SI-Einheit kJ/mol beträgt 4.1868 kJ/kcal.

3.1. Gründe für eine Neu-Parametrisierung

In dieser Arbeit durchgeführte Rechnungen (Kapitel 5) führten zu im Folgenden geschilderten Bindungssituationen, die im bisherigen Testset keine ausreichende Berücksichtigung fanden. Diese traten insbesondere bei Molekuldynamik-Rechnungen auf, da dort genügend kinetische Energie im System vorhanden ist, um die von Hand und chemisch sinnvoll gewählten Startstrukturen der Moleküle in mögliche benachbarte, energetisch tiefer gelegene Strukturen zu überführen. Die Adsorption eines Wassermoleküls an ein Kieselsäuremonomer ist ein Beispiel dafür. Das zu erwartende energetische Minimum dieser Adsorption (Abbildung 3 A) ergab sich lediglich als lokales Minimum unter verkürztem Atomabstand. Als globales

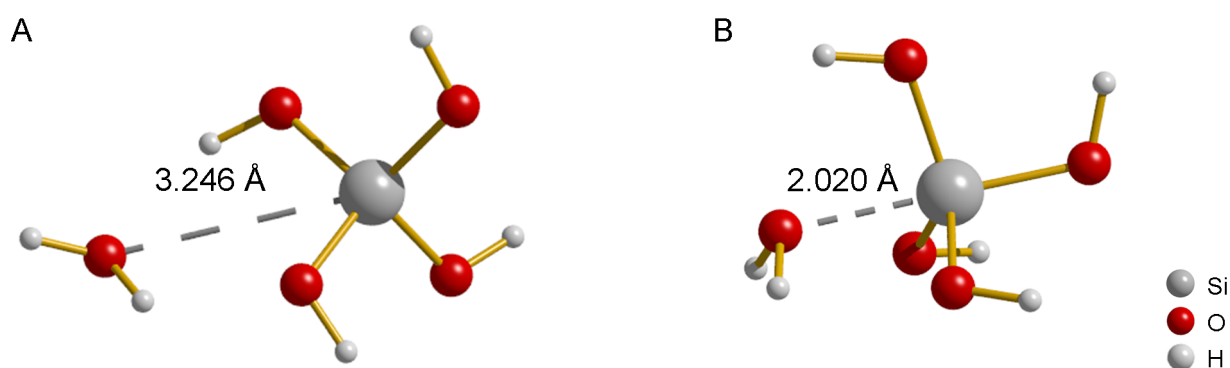


Abbildung 3: Energie-Minima der Adsorption eines Wassermoleküls an Monokieselsäure. Berechnet mit MSINDO+ Version 3.2.1 und implementierten Parametern. A: lokales Energie-Minimum (tetra); B: globales Energie-Minimum (penta).

Minimum zeigte MSINDO+ in seiner ursprünglichen Parametrisierung (Versionsnummer 3.2.1) hingegen die in Abbildung 3 B gezeigte penta-Koordinierung. Tabelle 2 stellt Energien und strukturelle Eigenschaften beider Minima im Vergleich mit Referenzdaten aus genauen *ab initio*-Rechnungen dar.³

Es war nicht möglich, mit der benutzten Referenzmethode die Anordnung 3 B als energetisches Minimum zu erhalten.

³Konvention: stärker negative Werte für Enthalpien, bzw. elektronische Bindungsenergien zeigen stärkere Bindungen an.

Tabelle 2: Mit MSINDO+ berechnete Stoffeigenschaften für die Wechselwirkung eines Wassermoleküls mit einem Monokieselsäuremolekül im Vergleich mit Gaussian 03 [7] G3MP2B3-Rechnungen [10, 11, 13]. Berechnet mit MSINDO+ Version 3.2.1 mit den dort neu implementierten Parametern. Bildungsenthalpien HF [kJ/mol], Abstände d [Å], Bindungswinkel \angle [°]; m: Monomer; w: Wassermolekül.

System	Eigenschaft	A (tetra) ^a		B (penta) ^b
		MSINDO+	G3MP2B3	MSINDO+
Si(OH) ₄ +H ₂ O	HF	-1820	-1597	-1831
m (Si(OH) ₄)	$d(\text{Si-O})$	1.622–1.643	1.633–1.674	1.636–1.650
	$d(\text{O-H})$	0.951–0.955	0.967–0.988	0.946–0.949
	$d(\text{Si-E}^c)$	0.527	0.550	0.310
w (H ₂ O)	$d(\text{O-H})$	0.957	0.970	0.969
		0.964	0.980	0.969
	$\angle(\text{OHH})$	107.1	104.3	108.8
Wechselwirkung m-w	$d(\text{Si O})$	3.246	3.398	2.021
	$d(\text{O} \cdots \text{H})$	1.954	1.820	2.030
	$d(\text{O} \cdots \text{H})$	—	—	2.030
	$d(\text{H} \cdots \text{O})$	1.925	1.935	2.093

^a Anordnung aus Abbildung 3 A; ^b Anordnung aus Abbildung 3 B; ^c Von den drei Sauerstoffatomen der Kieselsäure, die dem Wassermolekül am nächsten stehen, aufgespannte Ebene.

Als weiteres Beispiel sind in Abbildung 4 die optimierten Strukturen zweier Kieselsäure-Monomere angeführt. Zwei Kieselsäure-Monomere verschmolzen in den Molekular-Dynamik-Rechnungen zu einem zweifach Sauerstoff-verbrücktem Dimer als globalem energetischem Minimum (Abbildung 4A). Dabei bildete ein verbrückendes Sauerstoffatom drei Bindungen

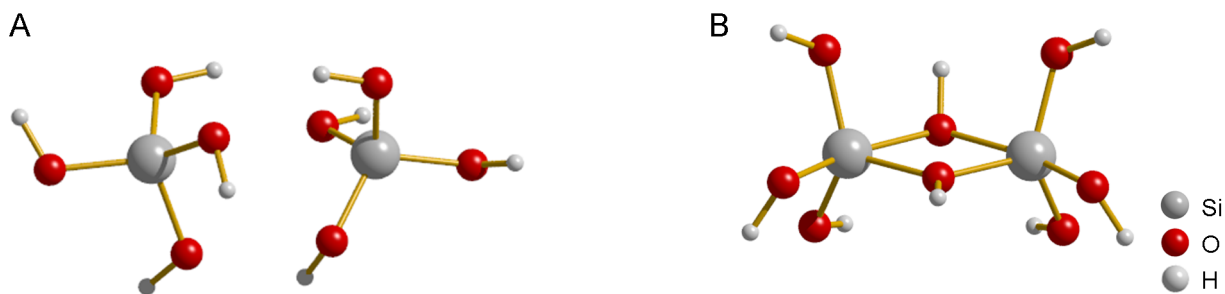


Abbildung 4: Energie-Minima der Wechselwirkung zweier Monokieselsäuremoleküle. Berechnet mit MSINDO+ Version 3.2.1 und den dort implementierten Parametern. A: lokales Energie-Minimum (tetra); B: globales Energie-Minimum (penta).

aus (zwei zu den Siliciumatomen, eine zu einem Wasserstoffatom) und die Siliciumatome wurden von Sauerstoff penta-koordiniert. Bildungsenthalpien und strukturelle Eigenschaften sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3: Mit MSINDO+ berechnete Stoffeigenschaften für die Addukte zweier Monokieselsäuremoleküle im Vergleich mit Gaussian 03 [7] G3MP2B3-Rechnungen [10,11,13]. Berechnet mit MSINDO+ Version 3.2.1 und implementierten Parametern. Bildungsenthalpien HF [kJ/mol], Abstände d [Å]; l: linkes Molekül; r: rechtes Molekül.

System	Eigenschaft	A (tetra) ^a		B (penta) ^b	
		MSINDO+	G3MP2B3	MSINDO+	G3MP2B3
Si(OH) ₄ +Si(OH) ₄	HF	-3171	-2703	-3219	-2630
l (Si(OH) ₄)	$d(\text{Si-O})$	1.621-1.642	1.637-1.667	1.637-1.650	1.664-1.692
	$d(\text{Si-O}^c)$	—	—	1.751	1.796
		—	—	1.806	1.922
	$d(\text{O-H})$	0.949-0.958	0.968-0.979	0.946-0.947	0.967-0.969
	$d(\text{Si-E}^d)$	0.538	0.560	0.186	0.185
r (Si(OH) ₄)	$d(\text{Si-O})$	1.624-1.647	1.644-1.677	1.637-1.650	1.664-1.692
	$d(\text{Si-O}^c)$	—	—	1.751	1.796
		—	—	1.806	1.922
	$d(\text{O-H})$	0.949-0.956	0.967-0.976	0.946-0.947	0.967-0.969
	$d(\text{Si-E}^d)$	0.520	0.533	0.185	0.185
Wechselwirkung l-r	$d(\text{Si-Si})$	3.516	3.802	2.805	2.974
	$d(\text{O}\cdots\text{H})$	1.977	1.959	—	—
		2.014	2.176	—	—
	$d(\text{H}\cdots\text{O})$	1.927	1.938	—	—
		2.056	2.391	—	—
	$d(\text{H-O}^c)$	—	—	0.947	0.971
		—	—	0.959	0.974
	$d(\text{Si-G}^e)$	—	—	1.423	1.487
		—	—	1.423	1.487

^a Anordnung aus Abbildung 4A; ^b Anordnung aus Abbildung 4B; ^c Verbrückende Sauerstoffatome; ^d Von den drei Sauerstoffatomen der Kieselsäure aufgespannte trigonale Ebene; ^e Gerade durch die verbrückenden Sauerstoffatome.

Aus der Literatur ist penta-koordiniertes Silicium als Übergangszustand der Kieselsäurekondensation [45,46] bekannt. Als energetisch stabile Spezies tritt penta-koordiniertes Silicium als Zentralatom in Komplexen, die aus polyalkoholischen Lösungen erhalten werden [47] sowie mit stark elektronegativen Partnern wie Fluor, z.B. als Donoraddukt SiF_4D [48], auf. Obwohl sich zahlreiche Gruppen mit der Adsorption und Reaktion von Wasser an Silica-Oberflächen und Clustern [49, 50], sowie dem Kondensationsmechanismus von Kieselsäuren [51, 52] beschäftigt haben, findet sich in der Literatur kein penta-koordiniertes Silicium als globales Energieminimum. Die Übertragbarkeit der für typische Bindungssituationen von Silicium und Sauerstoff optimierten Parameter ist daher in dieser chemischen Situation mit dem ursprünglichen Parametersatz nicht gewährleistet. Aus diesem Grund wurde der Testsatz um die oben beschriebenen Strukturen und um weitere kurzkettige Kieselsäuren erweitert und eine Reparametrisierung durchgeführt (Abbildungen 3 und 4). In Ermangelung verfügbarer experimenteller Daten wurden Referenzwerte durch genaue *ab initio*-Rechnungen mit dem Programm Gaussian 03 [7] und dort implementierter verschiedener Methoden berechnet (HF-MP2 [8, 9], DFT-PW91/PW91 [17, 18], DFT-B3/LYP [12], G3 [10], G3B3 [10, 11] und G3MP2B3 [10, 11, 13]). Die Methoden wurden hinsichtlich der Übereinstimmung mit experimentellen Daten für gut untersuchte Moleküle wie Wasser oder Siliciumtetrachlorid auf ihre Güte geprüft. Dieser Vergleich ist notwendig, um die optimale Methode zu finden, die eine hohe Qualität der berechneten Referenzwerte bei vertretbarem Zeitaufwand (Prozessorzeit) liefert. ⁴ Die Bildungsenthalpien wurden mit Hilfe der experimentellen Bildungsenthalpien der isolierten Atome berechnet, da die Berechnung der Energie des Siliciums in elementarem Zustand mit den gewählten Methoden ungleich schwieriger ist. Der dabei gemachte Fehler lässt sich anhand des Vergleiches der Bildungsenthalpien von HCl und H₂O abschätzen, für die es ohne weiteres möglich ist die Bildungsenthalpie direkt zu berechnen (siehe Anhang Tabelle 41). Es zeigt sich, daß die gemachte Näherung insbesondere in den G3x-Methoden gerechtfertigt ist, die Abweichungen sind hier minimal und betragen maximal 3 kJ/mol. Tabelle 4 zeigt die Ergebnisse der Berechnungen für ausgewählte Moleküle im Vergleich mit experimentellen Daten.

⁴Berechnungen mit dem Programm VASP [53] und der Methode DFT-PAW-PBE [20–22] wurden zu einem späteren Zeitpunkt durchgeführt. Diese Ergebnisse flossen nicht in die Überlegungen zur Auswahl der optimalen Methode ein, sollen jedoch eine Einordnung der später intensiv benutzten Methode ermöglichen.

Tabelle 4: Bildungsenthalpien verschiedener Moleküle berechnet mit unterschiedlichen Methoden im Vergleich mit experimentellen Daten. Bildungsenthalpien HF [kJ/mol].

Molekül	Exp. ^a	MP2 ^b	PW91PW91 ^c	PAW-PBE ^d	B3LYP ^e	G3 ^f	G3B3 ^g	G3MP2B3 ^h
H ₂ O	-241.8	-244.0	-255.2	-287.2	-236.2	-239.9	-240.4	-240.6
HCl	-92.3	-89.9	-93.8	-118.4	-88.8	-91.7	-90.5	-93.3
SiO ₂	-305.4	-347.1	-346.5	-341.4	-252.5	-279.6	-281.2	-289.1
SiCl ₄	-662.8	-701.9	-675.5	-729.3	-583.6	-661.3	-652.9	-662.5
Si ₂ OH ₆	—	-294.5	-302.4	-394.2	-318.0	-345.5	-345.7	-342.2
Si(OH) ₄	—	-1367.2	-1363.6	-1429.0	-1250.4	-1321.8	-1322.0	-1314.1
Si ₂ O(OH) ₆	—	—	-2508.0	-2606.6	-2282.5	-2461.0	-2454.4	-2436.2

^a Ref. [54]; ^b Gaussian 03 [7] MP2 [8, 9] 6-311++G(3df,3pd) Basissatz [55]; ^c Gaussian 03 [7] PW91PW91 [17, 18] 6-311++G(3df,3pd) Basissatz [55]; ^d VASP [53] PAW-PBE [20–22]; ^e Gaussian 03 [7] B3LYP [12] 6-311++G(3df,3pd) Basissatz [55]; ^f Gaussian 03 [7] G3 [10]; ^g Gaussian 03 [7] G3B3 [10, 11]; ^h Gaussian 03 [7] G3MP2B3 [10, 11, 13].

Die G3x-Methoden (G3, G3B3, G2MP2B3) zeichnen sich durch eine hohe Übereinstimmung mit experimentell vorliegenden Referenzdaten aus. Unterschiede in den berechneten Bildungsenthalpien innerhalb der G3x-Methoden liegen im durchaus akzeptablen Bereich von einigen Kilojoule pro Mol. Der Geschwindigkeitsvorteil liegt klar auf der Seite der G3MP2B3-Methode. Insgesamt zeigt diese Methode die beste Übereinstimmung mit den Referenzdaten. Die Methode G2MP2B3 liefert in vertretbarem Zeitaufwand Ergebnisse guter Qualität in Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Sie wurde daher für die Berechnung der Referenz-Bildungsenthalpie des Adduktes Monokieselsäure-Wasser verwendet.

Die mit der G3MP2B3-Methode berechneten globalen Minima der Bildungsenthalpien stehen nicht im Widerspruch zu chemischen Vorüberlegungen. Für die im erweiterten Testset enthaltenen Moleküle bzw. Wechselwirkungsstrukturen, für die keine experimentellen Referenzdaten vorlagen, wurden die berechneten Bildungsenthalpien als Referenzwerte festgelegt. Der Referenzwert der Bildungsenthalpie des Monokieselsäure-Wasser-Adduktes in Anordnung 3 B ist eine Abschätzung (Molekülname $\text{Si}(\text{OH})_4\text{OH}_2$ in Tabelle 40). Sie setzt sich aus den mit G3 berechneten Bildungsenthalpien der Einzelmoleküle sowie der Energieänderung durch Variation des Silicium-Sauerstoff(Wasser)-Abstandes zusammen. Das Ergebnis dieser Rechnung, durchgeführt mit dem Programm DGauss [56] und der DFT/BLYP-Methode, ergab einen Energieunterschied von 17.5 kJ/mol und sollte nicht überinterpretiert werden, da es sich um kein lokales Minimum handelt. Entsprechend schwach wurde der Wert in der Parametrisierungsroutine gewichtet. Alle Parametrisierungen wurden unter Einschränkungen der möglichen Werte für die Parameter durchgeführt, die in der grundlegenden Parametrisierung von MSINDO+ vorgegeben wurden. Ferner wurden teilweise Parameter, wie z.B. ζ_s und ζ_p , zusammengefaßt. Die Eigenschaften einiger im Testset auftretender Atome bzw. Moleküle wie HCl oder H_2O wurden durch die Parametrisierung nicht verändert, da die Parameter, die deren Stoffeigenschaften beeinflussen, festgehalten wurden. Die Aufführung hat nur vergleichenden Charakter, da diese Moleküle in die spätere Berechnung von Reaktionsenthalpien einfließen. Es wird ausdrücklich darauf hingewiesen, daß die Parametrisierung nach Möglichkeit ausschließlich die Parameter des Siliciums verbessern soll, sie soll nicht in das Zusammenspiel der anderen Parameter eingreifen. Alleiniger Parameter $\kappa_3(\text{O})$ wird nicht speziell zum Element Silicium gerechnet, sondern beschreibt allgemein die Schirmung des Sauerstoffs (*shielding parameter*) zu Elementen der dritten

Reihe des Periode, in der sich Silicium befindet. Durch eine leicht erhöhte Gewichtung wurde in der Neu-Parametrisierung ein besonderes Augenmerk auf die Bildungsenthalpien der in dieser Arbeit verwendeten Moleküle und Strukturen gelegt. Auf die Integration von silikatischen Festkörperstrukturen in die Parametrisierung wurde aus zweierlei Gründen verzichtet: Zum einen ändert sich die Bindungssituation beim Übergang vom silicatischen Molekül zum Festkörper nur sehr wenig [57]. Zum anderen bedeutet eine Integration einer Elementarzelle einer dichten silicatischen Phase (z.B. α -Quarz: 9 Atome, Konvergenz im zyklisches Clustermodell erst bei größeren Superzellen $2 \times 2 \times 2$) einen hohen Rechenaufwand, der bei der Vielzahl der Iterationen und Parametrisierungsversuche den Zeitaufwand deutlich erhöht hätte.

3.2. Ergebnisse der Parametrisierung

Die Reparametrisierung, im weiteren Verlauf mit dem Index^{Si*} gekennzeichnet, ergab eine deutlich verbesserte Übereinstimmung der Rechnungen mit den Referenz-Bildungsenthalpien. In Tabelle 5 sind exemplarisch einige Bildungsenthalpien aufgeführt.

Tabelle 5: Ausgewählte Beispiele für verbesserte Werte der Bildungsenthalpien nach der Reparametrisierung von Silicium für MSINDO+. Vergleich mit den Referenzwerten der MSINDO+ Version 3.2.1. und anderen Referenzwerten aus der Literatur. Bildungsenthalpien HF [kcal/mol].

Silicium-Testsatz Struktur	MSINDO+		
	3.2.1	neu ^{Si*}	Lit.
SiH ₄	-15.2	11.7	8.2 ^a
SiMeH ₃	-34.6	-8.0	-7.0 ^a
SiMe ₂ H ₂	-50.5	-25.4	-22.6 ^a
H ₂ Si(OH) ₂	-187.7	-147.3	-149.0 ^a
SiH ₃ F	-116.3	-83.7	-85.8 ^a
SiHF ₃	-322.2	-278.2	-288.2 ^a
Si ₂ H ₆	-37.3	7.4	19.2 ^a
Si ₂ OH ₆	-151.4	-81.4	-81.7 ^c
SiH ₃ Cl	-63.1	-33.1	-32.4 ^a
Si(CH ₃) ₂ HCl	-99.1	-69.8	-67.4 ^a
SiCl ₄	-195.9	-158.2	-158.3 ^a
Si(OH) ₄	-369.5	-315.0	-313.9 ^c
Si ₂ O(OH) ₆	-694.5	-580.5	-581.8 ^c
Si(OH) ₄ HOH (tetra)	-434.7	-380.2	-383.5 ^b
Si(OH) ₄ OH ₂ (penta)	-437.4	-378.5	-379.7 ^b
Si(OH) ₄ Si(OH) ₄ (tetra)	-765.0	-643.9	-645.5 ^c
(Si(OH) ₄) ₂ (penta)	-767.9	-631.0	-628.2 ^c

^a Ref. [44]; ^b Gaussian 03 [7] G3 [10]; ^c Gaussian 03 [7] G3MP2B3 [10, 11, 13].

Hier zeigt sich insbesondere, daß die falsche Stabilitätsreihenfolge innerhalb der Wasser-Monomerkieselsäure-Strukturen und der Monomerkieselsäure-Monomerkieselsäure-Strukturen korrigiert werden konnte. Abbildung 5 zeigt die Verbesserung in der Beschreibung der Struktur eines Monokieselsäure-Wasser-Adduktes.

Daß die richtige Beschreibung dieser Wechselwirkung für semiempirische Methoden keineswegs trivial ist, zeigt ein abschließender Vergleich mit etablierten Methoden. Als Vergleichsmaßstab dient wiederum der Abstand $d(\text{Si-O})$ zwischen dem Siliciumatom des Monomers

und dem Sauerstoffatom des Wassermoleküles. Es werden die Startstrukturen A und B aus Abbildung 3 verwendet.

Tabelle 6: Mit verschiedenen semiempirischen und *ab initio*-Methoden berechnete Strukturen und Energieminima für die Wechselwirkung eines Wassermoleküls mit Monokieselsäure. Abstände d [Å], Energie ΔE [kJ/mol].

	A (tetra) $d(\text{Si O})^a$	B (penta) $d(\text{Si O})^b$	ΔE
B3LYP/6-31G	3.369	—	—
HF-MP2/6-31G	3.385	—	—
B88LYP/6-31G	3.471	—	—
MNDOd	5.360	—	—
AM1	3.568	2.090	-34.4
PM3	3.274	1.861	12.3
PM5	3.439	1.932	-27.7
MSINDO+	3.246	2.020	-11.3
MSINDO+ ^{Si*}	3.250	2.732	7.1

^a Anordnung aus Abbildung 3A; ^b Anordnung aus Abbildung 3B.

Wie bereits auf Seite 35 gezeigt wurde, zeigen die *ab initio*-Methoden kein lokales Minimum in einer penta-koordinierungsnahen Struktur. Offenbar ist das lokale Minimum ein typisches Problem semiempirischer Methoden bzw. ihrer Parametrisierung.

Einzige Ausnahme bildet die semiempirische Methode MNDOd [58, 59], diese berechnet kein Minimum mit kurzem $d(\text{Si-O})$ -Abstand. Im globalem Minimum ist hier der Abstand deutlich zu groß. Es ist bekannt, daß MNDOd Wasserstoffbrückenbindungen nicht beschreiben kann. In der vorliegenden Parametrisierung ergibt sich auch keine attraktive Wechselwirkung über Wasserstoffbrückenbindungen. Aufgrund des Abstandes zwischen dem Wassermolekül und dem Monomer kann man sogar von einer Repulsion sprechen.

Die Methoden AM1 (Austin Model 1 [60]), PM3 (Parameterized Method 3 [61, 62]) und PM5 (Parameterized Method 5 [63]) entstammen dem selben Formalismus, jedoch wurden in den PM-Methoden automatisierte Routinen verwendet, um die Basis für die Parametrisierung deutlich zu vergrößern. Ziel war die Verbesserung der berechneten Energien und Strukturen.

AM1 führt zu mit MSINDO+ vergleichbaren Wasserstoffbrückenbindungsstrukturen (siehe Abbildung 10B). Auch zeigt AM1 identische Probleme bei der Beschreibung der Wechselwirkung zwischen einem Monokieselsäure- und einem Wassermolekül. Wie bei MSINDO+

3.2.1-Berechnungen ist das Minimum B (Abbildung 4) deutlich stabiler als das von *ab initio*-Methoden vorhergesagte Minimum A.

PM3 zeigte die qualitativ richtige Energie-Reihenfolge der Minima. Der Abstand im lokalen Minimum zwischen Si-Monomer und O-Wasser ist jedoch mit 1.861 Å sehr kurz und das Silicium offensichtlich pentakoordiniert.

PM5 soll eine Verbesserung der PM3-Methode um den Faktor 4 in den Bildungsenthalpien darstellen [63]. Für diesen speziellen Fall wurde die qualitativ richtige Beschreibung von PM3 nicht konserviert. PM5 zeigt eine deutliche Pentakoordination des Silicium als stabiles Minimum.

Mit der in dieser Arbeit durchgeführten neuen Parametrisierung von Silicium zeigt sich MSINDO+ den anderen hier aufgeführten semempirischen Methoden in der Beschreibung der Kieselsäure-Wasser Wechselwirkung deutlich überlegen.

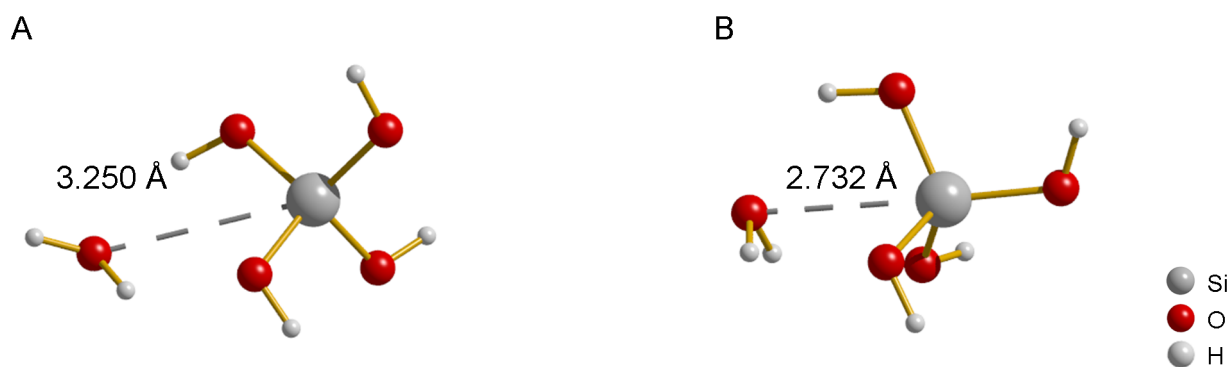


Abbildung 5: Energie-Minima der Wechselwirkung eines Wassermoleküls mit Monokieselsäure. Berechnet mit MSINDO+ Version 3.2.1 und optimierten Parametern^{Si*}. A: globales Energie-Minimum (tetra); B: lokales Energie-Minimum (penta).

Zusammenfassend lässt sich dazu folgendes feststellen: Die Übereinstimmung der Ionisierungsenergien und Dipolmomente mit den Referenzwerten konnte zumeist verbessert werden.

Winkel und Bindungsabstände liegen auf dem Niveau des in MSINDO+ integrierten Parametersatzes. Die Neu-Parametrisierung der Siliciumparameter ist eine deutliche Verbesserung von MSINDO+. Eine Gegenüberstellung der alten und neuen Parameter, sowie die vollständigen Ergebnisse der Neu-Parametrisierung für den Testsatz finden sich in Tabelle 39 sowie 40 im Anhang.

4. Intermolekulare Wechselwirkungen in Wasserclustern

Zur Berechnung der Stabilität von Produkten der Kieselsäurekondensation ist insbesondere die richtige Beschreibung der van-der-Waals-Kräfte wichtig. Zu den van-der-Waals-Kräften werden elektrostatische Wechselwirkungen zwischen Dipolen, zwischen Dipolen und induzierten Dipolen, sowie die durch Influenz erzeugte Dispersion gezählt. Die summierte Energie dieser Wechselwirkungen ist um etwa 1-2 Größenordnungen kleiner als die einer chemischen Bindung [64].

Die Wasserstoffbrückenbindung gilt als die stärkste dieser schwachen Wechselwirkungen. In einer kovalenten chemischen Bindung eines Wasserstoffatoms mit einem stark elektronegativen Partner, zumeist handelt es sich um Stickstoff, Sauerstoff oder Fluor, kommt es durch die Elektronegativitätsunterschiede zu einer Polarisierung der Elektronendichte. Das Wasserstoffatom bildet einen positiv geladenen Teil des Dipols, das elektronegativere Element den negativ geladenen. Bei der Ausbildung einer Wasserstoffbrückenbindung wird nun das freie Elektronenpaar eines Heteroatoms durch die starke positive Teilladung des Wasserstoffatoms angezogen. Das Heteroatom wird in diesem Fall als Protonen-Akzeptor (PA), der elektronegative Partner mit dem daran kovalent gebundenen Wasserstoffatom als Protonen-Donor (PD) bezeichnet.

Die Zuordnung des verbrückenden Wasserstoffatoms wird anhand des geringeren Bindungsabstandes zum Donor vorgenommen. Eine Beschreibung der Wasserstoffbrückenbindung allein durch Dipol-Dipol-Kräfte vernachlässigt Indizien, die auf einen teilweisen kovalenten Charakter der Wasserstoffbrückenbindung hinweisen. Wasserstoffbrückenbindungen gelten als richtungsabhängig und liefern interatomare Abstände, die kürzer als die van-der-Waals-Radien sind. Insbesondere mit dem stark elektronegativen Donor Fluor treten Bindungsenegien in der Größenordnung einer kovalenten Bindung auf [65]. In dieser Arbeit spielen insbesondere Wasserstoffbrückenbindungen des Typs $\text{O-H}\cdots\text{O}$ (Kapitel 3,4,5,7.2) und des Typs $\text{N-H}\cdots\text{O}$ (Kapitel 7.2) eine wichtige Rolle.

Im folgenden sind typische Energien von Wasserstoffbrückenbindungen aufgeführt.

- F-H...F 155 kJ/mol
- O-H...N 29 kJ/mol
- O-H...O 21 kJ/mol
- N-H...N 13 kJ/mol
- N-H...O 8 kJ/mol

Die Länge einer Wasserstoffbrückenbindung hängt von den beteiligten Elementen, der Temperatur, dem Druck, dem Winkel sowie der chemischen Umgebung ab. Die chemische Umgebung wird häufig durch die lokale Dielektrizitätskonstante charakterisiert. Typischerweise liegt die Bindungslänge der Wasserstoffbrückenbindung für O-H...O bei 1.97 Å zwischen dem Wasserstoff- und Sauerstoffatom (Vergl. d_{OH} beträgt in einem Wassermolekül 0.958 Å).

Bei der Kieselsäurekondensation (Kapitel 5) werden, von der Monokieselsäure ausgehend, mit jedem Kondensationsschritt – kovalente Bindungen vorausgesetzt – keine neuen oder zusätzlichen Bindungen geknüpft: In der Summe liegen nach der Reaktion genauso viele SiO- und OH-Bindungen wie vor der Reaktion vor, da Sauerstoff-Wasserstoffbindungen in den Kieselsäureoligomeren verloren gehen und in den Wassermolekülen neu entstehen. Daher wird die Reaktionsenthalpie dieser so genannten isodesmischen Reaktion maßgeblich durch schwächere inter- und intramolekulare Kräfte beeinflusst. Dazu zählen neben sterischen Effekten, Ringspannung bei zyklischen Strukturen und insbesondere inter- und intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen. Template, die in der strukturdirigierten Synthese eingesetzt werden, erzielen ihre Wirkung unter anderem durch ihre räumliche Ausdehnung und den Energiegewinn durch Wechselwirkungen mit dem strukturbildenden Gerüst. Auch diese Wechselwirkungen liegen im Bereich von -10 bis -40 kJ/mol.

Die korrekte und konsistente Beschreibung dieser Kräfte nimmt daher eine Schlüsselrolle in der Berechnung von Reaktionsenthalpien ein. Dabei gilt es zwei unterschiedliche Aspekte zu beachten. Zum einen die generelle Qualität der Methode in der Beschreibung der Wasserstoffbrückenbindung und zum anderen die konsistente Behandlung der Wasserstoff-

brückenbindungen. Die generelle Eignung verschiedener Methoden zur Beschreibung von Wasserstoffbrückenbindungen wird im späteren Verlauf dieses Kapitels untersucht. Zunächst soll jedoch das Problem der mangelnden Konsistenz im Vorgriff auf Kapitel 5 erläutert werden.

Für die Berechnung der Reaktionsenthalpien wird im Allgemeinen angenommen, daß zwischen den Reaktanden ein unendlicher Abstand besteht (Hess'scher Satz). Reagieren zwei Mono-Kieselsäuremoleküle miteinander, so genügt es, die Bildungsenthalpie einer Mono-Kieselsäure (Edukt) zu berechnen, mit zwei zu multiplizieren und zu der Summe der Bildungsenthalpien einer dimeren Kieselsäure und eines Wassermoleküls zu addieren. Somit beschreibt man die Reaktion im Vakuum und unter Separation aller Einzelmoleküle. Verfolgt man diesen Ansatz unter fortschreitender Erhöhung der Kettenlänge, so werden auch die Reaktionsprodukte, die kondensierten Kieselsäuren, immer stabiler. Der Grund liegt darin, daß das relativ flexible Silicium-Sauerstoff-Rückgrat des Moleküls intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen ausbilden kann. Die Bildung von zyklischen Kieselsäureoligomeren ist unter Vernachlässigung entropischer Effekte energetisch erschwert. Einerseits kommt es durch die strukturelle Einschränkung zu einer geringeren Überlappung der Orbitale, andererseits können intramolekulare Wasserstoffbrücken aufgrund der räumlichen Trennung der Hydroxylgruppen nicht ausgebildet werden. Im Gegensatz dazu werden experimentell bevorzugt Ringe und kurze Ketten beobachtet: Beobachtungen aus der Kern-Resonanz- bzw. [66,67] Massen-Spektroskopie [66] an verdünnten Kieselsäurelösungen, die gealtert wurden, also fortschreitende Kondensation aufweisen, deuten nicht auf die bevorzugte Bildung linearer Spezies hin. Auch kann die stattfindende zunehmende dreidimensionale Vernetzung [68] auf Basis der Gasphasenberechnungen nicht reproduziert werden. Aus diesem Manko resultiert die Idee, die Stabilisierung der Reaktionsteilnehmer durch das umgebende Medium, das Lösungsmittel, mit in die Rechnungen einzubeziehen. Der Einfluß des Lösungsmittels läßt sich in zwei Beiträge zerlegen. Die spezifische Solvatisierung – kurzreichweitige Effekte, insbesondere die oben beschriebenen Wasserstoffbrückenbindungen und die Anordnung um Ionen – sowie die makroskopische Solvatisierung, also langreichweitige Effekte, die sich durch die Lösungsmittelpolarisation beschreiben lassen. Diese langreichweitigen Effekte finden sich in der makroskopischen Permittivität⁵ wieder. Die kurzreichweitigen Effekte beziehen sich

⁵früher Dielektrizitätskonstante

zumeist auf die erste Solvatationssphäre. In Ausnahmefällen können hochgeladene Ionen eine zweite oder dritte Koordinationssphäre erfordern. Ein Ansatz, um das Problem des Einflusses des Lösungsmittels zu lösen, ist die Beschreibung des umgebenden Mediums als Kontinuum (Kontinuum-Modell). Ein anderer Ansatz ist die Beschreibung unter expliziter Einbeziehung vom individuellen Lösungsmittelmolekülen. Es existieren gemischte Ansätze, in denen die Vorteile beider Ansätze und Vorteile kombiniert werden sollen.

4.1. Kontinuum-Modelle

An dieser Stelle wird das weit verbreitete Modell eines Reaktionsfeldes nach Tomasi [69] erläutert. Das selbst-konsistente Reaktionsfeld-Modell betrachtet das Lösungsmittel als gleichmäßiges polarisierbares Medium mit einer Permittivität ϵ , in dem sich ein gelöstes Molekül bzw. Objekt in einem Hohlraum geeigneter Größe und Form befindet. Die Bildung dieser Kavität kostet Energie, während die dispersiven Wechselwirkungen, zumeist van-der-Waals-Kräfte, stabilisierend wirken. Die Polarisierung des Lösungsmittels durch die Ladungsverteilung des gelösten Moleküls induziert eine zusätzliche elektrostatische Stabilisierung.

Damit berechnet sich die freie Energie in Lösung aus drei Anteilen.

$$\Delta G_{\text{Lösung}} = \Delta G_{\text{Kavität}} + \Delta G_{\text{Dispersion}} + \Delta G_{\text{Elektrostatik}} \quad (49)$$

Es existieren eine Vielzahl von Kontinuum-Modellen in unterschiedlichen Implementierungen. Maßgeblich unterscheidet man 5 Aspekte.

1. Definition der Größe und Form der Kavität;
2. Berechnung des Dispersionsanteiles;
3. Berechnung der Ladungsverteilung des gelösten Moleküls;
4. Wahl der quantenchemischen Methode;
5. Beschreibung des dielektrischen Mediums.

Die Beiträge aus den Potentialen zur Berechnung der freien Solvatationsenergie fließen in den Hamilton-Operator ein und verändern somit die Wellenfunktion. Daher muss diese Prozedur iterativ bis zur Selbstkonsistenz erfolgen. Das in dieser Arbeit verwendete *Polarizable Continuum Model* (PCM) [70] ist in vielen quantenchemischen Programmen implementiert. Es nutzt van-der-Waals-Oberflächen, die aus van-der-Waals-Radien bestimmt wurden für die Berechnung der Kavitäten. Ein verfeinertes Modell der Bestimmung der für das Lösungsmittel zugänglichen Oberfläche fließt in die Bestimmung des Dispersionsanteil $\Delta G_{\text{Lösung}}$ ein. Die

Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkung wird durch eine Zerlegung der Oberfläche in eine Vielzahl kleinerer Teilflächen und Summation der Punktladungen pro Teilfläche durchgeführt. Selbst-konsistente-Reaktionsfeld-Modelle können langreichweitige Wechselwirkungen gut wiedergeben. Die spezifische Solvatisierung, also starke zwischenmolekulare kurzreichweitige Wechselwirkungen, wie die in diesem Fall wichtigen Wasserstoffbrückenbindungen können nur schlecht mit Kontinuum-Modellen abgebildet werden. In den Bereich akzeptabler experimenteller Übereinstimmung fallen viele dieser Methoden nur durch eine geeignete Parametrisierung. Einzelpunktrechnungen unter Hinzunahme des PC-Modells lassen sich ohne großen Prozessorzeitaufwand durchführen. Der Aufwand für Strukturoptimierungen ist durch eine schlechtere Konvergenz des iterativen Prozesses und häufige Oszillationen deutlich größer. Die durch eine Strukturoptimierung unter PCM gewonnene Relaxationsenergie liegt zumeist im Bereich weniger Kilojoule und hat nur sehr geringen Einfluss auf die Struktur. Eine etablierte Methode für die Berechnung der elektrostatischen Wechselwirkung eines Moleküls mit einem Lösungsmittel ist das Conductor-like Screening Model (COSMO).

4.2. Explizite Berücksichtigung der Lösungsmittelmoleküle

Die explizite Einbeziehung einzelner Lösungsmittelmoleküle unter vollständiger Anwendung der für die Berechnung des gelösten Moleküls durchgeführten quantenmechanischen Methode kann möglicherweise zu einer verbesserten Beschreibung der spezifischen Solvatisierung führen. Es wird damit zumindest eine konsistente Beschreibung von Wasserstoffbrückenbindungen und anderen kurzreichweitigen Wechselwirkungen erreicht. Stabilisieren Wasserstoffbrückenbindungen das solvatisierte Molekül intramolekular, so sind die Gesetzmäßigkeiten zur Beschreibung der Wechselwirkungen mit dem umgebenden Medium identisch. Der Fortschritt in Hinblick auf eine korrekte Beschreibung des Modells hängt dabei von der Qualität der quantenmechanischen Methode im Hinblick auf die in der Beschreibung dispersiver Kräfte ab. Methoden ohne Elektronenkorrelation sind im Allgemeinen nicht in der Lage diese Wechselwirkungen zu erfassen. Intermolekulare Potentiale können jedoch sehr genau durch empirische parametrisierte Energiefunktionen in Kraftfeldrechnungen dargestellt werden. Als Beispiel seien hier die vielfältigen Potentiale genannt, die explizit für die Beschreibung flüssigen Wassers eingesetzt werden. Berechnungen mit dem so parametrisierten TIP5-Kraftfeld [72] werden als Vergleichsdaten in diesem Kapitel verwendet. Des Weiteren sind Methoden mit expliziter Einbeziehung von Elektronenkorrelation (Konfigurationswechselwirkung, Møller-Plesset-Mehrkörperstörungstheorie, Coupled Cluster) geeignet, diese Wechselwirkungen zu beschreiben [73].

Durch die Parametrisierung semiempirischer Methoden und der Beschreibung von Wasserstoffbrückenbindungen durch ein zusätzliches 2p-Orbital am Wasserstoff kann dieses Defizit in MSINDO+ verringert werden ⁶. Der Ansatz, individuelle Lösungsmittelmoleküle in die Berechnungen einzubeziehen, wird unter anderem durch den erhöhten Zeitaufwand für ihre Berechnung eingeschränkt. Prinzipiell müssten solange Lösungsmittelmoleküle hinzugefügt werden, bis sich die zu untersuchende Eigenschaft des Gesamtsystems nicht mehr signifikant ändert. Für derart große Systeme bieten Molekular-Mechanik-Methoden auf Kraftfeld-Basis den größten Geschwindigkeitsvorteil mit der Behandlung von mehreren tausend Atomen. Mit semiempirischen Methoden können Systeme mit bis zu tausend Atomen berechnet werden. DFT-Methoden eignen sich trotz großer Fortschritte zur Zeit nur für kleinere Sy-

⁶Die explizite Behandlung von Wasserstoffbrückenbindungen in MSINDO+ wird mit der Option PON=1 aktiviert.

steme (100-200). Solvatisierte Systeme mit höher korrelierten Methoden wie MP4 [74] zu berechnen, ist im Allgemeinen nicht möglich. Glücklicherweise ist mit der Berechnung der Lösungsmittelmoleküle der ersten Koordinationssphäre der größte und wesentliche Teil aller kurzreichweitigen Wechselwirkungen bereits erfasst. Zusätzlich hinzugefügte Lösungsmittelmoleküle zeigen den gleichen Beitrag zur Gesamtenergie des Systems, als wenn sie zu einem reinen Lösungsmittelsystem hinzugefügt worden wären. Mit der expliziten Berechnung der Lösungsmittelmoleküle tritt ein weiteres Problem auf, das die Rechnungen erschwert: eine flachere Potentialfläche mit einer Vielzahl neuer lokaler Minima. Dadurch wird die Strukturoptimierung deutlich aufwändiger und die Konvergenz der Rechnungen verschlechtert sich. Eine Lösung für dieses Problem kann die zeitabhängige Untersuchung der makroskopischen Eigenschaften des Systems sein. Zwei Methoden, die hierbei zum Einsatz kommen, sind die Molekular-Dynamik- (MD) und die *Monte Carlo*-Methode. Molekular-Dynamik-Rechnungen sind durch ihren hohen Bedarf an CPU-Zeit sehr aufwändig und liefern belastbare makroskopischen Eigenschaften nur bei sehr langer — theoretisch unendlicher — Simulationszeit. In dieser Arbeit werden Molekular-Dynamik-Rechnungen nur eingesetzt, um die potentiellen globalen Minima nichtzyklischer System zu untersuchen. Dazu werden sinnvoll gewählte Startstrukturen einem simulierten Tempern (Englisch *simulated annealing*) ausgesetzt, bzw. periodisch wiederkehrend abgefangen (Englisch *quenching*); das heißt, dem System wird in festgelegten zeitlichen Abständen alle kinetische Energie entzogen und eine Strukturoptimierung durchgeführt. Danach wird kinetische Energie rückgeführt und das System kann neue Zustände einnehmen. Dieser Prozess wiederholt sich, bis die simulierte Gesamtdauer abgelaufen ist. Die so erhaltenen, energie-minimierten Strukturen werden verglichen und die energetisch stabilsten stellen bei 0 K das globale Energie-Minimum dar⁷, bis ein tiefer liegendes gefunden wird. Werden die Rechnungen, wie in diesem Kapitel beschrieben, ohne periodische Randbedingungen durchgeführt, so handelt es sich weiterhin nur um eine genäherte Beschreibung des Verhaltens in Lösung, da die Grenzfläche Vakuum-Molekül nur durch die Grenzfläche Vakuum-Lösungsmittelmoleküle ersetzt wurde. Die Verwendung von Kombinationsmethoden schließt neben der expliziten Berechnung der Lösungsmittelmoleküle nicht erfasste langreichweitige Wechselwirkungen zusätzlich durch die Hinzunahme eines Kontinuum-Modelles ein. Dabei ist jedoch zu beachten, daß das Kontinuum-Modell in der Berechnung der Kavitäts/Dispersions-Wechselwirkung nicht auf die experimentellen

⁷Wenn ausgeschlossen werden kann, daß es sich um einen Sattelpunkt auf der Potentialfläche handelt.

Solvatationsenergien ohne zusätzliche Lösungsmittelmoleküle parametrisiert ist, da sonst eine Überstabilisierung eintritt.

4.3. Methodenvergleich:

intermolekulare Wechselwirkungen in Wasserclustern

Um die Güte der Beschreibung von Wasserstoffbrückenbindungen mit unterschiedlichen Methoden (z.B. MSINDO+, HF, DFT) zu ermitteln, wurden die Bildungsenthalpien von Wasserclustern unter nicht-periodischen Bedingungen berechnet.

Die Bildungsenthalpie einzelner isolierter Wassermoleküle im gasförmigen Zustand (Vakuum), also ohne intermolekulare Wechselwirkungen, beträgt -241.83 kJ/mol [54]. In Tabelle 7 sind die absoluten berechneten Bildungsenthalpien und die prozentualen Abweichungen vom experimentellen Referenzwert aufgeführt. Wenn möglich wurde eine einfache Schwingungsanalyse (ohne Oberschwingungen) durchgeführt und die Bildungsenthalpien für 298.15 Kelvin und unter Normaldruck berechnet. Grundlage hierfür ist der Gleichverteilungssatz unter Annahme ideal gasförmigen Verhaltens.

$$E_0 = E_{\text{elektronisch}} + E_{\text{Nullpunkt}} \quad (50)$$

$$E = E_0 + E_{\text{Schwingung}} + E_{\text{Rotation}} + E_{\text{Translation}} \quad (51)$$

$$H = E + RT \quad (52)$$

Dieses Vorgehen war durch fehlende Implementierung in einigen der verwendeten Programme nicht für alle Methoden möglich. Um trotzdem eine Vergleichbarkeit der Wassercluster-Rechnungen zu erreichen, wurde als Kennwert die intermolekulare Wechselwirkungs-Energie pro Wassermolekül gewählt. Durch die Subtraktion der Bildungsenthalpie der n isolierten Einzelmoleküle von der Gesamtenergie ist ein Vergleich der Methoden untereinander möglich.

Tabelle 7: Bildungsenthalpien HF [kJ/mol] eines Wassermoleküls.

	Exp. ^a	MSINDO+	VASP ^b	B88LYP ^c	PW91PW91 ^d	B3LYP ^e	MP2 ^f	G3MP2B3 ^g	G3B3 ^h	G3 ⁱ
HF H ₂ O	-241.8	-231.9	-287.2	-253.8	-255.2	-236.6	-244.0	-240.5	-240.5	-239.9
ΔHF H ₂ O	0	9.9	-45.4	-12.0	-13.4	5.2	-2.2	1.3	1.3	1.9
$\Delta \% HF$ H ₂ O	0	4.1	-18.8	-5.0	-5.5	2.2	-0.9	0.5	0.5	0.8

^a Ref [54]; ^b VASP [53] PAW-PBE [20-22], Energy-Cutoff 520 eV; ^c DGauss [56] B88LYP/DVZP [19]; ^d Gaussian 03 [7] PW91PW91 [17,18] 6-311++G(3df,3pd) Basissatz [55]; ^e Gaussian 03 [7] B3LYP [12] 6-311++G(3df,3pd) Basissatz [55]; ^f Gaussian 03 [7] MP2 [8,9] 6-311++G(3df,3pd) Basissatz [55]; ^g Gaussian 03 [7] G3MP2B3 [10,11,13]; ^h Gaussian 03 [7] G3B3 [10,11]; ⁱ Gaussian 03 [7] G3 [10];

Der experimentelle Referenzwert einer Wasserstoffbrückenbindung in Wasser variiert abhängig von der verwendeten Messmethode zwischen -13 und -34 kJ/mol. Unter anderen wurden Untersuchungen mittels Infrarot- und Kernresonanzspektroskopie [75–77], Röntgen- und Neutronenstreuung [78,79] sowie mit einer Vielzahl an quantenchemischen- sowie Molekulardynamik-Rechnungen durchgeführt [72, 80, 81].

In einem System zweier Wassermoleküle wird die experimentell bestimmte intermolekulare Bindungsenthalpie mit -22.6 ± 3.0 kJ/mol [82, 83] angegeben. Eine neuere Anpassung der thermodynamischen Eigenschaften des Wasser-Dimers an die experimentell ermittelte Permittivität ϵ leitete für die intermolekulare Bindungsenthalpie des Wassers einen Wert von -23.4 kJ/mol ab. Sie entspricht in etwa der Energie einer Wasserstoffbrückenbindung in diesem System. Umfangreiche quantenchemische Studien auf *ab initio*-Niveau [84] (MP2, basissatzkonvergiert) ergaben einen Wert von -20.9 kJ/mol für die elektronische Bindungsenergie $E_{\text{elektronisch}}$. Es ist zu beachten, daß Korrekturen der Nullpunkt-Schwingungsenergie zu einer substantiellen Verringerung der Bindungsenthalpie um einige Kilojoule führen können. Die Erhöhung der Bildungsenthalpien durch Temperaturkorrektur ist hingegen etwa eine Größenordnung kleiner [84]. Damit sind nichtkorrigierte Bildungsenthalpien des Wasser-Dimers tendenziell zu groß⁸, die Wasserstoffbrückenbindung also zu stark. Ein einzelnes Wassermolekül besitzt als dreiatomiges Molekül nach Formel (53) drei Schwingungs-Freiheitsgrade.

$$n = 3N - 6 \tag{53}$$

In Tabelle 8 sind die berechneten harmonischen Normalschwingungen für ein einzelnes isoliertes Molekül im Vakuum aufgeführt. Die Abstände und Winkel der für die Schwin-

Tabelle 8: Normalschwingungen $\tilde{\nu}$ [1/cm] eines Wassermoleküls im Vakuum.

Art	Exp. ^a	B3LYP ^b	B3LYP ^{b,c}	MSINDO+
1 $\delta_s(\text{H}_2\text{O})$	1648	1626	1574	1712
2 $\nu_s(\text{H}_2\text{O})$	3832	3814	3691	3510
3 $\nu_{\text{as}}(\text{H}_2\text{O})$	3943	3913	3787	3534

^a [85]; ^b Gaussian 03 [7] B3LYP [12] 6-311++G(3df,3pd)-Basissatz [55];
^c [86].

⁸Wird von großen Energien gesprochen, handelt es sich der Konvention nach um negative Energien.

gungsanalyse bei den verschiedenen Methoden herangezogenen Wassermoleküle gibt Tabelle 9 wieder.

Tabelle 9: Strukturparameter eines Wassermoleküls im Vakuum. Abstände d [Å], Bindungswinkel \angle [°].

	Exp. ^a	B3LYP ^b	MSINDO+
$d(\text{OH})$	0.957	0.961	0.961
$\angle(\text{OHH})$	104.5	105.1	106.2

^a [87]; ^b Gaussian 03 [7] B3LYP [12] 6-311++G(3df,3pd)-Basissatz [55].

Das experimentell bestimmte Intensitätsverhältnis der Infrarot-Schwingungen in einem Wassermolekül beträgt in etwa 1.47/0.07/1.00 [88] für ansteigende Wellenzahlen. Die nicht skalierten Gaussian B3LYP 6-311++G(3df,3pd)-Normalschwingungen ergeben ein Verhältnis von 1.20/0.07/1.00. Damit werden mit dem B3LYP-Funktional unter dem gewählten Basisatz hervorragende Übereinstimmungen mit den experimentell ermittelten Normalschwingungen [85] erreicht. Skalierungen⁹ für B3LYP liegen in der Größenordnung von 0.9679 [86] und ergeben hier keine Verbesserung, jedoch sind experimentelle Normalschwingungsbanden aus Ramanspektroskopie-Untersuchungen publiziert [89], für die diese Skalierung sinnvoll erscheint.

Abbildung 6 zeigt die Strukturen der mit MSINDO+ gefundenen maßgeblichen Minima der Wechselwirkung zwischen zwei Wassermolekülen. Die Strukturparameter sind in Tabelle 10 aufgeführt.

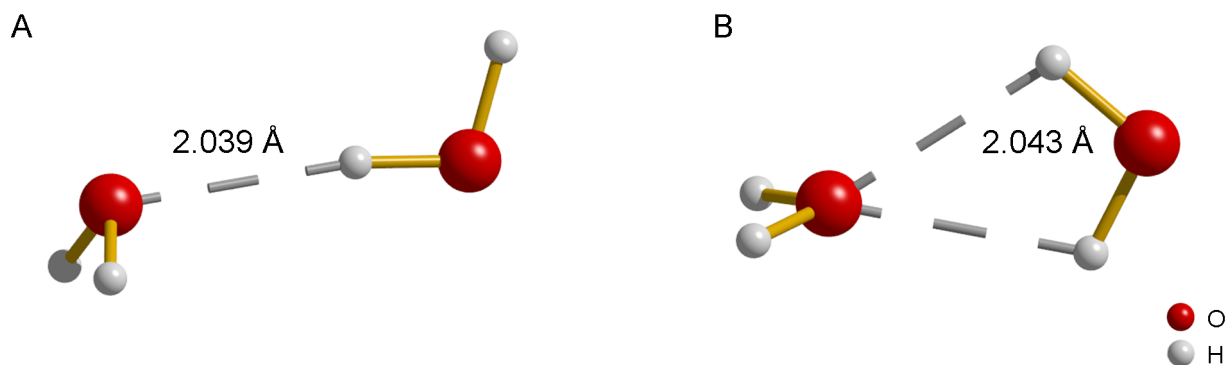


Abbildung 6: Energie-Minima der Wechselwirkung zweier Wassermoleküle. Berechnet mit MSINDO+ Version 3.2.1. A: lokales Energie-Minimum; B: globales Energie-Minimum.

⁹Bei einer Skalierung handelt es sich um einen empirischen Faktor, der systematische Fehler einer Methode korrigiert.

Tabelle 10: Mit MSINDO+ 3.2.1 berechnete Stoffeigenschaften für die Adsorption zweier Wassermoleküle im Vergleich mit Gaussian 03 [7] B3LYP [12] 6-311++G(3df,3pd)-Basissatz [55]. Abstände d [Å], Bindungswinkel \angle [°], Diederwinkel φ [°], D: Donator, A: Akzeptor (Bsp. HD: Wasserstoffatom in Wasserstoffbrückenbindung im H₂O-Donor-Molekül); -: Bindung; \cdots : Wasserstoffbrückenbindung.

Eigenschaft	B3LYP ^a	MSINDO+ ^a	MSINDO+ ^b
$d(\text{HD-OD})$	0.969	0.948	0.960
$d(\text{OD-H})$	0.960	0.942	0.960
$\angle(\text{HD-OD-H})$	105.4	105.9	105.0
$d(\text{H-OA})$	0.962	0.944	0.961
$\angle(\text{H-OA-H})$	105.4	106.3	106.9
$d(\text{OD OA})$	2.915	2.979	2.480
$d(\text{HD}\cdots\text{OA})$	1.951	2.039	2.043
$\angle(\text{OA}\cdots\text{DH-DO})$	172.7	171.0	105.6
$\angle(\text{OA DO-DH})$	4.9	6.1	52.5
$\varphi(\text{H-OA OD-H})$	122.8	124.0	90.0

^a Anordnung wie Abbildung 6A; ^b Anordnung wie Abbildung 6B.

Entsprechend Formel (53) besitzt dimeres Wasser 12 Schwingungs-Freiheitsgrade. Abbildung 7 zeigt das mit Gaussian B3LYP simulierte Spektrum. In dieser Darstellung lassen sich 9 Frequenzen auflösen, die Frequenzen 2-3, 7-8 und 11-12 fallen zusammen. Tabelle 11 zeigt

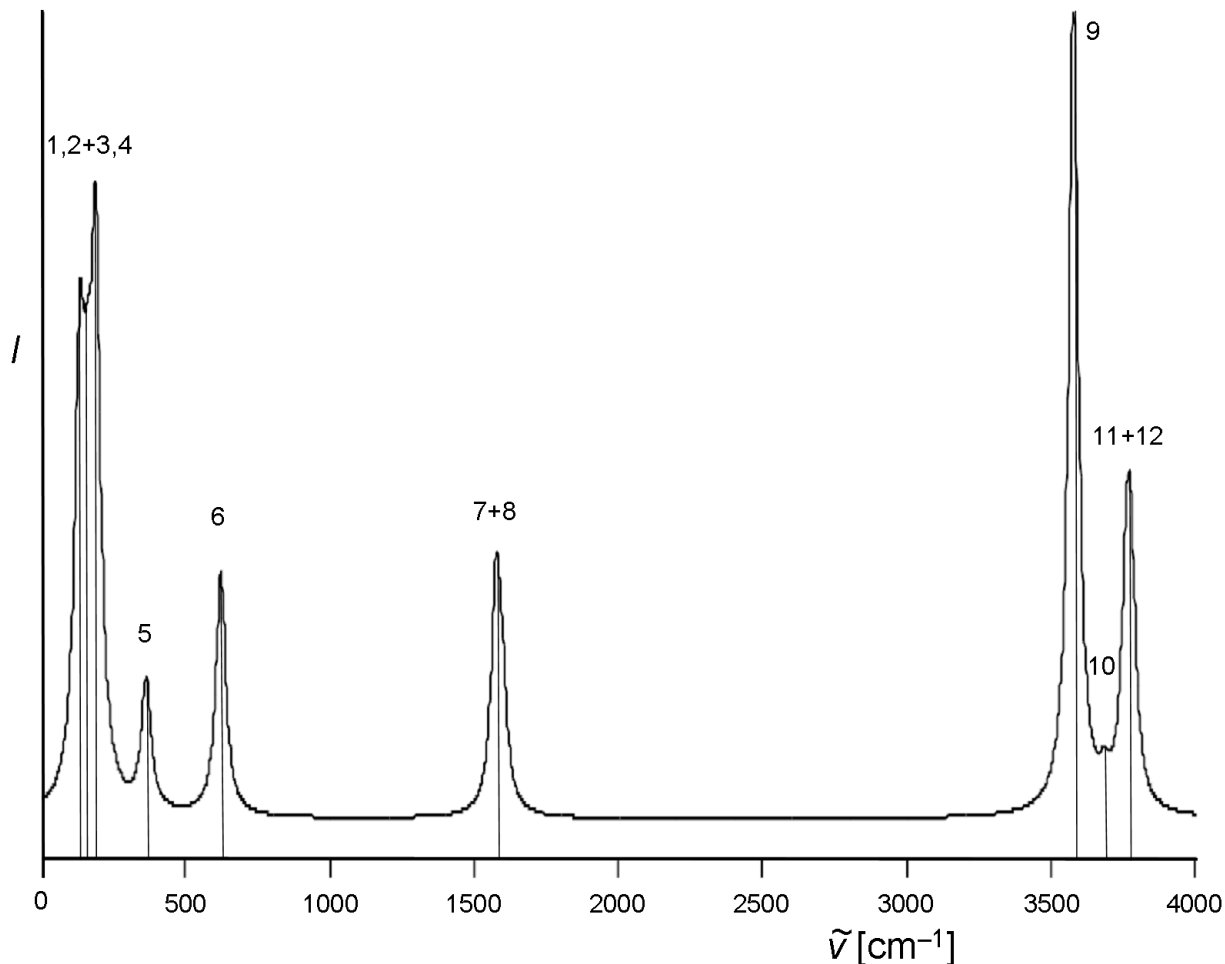


Abbildung 7: Simuliertes Infrarot-Spektrum eines Wasserdimers im Vakuum.
Gaussian 03 [7] B3LYP [12] 6-311++G(3df,3pd)-Basissatz [55], skaliert [86].

die berechneten Spektren im Vergleich mit experimentellen Daten. Die Schwingungen 1-6, im so genannten Fingerprint-Bereich der Wellenzahlen unterhalb 1000 cm^{-1} , lassen sich den intermolekularen Wechselwirkungen zuordnen. Schwingungen 7-12 sind die aus Tabelle 8 bekannten Grundschwingungen für beide Moleküle. Die skalierten B3LYP-Schwingungen liegen im Bereich der experimentellen Daten, die Zuordnung stimmt bis auf eine kleine Verschiebung im Fingerprintbereich mit den experimentellen Zuordnungen überein.

Tabelle 11: Normalschwingungen $\tilde{\nu}$ [$1/\text{cm}$] eines Wasser-Dimers im Vakuum. PD: Protonen Donor; PA: Protonen Akzeptor; ν = Valenzschwingung; γ = Spreiz-/Biegeschwingung; τ = Torsionsschwingung; ω = Kippschwingung; δ = Deformationsschwingung; s = symmetrisch; as = asymmetrisch; e = eben; n = nichteben.

Exp. ^a		B3LYP ^b			MSINDO+				
	$\tilde{\nu}$	Typ	$\tilde{\nu}$	$\tilde{\nu}^c$	Typ	$\tilde{\nu}^d$	Typ	$\tilde{\nu}^e$	Typ
1	93	τ (PD)	135	130	τ (PD)	244	ν_s (PDPA)	285	<i>f</i>
2	115	ω (PA)	162	157	τ (PA)	457	τ (PA)	491	<i>f</i>
3	123	τ (PA)	162	157	ω (PA)	497	ω (PA)	513	<i>f</i>
4	143	ν_s (PDPA)	192	186	ν_s (PDPA)	520	τ (PD)	650	<i>f</i>
5	311	γ_e (PDPA)	373	361	γ_e (PDPA)	673	γ_n (PDPA)	686	<i>f</i>
6	523	γ_n (PDPA)	641	620	γ_n (PDPA)	706	γ_e (PDPA)	734	<i>f</i>
7	1599	δ_s (PA)	1627	1575	δ_s (PA)	1694	δ_s (PA)	1688	δ_s (PA)
8	1617	δ_s (PD)	1649	1596	δ_s (PD)	1710	δ_s (PD)	1809	δ_s (PD)
9	3591	ν_s (PD)	3695	3576	ν_s (PD)	3513	ν_s (PA)	3507	ν_s (PA)
10	3661	ν_s (PA)	3807	3684	ν_s (PA)	3530	ν_{as} (PA)	3521	ν_{as} (PD)
11	3734	ν_{as} (PD)	3885	3760	ν_{as} (PD)	3538	ν_s (PD)	3528	ν_s (PD)
12	3745	ν_{as} (PA)	3903	3777	ν_{as} (PA)	3552	ν_{as} (PD)	3530	ν_{as} (PA)

^a [90] IR-Neon-Matrix-Experimente; ^b Gaussian 03 [7] B3LYP [12] 6-311++G(3df,3pd) Basissatz [55]; ^c skaliert [86]; ^d lokales Minimum, Anordnung entspricht ^b und Abbildung 6A; ^e globales Minimum, Anordnung entspricht Abbildung 6B; ^f keine Zuordnung möglich.

Für MSINDO+ wurde ein anderes globales Energieminimum gefunden (Abbildung 6 B). Ein lokales Minimum entspricht jedoch der Anordnung aus den B3LYP-Rechnungen (siehe Tabelle 10, sowie Abbildung 6A). Das Energieminimum aus Abbildung 6B ist gegenüber A um -1.5 kJ/mol stabiler. Die mit MSINDO+ für die Anordnungen A und B simulierten Schwingungsspektren weichen stark vom experimentell ermittelten Spektrum ab. Die Valenzschwingungen sind rot-verschoben und liegen energetisch dicht zusammen. Die Schwingungen im Fingerprint-Bereich sind stark blau-verschoben. Insbesondere im MSINDO+-Spektrum für das globale Energieminimum überlagern sich verschiedene Schwingungen, so daß eine eindeutige Zuordnung nicht möglich ist. Da beide Verschiebungen gegenläufig sind, sind die mit MSINDO+ ermittelten Frequenzen nicht durch eine Skalierung zu verbessern.

Aufgrund der unterschiedlichen Struktur müssen sich die mit MSINDO+ für das globale Minimum ermittelten Schwingungsspektren von den experimentell ermittelten unterscheiden. Für eine genauere Vorhersage von Schwingungsspektren ist die Berechnung mit *ab initio*-Methoden und ausreichendem Basissatz, bzw. mit speziell für diesen Zweck parametrisierten Methoden, erforderlich.

Die Berechnungen zu den Wasserstoffbrückenbindungsenergien in Wasserclustern sollen keine umfassende Studie in einem stark im Fokus stehenden Bereich der aktuellen Forschung darstellen. Vielmehr haben sie zum Ziel, eine Einordnung der semiempirischen Methode MSINDO+ vorzunehmen. Intensive Strukturoptimierungen für das Auffinden des globalen Minimums wurden daher nur für die Methode MSINDO+ durchgeführt. Die Strukturen der Minima bauen nicht auf einander auf, das heißt, daß sie unabhängige Minima darstellen. Kleine, mit MSINDO+ berechnete Cluster zeigen einen in etwa ringförmigen kondensierten Aufbau, der bei größeren Clustern allmählich in ausgedehnte, kugelförmige Anordnungen übergeht (siehe Abbildung 8). In den größeren Clustern lassen sich zusammenhängende Wasser-Ketten identifizieren. Die Modellierung der Wassercluster erfolgte auf zwei Wegen. Zunächst wurde versucht, energieminierte Cluster aus bestehenden Strukturen durch die bestmögliche Adsorption eines weiteren Wasser Moleküles bzw. durch die Entfernung eines Moleküls zu bilden. Es zeigte sich jedoch rasch, daß eine unabhängige Suche über Molekulardynamik-Simulationen erfolgreicher ist. Beide Ansätze wurden auch kombiniert verwendet. Im Schnitt wurden pro Cluster ca. 60-80 Optimierungsschritte durchgeführt, wobei allerdings größere Cluster überproportional mehr Aufwand benötigten. Abbildung 9 zeigt

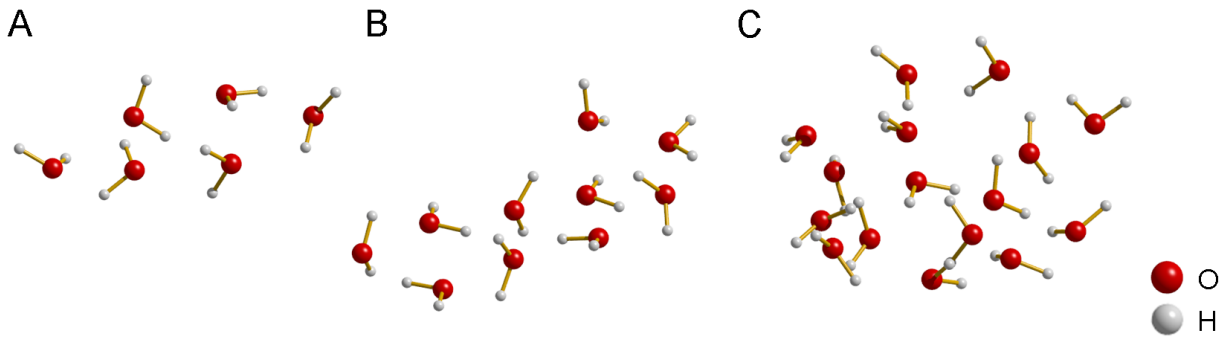


Abbildung 8: Exemplarische mit MSINDO+ optimierte Wassercluster.
A: 6 Moleküle, B: 10 Moleküle C: 16 Moleküle.

den Energieverlauf einer Molekulardynamik-Rechnung mit MSINDO+, in der ausgehend von einer sinnvoll gewählten Startstruktur nach 15 Heiz(300 K)/Abkühl(0 K)-Schritten (englisch *quenching*) eine energetisch tiefer liegende Struktur gefunden wurde. In dieser Arbeit

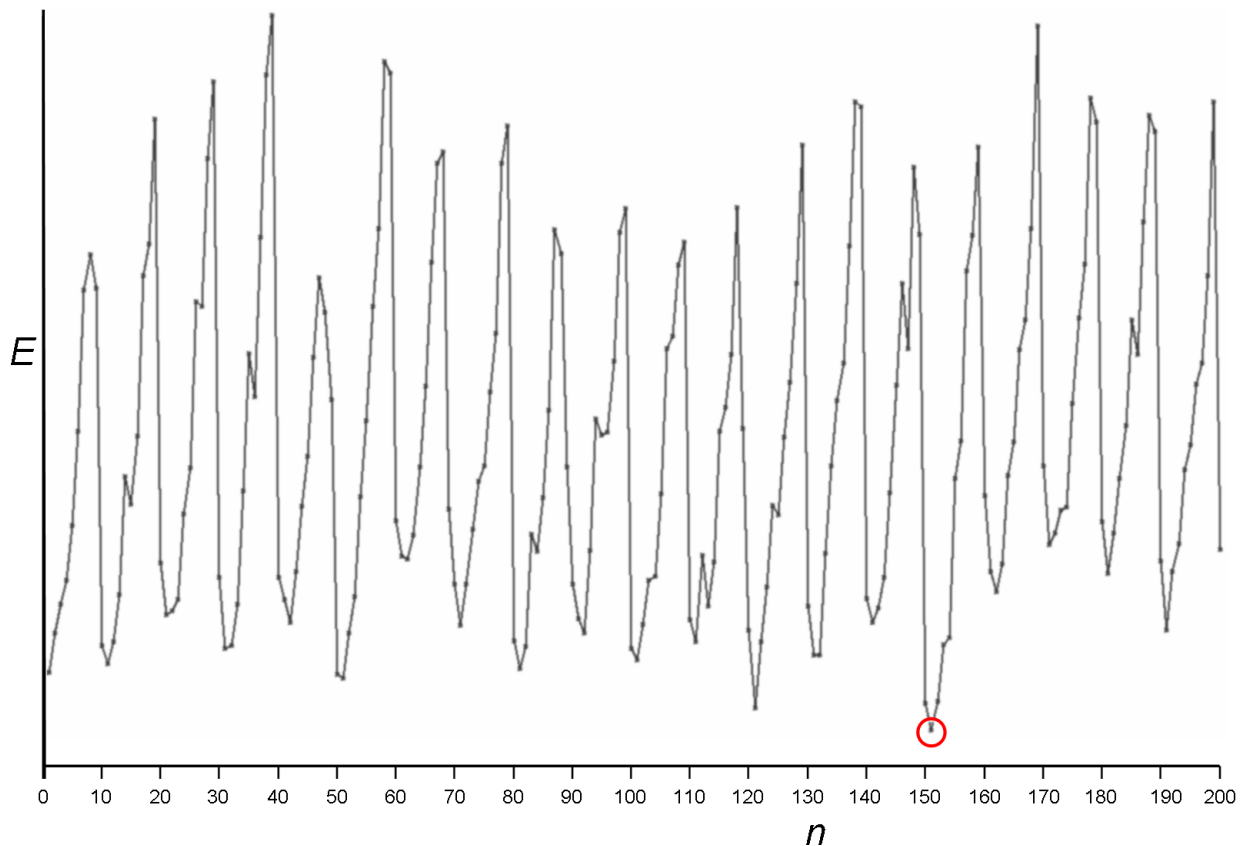


Abbildung 9: Exemplarische Molekulardynamik-Rechnung mit 24 Wassermolekülen.
 E : Gesamtenergie des Systems, n : Anzahl der dargestellten Schritte, $T_1 = 0K$, $T_2 = 300K$, $t_{\text{Laufzeit}} = 40 \text{ ps}$, $t_{\text{Intervall}} = 800 \text{ fs}$.

durchgeführte Vergleichsrechnungen mit dem Programm DGauss [56, 91] und der Methode DFT-B88LYP/DZVP [19] sowie dem Programm VASP [53] PAW-PBE [20–22] enthalten keinen Nullpunktenergie-Schwingungsbeitrag und keine Temperaturkorrektur. Es ist zu er-

warten, daß die ermittelten elektronischen Bindungsenergien zwischen den Wassermolekülen über den Bildungsenthalpien liegen. Die in Referenz [80, 92] angegebenen Startstrukturen wurden für die Strukturoptimierung benutzt (Abbildung 10). Sie spiegeln in der Regel

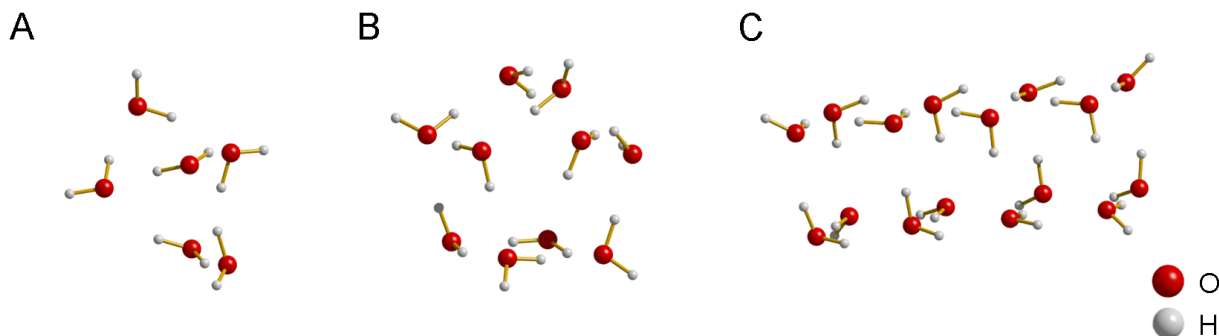


Abbildung 10: Exemplarische Wassercluster aus Referenz [80, 92].
A: 6 Moleküle, B: 10 Moleküle C: 16 Moleküle.

nur lokale Minima wieder, da eine aufwendige Minimum-Suche nur innerhalb der Methode streng gültig ist. Weiterhin sind die vorgeschlagenen Minima von zumeist regelmäßiger geometrischer Form und erscheinen teilweise artifiziell. Für einen ersten Vergleich eignen sich die RHF/6-31G(d,p)-optimierten Cluster dennoch. Die Bindungsenergien des TIP5-Kraftfeldes [72, 81] wurden mittels eines rein parametrischen Ansatzes zur Reproduktion der Eigenschaften flüssigen Wassers berechnet. Optimierungen mit dem Programm Gaussian 03 [7] dem DFT-Hybridfunktional B3LYP [12] und dem 6-311++G(3df,3pd)-Basissatz [55] zeigen den deutlichen Einfluß der Nullpunktenergie sowie der Temperaturkorrektur auf Standardbedingungen.

$$\frac{E}{n} = E(\lim_{n \rightarrow \infty}) \frac{(n-1)^2}{n^2} \quad (54)$$

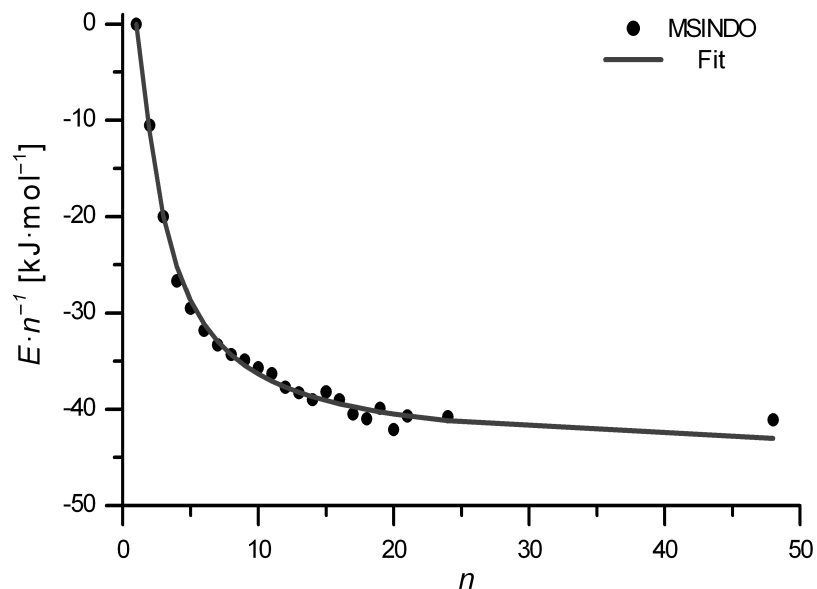


Abbildung 11: Intermolekulare Wechselwirkungsenergien pro Wassermolekül im Vakuum bei $T = 298.15$ K. MSINDO+ mit $PON=1$.

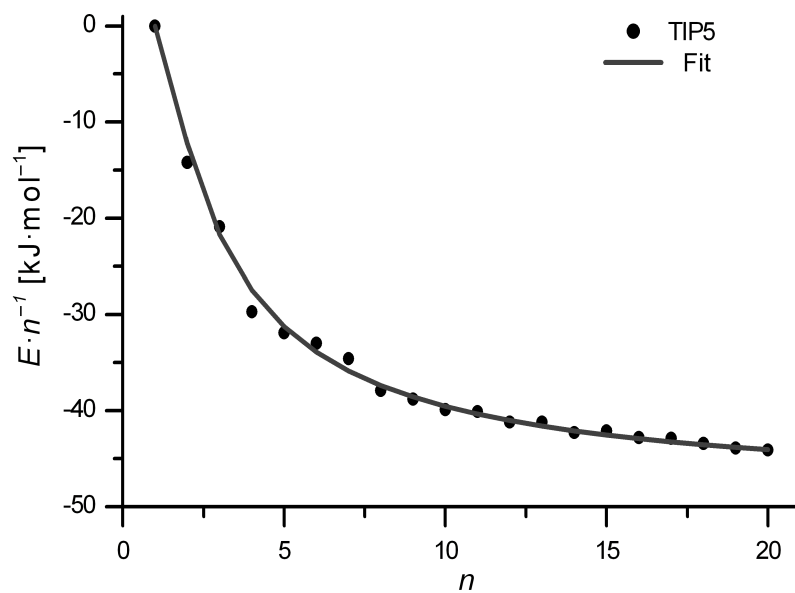


Abbildung 12: Intermolekulare Wechselwirkungsenergien pro Wassermolekül im Vakuum bei $T = 298.15$ K. TIP5-Kraftfeldrechnungen aus [72, 81].

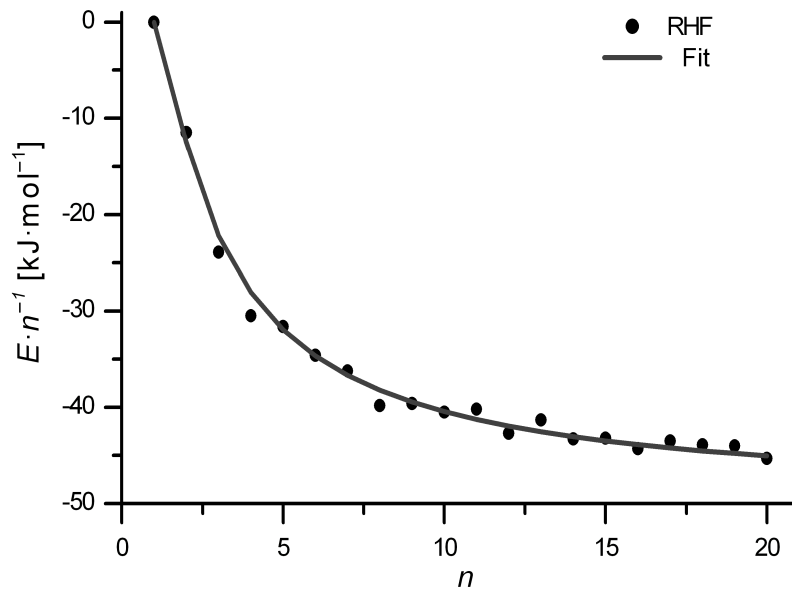


Abbildung 13: Intermolekulare Wechselwirkungsenergien pro Wassermolekül im Vakuum bei $T = 0$ K. RHF/6-31G(d,p)-Rechnungen aus [80].

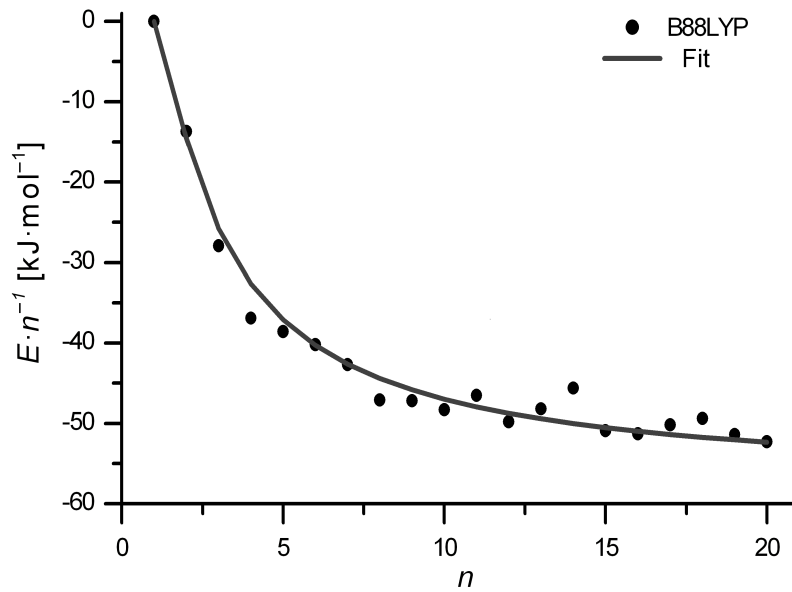


Abbildung 14: Intermolekulare Wechselwirkungsenergien pro Wassermolekül im Vakuum bei $T = 0$ K. B88LYP/DVZP-Rechnungen.

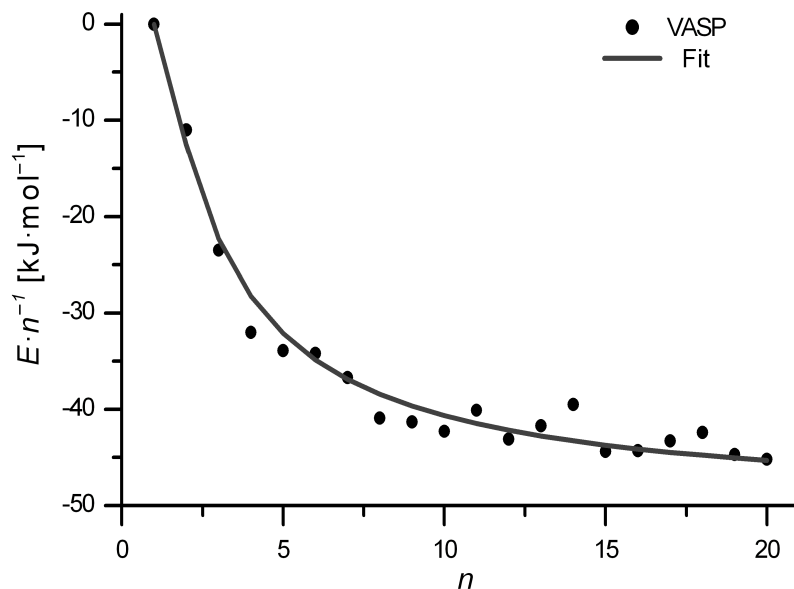


Abbildung 15: Intermolekulare Wechselwirkungsenergien pro Wassermolekül im Vakuum bei $T = 0$ K. VASP/PAW-PBE-Rechnungen.

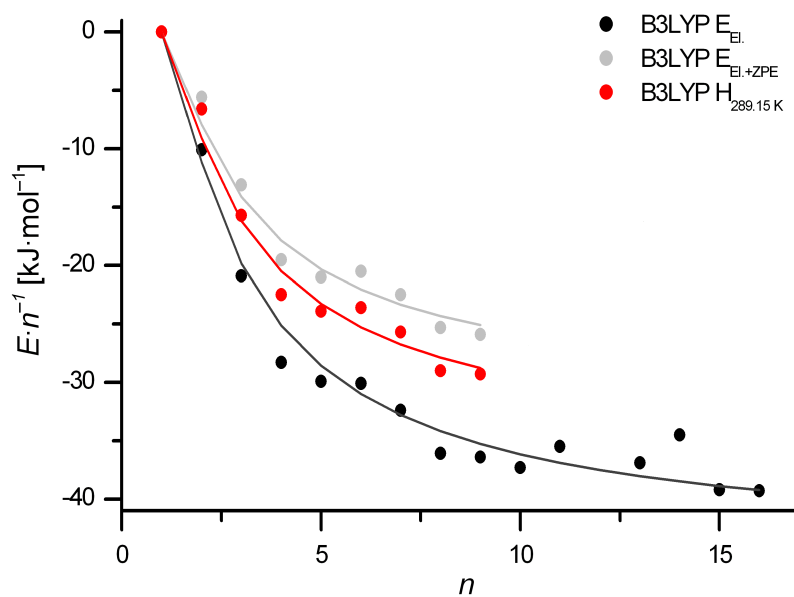


Abbildung 16: Intermolekulare Wechselwirkungsenergien pro Wassermolekül im Vakuum bei 0 K, 0 K, 298.15 K. B3LYP/6-311++G(3df,3pd)-Rechnungen: elektronischer Anteil, elektronischer Anteil + Nullpunktschwingungsenergie (ZPE), Enthalpie.

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Berechnungen zu den Wasserclustern aus den Abbildungen 11, 12, 13, 14, 15, 16, zusammengetragen in Tabelle 12, diskutiert.

Die Funktion (54), die zur Beschreibung der Wechselwirkungsenergie pro Wassermolekül entwickelt wurde, stimmt mit den berechneten Energien offenbar sehr gut überein. Der Zielwert ist die physikalisch/chemisch sinnvolle Größe $E_{\text{Verdampfung}}$ bzw. $H_{\text{Verdampfung}}$ für $\lim_{n \rightarrow \infty}$. Er entspricht $E_{\text{fl.}}$ bzw. $H_{\text{fl.}}$ mit entgegengesetzten Vorzeichen. In diesem Fall hat der Wassercluster keine Oberfläche und beschreibt das Kontinuum, also flüssiges Wasser. χ^2 ist die Summe der normierten quadrierten Abweichungen vom Funktionswert. Damit wird eine Aussage über die Signifikanz der Fitfunktion ermöglicht. Da alle χ^2 -Werte kleiner sind als das 0,95-Quantil für einen Freiheitsgrad 1 [94], d.h. $\chi^2 \leq 3.84$, repräsentiert die Fitfunktion mit dem ermittelten Zielwert die berechneten Energien. Die Nullhypothese trifft zu. Das unbereinigte Bestimmtheitsmaß R^2 kann als Kriterium für die Übereinstimmung mit der Fitfunktion verwendet werden. Es zeigt sich, daß Energien aus umfangreichen Optimierungen innerhalb der Methoden eine hohe Übereinstimmung (R^2 nahe 1) zeigen (MSINDO+, TIP5, RHF) und die anderen Methoden erwartungsgemäß ein schlechteres Bestimmtheitsmaß aufweisen. Für beide Prüfgrößen gilt, je mehr Messpunkte vorliegen, desto aussagekräftiger sind die Prüfergebnisse.

An dieser Stelle muss erwähnt werden, daß die Entwicklung der intermolekularen Energie/Enthalpie pro Wassermolekül keinesfalls eine stetige Funktion ist; erst bei einer großen Anzahl von Wassermolekülen wird sie quasi-stetig. Die Fit-Funktion (54) ist nur für ganzzahlige n definiert, der stetige Verlauf dient nur der besseren Veranschaulichung. Bei sehr kleinen Clustern, in denen Randeffekte noch eine große Rolle spielen, kann es durchaus sein, daß das Hinzufügen eines weiteren Wassermoleküls den Wert für die Wechselwirkungsenergie senkt. Zumeist sind geschlossene Strukturen bevorzugt. Ein ähnliches Phänomen tritt in anschaulicherer Form bei den bekannten magischen Zahlen bei Clustern aus Metallatomen auf. Zumeist zeigt eine Verringerung der Wechselwirkungsenergie an, daß das globale Energieminimum nicht erreicht wurde. Mit steigender Clustergröße wird der Einfluß einer einzigen nicht optimalen Position eines Wassermoleküls immer weiter gedämpft.

MSINDO+ zeigt eine hohe Übereinstimmung mit dem Zielwert für $H_{\text{fl.}}$ von -44.9 kJ/mol . Die Abweichung vom experimentellen Wert ist mit -1 kJ/mol sehr gering. Es ist zu beachten, daß

Tabelle 12: Wechselwirkungsenergien E [kJ/mol] pro Wassermolekül in Wasserclustern im Vakuum. $\lim_{n \rightarrow \infty}$ extrapoliert nach Formel (54).

Anzahl	Exp. ^{α}	MSINDO+ ^{1,α}	TIP5 ^{2,α}	RHF ^{3,β}	B88LYP ^{4,β}	VASP ^{5,β}	B3LYP ^{6,β}	B3LYP ^{6,γ}	B3LYP ^{7,α}
2	-11.7 ^a	-10.5	-14.2	-11.5	-13.7	-11.0	-10.1	-5.6	-6.6
3	-	-20.0	-20.9	-23.9	-27.9	-23.5	-20.9	-13.1	-15.7
4	-	-26.7	-29.7	-30.5	-36.9	-32.0	-28.3	-19.5	-22.5
5	-	-29.5	-31.9	-31.6	-38.6	-33.9	-29.9	-21.0	-23.9
6	-	-31.8	-33.0	-34.6	-40.2	-34.2	-30.1	-20.5	-23.6
7	-	-33.3	-34.6	-36.2	-42.7	-36.7	-32.4	-22.5	-25.7
8	-	-34.3	-37.9	-39.8	-47.1	-40.9	-36.1	-25.3	-29.0
9	-	-34.9	-38.8	-39.6	-47.2	-41.3	-36.4	-25.9	-29.3
10	-	-35.7	-39.9	-40.5	-48.3	-42.3	-37.3	-	-
11	-	-36.3	-40.1	-40.2	-46.5	-40.1	-35.5	-	-
12	-	-37.7	-41.2	-42.7	-49.8	-43.1	-	-	-
13	-	-38.3	-41.2	-41.3	-48.2	-41.7	-36.9	-	-
14	-	-39.0	-42.3	-43.3	-45.6	-39.5	-34.5	-	-
15	-	-38.2	-42.1	-43.2	-50.9	-44.4	-39.2	-	-
16	-	-39.0	-42.8	-44.3	-51.3	-44.3	-39.3	-	-
17	-	-40.5	-42.9	-43.5	-50.2	-43.3	-	-	-
18	-	-41.0	-43.4	-43.9	-49.4	-42.4	-	-	-
19	-	-39.9	-43.9	-44.0	-51.4	-44.7	-	-	-
20	-	-42.1	-44.1	-45.3	-52.3	-45.2	-	-	-
21	-	-40.7	-	-	-	-	-	-	-
24	-	-40.8	-	-	-	-	-	-	-
48	-	-41.1	-	-	-	-	-	-	-
$\lim_{n \rightarrow \infty}$	-44.0 ^b	-44.9	-48.8	-49.9	-58.0	-50.2	-44.6	-31.8	-36.4
Abweichung	± 0.04	± 0.22	± 0.25	± 0.29	± 0.56	± 0.52	± 0.62	± 0.80	± 0.80
R^2	-	0.9941	0.99459	0.99335	0.9806	0.97817	0.97724	0.95513	0.98024
χ^2	-	0.46946	0.71401	0.93612	3.58665	3.09993	2.90662	2.05227	2.05203

¹ nddo-Näherung, aktivierte Wasserstoffbrückenbindungen (PON=1); ² TIP5-Krauffield-Rechnungen aus [72, 81]; ³ RHF/6-31G(d,p)-Rechnungen aus [80]; ⁴ DGauss [56] B88LYP/DVZP [19]; ⁵ VASP [53] PAW-PBE-Rechnungen [20–22], Energy-Cutoff 520 eV; ⁶ B3LYP/6-311++G(3df,3pd)-Rechnungen;

^a Ref [93]; ^b Ref [54];

α $H_{@298.15\text{K}}$; β $E_{\text{elektronisch},0\text{K}}$; γ $E_{\text{elektronisch+Nullpunktschwingung}}$.

mit MSINDO+ nicht die gleichen Strukturen für die Wasser-Cluster vorhergesagt werden wie im Falle der *ab initio*-Rechnungen. Der Grund ist in den Abbildungen 6 und 8 sowie der Diskussion zum Wasser-Dimer auf Seite 62 zu erkennen. Die hypothetische Lokalisierung der Wasserstoffbrückenbindung zwischen beiden Wasserstoffatomen des Donors führt zum globalen Energieminimum und damit auch zu anderen Strukturen. Der Energieunterschied ist mit -1.5 kJ/mol gering, aber ausreichend um andere Strukturen zu bilden. Werden die Wassercluster größer, so tritt diese Struktur durch das Knüpfen des dreidimensionalen Netzwerkes in den Hintergrund, da durch die neue Anordnung mehr Wasserstoffbrückenbindungen zur Verfügung stehen.

Das TIP5-Kraftfeld, das zur Modellierung der Eigenschaften flüssigen Wassers erstellt wurde, zeichnet sich durch eine mit MSINDO+ vergleichbare Güte aus. Die Strukturen entsprechen weitestgehend denen der RHF-Berechnungen, die als Grundlage für die Erstellung des Kraftfeldes benutzt wurden. Die Verwandtschaft ist auch an $E_{fl.}$ zu erkennen, die nur um 1.1 kJ/mol abweicht. Insgesamt zeigen die TIP5- und RHF-Wassercluster eine Abweichung unterhalb von -5 kJ/mol vom experimentellen Wert.

Die Ergebnisse der B88LYP- und VASP-Rechnungen wurden keiner Schwingungskorrektur unterzogen. Es handelt sich also um die reinen Wechselwirkungsenergien. Es ist zu erwarten, daß schwingungs- und temperaturkorrigierte Berechnungen einen geringeren Wert für die Verdampfungsenthalpie aufweisen. B88LYP/DZP berechnet eine um -10 kJ/mol größere Verdampfungsenthalpie als PBE.

Am Beispiel der B3LYP-Rechnungen tritt anschaulich der Einfluß der Nullpunktschwingungskorrektur und der Schwingungsanalyse bei 298.15 K hervor. Liegt die rein elektronische Energie für die Wasserstoffbrücken noch nahe am experimentellen Wert, so führt das Einbeziehen der Nullpunktenergie zu einem um 12 kJ/mol zu geringen Wert. Die vollständige Schwingungsanalyse zeigt eine leichte Verbesserung, aber immer noch eine Abweichung von mehr als 7 kJ/mol .

In Systemen mit einer, wie in diesem Fall, flachen Potentialfläche, treten häufig Konvergenzprobleme auf. Insbesondere die ressourcenintensive Schwingungsanalyse ist dafür anfällig. Trotzdem ist das B3LYP-Funktional mit einem hinreichenden Basissatz eine etablierte und

akzeptierte Methode. Aktuelle quantenchemische Dichte-Funktional-Methoden wie B3LYP haben trotz großer Fortschritte weiterhin ein generelles Problem mit der Beschreibung dispersiver Kräfte [95,96].

Tabelle 13: MSINDO+ Wechselwirkungsenthalpien pro Wassermolekül in Wasserclustern im Vakuum und unter Benutzung des in MSINDO+ implementierten Kontinuum-Modells (PCM). Enthalpien H [kJ/mol], $\lim_{n \rightarrow \infty}$ extrapoliert nach Formel (54).

Anzahl	Exp. ^a	MSINDO+ ¹	MSINDO+ ²
1	0	0	-10.3
2	-11.7 ^a	-10.5	-21.1
3	-	-20.0	-24.2
4	-	-26.7	-30.3
5	-	-29.5	-32.7
6	-	-31.8	-34.4
7	-	-33.3	-35.7
8	-	-34.3	-37.2
9	-	-34.9	-36.9
10	-	-35.7	-38.0
11	-	-36.3	-38.5
12	-	-37.7	-40.5
13	-	-38.3	-40.2
14	-	-39.0	-40.9
15	-	-38.2	-40.4
16	-	-39.0	-40.9
17	-	-40.5	-42.4
18	-	-41.0	-43.2
19	-	-39.9	-41.7
20	-	-42.1	-43.7
21	-	-40.7	-42.3
24	-	-40.8	-42.4
48	-	-41.1	-42.7
$\lim_{n \rightarrow \infty}$	-44.0 ^b	-44.9	-
R^2	-	0.9941	-
χ^2	-	0.46946	-

¹ nddo-Näherung, aktivierte Wasserstoffbrückenbindungen (PON=1); ² nddo-Näherung, aktivierte Wasserstoffbrückenbindungen (PON=1) + PCM-Solvatationsenergie; die PCM-Solvatationsenergie kann in MSINDO+ nicht unter Anwendung der Option PON=1, für Wasserstoffbrückenbindungen benutzt werden. Daher wurde der Beitrag in Rechnungen mit PON=0 ermittelt und dann zu Rechnungen mit PON=1 addiert.

^a Ref [93]; ^b Ref [54].

Die Hinzunahme eines Kontinuum-Modells zu den MSINDO+-Cluster-Rechnungen als Hybridansatz führt zu mehreren Problemen. Zum einen ist es unter Verwendung der Wasserstoffbrückenbindungen (PON=1) nicht implementiert, so daß bei der Ermittlung der Solvatationsenergie die veränderten Dipolmomente nicht berücksichtigt werden. Somit kann mit dem Kontinuum-Modell kein Einfluß auf die Strukturoptimierung genommen werden, da

die Wasserstoffbrückenbindungen die Struktur entscheidend beeinflussen. Zum anderen wird mit dem Solvatationsmodell die Solvatation eines einzelnen Wassermoleküls nicht korrekt beschrieben. Die erwartete Energie für $H_{fl.}$ von -44 kJ/mol wird nicht erreicht. Dennoch verbessert das Solvatationsmodell die Solvatationsenthalpie bei den Clustern der Größe $n = 1..3$ deutlich um einige kJ/mol , später nimmt die Bedeutung wie erwartet mit dem fallenden Verhältnis von Oberfläche zu Volumen ab. Die Verwendung des Solvatationsmodells in MSINDO+ scheint nur unter der zusätzlichen Berücksichtigung individueller Wassermoleküle gerechtfertigt.

Trotz stetig steigender Rechnerleistungen [97] werden auch verbesserte *ab initio*-Methoden auf absehbare Zeit nicht in der Lage sein, eine hinreichende Anzahl von Wassermolekülen für eine erste Koordinationssphäre zu berechnen. Somit haben Kraftfeld- und semiempirische Methoden bei entsprechender Anpassung an experimentelle Daten weiterhin ihre Berechtigung. Das grundsätzliche Problem in der Beschreibung von van-der-Waals-Wechselwirkungen wird quantenchemische Rechnungen weiterhin begleiten.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß mit MSINDO+ die Energieentwicklung vom Wasserclustern hin zu flüssigen Wasser sehr gut beschrieben werden kann. Die berechneten Wassercluster stellen die Grundlage für die Berechnung von Reaktionsenthalpien unter Wasserbeteiligung dar.

5. Stabilität und Reaktionsenthalpien für die Bildung von Kieselsäureoligomeren

Kieselsäure bildet aufgrund ihrer ausgeprägten Kondensationsneigung vielfältige Strukturen aus. In Abbildung 17 wird schematisch die Kondensationsreaktion zweier Monokieselsäuren zu Dikieselsäure und Wasser dargestellt. Das Fortschreiten der Reaktion führt zu höheren Homologen und dann weiter zu dreidimensional vernetzten amorphen Phasen, die dicht oder offenporig sein können. Temperatur, pH-Wert, Konzentration der Reaktionspartner und weitere Faktoren haben einen Einfluß auf die gebildeten Produkte. In diesem hoch-komplexen System ist also die Vorhersage des Reaktionsverlaufes nicht auf der Basis einfacher Regeln möglich, wie es in der organischen oder anorganischen Molekülchemie möglich ist. Ziel ist es, die Mechanismen aufzuklären, die darüber entscheiden, ob z.B. ein Porosil oder eine dichte Phase gebildet wird, um die Synthese zielgerichtet planen zu können. Erkenntnisse aus quantenchemischen Berechnungen leisten einen Beitrag in diese Richtung.

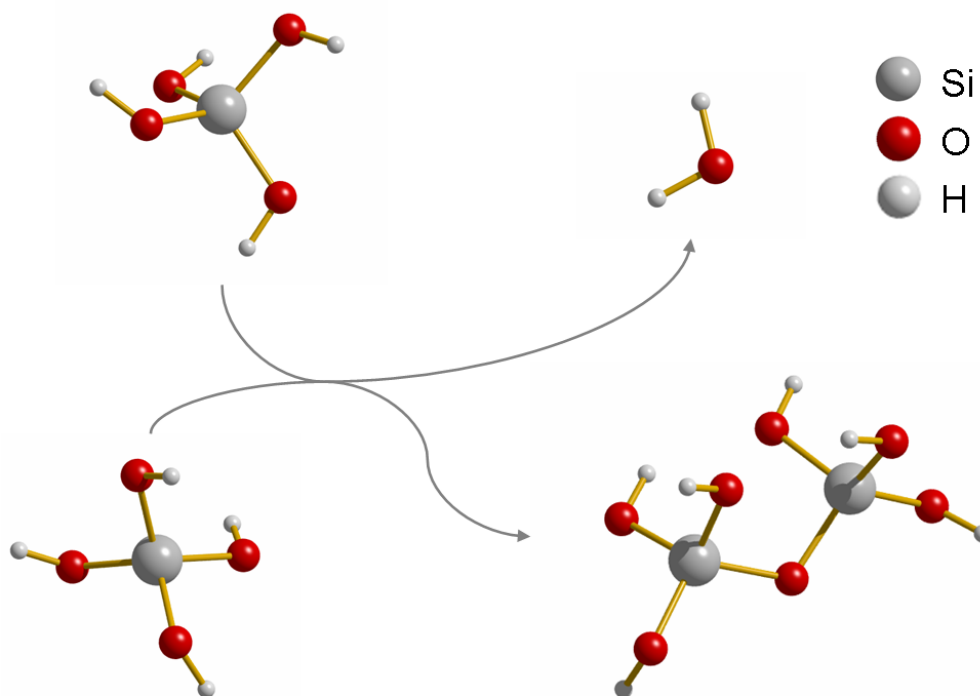


Abbildung 17: Schematische Darstellung der Kondensation zweier Kieselsäuremonomere zu dimerer Kieselsäure und Wasser im Vakuum.

5.1. Stabilität von Kieselsäureoligomeren in der Gasphase

Leider stimmen oft bereits einfachste Untersuchungen der Reaktionsenthalpien von niedermolekularen Kieselsäuremolekülen nicht mit experimentellen Beobachtungen in wässrigen Systemen überein. Aus diesem Grund werden in dieser Arbeit Standardreaktionsenthalpien von Kieselsäuremolekülen ausführlich mit der semiempirischen Methode MSINDO+ untersucht, um zunächst einen Vergleich mit anderen Arbeiten zu ermöglichen und anschließend die Systematik des Problems aufzuklären. Für die Kieselsäureoligomere mit $n = 1$ bis $n = 6$ wurden alle wichtigen Konstitutions- und Stereoisomere mit MSINDO+ berechnet. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß insbesondere für große n weitere, hier nicht aufgeführte Isomere existieren. Die Startstrukturen für die Optimierungen wurden mittels Konformationsisomer-Suche der *Monte Carlo*-Implementierung [2] in Spartan [98] voroptimiert (Merck Molecular Force Field (MMFF) [99]), um bestmögliche Startstrukturen zu erhalten. Diese Startstrukturen wurden anschließend bei 0 K mit MSINDO+ energieoptimiert.

In Anschluß wurde eine Schwingungsanalyse durchgeführt und die Bildungsenthalpie $\Delta_b H^\circ$ berechnet. Aufgrund des isodesmischen Reaktionsverlaufes, d.h. es liegen in den Produkten der Kondensationsreaktion im Vergleich mit den Edukten Bindungen gleichen Types und gleicher Anzahl vor, wird die Bildungs- oder Reaktionsenthalpie durch intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen, sterische Effekte und Ringspannungen bestimmt.

Die Enthalpie ist eine Zustandsfunktion, d.h. ihre Änderung ist wegunabhängig: Ausgangszustand und Endzustand müssen nur stöchiometrisch ausgeglichen sein. Die Bildungsenthalpien lassen sich daher direkt zwischen Spezies identischer Summenformeln vergleichen. Für weitere Vergleiche müssen — wie später ausgeführt — alle Produkte und Edukte zur Berechnung der Reaktionsenthalpien einbezogen werden.

Der Begriff der Ringspannung ist aus der Kohlenstoffchemie entlehnt. Er beschreibt die Energieminderung durch eine verringerte Überlappung der bindenden Orbitale der Bindungspartner im Vergleich zu einer ungestörten Bindung. Da in der Kieselsäurechemie die Siliciumatome jedoch durch zusätzliche Sauerstoffatome verbrückt sind, resultiert eine deutlich erhöhte Flexibilität im Vergleich zu ringförmigen Kohlenstoffverbindungen. Der

Begriff Ringspannung gibt daher die Situation in Kieselsäureringen nur bedingt wieder. Vielmehr ist in diesen Ringen die Ausbildung von Wasserstoffbrücken sterisch behindert. Einzig der Dreiring dürfte, wie im folgenden Beispiel gezeigt, als stark *gespannt* gelten.
















In den Tabellen 14, 15, 16 und 17 sind alle untersuchten Kieselsäuremoleküle aufgeführt. Eine zweidimensionale Darstellungen aller Kieselsäuremoleküle ist zur Veranschaulichung in den Tabellen aufgeführt. Sie werden anhand der Anzahl ihrer Siliciumatome mit großen alphabetischen Buchstaben gelistet, also A für Monokieselsäure, B für Dikieselsäure, C für Trikieselsäure u.s.w.. Konformationsisomere werden fortlaufend nummeriert. Systematisch ist hier nur die Nummer 1 für die lineare Kette und die Nummer 2 für den zyklischen Ring gewählt.

Tabelle 14: Berechnete Standardbildungsenthalpien von Silica-Oligomeren mit $m_{\text{Si}} = 1$ bis $m_{\text{Si}} = 4$ aus den Elementen mit MSINDO+. Enthalpien $\Delta_{\text{b}}H^{\circ}$ [kJ/mol], Anzahl der Kondensationschritte n .

Nr.	Abb.	Formel			Name	$\Delta_{\text{b}}H^{\circ}$	n
		Si	O	H			
A1	.	1	4	4	Monokieselsäure	-1325	0
B1	—	2	7	6	Dikieselsäure ^a	-2441	1
C1		3	10	8	Trikieselsäure ^a	-3557	2
C2		3	9	6	Cyclotrikieselsäure ^b	-3238	3
D1		4	13	10	Tetrakieselsäure ^a	-4677	3
D2		4	12	8	Cyclotetrakieselsäure ^b	-4369	4
D3		4	13	10	2-Monosilicotrikieselsäure ^{a,c}	-4674	3
D4		4	12	8	Monosilicocyclotrikieselsäure ^{b,c}	-4373	4
D5		4	11	6	Bicyclo[1.1.0]tetrakieselsäure ^{b,d}	-4044	5
D6		4	10	4	Tricyclo[0.0.0]tetrakieselsäure ^{b,d}	-3671	6

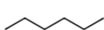
















^a linear; ^b zyklisch; ^c substituiert; ^d verbrückt.

Tabelle 15: Berechnete Standardbildungsenthalpien von Silica-Oligomeren mit $m_{\text{Si}} = 5$ aus den Elementen mit MSINDO+. Enthalpien $\Delta_{\text{b}}H^{\circ}$ [kJ/mol], Anzahl der Kondensationsschritte n .

Nr.	Abb.	Formel			Name	$\Delta_{\text{b}}H^{\circ}$	n
		Si	O	H			
E1		5	16	12	Pentakieselsäure ^a	-5790	4
E2		5	15	10	Cyclopentakieselsäure ^b	-5521	5
E3		5	16	12	2-Monosilicotetrakieselsäure ^{a,c}	-5812	4
E4		5	15	10	1,1-Bismonosilicocyclotrikieselsäure ^{b,c}	-5480	5
E5		5	15	10	1,2-Bismonosilicocyclotrikieselsäure ^{b,c}	-5496	5
E6		5	15	10	Monosilicocyclotetrakieselsäure ^{b,c}	-5521	5
E7		5	14	8	2-Monosilicobicyclo[1.1.0]tetrakieselsäure ^{b,c,d}	-5152	6
E8		5	14	8	1-Monosilicobicyclo[1.1.0]tetrakieselsäure ^{b,c,d}	-5156	6
E9		5	13	6	1-Monosilicobicyclo[0.0.0]tetrakieselsäure ^{b,c,d}	-4782	7
E10		5	14	8	Bicyclo[1.1.1]pentakieselsäure ^{b,d}	-5198	6
E11		5	14	8	Bicyclo[2.1.0]pentakieselsäure ^{b,d}	-5195	6
E12		5	14	8	Spiro[2.4]pentakieselsäure ^b	-5160	6
E13		5	13	6	Tricyclo[1.1.0.0]pentakieselsäure ^{b,d}	-4774	7
E14		5	15	10	Disilicocyclotrikieselsäure ^{b,c}	-5495	5
E15		5	16	12	2,2-Bismonotrikieselsäure ^{a,c}	-5777	4

^a linear; ^b zyklisch; ^c substituiert; ^d verbrückt.

Tabelle 16: Berechnete Standardbildungsenthalpien von Silica-Oligomeren mit $m_{\text{Si}} = 6$ (F1-F17) aus den Elementen mit MSINDO+. Enthalpien $\Delta_{\text{b}}H^{\circ}$ [kJ/mol], Anzahl der Kondensationsschritte n .

Nr.	Abb.	Formel			Name	$\Delta_{\text{b}}H^{\circ}$	n
		Si	O	H			
F1		6	19	14	Hexakieselsäure ^a	-6930	5
F2		6	18	12	Cyclohexakieselsäure ^b	-6646	6
F3		6	19	14	2-Monosilicopentakieselsäure ^{a,c}	-6925	5
F4		6	19	14	3-Monosilicopentakieselsäure ^{a,c}	-6917	5
F5		6	19	14	2,3-Bismonosilicotetrakieselsäure ^{a,c}	-6940	5
F6		6	18	12	Monosilicocyclopentakieselsäure ^{b,c}	-6640	6
F7		6	16	8	3-Monosilicotricyclo[1.1.0.0]pentakieselsäure ^{b,c,d}	-5882	8
F8		6	16	8	2-Monosilicotricyclo[1.1.0.0]pentakieselsäure ^{b,c,d}	-5890	8
F9		6	17	10	1-Monosilicospiro[2.2]pentakieselsäure ^{b,c}	-6298	7
F10		6	18	12	1,2-Bismonosilicocyclotetrakieselsäure ^{b,c}	-6638	6
F11		6	18	12	1,2-Bismonosilicocyclotetrakieselsäure ^{b,c}	-6636	6
F12		6	18	12	1,3-cis-Bismonosilicocyclotetrakieselsäure ^{b,c}	-6642	6
F13		6	18	12	1,3-trans-Bismonosilicocyclotetrakieselsäure ^{b,c}	-6625	6
F14		6	18	12	1,1-Bismonocyclotetrakieselsäure ^{b,c}	-6621	6
F15		6	17	10	Bicyclo[2.1.1]hexakieselsäure ^{b,d}	-6367	7
F16		6	17	10	5-Monosilicobicyclo[2.1.0]pentakieselsäure ^{b,c,d}	-6318	7
F17		6	17	10	5-Monosilicobicyclo[2.1.0]pentakieselsäure ^{b,c,d}	-6339	7

^a linear; ^b zyklisch; ^c substituiert; ^d verbrückt.

Tabelle 17: Berechnete Standardbildungsenthalpien von Silica-Oligomeren mit $m_{\text{Si}} = 6$ (F18-F39) aus den Elementen mit MSINDO+. Enthalpien $\Delta_{\text{b}}H^{\circ}$ [kJ/mol], Anzahl der Kondensationschritte n .

Nr.	Abb.	Formel			Name	$\Delta_{\text{b}}H^{\circ}$	n
		Si	O	H			
F18		6	17	10	1-Monosilicobicyclo[2.1.0]pentakisilicic acid ^{b,c,d}	-6308	7
F19		6	17	10	2-Monosilicobicyclo[2.1.0]pentakisilicic acid ^{b,c,d}	-6327	7
F20		6	17	10	2-Monosilicobicyclo[2.1.0]pentakisilicic acid ^{b,c,d}	-6325	7
F21		6	16	8	Tricyclo[1.1.0.0]hexakisilicic acid ^{b,d}	-6020	8
F22		6	16	8	Tricyclo[1.1.0.0]hexakisilicic acid ^{b,d}	-6007	8
F23		6	16	8	Tricyclo[1.1.1.1]hexakisilicic acid ^{b,d}	-5748	8
F24		6	17	10	2-Monosilicobicyclo[1.1.1]pentakisilicic acid ^{b,c,d}	-6346	7
F25		6	17	10	1-Monosilicobicyclo[1.1.1]pentakisilicic acid ^{b,c,d}	-6322	7
F26		6	16	8	1-Disilicotricyclo[0.0.0]hexakisilicic acid ^{b,c,d}	-5900	8
F27		6	16	8	1,2-Monosilicotricyclo[0.0.0]hexakisilicic acid ^{b,c,d}	-5891	8
F28		6	17	10	Spiro[2.4]hexakisilicic acid ^b	-6314	7
F29		6	18	12	Disilicocyclotetrakisilicic acid ^{b,c}	-6650	6
F30		6	17	10	Bicyclo[2.2.0]hexakisilicic acid ^{b,d}	-6359	7
F31		6	17	10	Bicyclo[2.2.0]hexakisilicic acid ^{b,d}	-6335	7
F32		6	18	12	Trisilicocyclotriakisilicic acid ^{b,c}	-6618	6
F33		6	18	12	Isotrisilicocyclotriakisilicic acid ^{b,c}	-6625	6
F34		6	18	12	1-Di-2-monosilicocyclotriakisilicic acid ^{b,c}	-6618	6
F35		6	18	12	1-Di-2-monosilicocyclotriakisilicic acid ^{b,c}	-6631	6
F36		6	18	12	1,1,2-Trismonosilicocyclotriakisilicic acid ^{b,c}	-6607	6
F37		6	18	12	1,2,3-Trismonosilicocyclotriakisilicic acid ^{b,c}	-6620	6
F38		6	18	12	1,2,3-Trismonosilicocyclotriakisilicic acid ^{b,c}	-6607	6
F39		6	19	14	2,2-Bismonotetrakisilicic acid ^{a,c}	-6878	5

^a linear; ^b zyklisch; ^c substituiert; ^d verbrückt.

Für die Konstitutionsisomere der Zusammensetzung E10 (einer Bicyclokieselsäure) und E12 (einer Spirokieselsäure) zeigt sich in MSINDO+-Rechnungen, daß E12 um ca. 40 kJ/mol weniger stabil ist als das flexiblere Isomer E10. Die Position der Sauerstoffatome im Spirosystem ist nahezu fixiert. Stabilisierende Wasserstoffbrücken können jedoch in beiden Systemen nicht ausgebildet werden.

Eine weitere Form der sterischen Hinderung zeigt ein Vergleich zwischen E4 und E5 (Abbildung 18). Beide Bismonosilicocyclotriokieselsäuren unterscheiden sich nur in ihrem Substitutionsmuster. Befinden sich beide Substituenten wie in E4 am gleichen Siliciumatom, so kann aufgrund der Tetraedergeometrie am Siliciumatom nur ein exocyclischer Substituent mit den Hydroxylgruppen des Ringes in Wechselwirkung treten. Daraus resultiert eine verringerte Stabilität von ca. 15 kJ/mol gegenüber E5. In diesem Molekül können sich beide exocyclische Gruppen gegenseitig stabilisieren. Es ist aber nicht ausreichend, nur die Anzahl der Wasserstoffbrückenbindungen zu vergleichen, da diese energetisch verschieden sind und Effekte der Ringspannung nicht berücksichtigt werden. Ein weiteres Beispiel sind

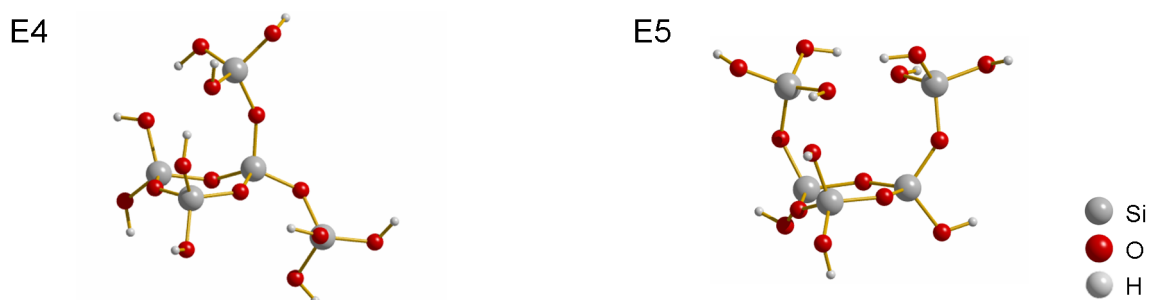


Abbildung 18: Kieselsäure-Konstitutionsisomere E4 und E5. $\Delta_r H^\circ = 16 \text{ kJ/mol}$.
 $\Delta_b H^\circ (\text{E4}) = -5480 \text{ kJ/mol}$, $\Delta_b H^\circ (\text{E5}) = -5496 \text{ kJ/mol}$

die Kieselsäurespezies F12 und F13, die sich nur durch cis-trans-Isomerie unterscheiden.

Lineare und verzweigte Spezies mit gleicher Anzahl an Siliciumatomen unterscheiden sich nur wenig in ihren Bildungsenthalpien. Die lineare Tetrakieselsäurekette D1 ist um -3 kJ/mol stabiler als die entsprechende verzweigte Spezies D3, im Falle der Pentakieselsäure ist die verzweigte Kette E3 hingegen um -22 kJ/mol stabiler als die lineare Spezies E1. Für die Hexakieselsäuren liegen verzweigte Kieselsäure Spezies energetisch unterhalb (F3 um 5 kJ/mol und F4 um 13 kJ/mol) und oberhalb (F5 um -10 kJ/mol) der linearen Spezies F1 vor. Maßgeblich wird die Stabilität aller Spezies von der Anzahl und Stärke der intramolekularen Wasserstoffbrückenbindungen bestimmt.

Die Reaktionsenthalpien werden zunächst ausgehend von den isolierten Molekülen in der Gasphase berechnet. Die Tabellen 42 und 43 im Anhang zeigt die Reaktionsenthalpien aus den angegebenen Reaktionsgleichungen. $\Delta_r H^\circ{}^a$ stellt die Reaktion ausgehend von n Monokieselsäure-Molekülen als Edukte dar. Die Energie der aus der Kondensationsreaktion entstehenden Wassermoleküle wurde zu der Energie der Produkte addiert. Die Energien aller Reaktionsteilnehmer wurden einzeln im Vakuum optimiert. Es lässt sich die folgende Reaktionsgleichung (55) aufstellen.



bzw.

$$0 = cC + dD - aA - bB \quad (56)$$

oder allgemein für J Komponenten

$$0 = \sum_J \nu_J J \quad (57)$$

ν_J : Koeffizienten aus der Reaktionsgleichung

Mit Hilfe von (58) kann mit Gleichung (59) die Reaktionsenthalpie $\Delta_r H^\circ$ aus den Standardbildungsenthalpien $\Delta_b H_J^\circ$ berechnet werden.

$$\Delta_r H^\circ = \{c\Delta_b H_C^\circ + d\Delta_b H_D^\circ\} - \{a\Delta_b H_A^\circ + b\Delta_b H_B^\circ\} \quad (58)$$

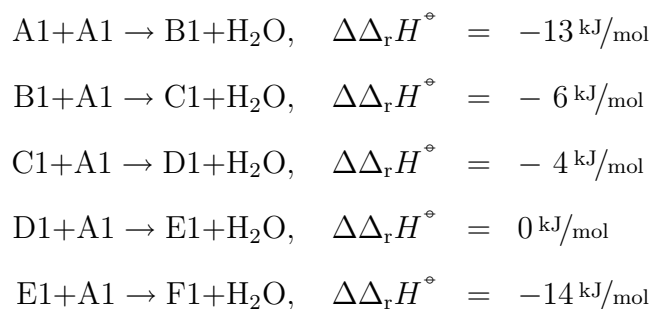
mit Hilfe der Koeffizienten ν_J

$$\Delta_r H^\circ = \sum_J \nu_J \Delta_b H_J^\circ \quad (59)$$

In den Spalten vier bis neun der Tabellen 42 und 43 (im Anhang) wird die Reaktionsgleichung aus bereits gebildeten höheren linearen Kieselsäuren aufgestellt. Die Edukte setzen sich aus dem nächst niedrigeren Homologen der linearen Spezies und zusätzlichen Monomeren zusammen. Spalte $\Delta_r H^\circ{}^b$ bezieht sich auf Dikieselsäure. Ab trimerer Kieselsäure also auf Dikieselsäure und ein Monomer, ab Tetrakieselsäure auf Dikieselsäure und zwei Monomere, usw.¹⁰. Die Ergebnisse decken sich in weiten Teilen mit den in [100] publizierten

¹⁰Spalte $\Delta_r H^\circ{}^c$ basiert auf den berechneten Energiewerten für Trikieselsäure, Spalte $\Delta_r H^\circ{}^d$ auf Tetrakieselsäure, $\Delta_r H^\circ{}^e$ auf Pentakieselsäure und Spalte $\Delta_r H^\circ{}^f$ auf Hexakieselsäure;

Berechnungen, die mittels *ab initio*-Rechnungen auf DFT LDA-Niveau erhalten wurden. Da die Wasserstoff-Brückenbindungen durch den LDA-Ansatz im Allgemeinen überschätzt werden, wurden dort die berechneten Reaktionsenthalpien näherungsweise entsprechend korrigiert. Auf eine Nullpunktkorrektur wurde verzichtet. Für die linearen Spezies ergibt sich damit eine recht gute Übereinstimmung zwischen MSINDO+ und korrigierten Werten aus Lit. [100]. So weichen die Reaktionsenthalpien für die Bildung aus monomerer Kieselsäure für Dikieselsäure um lediglich 3 kJ/mol und für Trikieselsäure um 17 kJ/mol ab. Die Korrektur für die fehlerhafte Beschreibung der Wasserstoffbrückenbindung in [100] liegt bei 14 kJ/mol pro Wasserstoffbrücke mit einem Abstand unterhalb von 1.85 Å. Deutlicher unterscheiden sich die MSINDO+ Ergebnisse für kleine Ringe von den publizierten Werten, sie sind im Vergleich zu [100] deutlich weniger günstig. So weist die Reaktionsenthalpie für die Bildung von D2 ($\Delta_r H^a = -52$ kJ/mol) aus Monokieselsäuren gegenüber MSINDO+-Berechnungen ($\Delta_r H^{\circ a} = 0$ kJ/mol) einen deutlichen Unterschied auf. Die mit MSINDO+ berechneten Stabilitäten für stark gespannte zyklische Systeme erscheinen zu gering zu sein. In Lit. [52] – einer Fortführung der Untersuchungen aus Lit. [100] – wird die der LDA überlegene *Generalized Gradient Approximation* (GGA) verwendet. Die aus MSINDO+-Berechnungen erhaltenen Ergebnisse stimmen qualitativ und quantitativ mit diesen überein. So ergeben sich für die lineare Kettenverlängerung um monomere Einheiten folgende Unterschiede ($\Delta\Delta_r H^\circ = \Delta_r H^\circ(\text{MSINDO+}) - \Delta_r H^\circ([52])$):



Im Vergleich mit den Zyklisierungsenthalpien zeigen MSINDO+-Rechnungen wiederum eine verringerte Stabilität, jedoch nähern sich die Reaktionsenthalpien für größere Ringe mit m $\text{Si} \geq 5$ an.

Die geringe thermodynamische Stabilität des zyklischen Trimers stimmt, unter Vernachlässigung der Entropie und kinetischer Effekte, mit der Beobachtung überein, daß zyklische

Dreiringe in zeolithischen Festkörpern nur in wenigen Fällen auftreten (nur 8 von 96 Siliciumhaltigen Zeolithstrukturtypen [101]).

Übereinstimmend zeigen Berechnungen im Vakuum (MSINDO+, [100], [101]), daß die Bildung von linearen Kieselsäuren gegenüber zyklischen energetisch bevorzugt ist. Verzweigte Kieselsäuren weisen eine nur leicht verringerte oder gleiche Stabilität wie lineare auf. Der Grund sind — wie bereits geschildert — die intramolekularen Wasserstoffbrücken: Gespannte Ringe können diese nicht ausbilden und sind im Vergleich zu linearen oder verzweigten Kieselsäuren nicht stabilisiert.

Die oben aufgeführten Rechnungen beschreiben nur die Stabilität der Kieselsäure im Vakuum. Eine verbesserte Beschreibung der experimentell beobachteten Verteilungen und damit der thermodynamischen Stabilitäten lässt sich durch die Einbeziehung des Lösungsmittels erreichen. In Kapitel 4 wurden mögliche Ansätze geschildert.

In Lit. [46] wird der Reaktionsverlauf der Kieselsäurekondensation nicht nur anhand $\Delta_r H^\circ$ untersucht, sondern es werden auch Übergangszustände untersucht. Es werden anionische und neutrale Mechanismen für die Kondensation vorgeschlagen und das Lösungsmittel Wasser wird durch ein Kontinuum-Modell (COSMO [102]) berücksichtigt. Die Autoren schließen ihre Publikation mit folgenden Worten:

... First of all the presence of water solvent may change the differences in overall barriers found significantly because hydrogen bonding with water molecules will alter hydrogen bond effects. ...

Damit bestätigen sie, obwohl sie bereits ein Kontinuum-Modell zur Beschreibung des Lösungsmittels verwenden, die Wichtigkeit der Einbeziehung individueller Wassermoleküle, da in dem verwendeten COSMO-Ansatz Wasserstoffbrückenbindungen nur gemittelt berücksichtigt werden.

Im Folgenden werden Strukturen von ausgewählten Kieselsäureoligomeren mit adsorbierten Wassermolekülen mit MSINDO+ berechnet, um die Unterschiede in der Solvation aufzuklären.

5.2. Stabilität von Kieselsäureoligomeren in Wasserclustern

Die verschiedenen Kieselsäuremoleküle besitzen aufgrund ihrer Konformation und der Anzahl der verfügbaren Hydroxylgruppen unterschiedlich gute Adsorptionsplätze für Wassermoleküle. Die Anzahl der verfügbaren Hydroxylgruppen reduziert sich um die bereits intramolekular in Wasserstoffbrückenbindungen gebundenen. Gleichwohl können diese gelöst werden und die freiwerdenden Si–OH-Gruppen können dann mit Lösungsmittelmolekülen interagieren. Dabei ändert sich zumeist auch die Konformation des Kieselsäuremoleküls, die Energie des Gesamtsystems bleibt jedoch nahezu konstant. Der Vorgang des Lösens intramolekularer und die Neubildung intermolekularer Wasserstoffbrückenbindungen kann mit dem makroskopischen Vorgang des Quellens verglichen werden. Sind wenige oder wenige gute Adsorptionsplätze vorhanden, so wird die intermolekulare Wechselwirkungsenthalpie zwischen der Kieselsäure und Wasser $\Delta_{r(\text{interWW})}H^\circ$, also die Solvatationsenergie, gering sein.

Um die intermolekulare Wechselwirkungsenergie abzuschätzen, wurden Monokieselsäure (A1), Dikieselsäure (B1), Trikieselsäure (C1), Cyclotrikieselsäure (C2), Tetrakieselsäure (D1), Cyclotetrakieselsäure (D2) und 2-Monotrikieselsäure (D3) in Wechselwirkung mit $n = 1$ bis $n = 20$ Wassermolekülen energieoptimiert. Um die Wechselwirkungsenergie zu ermitteln, wird entsprechend Formel (60) jeweils die Energie des optimierten isolierten Wasserclusters (siehe Kapitel 4.3), als auch die Energie der Kieselsäure im Vakuum subtrahiert.

$$\Delta_{r(\text{interWW})}H^\circ = \Delta_{b(\text{Kieselsäure}+n\text{H}_2\text{O})}H^\circ - \Delta_{b(\text{Kieselsäure})}H^\circ - \Delta_{b(n\text{H}_2\text{O})}H^\circ \quad (60)$$

Die Adsorption eines ersten Wassermoleküls an einer Kieselsäure liefert nach Formel (60) einen Energiebetrag, der mit der Energie einer einfachen Wasserstoffbrückenbindung, der Wechselwirkungsenergie in einem Wasserdimer, verglichen werden kann. Der Quotient zeigt näherungsweise an, wieviel mehr Wasserstoffbrücken ausgebildet werden¹¹.

Dieses bedeutet nicht zwangsläufig, daß das gesamte Molekül eine große Stabilisierung durch die Anlagerung von Wassermolekülen erfährt (wie es bei amphiphilen Molekülen der Fall

¹¹Bsp.: Beträgt der Quotient 3.2, so liegen in erster Näherung 3 Wasserstoffbrücken vor, es bleibt streng genommen eine reine Energiebetrachtung

wäre), sondern zeigt, ob zumindest ein besonders guter Adsorptionsplatz am zu solvatisierenden Molekül vorhanden ist. Geht nun die Anzahl der adsorbierten Wassermoleküle gegen unendlich, so nähert sich $\Delta_{r(\text{interWW})}H^\circ$ asymptotisch der Solvatationsenthalpie in flüssiger Phase. Bereits in Abschnitt 4.2 Seite 68 wurde dieser Ansatz für die Wassercluster benutzt. Im Vorgriff auf eine folgende Diskussion zu Abbildungen 20 bis 27, der un stetige Verlauf der Wechselwirkungsenthalpie in diesen, durch eine geringe Anzahl an durchgeführten Rechnungen zur Optimierung der Energien der Kieselsäurewassercluster verursacht. Es konnte bereits exemplarisch am Beispiel der Wassercluster gezeigt werden, daß eine umfassende Optimierung zum Erfolg in der Beschreibung von Wechselwirkungsenergien führt. Eine umfangreiche Minimumsuche hat daher in diesen Fällen nicht stattgefunden. Aus diesem Grund wurde auf das Anlegen einer Fitfunktion und einer statistischen Auswertung wie im Fall der Wassercluster verzichtet. Für $\Delta_{r(\text{Solvatation})}H^\circ$ mit $\lim_{n \rightarrow \infty} \Delta_{b(\text{interWW})}H^\circ$ wurde eine einfache Abschätzung getroffen. Die Unsicherheit variiert nach Güte des Kurvenverlaufes. Für Kieselsäuremoleküle mit großer Oberfläche ist die Konvergenz erst für große n zu erwarten. Für Monokieselsäure ist die Teilbenetzung mit Wassermolekülen exemplarisch für 8 Wassermoleküle in Abbildung 19 dargestellt. Zu erkennen ist die vollständige Einbindung der Kieselsäurehydroxylgruppen in das Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk der Wassermoleküle. Die Werte für $\Delta_{\text{interWW}}H^\circ$ der einzelnen Kieselsäure-Wassercluster sind in Tabelle 44 im Anhang zusammengefasst.

A1W8

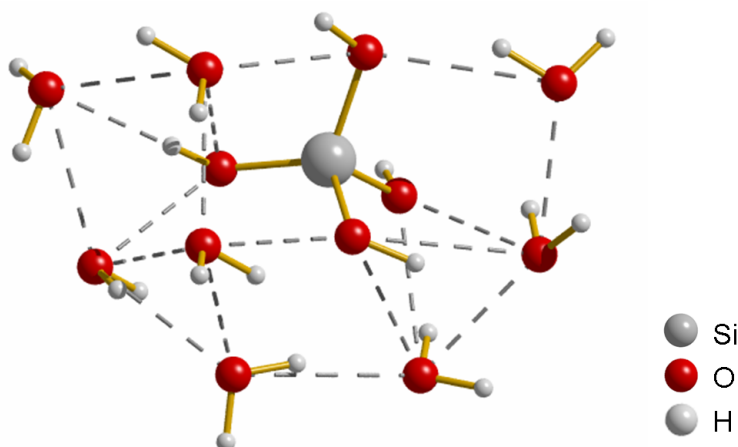


Abbildung 19: Teilbenetzung von Monokieselsäure mit 8 Wassermolekülen im Vakuum (A1W8). Moleküle, zwischen denen Wasserstoffbrückenbindungen bestehen, sind durch gestrichelte Verbindungslinien gekennzeichnet (jeweils $\text{O} \cdots \text{O}$).

In Abbildung 20 sind die Wechselwirkungsenthalpien für Monokieselsäure/Wasser-Cluster aufgeführt. Durch die geringe Oberfläche des Monomers wird offensichtlich die Konvergenz der Wechselwirkungsenthalpie bereits für $n = 6$ oder $n = 7$ erreicht. Die konvergierte Wechselwirkungsenthalpie wird wie folgt abgeschätzt: $-95 \text{ kJ/mol} \pm 5 \text{ kJ/mol}$.

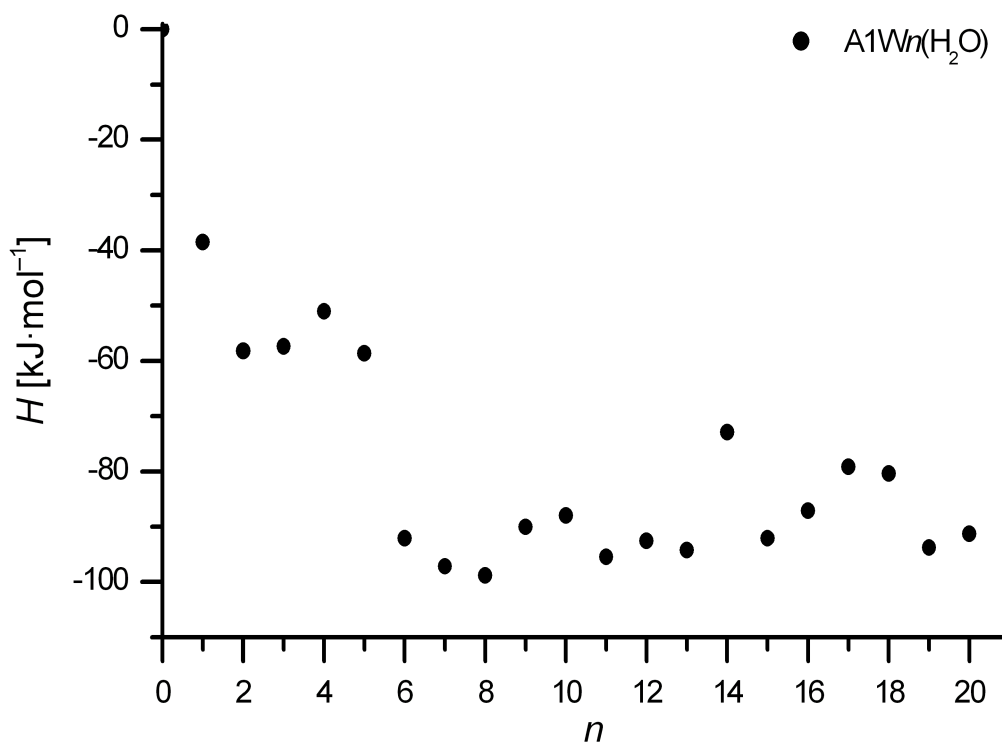


Abbildung 20: Intermolekulare Wechselwirkungsenthalpien für Monokieselsäure (A1) mit Wasser im Vakuum bei 298.15 K.

In Abbildung 21 sind die Wechselwirkungsenthalpien für Dikieselsäure(B1)/Wasser-cluster aufgeführt. Die konvergierte Wechselwirkungsenthalpie wird wie folgt abgeschätzt: $-125 \text{ kJ/mol} \pm 10 \text{ kJ/mol}$.

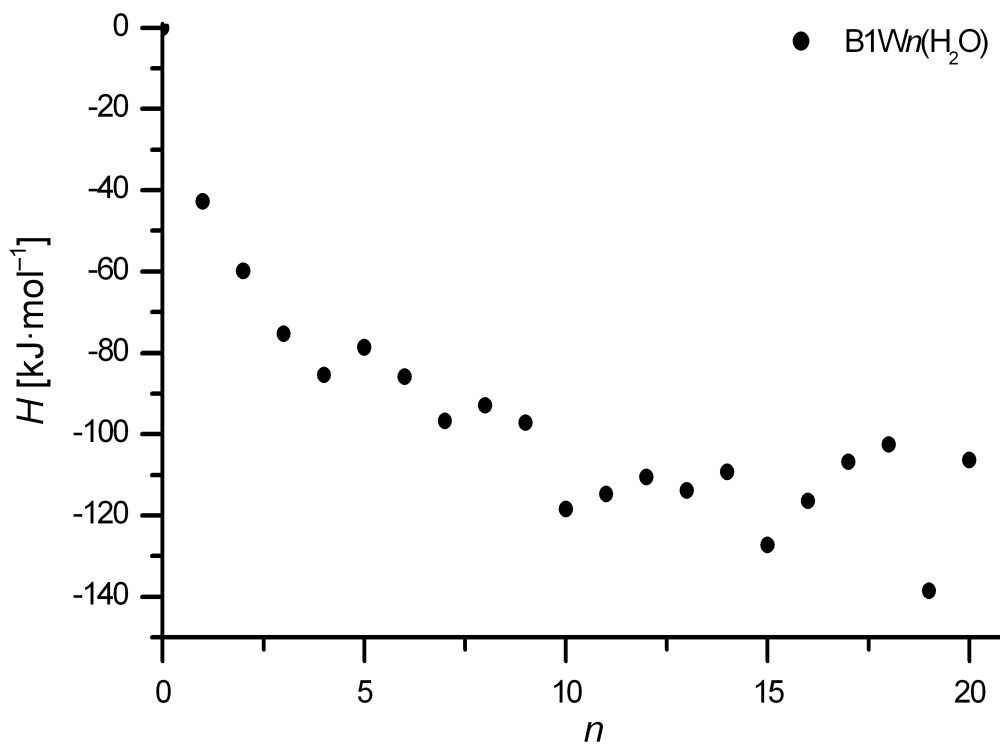


Abbildung 21: Intermolekulare Wechselwirkungsenthalpien für Dikieselsäure (B1) mit Wasser im Vakuum bei 298.15 K.

In Abbildung 22 sind die Wechselwirkungsenthalpien für lineare Trikieselsäure(C1)/Wasser-Cluster aufgeführt. Die konvergierte Wechselwirkungsenthalpie wird wie folgt abgeschätzt: $-160 \text{ kJ/mol} \pm 10 \text{ kJ/mol}$.

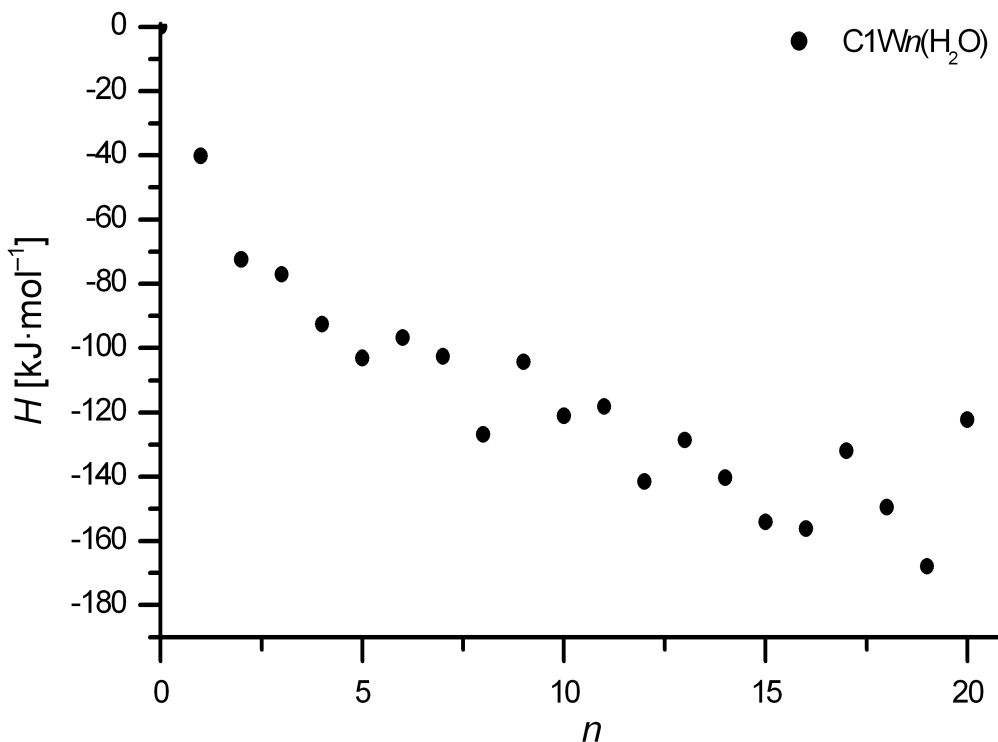


Abbildung 22: Intermolekulare Wechselwirkungsenthalpien für Trikieselsäure (C1) mit Wasser im Vakuum bei 298.15 K.

In Abbildung 23 sind die Wechselwirkungsenthalpien für Cyclotriokieselsäure(C2)/Wasser-Cluster aufgeführt. Die konvergierte Wechselwirkungsenthalpie wird wie folgt abgeschätzt: $-200 \text{ kJ/mol} \pm 5 \text{ kJ/mol}$.

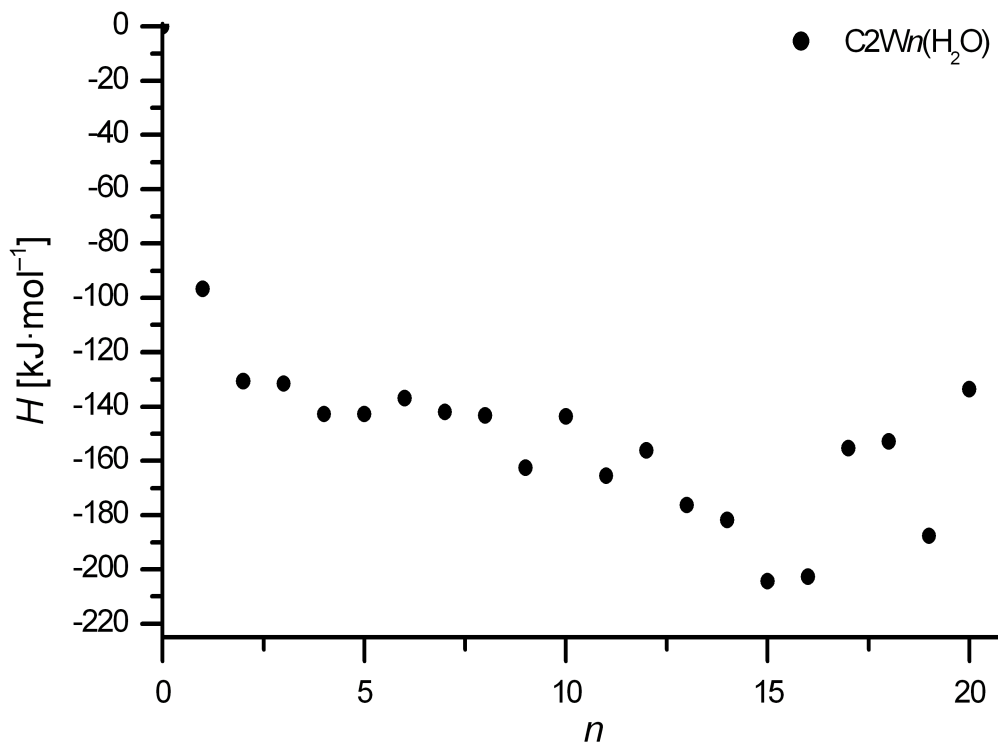


Abbildung 23: Intermolekulare Wechselwirkungsenthalpien für Cyclotriokieselsäure (C2) mit Wasser im Vakuum bei 298.15 K.

Für die Adsorption eines ersten Wassermoleküls an Cyclotriokieselsäure (System C2W1, Abbildung 24) wurde eine Wechselwirkungsenthalpie von $\Delta_{r(\text{interWW})}H^\circ = -97 \text{ kJ/mol}$ berechnet. Damit ist der erste Adsorptionsplatz an Cyclotriokieselsäure deutlich stabiler als an den untersuchten linearen Kieselsäuren. Die Wechselwirkungsenthalpien betragen für A1W1 -39 kJ/mol , für B1W1 -43 kJ/mol , für C1W1 -40 kJ/mol und für D1W1 -53 kJ/mol .

C2W1

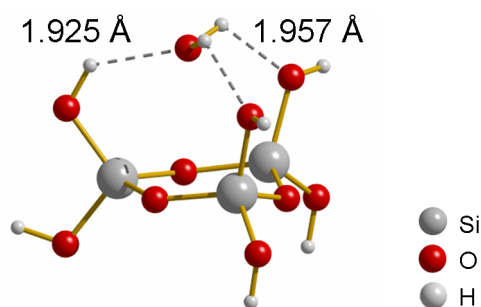


Abbildung 24: Adsorption eines ersten Wassermoleküls an Cyclotriokieselsäure im Vakuum (C2W1). Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gestrichelte Verbindungslinien gekennzeichnet (jeweils O · · · H).

In Abbildung 25 sind die Wechselwirkungsenthalpien für lineare Tetrakisesssäure(D1)/Wasser-Cluster aufgeführt. Die konvergierte Wechselwirkungsenthalpie wird wie folgt abgeschätzt: $-180 \text{ kJ/mol} \pm 10 \text{ kJ/mol}$.

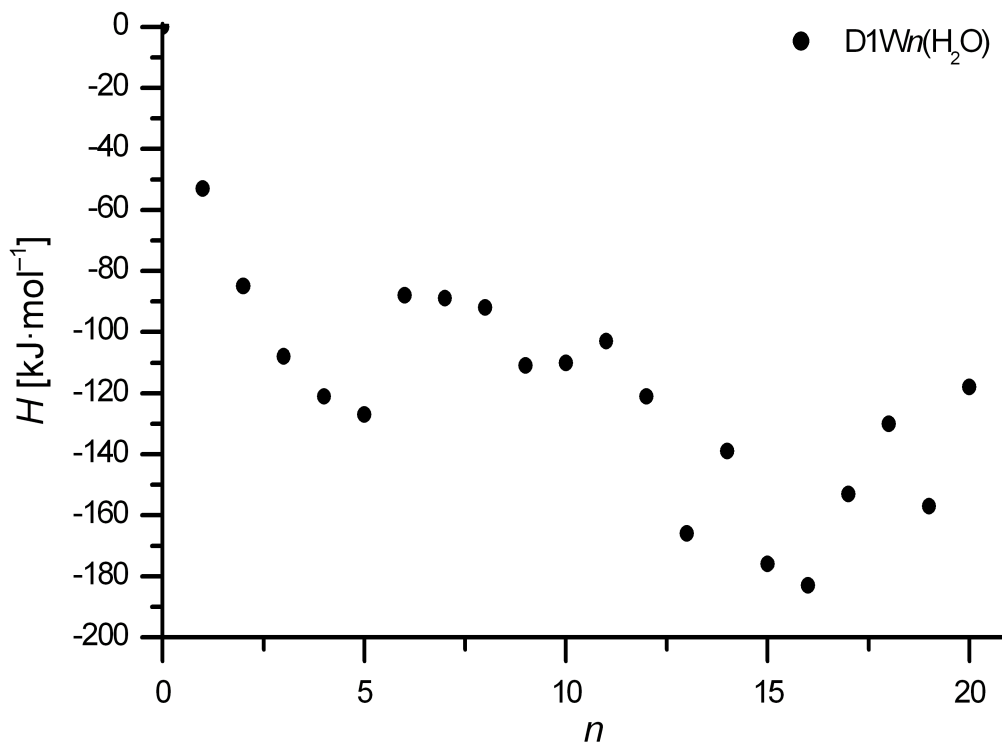


Abbildung 25: Intermolekulare Wechselwirkungsenthalpien für Tetrakisesssäure (D1) mit Wasser im Vakuum bei 298.15 K.

In Abbildung 26 sind die Wechselwirkungsenthalpien für Cyclotetrakisessigsäure(D2)/Wasser-Cluster aufgeführt. Die konvergierte Wechselwirkungsenthalpie wird wie folgt abgeschätzt: $-200 \text{ kJ/mol} \pm 10 \text{ kJ/mol}$. Der erste Adsorptionsplatz an Cyclotetrakisessigsäure (D2W1) wird mit einer Wechselwirkungsenthalpie von $\Delta_{r(\text{interWW})}H^\ominus = -82 \text{ kJ/mol}$ ähnlich stark stabilisiert wie bereits für die Cyclotrikisessigsäure mit -75 kJ/mol .

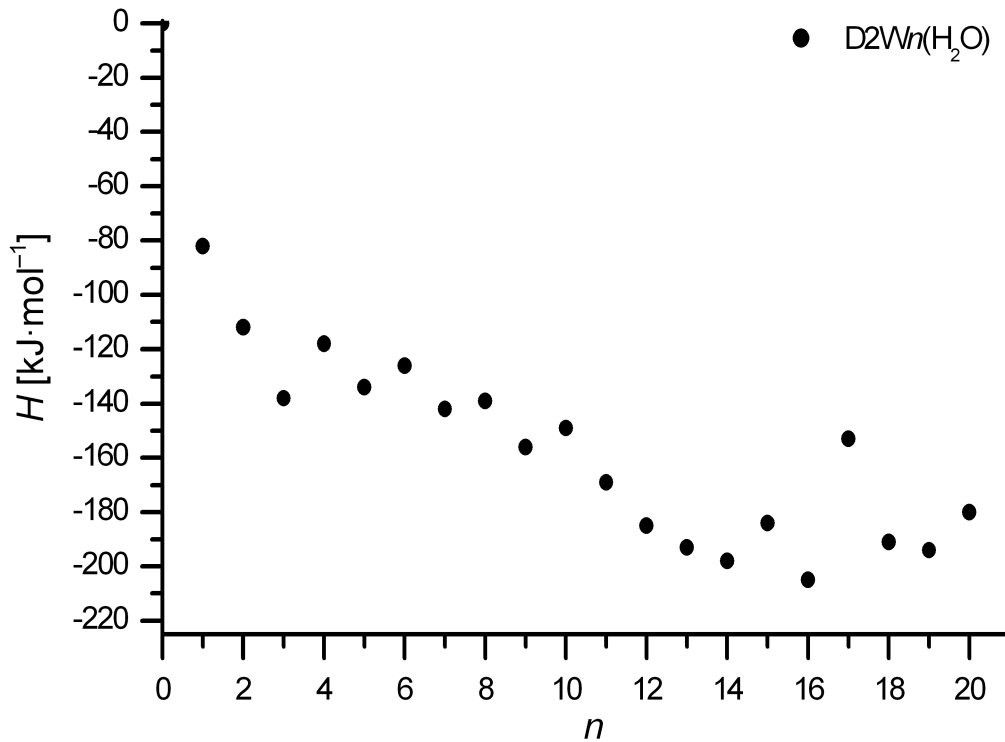


Abbildung 26: Intermolekulare Wechselwirkungsenthalpien für Cyclotetrakisessigsäure (D2) mit Wasser im Vakuum bei 298.15 K.

In Abbildung 27 sind die Wechselwirkungsenthalpien für 2-Monosilicotriokieselsäure(D3)/Wasser-Cluster aufgeführt. Die konvergierte Wechselwirkungsenthalpie wird wie folgt abgeschätzt:
 $-190 \text{ kJ/mol} \pm 10 \text{ kJ/mol}$.

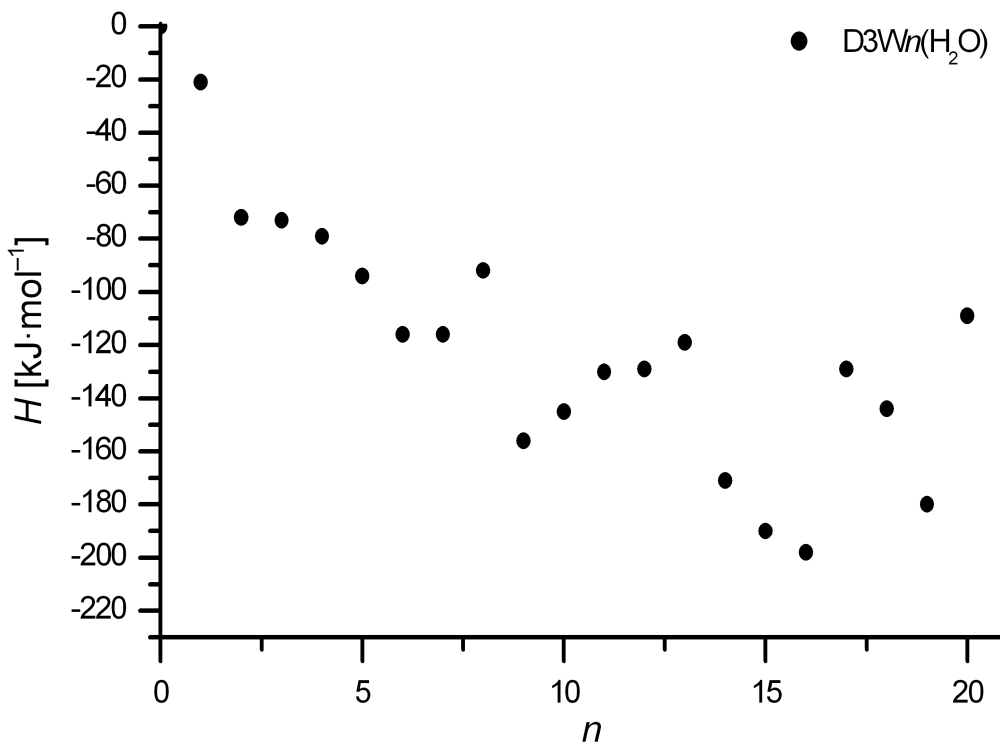


Abbildung 27: Intermolekulare Wechselwirkungsenthalpien für 2-Monosilicotriokieselsäure (D3) mit Wasser im Vakuum bei 298.15 K.

Es konnte gezeigt werden, daß zyklische Kieselsäuremoleküle, die keine oder nur wenige intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen aufweisen, besonders gut durch intermolekulare Wasserstoffbrückenbindungen stabilisiert werden. Dabei ist es unerlässlich, daß Wassermoleküle explizit in molekularer Form in die Berechnungen einfließen, um eine vergleichende Aussage über die Stabilität von Kieselsäuren in wässriger Lösung treffen zu können. Mit Hilfe der durch Extrapolation gewonnenen Enthalpien der intermolekularen Wechselwirkungen zwischen Kieselsäure und Wasser können nun die Vakuum-Bildungsenthalpien der Kieselsäuren korrigiert werden. Die Korrektur für den flüssigen Zustand folgt der Bilanzgleichung (59) und kann zu dem bereits ermittelten Wert der Reaktionsenthalpie addiert werden. Exemplarisch ist diese Vorgehensweise für die Reaktion $B1+A1 \rightarrow C1+H_2O$ im folgenden ausgeführt:

Enthalpie der Reaktion im Lösungsmittel:

$$\Delta_r H_{\text{total}}^{\circ} = \Delta_r H_{\text{Vakuum}}^{\circ} + \Delta_r H_{\text{Lösung}}^{\circ} \quad (61)$$

Isolierte Moleküle im Vakuum:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{\text{Vakuum}}^{\circ} &= \{\Delta_b H_{C1}^{\circ} + \Delta_b H_{H_2O}^{\circ}\} - \{\Delta_b H_{B1}^{\circ} + \Delta_b H_{A1}^{\circ}\} \\ &= \{-3557 \text{ kJ/mol} + -232 \text{ kJ/mol}\} - \{-2441 \text{ kJ/mol} + -1325 \text{ kJ/mol}\} \\ &= \{-3789 \text{ kJ/mol}\} - \{-3766 \text{ kJ/mol}\} \\ &= -23 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Lösungsenthalpie der Moleküle:

$$\begin{aligned} \Delta_r H_{\text{Lösung}}^{\circ} &= \{\Delta_b H_{C1W}^{\circ} \lim_{n \rightarrow \infty} + \Delta_b H_{H_2O}^{\circ} \lim_{n \rightarrow \infty}\} - \{\Delta_b H_{B1W}^{\circ} \lim_{n \rightarrow \infty} + \Delta_b H_{A1W}^{\circ} \lim_{n \rightarrow \infty}\} \\ &= \{-160 \text{ kJ/mol} + -45 \text{ kJ/mol}\} - \{-125 \text{ kJ/mol} + -95 \text{ kJ/mol}\} \\ &= \{-205 \text{ kJ/mol}\} - \{-220 \text{ kJ/mol}\} \\ &= +15 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

Summation:

$$\begin{aligned}\Delta_r H_{\text{total}}^{\ominus} &= \Delta_r H_{\text{Vakuum}}^{\ominus} + \Delta_r H_{\text{Lösung}}^{\ominus} \\ &= \{-23 \text{ kJ/mol}\} + \{15 \text{ kJ/mol}\} \\ &= -8 \text{ kJ/mol}\end{aligned}$$

Weitere Standardreaktionsenthalpien, die nach diesem Schema korrigiert wurden sind in Tabelle 18 zusammengestellt. Es zeigt sich eine deutliche Angleichung der Standardreaktionsenthalpien von linearen und zyklischen Kieselsäuremolekülen. Damit entsprechen die Berechnungen in etwa der in NMR-Untersuchungen von gealterten Kieselsäurelösungen bei einem pH-Wert von 10.86 beobachteten Verteilung niedermolekularer Spezies [67]. Dort treten A1/B1/C1/C2/D1/D2/D3 im Verhältnis 65/8.5/1.1/1.3/1.1/1.0/0 auf. Trikieselsäure, Cyclotriekieselsäure, Tetrakieselsäure und Cyclotetrakieselsäure treten in etwa gleichem Verhältnis auf. 2-Monosilicotriekieselsäure (D3) tritt in diesen Untersuchungen erst bei höheren pH-Werten auf. Die lösungskorrigierte Standardreaktionsenthalpie hängt hier stark von relativ schlecht optimierten D3/Wasser-Clustern ab. Eine belastbare Aussage zur Stabilität kann erst nach weiteren Strukturoptimierungen getroffen werden.

Tabelle 18: Um Wechselwirkungsenthalpien korrigierte Standardreaktionsenthalpien für die Bildung ausgewählter Kiesäuremoleküle und Wasser. Enthalpie $\Delta_{\text{total}}H^\circ$ [kJ/mol], Werte in Klammern $\Delta_{\text{vakuum}}H^\circ$, Anzahl der Wassermoleküle n .

Nr.	Abb.	Formel	$\Delta_r H^{\circ a}$	$(\Delta_r H^{\circ a})$	$\Delta_r H^{\circ b}$	$(\Delta_r H^{\circ b})$	$\Delta_r H^{\circ c}$	$(\Delta_r H^{\circ c})$	$\Delta_r H^{\circ d}$	$(\Delta_r H^{\circ d})$	n
			Si	O	H						
A1	.	1 4 4	0.0	-	-	-	-	-	-	-	0
B1	-	2 7 6	-4	(-24)	0	(0)	-	-	-	-	1
C1	\sphericalangle	3 10 8	-11	(-46)	-8	(-23)	0	(0)	-	-	2
C2	\sphericalangle	3 9 6	-10	(40)	-6	(64)	1	(86)	-	-	3
D1	\sphericalangle	4 13 10	-9	(-74)	-5	(-50)	3	(-27)	0	(0)	3
D2	\diamond	4 12 8	2	(2)	6	(26)	13	(48)	10	(75)	4
D3	\sphericalangle	4 13 10	-16	(-71)	-12	(-47)	-4	(-24)	-7	(3)	3

Reaktionsgleichungen (m_{si} : Anzahl der Siliciumatome im Produkt):
 Edukte: ^a m_{si} · Monokieselsäure (A1); ^b Dikieselsäure (B1) + m_{si} - 2·A1; ^c Trikieselsäure (C1) + m_{si} - 3·A1; ^d Tetrakieselsäure (D1) + m_{si} - 4·A1. Produkte: Molekül + n Wassermoleküle.

Abschließend ist festzuhalten, daß die Berücksichtigung koordinierter Wassermoleküle die Beschreibung von Kieselsäurespezies in wässriger Lösung gegenüber der Anwendung eines Kontinuum-Modells in Übereinstimmung mit experimentellen Untersuchungen deutlich verbessert. Energieunterschiede in den Standardreaktionsenthalpien betragen nur wenige kJ/mol . Eine experimentell nicht beobachtete Bevorzugung linearen Kettenwachstums ist den Berechnungen im Vakuum ohne Einbeziehung kurzreichweitiger intermolekularer Wechselwirkungen geschuldet. Der hier vorgestellte Ansatz ist prinzipiell methodenunabhängig und eine Erweiterung um Untersuchungen an geladenen Kieselsäurespezies erscheint sinnvoll. Eine mögliche zusätzliche Kombination mit einem Kontinuum-Modell ¹² kann bei der Berechnung der Lösungsenthalpie der Moleküle zu einer Verkürzung der Rechenzeit führen, wenn sich die Anzahl der zu berücksichtigenden Wassermoleküle damit verringert. Ein nicht zu unterschlagender bereits erwähnter Nachteil ist die aufwendige Suche der globalen Energieminima für die Cluster, jedoch können insbesondere in diesem Fall semiempirische Methoden wie MSINDO+ ihre Stärke durch den geringen Verbrauch an CPU-Zeit ausspielen.

¹²Das Element Silicium ist in MSINDO+ für das PCM noch nicht parametrisiert.

6. Modellierung kristalliner

Siliciumdioxid-Modifikationen

Kristallines Siliciumdioxid weist eine vielfältige Strukturchemie auf. Der chemische Charakter der Silicium-Sauerstoffbindung ist – wie bereits angesprochen – Gegenstand einer Vielzahl von Untersuchungen gewesen, die zum Teil zu widersprüchlichen Ergebnissen geführt haben. Bereits 1931/1932 haben Pauling [103, 104] und Slater [105] Vorhersagen über einen zu 85% kovalenten Bindungstyp Si–O in Quarz getroffen. In nachfolgenden Arbeiten zu diesem Thema schwanken die Beurteilungen zwischen: größtenteils ionisch, größtenteils kovalent und gemischt ionisch-kovalent in vielfältigen Verteilungen [106–109]. Heute ist die Beschreibung akzeptiert, daß aufgrund der hohen Bindungspolarität eine Zwischenstellung zwischen kovalenter und ionischer Bindung vorliegt, die je nach lokaler Energiedichte- und Elektronendichteverteilung variiert [57]. Eine Beteiligung der d-Orbitale spielt nur eine untergeordnete Rolle.

Festzuhalten bleibt, daß mit Kraftfeldmethoden, die auf eine genaue Beschreibung der Bindungsverhältnisse in α -Quarz parametrisiert wurden, hervorragend kleine Kieselsäuremoleküle beschrieben werden können. Andererseits trifft das auch auf Kraftfelder zu, die an Kieselsäure parametrisiert wurden und mit denen α -Quarz beschrieben werden kann: Bindungslängen, Bindungswinkel und Bindungsenergien sind nahezu identisch [57]. Dieses spricht in den untersuchten Systemen für einen kovalenten Charakter. Daher sollten auch quantenchemische Methoden für beide Fälle übereinstimmende Ergebnisse liefern.

Auf dem Weg vom Molekül zum kristallinen bzw. amorphen Festkörper geht die Anzahl der zu berücksichtigenden Atome gegen unendlich. Daher ist es notwendig, einen periodischen Ansatz zu wählen, um den CPU-Zeit-Bedarf zu reduzieren und damit die Berechnungen zu ermöglichen. Neben den näherungsweise unendlich ausgedehnten Festkörperstrukturen sind in der Forschung aber auch chemische Vorgänge an Oberflächen interessant. Dazu zählen unter anderem das Kristallwachstum, die Auflösung von Festkörpern sowie Phänomene der Adsorption und der heterogenen Katalyse. Untersuchungen an solchen Systemen, die eine Oberfläche beinhalten, lassen sich in einem bottom-up- oder top-down-Ansatz durchführen. Werden Strukturen in nicht-zyklischen Systemen so groß, daß sie näherungsweise eine un-

endliche Oberfläche beschreiben, so kann man von einem bottom-up-Ansatz sprechen. Die Anzahl der zu berechnenden Atome muss dort dann bereits so groß sein, daß neben den Kraftfeldmethoden – mit Einschränkungen – nur noch semiempirische Methoden anwendbar sind. Oftmals spielen sich jedoch gerade in dem Bereich weniger Nanometer interessante Vorgänge der Keimbildung ab. Für Systeme mit stark ionischen Anteilen sind daher nichtperiodische Ansätze aufgrund langreichweitiger Coulombkräfte weniger geeignet. Dem top-down-Ansatz folgend werden Festkörper unter periodischen Randbedingungen berechnet. Dabei wird die Madelung-Konstante durch Techniken wie Ewald-Summation berechnet oder der Ansatz ebener Wellen verfolgt. Die Festkörper werden im Anschluß 'gespalten', um eine Oberfläche zu erzeugen. Dieses geschieht entweder unter Beibehaltung der dreidimensionalen Periodizität durch das Einfügen einer endlich großen Zwischenschicht (Vakuum) oder unter Reduktion der Periodizität auf zwei Dimensionen. Durch die etablierten Methoden kann die Konvergenz der elektrostatischen Kräfte für periodische Systeme deutlich schneller erreicht werden als die Berechnung einer deutlich größeren Anzahl an Atomen im bottom-up-Ansatz. Damit ist der top-down-Ansatz eine Domäne der *ab initio*-Methoden.

Das Programm MSINDO+ mit seiner in dieser Arbeit durchgeführten Neuparametrisierung für Siliciumatome wird im Folgenden im Hinblick auf seine Fähigkeiten zur korrekten Beschreibung kristalliner Siliciumdioxid-Festkörper untersucht. Als Vergleich wird das für periodische Rechnungen etablierte Programm VASP [53] mit der DFT-Methode PAW-PBE [20–22] herangezogen¹³. Alle Rechnungen werden unter freier Optimierung der Energie und Freigabe aller Gitterparameter durchgeführt (*P1*-Symmetrie). Es werden die Festkörperstrukturen von α -Quarz, β -Quarz, α -Cristobalit und β -Cristobalit berechnet und mit experimentellen Daten verglichen. Am Beispiel der α -Quarz-Struktur wird zudem gezeigt, wie die Konvergenz für die Gitterparameter und Bindungsenergie in den Berechnungen sichergestellt wird.

¹³Das Programm VASP arbeitet mit einem ebene Wellen-Ansatz.

6.1. α -Quarz

Zu Beginn jeder quantenchemischen Untersuchung sollte das zu berechnende System auf die Konvergenz der zu untersuchenden Eigenschaften geprüft werden. Das heißt beispielsweise, dass sich wenn die Gitterkonstante eines Festkörpers nicht wesentlich ändern darf, wenn man als Grundlage eine vergrößerte Superzelle verwendet. Möchte man die Atomisierungsenthalpie pro Formeleinheit eines Festkörpers bestimmen, dann darf sich diese nicht maßgeblich ändern, wenn man genauere oder mehr Funktionen zu ihrer Berechnung verwendet. Das Ziel muss es sein, ein gutes Verhältnis zwischen dem zu erwartenden Fehler und dem zeitlichen Aufwand für die Berechnungen zu finden. Das Konvergenzkriterium trifft aber keine Aussage über die Qualität der Berechnungen im Vergleich mit experimentellen Daten.

Die Energie-Konvergenz der MSINDO+-Berechnungen des α -Quarz-Systems wird durch Extrapolation mittleren Koordinationszahl k [110] auf 1 durchgeführt. Im Volumen, also im Festkörper, besitzen die Atome ihre höchstmögliche Koordination. An der Oberfläche existiert für die Atome eine Störung, es sind weniger Bindungen oder Koordinationspartner vorhanden. Wird ein Cluster vergrößert, so verringert sich das Verhältnis von Oberfläche zu Volumen und damit auch die Störung des Systems im Vergleich zum Festkörper. Die mittlere Koordinationszahl k (Formel (62)) geht für eine Vergrößerung des Clusters gegen eins.¹⁴ Sie hat für periodische Systeme nur einen formalen Charakter, da die Koordination aller Silicium- bzw. Sauerstoffatome für die Zelle identisch sein sollte.

$$k = \frac{1}{N} \sum_I^{\text{Cluster}} \frac{N_I^{\text{Cluster}}}{N_I^{\text{Festkörper}}} \quad (62)$$

N_I^{Cluster} ist die lokale Koordination des i -ten Teilchens. $N_I^{\text{Festkörper}}$ ist die Umgebung, die das i -te Teilchen in einem Festkörper vorfindet. Die Summe dieser Quotienten wird durch die Anzahl aller Teilchen geteilt und es resultiert die mittlere Koordinationszahl. Am Beispiel eines α -Quarz Clusters, dessen Elementarzelle in alle drei Raumrichtungen 3 mal translatiert worden ist (eine $4 \times 4 \times 4$ -Superzelle) ergibt sich folgende Rechnung:

$$k = \frac{\text{Anzahl der Bindungen im Cluster}}{\text{Anzahl der Si-Atome} \cdot \text{Absolute Koordination eines Siliciumatoms}} = \frac{676}{192 \cdot 4} = 0.88$$

¹⁴Nur ein unendlich ausgedehnter Kristall besitzt die Koordinationszahl 1 (In quantenchemischen Methoden möglich, in Natura glücklicherweise nicht.)

Da bei kleinen periodischen Systemen, wie z.B. einer $1 \times 1 \times 1$ -Elementarzelle des α -Quarz, noch nicht alle langreichweitigen Wechselwirkungen erfasst sind, ist eine Prüfung der Konvergenz der Energie in Abhängigkeit von k ratsam. Dazu werden Supercluster aus Vielfachen der Elementarzelle im zyklischen Clustermodell berechnet. Es ist anzumerken, daß die Energieunterschiede im zyklischen Cluster Modell zwischen nicht konvergierten und konvergierten Rechnungen im Gegensatz zu einem freien Cluster-Modell zumeist sehr gering sind. Die maximale Koordinationszahl im kovalenten Quarzkristall ist identisch mit der Anzahl der vier Si-O-Bindungen. Durch die Zuhilfenahme der mittleren Koordinationszahl ist es auch möglich, Berechnungen für α -Quarz im orthorhombischen Kristallsystem durchzuführen. Damit ergibt sich die Möglichkeit, weitere Elementarzellen mit unterschiedlichem k -Wert als Basis zur Überprüfung der Konvergenzeigenschaften zu verwenden. In Abbildung 28 sind die Daten aus Tabelle 19 graphisch dargestellt. Die Konvergenz des Energiewertes der MSINDO+-Rechnungen wird mit einer $4 \times 4 \times 4$ -Superzelle im zyklischen Clustermodell (CCMS) angenommen (Experiment 5 Tabelle 19). Die anschließende Überprüfung auf Konvergenz mittels des größeren $6 \times 6 \times 6$ -Superzellen Clusters im CCM befindet sich mit 1944 zu berechnenden Atomen an der leistungstechnischen Grenze des verwendeten Rechners. Auf sie wurde daher verzichtet und ein größerer Fehler in Kauf genommen.

Tabelle 19: MSINDO+-Konvergenzprüfung der Optimierung: Strukturparameter und Energie der berechneten Siliciumdioxid-Modifikation α -Quarz.

CCM-Superzelle CCMS, Einheiten pro Superzelle SiO_2 , Gitterparameter a, c [Å], $\Delta_{\text{A}}H(\text{SiO}_2)$ [kJ/mol]. Startstruktur: Raumgruppe: $\text{P}3_221$ (#154), Symmetrieklasse: trigonal.

Experiment	k	CCMS	SiO_2	a	c	$\Delta_{\text{A}}H(\text{SiO}_2)$
^a 0	1	–	–	4.9137	5.4047	–
1	0.583	$1 \times 1 \times 1$	3	4.7658	5.3654	–1950
2	0.625	$1 \times 1 \times 1$	^b 6	–	–	–1895
3	0.771	$2 \times 2 \times 2$	24	4.8947	5.4413	–1846
4	0.776	$2 \times 2 \times 2$	^b 48	–	–	–1835
5	0.880	$4 \times 4 \times 4$	192	4.8969	5.4451	–1828

^a [111]; ^b orthorhombisches Kristallsystem.

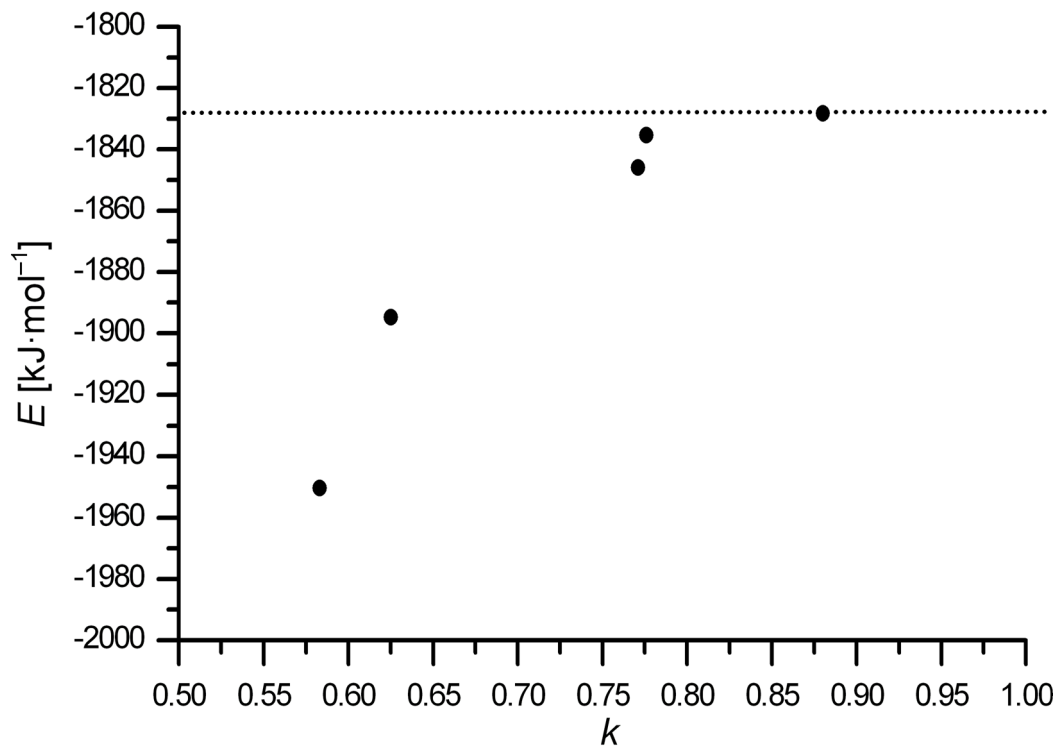


Abbildung 28: Energie pro Formeleinheit SiO_2 als Funktion der Clustergröße.

In Tabelle 20 wird die Überprüfung der VASP-Rechnungen auf Konvergenz am Beispiel von α -Quarz gezeigt. Zunächst wird mit einem Standard-Energie-Cutoff (400 eV) begonnen und systematisch in den Rechnungen (Experiment 1-7) die Anzahl der k -Punkte erhöht. Dabei ändert sich die berechnete Energie des Systems wenig. Für die Gitterparameter a und c zeigen sich Schwankungen in der dritten Nachkommastelle. Prinzipiell gilt dabei je mehr k -Punkte gewählt werden, desto genauer, aber auch überproportional zeitaufwändiger, werden die Optimierungen. Die Wahl eines Gitters mit $4 \times 4 \times 4$ k -Punkten ist ein guter Kompromiss für die Konvergenz der Gitterparameter. Anschließend muss die Energiekonvergenz überprüft werden. Die verwendeten Pseudopotentiale besitzen einen Standardwert für den Energie-Cutoff, mit dem laut Lit. [37] ein Fehler von weniger ≤ 0.01 eV für die Bindungsenergien sichergestellt wird. Die Autoren raten jedoch an, eine eigene Konvergenzprüfung an Festkörpern durchzuführen.¹⁵ Für die Konvergenzprüfung gilt als Richtwert den Standard-Energie-Cutoff des Elements mit dem Faktor 1.3 bzw. Faktor 1.5 zu multiplizieren. Für Sauerstoff, als verwendetes Element mit dem höchsten maximalen Standard Energie-Cutoff von 400 eV, folgt daraus die Erhöhung auf 520 eV (Faktor 1.3) bzw. 600 eV (Faktor 1.5). Es zeigt sich, daß die Wahl des Energie-Cutoffs einen entscheidenden Einfluß auf die Energie und insbesondere die Gitterparameter hat. Eine Erhöhung um den Faktor 1.3 (Rechnung 8 in Tabelle 20) erhöht die Strukturparameter a und c um etwa 0.14 \AA im α -Quarz System. Die Energie sinkt um ca. 0.4 eV (40 kJ/mol). Die Berechnung mit einem Energie-Cutoff-Faktor von 1.5 (Rechnung 9 in Tabelle 20) zeigt eine Abweichung von etwa 0.01 eV in der Energie gegenüber der Rechnung mit dem Faktor 1.3. Eine Abweichung in der Größenordnung eines Kilojoules pro Mol rechtfertigt jedoch nicht den erhöhten Rechenaufwand. Mit Rechnung Nr. 10 wird die Konvergenz abschließend Mal überprüft. Damit kann für die Berechnung der Siliciumdioxid Modifikation α -Quarz von einer Konvergenz für Energie und Struktur bei einem k -Punkt-Netz von $4 \times 4 \times 4$ und einem Energie-Cutoff von 520 eV ausgegangen werden.

¹⁵Werden Rechnungen mit dem Ziel des Vergleiches relativer Stabilitäten durchgeführt, genügt es zumeist, die Standard Energie-Cutoff-Vorgaben zu benutzen, da die relative Konvergenz deutlich schneller erreicht wird als die absolute.

Tabelle 20: VASP-Konvergenzprüfung der Optimierung: Strukturparameter und Energie der berechneten Siliciumdioxid-Modifikation α -Quarz.

Gitterparameter a, c [Å], Energie-Cutoff EC [eV], Energie $E(\text{SiO}_2)$ [eV/mol], $0.01 \text{ eV} \hat{=} 0.96 \text{ kJ/mol}$, Startstruktur: Raumgruppe $P3_221$ (#154), Symmetrieklasse: trigonal, $z = 3$ SiO_2 -Einheiten pro Elementarzelle.

Experiment	k -Punkte	EC	a	c	$E(\text{SiO}_2)$
^a 0	–	–	4.9137	5.4047	–
1	$2 \times 2 \times 2$	400	4.8556	5.3671	–23.7514
2	$3 \times 3 \times 3$	400	4.8537	5.3671	–23.7518
3	$4 \times 4 \times 4$	400	4.8578	5.3662	–23.7514
4	$5 \times 5 \times 5$	400	4.8595	5.3692	–23.7511
5	$6 \times 6 \times 6$	400	4.8562	5.3656	–23.7516
6	$7 \times 7 \times 7$	400	4.8546	5.3659	–23.7513
7	$8 \times 8 \times 8$	400	4.8564	5.3643	–23.7515
8	$4 \times 4 \times 4$	520	5.0163	5.5083	–23.7100
9	$4 \times 4 \times 4$	600	5.0081	5.5013	–23.7204
10	$6 \times 6 \times 6$	520	5.0150	5.5084	–23.7077

^a [111].

Für die Energieberechnungen mit den beiden Programmen wird angenommen, daß der Fehler, der durch die Vernachlässigung der Nullpunktenergie gemacht wird, unbedeutend gegenüber dem Fehler in der Bestimmung der Energie ist. Aus den Rechnungen mit dem Programm MSINDO+ ergibt sich die Bindungsenergie des Systems, also die Gesamtenergie abzüglich der Energie der isolierten Atome. Die Bindungsenergie des Systems wird nun durch die Anzahl der SiO₂-Einheiten in der Elementarzelle geteilt, sodaß $E_{\text{el.}}(\text{SiO}_2)$ erhalten wird. Da auf eine Berechnung der Nullpunktschwingung verzichtet wird und $T = 0 \text{ K}$ gilt, folgt

$$E(V, T) = E_{\text{el.}}(\text{SiO}_2).$$

Weitere Schwingungsanteile treten bei $T = 0 \text{ K}$ nicht auf.

$$H(V, T) = E(V, T) + RT$$

vereinfacht sich zu

$$H_{\text{Atomisierung}}(V, T) = E_{\text{el.}}(\text{SiO}_2).$$

Die so erhaltenen Atomisierungsenthalpien können direkt mit experimentellen Daten verglichen werden. Liegen experimentelle Daten nicht vor, so wird die Atomisierungsenthalpie durch die Summation der experimentell bestimmten Bildungsenthalpien und der individuellen experimentell bestimmten Bildungsenthalpien der gasförmigen Atome berechnet. Für die Energieberechnungen mit dem Programm VASP muss, da dort die Ionen-Elektronen-Wechselwirkungsenergie ermittelt wird, zunächst $E_{\text{el.}}(\text{SiO}_2)$ berechnet werden. Dazu werden die mit VASP errechneten atomaren Referenzen subtrahiert, um die reinen Bindungsenergien zu erhalten.

Die mit dem Programm VASP und dem Funktional PBE erhaltene, energie-optimierte Struktur von α -Quarz in Abbildung 29 dargestellt. Die Strukturparameter und Atomisierungsenthalpien sind Tabelle 21 zu entnehmen. Ein detaillierterer Vergleich der Strukturparameter folgt in Tabelle 22. Die Berechnungen mit VASP zeigen für den konvergierten Energiewert eine hervorragende Übereinstimmung mit dem Referenzwert [112]. Mit den

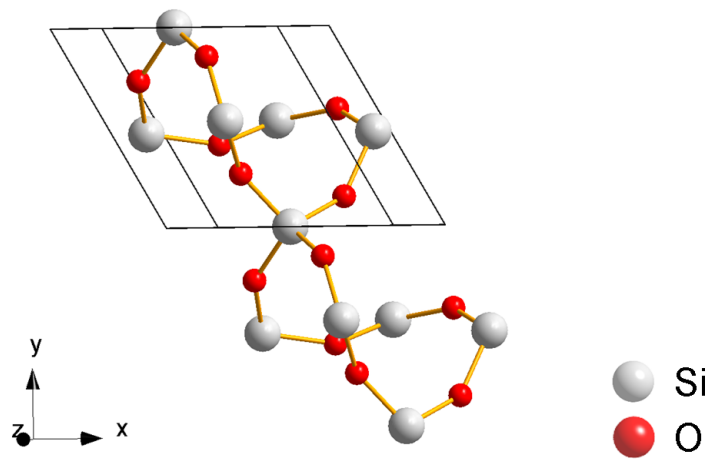


Abbildung 29: Mit VASP berechnete Struktur von α -Quarz.

neuen Parametern für Silicium verbessert sich die Beschreibung der Atomisierungsenthalpie mit MSINDO+ deutlich und liegt jetzt in der Größenordnung des experimentell ermittelten Wertes.

Tabelle 21: Strukturparameter und Atomisierungsenthalpien der Berechnung der Siliciumdioxid-Modifikation α -Quarz.

Gitterparameter a , c [Å], Atomisierungsenthalpie $\Delta_A H(\text{SiO}_2)$ [kJ/mol], Abweichung zu experimentell ermittelten Werten Δ [%].
 Startstruktur: Raumgruppe: $P3_221$ (#154), Symmetrieklasse: trigonal.

Experiment	a	Δa	c	Δc	$\Delta_A H(\text{SiO}_2)$	$\Delta \Delta_A H(\text{SiO}_2)$	Konvergenz/Methode
Referenz ^{a,b}	4.9137	-	5.4047	-	1850	-	Röntgenbeugung, Naturquarz
VASP PAW-PBE	5.0163	2.0	5.5083	1.9	1842	0.3	k -Punkte $4 \times 4 \times 4$, Energie-Cutoff 520 eV
MSINDO + 3.2.1	4.8858	-0.6	5.4340	0.5	1939	-4.6	CCM-Superzelle $4 \times 4 \times 4$
MSINDO + 3.2.1 ^{Si*}	4.8969	-0.3	5.4451	0.7	1828	1.2	CCM-Superzelle $4 \times 4 \times 4$

^a [111]; ^b [112].

Für die Gitterkonstanten zeigen die VASP-Berechnungen eine Abweichung um etwa 0.1 Å. Die Ergebnisse der MSINDO+ Rechnungen stimmen hier deutlich besser mit den Referenzwerten überein, die Abweichung beträgt hier nur etwa 0.01 Å. Das Verhältnis zwischen der Länge der Gittervektoren lässt sich mit VASP besser als mit MSINDO+ reproduzieren. Auch die Übereinstimmung für den O-Si-O-Winkel ist sehr gut. Wird aus Unachtsamkeit oder eingeschränkten zur Verfügung stehenden Ressourcen nicht auf die Konvergenz der Energie mit E_{cut} geprüft, so ergibt sich gegebenenfalls eine *bessere*, vorgetäuschte Übereinstimmung mit experimentellen Daten. Es ist daher entscheidend, sich trotz eines prinzipiellen hochwertigen DFT-Ansatzes mit Konvergenzverhalten und der Eignung der benutzten Methode für die Aufgabenstellung zu beschäftigen.

Tabelle 22: Mit VASP und MSINDO+ berechnete Strukturparameter für α -Quarz.
Gitterparameter/Abstände a, c, d [Å], Bindungswinkel \angle [°], Startstruktur: Raumgruppe: $P3_221$ (#154), Symmetrieklasse: trigonal.

Eigenschaft	Exp. ^a	VASP	MSINDO+ ^{Si*}
a	4.914	5.016	4.897
a/c	1.100	1.098	1.112
d(Si-O)(1)	1.605	1.625	1.618
d(Si-O)(2)	1.614	1.628	1.633
\angle (Si-O-Si)	143.7	146.5	142.4
\angle (O-Si-O)	108.4–110.4	108.4–110.5	106.6–114.5

^a [111].

6.2. β -Quarz

Die β -Hochtemperaturphase des Quarz bildet sich bei 573 °C mit dem Übergang der trigonalen α -Phase in eine hexagonale Phase. Es existieren mehrere Modelle dieser displaziven Phasenumwandlung, die im Detail noch nicht vollständig aufgeklärt ist [113]. Bei der Phasenumwandlung erfolgt ein sprunghafter Anstieg des Volumen (Quarzsprung) um ca. 0.8 %.

In Tabelle 23 ist als Referenz für die Atomisierungsenthalpie der gleiche Wert wie für α -Quarz angegeben, da keine experimentell bestimmte Atomisierungsenthalpie für die Hochtemperaturphase vorliegt. Der thermodynamischen Stabilität entsprechend müsste die Atomisierungsenthalpie geringer sein als die für α -Quarz. Für die Energieoptimierung mit MSINDO+ trifft dieses auch zu. Die Berechnungen mit VASP zeigen keinen signifikanten Unterschied, die prozentualen Abweichungen entsprechen in etwa denen im α -Quarz-System. Wiederum konnte die Übereinstimmung der MSINDO+ Rechnungen mit dem experimentellen Wert durch die Parametrisierung deutlich verbessert werden.

Die in Tabelle 23 und 24 aufgeführten Gitterparameter zeigen wiederum eine relativ große Abweichung bei den VASP-Rechnungen. Hier wurde durch die Neuparametrisierung des Siliciums in MSINDO+ keine verbesserte Beschreibung erreicht.

Tabelle 23: Strukturparameter und Atomisierungsenthalpien aus der Berechnung der Siliciumdioxid-Modifikation β -Quarz.
 Gitterparameter a , c [Å], Atomisierungsenthalpie $\Delta_A H(\text{SiO}_2)$ [kJ/mol], Abweichung zu experimentell ermittelten Werten Δ [%], Startstruktur: Raumgruppe: $P6_222$ (#180), Symmetrieklasse: hexagonal.

Experiment	a	Δa	c	Δc	$\Delta_A H(\text{SiO}_2)$	$\Delta \Delta_A H(\text{SiO}_2)$	Konvergenz/Methode
Referenz ^{a,b}	5.0100	-	5.4700	-	1850	-	Röntgenbeugung
VASP PAW-PBE	5.1056	1.9	5.5873	2.1	1841	0.3	k -Punkte $4 \times 4 \times 4$, Energie-Cutoff 520 eV
MSINDO+ 3.2.1	5.0822	1.4	5.6304	2.8	1926	-4.0	CCM-Supercelle $3 \times 3 \times 3$
MSINDO+ 3.2.1 ^{Si*}	5.0888	1.5	5.6439	3.1	1821	1.6	CCM-Supercelle $3 \times 3 \times 3$

^a [116]; ^b [112].

Tabelle 24: Mit VASP und MSINDO+ berechnete Strukturparameter für β -Quarz.
 Gitterparameter/Abstände a, c, d [Å], Bindungswinkel \angle [°], Startstruktur: Raumgruppe: $P6_222$ (#180), Symmetrieklasse: hexagonal.

Eigenschaft	Exp. ^a	VASP	MSINDO+ ^{Si*}
a	5.010	5.106	5.089
a/c	1.092	1.094	1.109
d(Si-O)(1)	1.587	1.611	1.616
d(Si-O)(2)	–	1.623	–
$\angle(\text{Si-O-Si})$	153.4	153.7–157.5	156.5
$\angle(\text{O-Si-O})$	108.3–111.0	107.6–110.9	108.8–110.5

^a [116].

6.3. α -Cristobalit

Der tetragonale α -Cristobalit ist die Hochtemperatur-Modifikation des α -Cristobalits. Im Vergleich zum höhersymmetrischen β -Cristobalit tritt nur eine geringfügige Verschiebung der Atomlagen ein, mit einer damit verbundenen kleinen Änderung der Bindungswinkel. In Tabelle 25 zeigt sich wiederum die sehr gute Beschreibung der Atomisierungsenthalpie durch VASP, sowie die deutliche Verbesserung der mit MSINDO+ berechneten Werte nach Neuparametrisierung. Die Referenzwerte für die Atomisierungsenthalpie [112] wurden nach [115] korrigiert. Somit ist die Cristobalit-Phase thermodynamisch weniger stabil als die Quarz-Phasen.

Die für das Quarz-System gemachten Aussagen bestätigen sich für die Berechnungen am α -Cristobalit. Berechnungen mit MSINDO+^{Si*} zeigen sich in der Atomisierungsenthalpie stark verbessert. Mit VASP berechnete Strukturparameter sind ca. 0.1 Å zu groß.

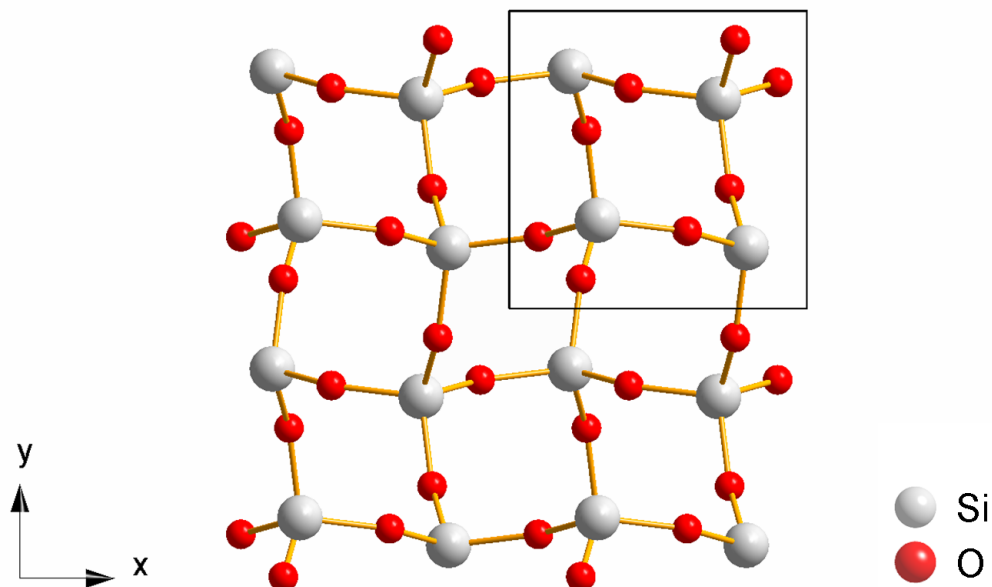


Abbildung 30: Mit VASP berechnete Struktur des α -Cristobalit (Blick in z -Richtung).

Tabelle 25: Strukturparameter und Atomisierungsenthalpien aus der Berechnung der Siliciumdioxid-Modifikation α -Cristobalit.
 Gitterparameter a , c [Å], Atomisierungsenthalpie $\Delta_{\text{A}}H(\text{SiO}_2)$ [kJ/mol], Abweichung zu experimentell ermittelten Werten Δ [%],
 Startstruktur: Raumgruppe: $P4_12_12$ (#92), Symmetrieklasse: tetragonal.

Experiment	a	Δa	c	Δc	$\Delta_{\text{A}}H(\text{SiO}_2)$	$\Delta\Delta_{\text{A}}H(\text{SiO}_2)$	Konvergenz/Methode
Referenz ^{a,b}	4.9710	-	6.9180	-	1847	-	Röntgenbeugung
VASP PAW-PBE	5.0677	1.9	7.0616	2.0	1843	0.2	k -Punkte $4 \times 4 \times 4$, Energie-Cutoff 520 eV
MSINDO + 3.2.1	4.9642	-0.1	6.9817	0.9	1940	-4.8	CCM-Supercelle $2 \times 2 \times 2$
MSINDO + 3.2.1 ^{Si*}	4.9789	0.2	6.9844	1.0	1830	0.9	CCM-Supercelle $2 \times 2 \times 2$

^a [117]; ^b [112] korrigiert um -3 kJ/mol [115].

Tabelle 26: Mit VASP und MSINDO+ berechnete Strukturparameter für α -Cristobalit.
 Gitterparameter/Abstände a, c, d [Å], Bindungswinkel \angle [°], Startstruktur: Raumgruppe: $P4_12_12$ (#92), Symmetrieklasse: tetragonal.

Eigenschaft	Exp. ^a	VASP	MSINDO+ ^{Si*}
a	4.971	5.068	4.979
a/c	1.392	1.393	1.403
d(Si-O)(1)	1.605	1.625	1.620
d(Si-O)(2)	1.605–1.613	1.625	1.620–1.626
\angle (Si-O-Si)	146.4	147.9	144.7
\angle (O-Si-O)	108.0–111.7	108.5–111.8	107.4–113.4

^a [117].

6.4. β -Cristobalit

Die Struktur der Siliciumdioxid-Modifikation β -Cristobalit basiert auf der Topologie des kubischen Diamanten. Die Siliciumatome nehmen die Position der Kohlenstoffatome ein, die Sauerstoffatome befinden sich im Mittel auf den Verbindungslinien der benachbarten Siliciumatome. Der tatsächliche Si–O–Si-Winkel verkleinert sich mit steigender Temperatur und kompensiert so den thermischen Effekt der Erhöhung des Si–O-Bindungsabstandes [118]. Dieses Modell bestätigt den gemessenen, sehr geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von β -Cristobalit ($\alpha = 5.5 \cdot 10^{-7} \text{mm}/^\circ\text{C}$). In der zeitgemittelten Form, die z.B. durch röntgenographische Verfahren ermittelt wird, nähern sich die Si–O–Si-Winkel 180° jedoch durch die Mittelung der Sauerstoffpositionen. Wird nun eine Momentaufnahme der Struktur betrachtet, so kann diese quantenchemisch modelliert werden. Jedoch zeigt diese eine starke Anisotropie und entspricht nicht der experimentell aufgeklärten β -Cristobalit-Struktur. In [119] wurde anschaulich mit Hilfe von Molekulardynamik-Rechnungen gezeigt, wie auf diesem Wege ein Vergleich möglich ist.

Zusammenfassend kann folgendes gesagt werden: Berechnungen einer Momentaufnahme der β -Cristobalit-Struktur sind nicht mit den existierenden β -Cristobalit-Strukturmodellen in Einklang zu bringen. Berechnungen mit Startstrukturen aus röntgenographischen Untersuchungen zeigen dieses Problem nicht, führen jedoch zu falschen Bindungslängen. Der Grund ist die fehlende Fähigkeit, aus der Symmetrie, die durch einen Si–O–Si-Winkel von 180° vorgegeben wird, auszurechnen. Um trotzdem den energieminierten Bindungsabstand zum Sauerstoff herzustellen, expandiert die Struktur, was sich in den zu großen Gitterparametern manifestiert (Tabelle 27). Tabelle 27 zeigt die zu großen Gitterparameter und Abbildung 31 zeigt den Aufbau des β -Cristobalit mit Sauerstoff auf den Verbindungslinien der benachbarten Siliciumatome.

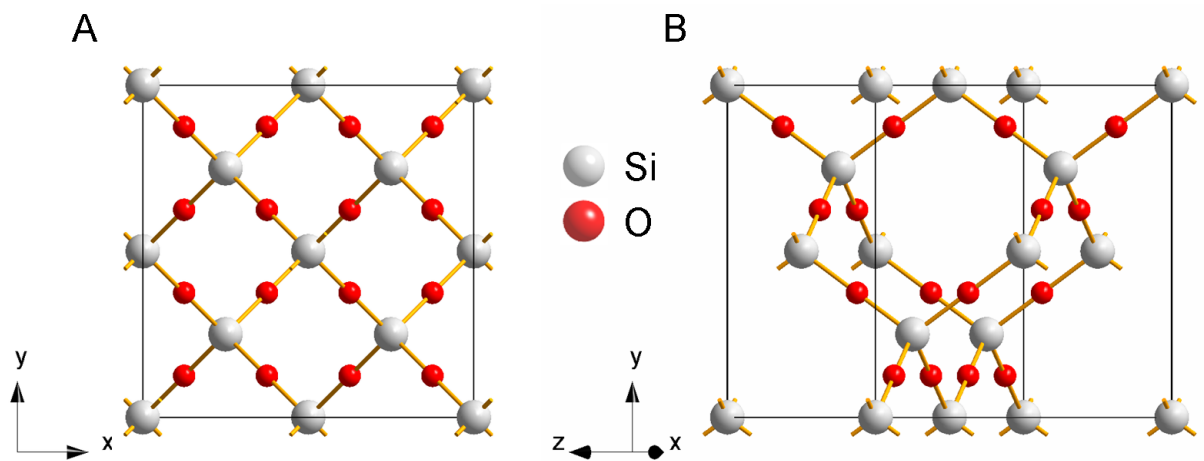


Abbildung 31: Mit VASP berechnete Struktur des β -Cristobalit
 A Einheitszelle, Blick in z -Richtung; B Einheitszelle, Blick in $[201]$ -Richtung.

Tabelle 27: Strukturparameter und Atomisierungsenthalpien aus der Berechnung der Siliciumdioxid-Modifikation β -Cristobalit.

Gitterparameter a [Å], Atomisierungsenthalpie $\Delta_A H(\text{SiO}_2)$ [kJ/mol], Abweichung zu experimentell ermittelten Werten Δ [%], Startstruktur: Raumgruppe: $Fd\bar{3}m$ (#227), Symmetrieklasse: kubisch.

Experiment	a	Δa	$\Delta_A H(\text{SiO}_2)$	$\Delta \Delta_A H(\text{SiO}_2)$	Konvergenz/Methode
Referenz ^{a,b}	7.1660	–	1847	–	Röntgenbeugung
VASP PAW-PBE	7.4607	4.0	1841	0.3	k -Punkte $4 \times 4 \times 4$, Energie-Cutoff 520 eV
MSINDO+ 3.2.1	7.4129	3.3	1940	–4.8	CCM-Supercelle $2 \times 2 \times 2$

^a [118]; ^b [112] korrigiert um -3 kJ/mol [115].

Die in diesem Kapitel durchgeführten Rechnungen zeigen, daß es sowohl mit dem DFT-Programm VASP mit dem Plane Wave-Ansatz und dem hier verwendeten PBE-Funktional, als auch mit MSINDO+ und dem neuen Parametersatz für Silicium möglich ist, die Eigenschaften der verschiedenen Modifikationen von kristallinem Siliciumdioxid in guter Übereinstimmung mit dem Experiment zu berechnen. VASP-Berechnungen zeichnen sich durch eine sehr geringe Abweichung in den Atomisierungsenthalpien gegenüber den experimentellen Werten aus. Es ist nicht möglich, Tieftemperaturphasen energetisch deutlich von Hochtemperaturphasen zu unterscheiden. Die Tieftemperaturphasen sind um -1 kJ/mol bis -2 kJ/mol stabiler. Die berechneten Gitterkonstanten sind systematisch um etwa 2% zu groß. Dies befindet sich aber noch im akzeptablen Bereich. Für die Berechnungen mit MSINDO+ ist festzuhalten, daß durch die Neuparametrisierung insbesondere die Genauigkeit in der Beschreibung von Atomisierungsenthalpien deutlich verbessert werden konnte. Mit einer Abweichung von etwa 1-2% zum experimentellen Wert und der im Gegensatz zu VASP möglichen energetischen Unterscheidung der Tief- und Hochtemperaturphasen, ist die Methode für die Untersuchung weiterer Siliciumdioxid-Systeme geeignet. Die Neuparametrisierung hat die Berechnung der Gitterparameter der untersuchten Strukturen nicht negativ beeinflusst. Die Ergebnisse liegen in etwa auf gleichem akzeptablen Niveau wie die VASP-Ergebnisse. Die Neu-Parametrisierung kann als Erfolg gewertet werden. Dabei ist festzuhalten, daß Berechnungen mit MSINDO+ im Vergleich zu Berechnungen mit VASP in deutlich kürzerer Zeit durchgeführt werden können.

7. Modellierung von Silica-Sodalithen

Der Silica-Sodalith (S-SOD) unterscheidet sich von dem Mineral Sodalith in der Zusammensetzung des Gerüsts. Beide besitzen die gleiche Strukturtypologie SOD, jedoch befinden sich im Mineral Sodalith auf den Tetraederplätzen sowohl Silicium- als auch Aluminiumatome, während im S-SOD die T-Plätze nur von Siliciumatomen besetzt werden. Dabei handelt es sich um gekappte Oktaeder mit 24 Ecken und 14 Flächen. Der Sodalith-Strukturtyp kann als eine dichteste Packung von $[4^6 6^8]$ -Käfigen aufgefasst werden [120]. Sie sind die Baueinheiten des Sodalith-Strukturtyps. Abbildung 32 zeigt eine $2 \times 2 \times 2$ -Superzelle in Polyederdarstellung. In der Einheitszelle finden sich zwei dieser Käfige. Ein Käfig befindet sich im Zentrum, der zweite setzt sich aus rein rechnerisch acht Achteln eines Käfigs zusammen, die sich an den Ecken der Elementarzelle befinden. Eine Hälfte des so entstehenden zweiten Käfigs ist zentral in Abbildung 32 zu erkennen. Im Falle des Silica-Sodalith befinden sich in

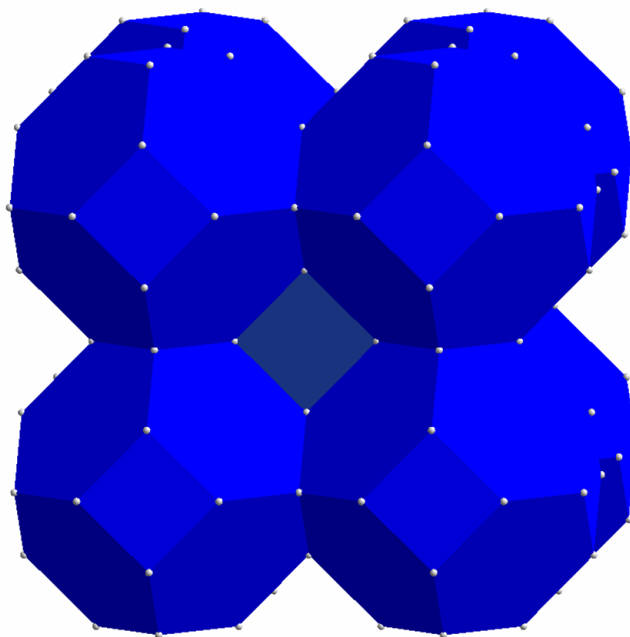


Abbildung 32: β -Käfige des SOD-Strukturtyps.

den Käfigen die Templatmoleküle. Die Elektroneutralität des Gerüsts wird im natürlichen Sodalith durch die Einlagerung von Natrium- und Chlorid-Ionen sichergestellt, wohingegen das Gerüst des S-SOD ladungsneutral ist. Silica-Sodalithe sind nur durch Synthesen zugänglich, in deren Verlauf kleine Moleküle zur Stabilisierung des Gerüsts beitragen. Da diese

strukturdirigierenden Agentien (SDAs) bei der Bildung des Festkörpers in diesem verbleiben, spricht man von Einschlussverbindungen. Im weiteren Verlauf wird der Ausdruck Templat als Synonym für strukturdirigierendes Agens verwendet. Der Mechanismus, der zur Bildung des templathaltigen Festkörpers führt, ist nicht vollständig aufgeklärt und Gegenstand der aktuellen Forschung.

Da sowohl das Gerüst, als auch die Template keine Ladungen aufweisen und da das Gerüst nicht unterbrochen ist, können die Templatmoleküle nur über schwache van-der-Waals-Kräfte, bzw. Wasserstoffbrückenbindungen des Typs X–H···O–Si, Einfluß nehmen. Zusätzlich wird über die Größe und die Form Einfluß auf das Gerüst genommen. Ist das eingeschlossene Molekül zu groß für den Käfig, so führt die Pauli-Abstoßung zur einer Energieerhöhung. Der Einfluß der Molekülform kann dabei sowohl zu einer Stabilisierung, als auch bei räumlich anspruchsvollen Molekülen zu einer Destabilisierung führen. Festzuhalten ist, daß die Synthese ohne SDA nicht zum Silica-Sodalith, sondern zu thermodynamisch stabileren Phasen führt. Das Templatmolekül muss in stöchiometrischen Mengen in der Reaktionslösung vorhanden sein. Ist es verbraucht, so stoppt der Aufbau des Silica-Sodalith. Als Template wurden bereits – in der Reihenfolge ihrer Publikation – folgende Substanzen eingesetzt: Ethylenglycol (EG) [121], Trioxan (TR) [122], Dioxolan (DI) [123], Ethanolamin (EA) [124], Ethylendiamin (ED) [124], Dioxan (DO) [125], Pyrrolidin (PY) [126] und Ethylamin (ET) [126]. Tabelle 28 zeigt die für die verschiedenen Silica-Sodalithe experimentell ermittelten Raumgruppen und Gitterparameter. Die aus den Synthesen erhaltenen Festkörper haben eine identische Konnektivität des Gerüsts, allerdings unterscheiden sie sich in ihrer Symmetrie: Silica-Sodalithe kristallisieren in den Raumgruppen $Im\bar{3}m$ (#229) oder $I\bar{4}3m$ (#217). Die Strukturen unterschieden sich im wesentlichen durch eine leichte Verschiebung der Sauerstoffatome gegeneinander. Die Symmetrie erniedrigt sich durch diese Verschiebung von $Im\bar{3}m$ (zentrosymmetrisch) zu $I\bar{4}3m$ (nichtzentrosymmetrisch). Im späteren Verlauf des Kapitels sind in Abbildung 35 die Gerüststrukturen in den beiden Raumgruppen nebeneinander dargestellt.

Eingeschlossene Templatmoleküle können den Käfig nicht zerstörungsfrei verlassen, da sie größer als die Käfigfenster sind. Am Beispiel der experimentell erhaltenen ETS-SOD-Struktur wurde an einem Sechseringfenster ein Durchmesser von 5.13 Å zwischen den Zentren gegenüberliegender Sauerstoffatome gemessen. Als Grundlage für den zur Verfügung

Tabelle 28: Synthetisierte Silica-Sodalith-Verbindungen. Gitterparameter a [Å], kubische Metrik.

Name	Templat	a	Raumgruppe	Lit.
EGS-SOD ^a	Ethylenglycol C ₂ H ₆ O ₂	8.830	$Im\bar{3}m$ (#229), $I\bar{4}3m$ (#217)	[121]
TRS-SOD ^b	Trioxan C ₃ H ₆ O ₃	8.836	$I\bar{4}3m$ (#217)	[122]
ETS-SOD ^b	Ethylamin C ₂ H ₇ N	8.846	$I\bar{4}3m$ (#217)	[126]
EAS-SOD ^a	Ethanolamin C ₂ H ₇ NO	8.858	$Im\bar{3}m$ (#229)	[124]
EDS-SOD ^a	Ethylendiamin C ₂ H ₈ N ₂	8.861	$Im\bar{3}m$ (#229)	[124]
DIS-SOD ^b	Dioxolan C ₃ H ₆ O ₂	8.868	$Im\bar{3}m$ (#229)	[123]
DOS-SOD ^a	Dioxan C ₄ H ₈ O ₂	8.874	$Im\bar{3}m$ (#229)	[125]
PYS-SOD ^b	Pyrrrolidin C ₄ H ₉ N	8.884	$I\bar{4}3m$ (#217)	[126]

^a Synthese solvothermal; ^b Synthese hydrothermal.

stehenden Raum zwischen diesen wird zweimal der van-der-Waals-Radius von Sauerstoff (1.52 Å) abgezogen. Damit beträgt die Porenweite des Fensters etwa 3 Å. Nur sehr kleine Moleküle oder Atome wie H₂ und He, bei erhöhten Temperaturen auch O₂, N₂, CO oder CO₂, können diese Öffnung passieren. Die Templatmoleküle sind hierfür zu groß. Diese Beobachtung spielt eine wichtige Rolle bei der Detemplatisierung, hat aber auch direkte Konsequenzen für Berechnungen an den Silica-Sodalithen. In den Rechnungen kann sicher davon ausgegangen werden, daß sich nur ein einzelnes Templatmolekül in einem Käfig befindet.

Die Detemplatisierung des Silica-Sodaliths erfolgt bei hohen Temperaturen in Gegenwart von Sauerstoff. Bei ihrer Zersetzungstemperatur pyrolysieren die organischen Templatmoleküle und etwa oberhalb 500 °C werden die Pyrolyseprodukte oxidiert [127]. An der Farbänderung des Sodalithen, der zunächst durch im Rahmen der Pyrolyse entstandenen Kohlenstoff schwarz gefärbt ist, hin zu einem weißen Produkt kann der Reaktionsverlauf verfolgt werden. Eine Calcinationsdauer von 12 Wochen bei einer Temperatur von 920 °C (und damit unterhalb der Phasenumwandlungstemperatur in eine dichte Phase bei ca. 1000 °C) führte zu einem weißen Produkt [127]. Die Detemplatisierung ist stark diffusionsgehemmt, da sowohl ein Teil der Edukte (Luftsauerstoff) als auch die Produkte aufgrund ihrer Größe nur schlecht diffundieren können. Die Anzahl der verbundenen noch gefüllten Käfige verringert die „Sprungwahrscheinlichkeit“ zusätzlich. Es kann davon ausgegangen werden, daß sich durch die erhöhte Temperatur und damit stärkere Gitterschwingungen die Größe des Austrittsfensters im Mittel nur wenig erhöht, da diesem Effekt ein negativer

linearer thermischer Ausdehnungskoeffizient von $\alpha = -5.3 \cdot 10^{-6} \text{mm}/^\circ\text{C}$ der templatfreien Käfige entgegenwirkt [127]. Jedoch ist durch einen „breathing mode“ das Fenster für einen gewissen Zeitraum vergrößert. Dadurch existiert eine größere Öffnung und die Edukte und Produkte der Detemplatisierung, die im Grenzbereich dieser Betrachtung liegen, können den Käfig dennoch verlassen. Kinetische Durchmesser einiger möglicher Edukte, Produkte oder Atmosphärgase: O_2 3.5 Å, N_2 3.6 Å, CO_2 3.3 Å.

Das durch die vollständige Calcination entstandene Produkt konnte bei Raumtemperatur in der Raumgruppe $R\bar{3}$ (#148) indiziert werden [127]. In einer daraus abgeleiteten pseudokubischen Form wird die Symmetrierniedrigung im Vergleich zu den Raumgruppen $Im\bar{3}m$ (#229) oder $I\bar{4}3m$ deutlicher (Abbildung 36), man spricht dann von einer kollabierten Silica-Sodalith-Struktur. Diese wandelt sich bei 137°C in die kubische Hochtemperaturphase um. Bei dem in den Tabellen 29 und 30 angegebenen Referenzwert für die Gitterkonstante der kubischen Phasen handelt es sich um die gemessene Hochtemperaturphase bei 370°C . Die Zuordnung zu einer Raumgruppe, $Im\bar{3}m$ (zentrosymmetrisch) oder $I\bar{4}3m$ (nichtzentrosymmetrisch), konnte in Lit. [127] nicht getroffen werden. Es kann nicht ausgeschlossen werden, daß in der detemplatisierten Silica-Sodalith-Phase noch Abbauprodukte oder Atmosphärgase vorliegen, die einen Einfluß auf die Struktur haben. Experimentell konnten noch keine Untersuchungen unter erhöhtem Druck an detemplatisierten Silica-Sodalithen durchgeführt werden.

Das Silica-Sodalith-System spielt eine wichtige Rolle als Modellsystem. Es ist unter den Clathrasilen der einzige Gerüsttyp, der kleine Kavitäten nur eines Typs aufweist. Damit vereinfacht sich das zu untersuchende System. Die $[4^66^8]$ -Käfige sind sogenannte Baueinheiten in wichtigen Zeolithtypen (Zeolith A, Zeolith X, Zeolith Y, Faujasit). Wassermoleküle spielen hier im Gegensatz zu den alumosilicatischen Zeolithen keine Rolle. Da eine Reihe von kleinen Templat-Molekülen zur Bildung des S-SOD führt ergibt sich die Möglichkeit, vergleichend gemeinsame Eigenschaften oder Unterschiede herausstellen. Damit könnte ein Beitrag für das Verständnis des Templat-Bildungs-Mechanismus silicatischer poröser Festkörper erbracht werden.

Für die quantenchemische Untersuchung eignet sich das Silica-Sodalith-System, da durch den rein silicatischen Aufbau der Einfluß durch Fremdatome und von ionischen Ladungen im

Gitter zunächst unberücksichtigt bleiben kann, weshalb sich die Komplexität der Fragestellung verringert. Außerdem bleibt die Größe des Systems mit 36 Atomen (12 Silicium- und 24 Sauerstoffatome) plus der zweifachen Anzahl der Templatmolekül-Atome in der Einheitszelle für quantenchemische Methoden – wie anhand von MSINDO- und VASP-Rechnungen in diesem Kapitel gezeigt wird – handhabbar.

7.1. Berechnete Stoffeigenschaften von detemplatisierten Silica-Sodalithen

Alle Rechnungen in diesem Kapitel werden unter freier Optimierung der Energie und Freigabe aller Gitterparameter durchgeführt ($P1$ -Symmetrie). Zunächst wurde die Kristallstruktur des templatfreien Silica-Sodalithen in den Raumgruppen $Im\bar{3}m$ (#229), $I\bar{4}3m$ (#217) bzw. $R\bar{3}m$ (#148) untersucht. Als Startstrukturen für die Energie-Optimierung wurden die aus Röntgenbeugung gewonnenen kristallographischen Daten und Lagekoordinaten verwendet. Es wurden Berechnungen mit dem Programm MSINDO+ mit einer $2 \times 2 \times 2$ -CCM-Superzelle und mit dem Programm VASP mit dem PBE-Funktional, einem $4 \times 4 \times 4$ - k -Punkt-Netz und einem Energie-Cutoff von 520 eV durchgeführt. Abbildung 33 zeigt die energieoptimierte Struktur, die aus MSINDO-Rechnungen erhalten wurde, in der Raumgruppe $Im\bar{3}m$ (#229).¹⁶ Es ist zu erkennen, daß die hohe Symmetrie in der Optimierung erhalten blieb, obwohl Gitterkonstanten, -winkel oder -volumen frei variabel waren.

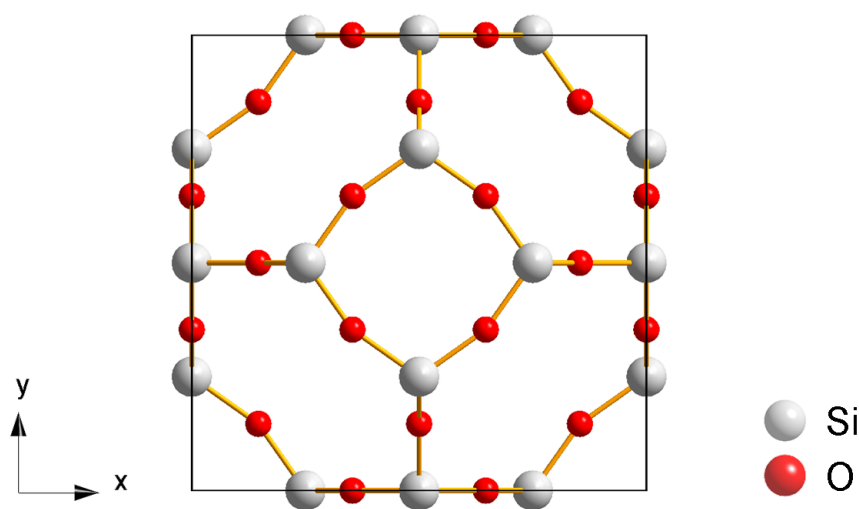


Abbildung 33: Energieoptimierte Struktur der MSINDO+-Berechnung des templatfreien Silica-Sodaliths in der Raumgruppe $Im\bar{3}m$ (#229).

¹⁶Bei nahezu identischen Strukturen wird nur eine Struktur beispielhaft abgebildet.

In Tabelle 29 werden die Ergebnisse der Berechnungen mit VASP und MSINDO+ mit experimentellen Daten verglichen. Beide errechneten Gitterparameter weichen um ca. 0.2 Å vom experimentellen ermittelten Wert ab. Es muss jedoch bemerkt werden, daß es sich – wie bereits oben ausgeführt – um die Hochtemperaturphase handelt und die Raumgruppe nicht abschließend ermittelt werden konnte.¹⁷ Die Abweichung von den berechneten Gitterparametern in $Im\bar{3}m$ und $I\bar{4}3m$ kann hier einen entscheidenden Hinweis auf die tatsächliche Symmetrie geben. Die Strukturparameter der MSINDO- und VASP-Rechnungen weisen untereinander eine hohe Übereinstimmung auf. Schwingungsrechnungen ergaben aufgrund von festgestellten imaginären Frequenzen, daß es sich bei den berechneten Strukturen in Raumgruppe $Im\bar{3}m$ (#229) um einen Übergangszustand (Sattelpunkt) handeln muss. Die Energie-Optimierungsalgorithmen in MSINDO+ und VASP sind jedoch nicht in der Lage den Sattelpunkt zu verlassen.

Tabelle 29: Mit VASP und MSINDO+ berechnete Strukturparameter für Silica-Sodalith. Startstruktur in Raumgruppe $Im\bar{3}m$ (#229), $\alpha = 90^\circ$. Gitterparameter/Abstände a, d [Å], Volumen V [Å³], Bindungswinkel \angle [°].

Eigenschaft	Experiment ^a	VASP	MSINDO ^{Si*}
a	8.812	9.010	9.017
V	684.3	731.5	724.5
$d(\text{Si-O})$	1.585	1.619	1.611
$\angle(\text{Si-O-Si})$	158.5	159.2	160.5
$\angle(\text{O-Si-O})$	108.5–111.4	108.8–110.8	109.4–109.5

^a [127].

¹⁷Die Gitterparameter sind identisch, jedoch sind die Lageparameter der Sauerstoffatome verschieden.

Die mit MSINDO+ berechnete energieminierte Struktur für Silica-Sodalith in der Raumgruppe $I\bar{4}3m$ ist in Abbildung 34 zu sehen. Man kann deutlich die Auslenkung der Sauerstoffatome erkennen, die der Symmetrierniedrigung gegenüber der Raumgruppe $Im\bar{3}m$ (#229) entspricht. Für die berechneten Gitterparameter in der Raumgruppe $I\bar{4}3m$ (#217)

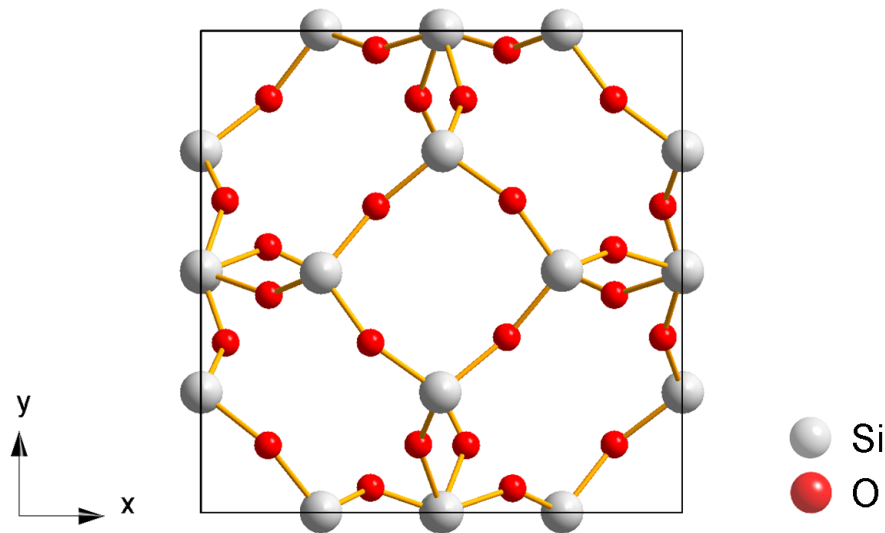


Abbildung 34: Energieoptimierte Struktur der MSINDO+-Berechnung des Silica-Sodaliths in der Raumgruppe $I\bar{4}3m$ (#217).

ist die Übereinstimmung mit den experimentell erhaltenen Werten deutlich verbessert. Die VASP-Berechnung ergibt einen um 0.065 \AA größeren Wert für a , MSINDO+ liefert einen um -0.031 \AA kleineren Wert. Der experimentell erhaltene Winkel $\angle(\text{Si-O-Si})$ liegt mit 157.5° sehr nahe dem Wert für den Winkel in Raumgruppe $Im\bar{3}m$ (#229) von 158.5° . Die Rechnungen zeigen hier einen deutlich verkleinerten Winkel. Möglicherweise zeigt sich hier der Einfluß der Mittelung von Sauerstoffpositionen durch die Auswerteverfahren der Röntgenbeugung im Zusammenspiel mit der erhöhten Temperatur. Auch kann nicht ausgeschlossen werden, daß im Silica-Sodalith verbleibende gasförmige Spezies zu dieser Differenz beitragen. Auf Seiten der quantenmechanischen Rechnungen kann ein methodenbasiert zu großer Silicium-Sauerstoff-Abstand der Grund für die Abweichungen sein. Dieser bedingt folgerichtig einen gegenüber dem Experiment verkleinerten Winkel. Damit spricht dennoch, insbesondere aufgrund des Gitterparameters a , viel für eine Strukturlösung und -verfeinerung der Röntgenbeugungsdaten in Raumgruppe $I\bar{4}3m$ (#217). Abbildung 35 stellt beide Raumgruppen noch einmal für die mit VASP optimierten Strukturen gegenüber.

Tabelle 30: Mit VASP und MSINDO+ berechnete Strukturparameter für Silica-Sodalith. Startstruktur in Raumgruppe $\bar{I}43m$ (#217), $\alpha = 90^\circ$. Gitterparameter/Abstände a, d [Å], Volumen V [Å³], Bindungswinkel \angle [°].

Eigenschaft	Experiment ^a	VASP	MSINDO ^{Si*}
a	8.812	8.877	8.781
V	684.3	699.5	677.0
$d(\text{Si-O})$	1.588	1.624	1.618–1.622
$\angle(\text{Si-O-Si})$	157.5	150.3	143.5–151.9
$\angle(\text{O-Si-O})$	108.9–110.4	108.8–110.8	107.6–112.2

^a [127].

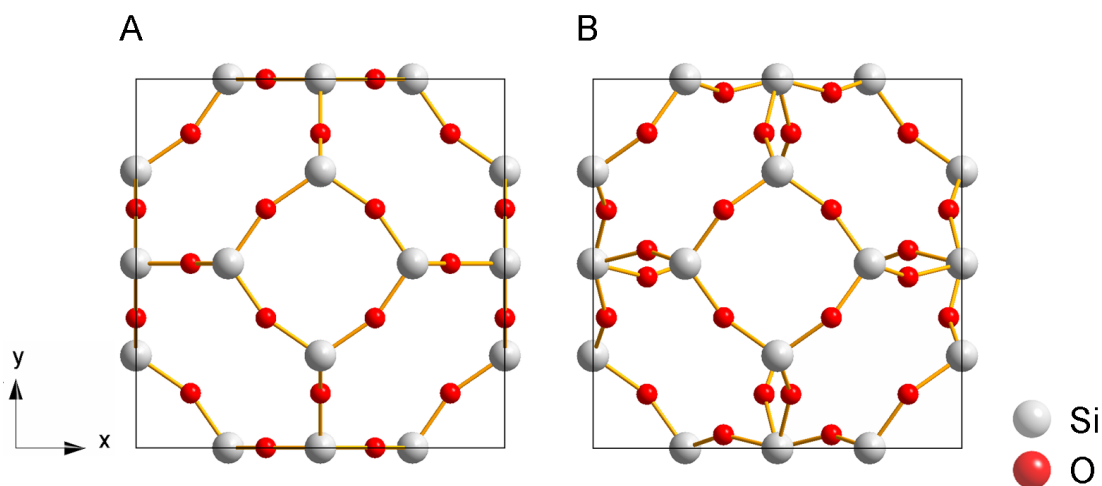


Abbildung 35: Vergleich der energieoptimierten Strukturen von Silica-Sodalith mit VASP. A: in Raumgruppe $Im\bar{3}m$ (#229); B: in Raumgruppe $\bar{I}43m$ (#217).

Die in der Raumgruppe $R\bar{3}$ (#148) auftretende Niedertemperaturform des detemplatisierten Silica-Sodaliths wird in den Berechnungen als pseudokubische Struktur energieoptimiert. Damit ist eine bessere Vergleichbarkeit gegenüber den kubischen Formen gegeben (Abbildung 36). Einen zusätzlichen Einblick gewährt die Stereoabbildung 37. Tabelle 31 stellt die

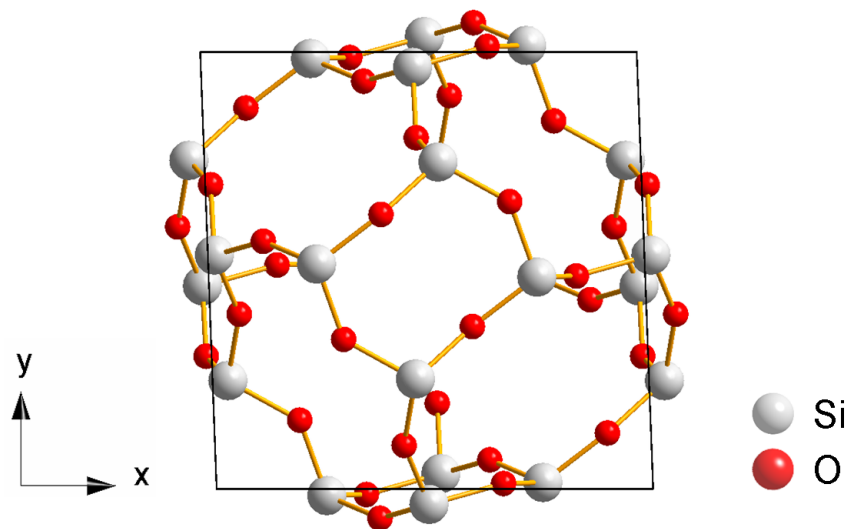


Abbildung 36: Energieoptimierte Struktur der MSINDO+-Berechnung des Silica-Sodaliths in der von der Raumgruppe $R\bar{3}$ (#148) abgeleiteten pseudokubischen Form.

experimentell ermittelten Parameter für die Raumgruppe $R\bar{3}$ den Berechnungen gegenüber. Beide Rechnungen weisen für a nur eine geringe Abweichung von $\pm 0.05 \text{ \AA}$ gegenüber dem Experiment auf. Es ist deutlich der gegenüber $Im\bar{3}m$ und $I\bar{4}3m$ verringerte Winkel $\angle(\text{Si-O-Si})$ durch die starke Verkipfung der Tetraeder zu erkennen.

Tabelle 31: Mit VASP und MSINDO+ berechnete Strukturparameter für Silica-Sodalith. Die Startstruktur in Raumgruppe $R\bar{3}$ (#148) wurde in eine pseudokubische Elementarzelle überführt, um diese besser mit Berechnungen aus den Tabellen 29 und 30 vergleichen zu können. Gitterparameter/Anstände a , d [Å], Volumen V [Å³], Bindungswinkel \angle [°].

Eigenschaft	Experiment ^a	VASP	MSINDO ^{Si*}
a	8.699	8.734	8.647
$\angle\alpha$	92.1	93.1	92.1
V	643.4	663.3	645.2
$d(\text{Si-O})$	1.538–1.618	1.623–1.630	1.620–1.627
$\angle(\text{Si-O-Si})$	150.8–151.7	145.1–150.4	137.5–153.7
$\angle(\text{O-Si-O})$	106.6–111.4	108.0–110.3	106.5–115.4

^a [127].

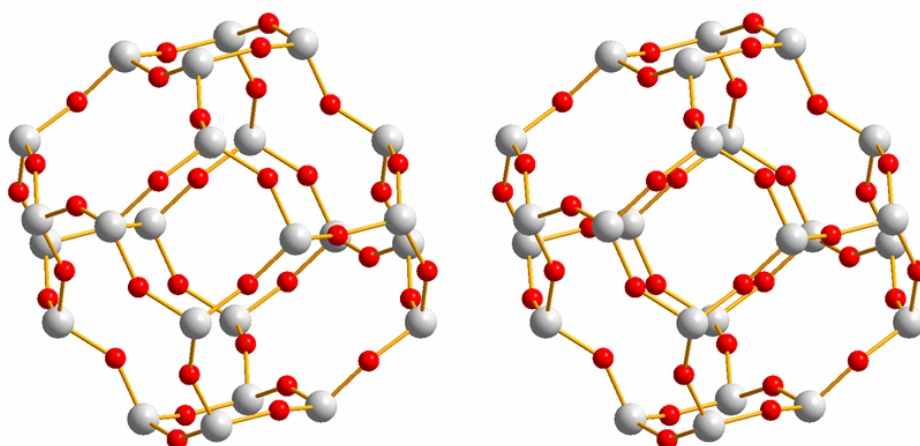


Abbildung 37: Stereobild der energieoptimierten Struktur des Silica-Sodalith in der aus Raumgruppe $R\bar{3}$ (#148) abgeleiteten pseudokubischen Form, berechnet mit VASP.

Sowohl in den Rechnungen mit MSINDO+^{Si*} als auch mit VASP können die experimentell ermittelten Strukturparameter gut reproduziert werden. Die Rechnungen stützen die Einordnung der detemplatisierten Hochtemperaturphase in die Raumgruppe $I\bar{4}3m$ (#217). Die mit den beiden Methoden berechnete Energieabstufungen der verschiedenen Phasen (Tabelle 32) zeigen eine deutliche Parallele zu den Ergebnissen für die dichten kristallinen Phasen auf Seite 117. Die Berechnungen mit VASP führen wiederum nur zu geringen Unterschieden in den Atomisierungsenthalpien, jedoch ist die energieoptimierte Struktur in Übereinstimmung mit Lit. [114] in der Raumgruppe $I\bar{4}3m$ (#217) stabiler als die hochsymmetrische Phase in $Im\bar{3}m$ (#229). In den MSINDO+^{Si*} Berechnungen führt die Optimierung in der Raumgruppe $I\bar{4}3m$ (#217) ebenfalls zu der stabilsten Phase. Die in den Energie-Optimierungsrechnungen erhaltene Struktur in der hochsymmetrischen Raumgruppe $Im\bar{3}m$ (#229) ist in etwa ebenso stabil wie die stark verzerrte Struktur in $R\bar{3}$ (#148).

Tabelle 32: Strukturparameter und Atomisierungsenthalpien der verschiedenen Silica-Sodalith-Rechnungen.
 Gitterparameter a [Å], Atomisierungsenthalpie $\Delta_A H(\text{SiO}_2)$ [kJ/mol].

Raumgruppe	VASP		MSINDO	
	a	$\Delta_A H(\text{SiO}_2)$	a	$\Delta_A H(\text{SiO}_2)$
$Im\bar{3}m$ (#229)	9.010	1842.7	9.017	1835.7
$I\bar{4}3m$ (#217)	8.877	1843.3	8.781	1867.0
pseudo-kubisch ^a	8.734	1842.7	8.647	1839.0

^a Abgeleitet aus $R\bar{3}$ (#148).

Für die in den Raumgruppen $R\bar{3}$ (#148) und $Im\bar{3}m$ (#229) mit VASP sowie in Raumgruppe $Im\bar{3}m$ (#229) mit MSINDO+^{Si*} optimierten Strukturen wurde das druckabhängige Verhalten untersucht. Der Vergleich des Druckverhaltens der beiden Strukturen ist deshalb interessant, weil die detemplatisierte Form des Silica-Sodaliths in der erstgenannten Raumgruppe kristallisiert und die Hochtemperaturform möglicherweise in der Raumgruppe $Im\bar{3}m$ (#229) vorliegt. Für diese Untersuchungen werden das Zellvolumen bzw. die Gitterparameter systematisch um den Wert im Energieoptimum ausgelenkt und die Struktur in der neuen Einheitszelle optimiert. Mit Hilfe der Murnaghan-Gleichung [128] (63) und dem Programm MULFAS [129] wurden die Daten gefittet.

$$E(V) = E_0 + BV_0 \left[\frac{1}{B'(B' - 1)} \left(\frac{V_0}{V} \right)^{B'-1} + \frac{V}{B'V_0} - \frac{1}{B' - 1} \right] \quad (63)$$

Der Fit hängt von vier Parametern ab: der Gleichgewichtsenergie E_0 , dem Gleichgewichtsvolumen V_0 , dem bulk modulus B (identisch mit dem Kompressionsmodul K) und der druckabhängigen Ableitung B' . Die volumenabhängige Energieänderung ist in Abbildung 38 für die mit VASP berechneten Silica-Sodalithe in den Raumgruppen $R\bar{3}$ (#148) und $Im\bar{3}m$ (#229) dargestellt. Die druckabhängige Änderung des Volumens folgt dem Verlauf in Abbildung 39. Für den templatfreien Silica-Sodalithen ergeben die Berechnungen in der Raumgruppe $R\bar{3}$ (#148) folgende Werte: $E_0 = -1843 \text{ kJ/mol}$, $V_0 = 665 \text{ \AA}^3$, $B = 18 \text{ GPa}$, $B' = -1.82$. Berechnungen für die Raumgruppe $Im\bar{3}m$ (#229) ergeben: $E_0 = -1843 \text{ kJ/mol}$, $V_0 = 732 \text{ \AA}^3$, $B = 105 \text{ GPa}$, $B' = 2.48$. In Lit. [114] und Lit. [130] wurden mit Werten von $B = 93 \text{ GPa}$ und $B = 122 \text{ GPa}$ für $Im\bar{3}m$ (#229) vergleichbare Werte durch quantenchemische Rechnungen erhalten. Berechnungen des Silica-Sodaliths mit MSINDO+ in der gleichen Raumgruppe weichen für den bulk modulus etwas stärker ab, liegen aber in ähnlicher Größenordnung ($E_0 = -1836 \text{ kJ/mol}$, $V_0 = 731 \text{ \AA}^3$, $B = 160 \text{ GPa}$, $B' = -1.32$). Am Beispiel der pseudokubischen Tieftemperaturphase wird in Tabelle 33 gezeigt, daß Volumenänderungen in erster Linie durch die Änderung des $\angle(\text{Si-O-Si})$ -Winkels erfolgen. Dieses ist als RUMs (Rigid Units Modes)-Modell bekannt und führt die Gitterdynamik in erster Linie auf Schwingungen der Sauerstoffatome und auf starre Tetraedereinheiten zurück [131]. Aus dem Energie-Volumen-Diagramm in Abbildung 38 ist abzulesen, daß es sich bei der Tieftemperaturphase ($R\bar{3}$ (#148)) um die unter hohen Drücken stabilere Phase handelt, ihre Kompressibilität ist größer. Die Stabilität der Hochtemperaturphase ($Im\bar{3}m$) nimmt

bei steigendem Druck schneller ab, sie ist insgesamt über einen kleineren Volumenbereich stabil. Aus eigenen Rechnungen zum Druckverhalten des Silica-Sodaliths wird in Lit. [132] geschlossen, daß es nicht notwendig ist, Templatmoleküle in die Berechnungen einzubeziehen. Gleichzeitig wird jedoch auf das unterschiedliche Kompressionsverhalten verschiedener templatisierter Silica-Sodalithe hingewiesen. Daß der detemplatisierte Silica-Sodalith einer weiteren Phasenumwandlung in die Tieftemperaturphase $R\bar{3}$ unterliegt, wurde in Lit. [127] festgestellt. Welchen Einfluß Templatmoleküle auf das Druckverhalten des Silica-Sodaliths haben, können schlußendlich nur Labor-Experimente an der detemplatisierten Form zeigen. Es spricht jedoch nichts dagegen quantenchemisch Untersuchungen mit und ohne Template durchzuführen, um einerseits Aussagen über das Druckverhalten templatisierter Silica-Sodalithe zu erhalten und andererseits um Aussagen über das Druckverhalten templatfreier Silica-Sodalithe zu erhalten.

Tabelle 33: Mit VASP berechnete rechts und links des Minimums liegende Strukturparameter für Silica-Sodalith. Die Startstruktur in Raumgruppe $R\bar{3}$ (#148) wurde in eine pseudokubische Struktur überführt. Gitterparameter/Anstände a , d [Å], Volumen V [Å³], Bindungswinkel \angle [°].

Eigenschaft	Kompression	Gleichgewichtslage	Expansion
a	8.543	8.734	8.908
$\angle\alpha$	93.1	93.1	93.1
V	620.7	663.3	703.6
$d(\text{Si-O})$	1.622–1.627	1.623–1.630	1.621–1.635
$\angle(\text{Si-O-Si})$	144.1–141.7	145.1–150.4	147.4–159.8
$\angle(\text{O-Si-O})$	107.0–111.2	108.0–110.3	107.5–111.4

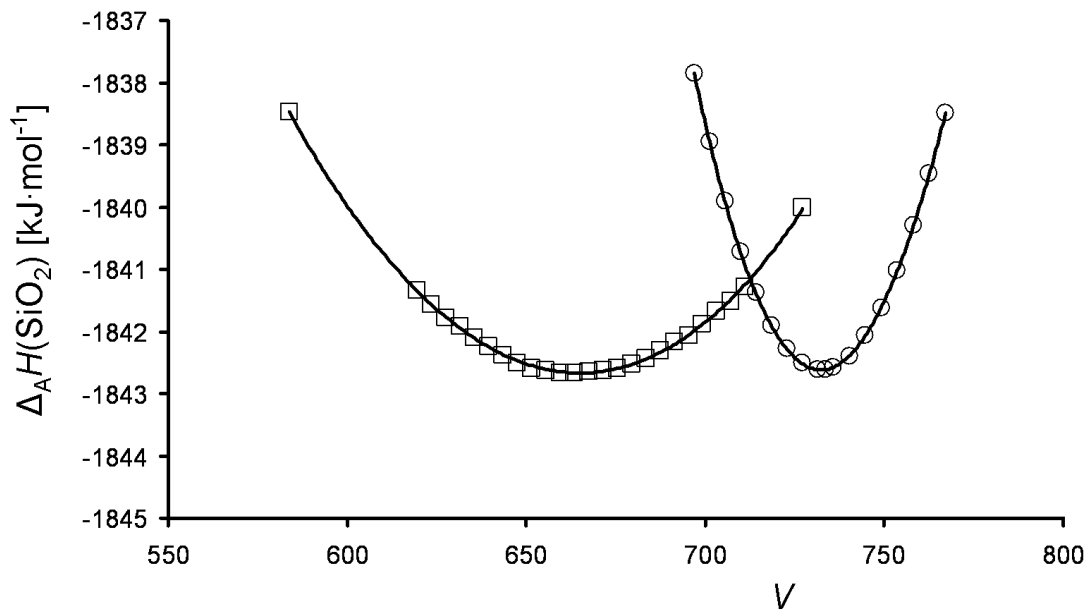


Abbildung 38: Volumen-Energie-Relation der in den Raumgruppen $R\bar{3}$ (#148) (Quadrate) und $Im\bar{3}m$ (#229) (Kreise) optimierten Silica-Sodalith-Strukturen berechnet mit VASP. Volumen V in \AA^3 , Atomisierungsenthalpien $\Delta_A H(\text{SiO}_2)$ in kJ/mol .

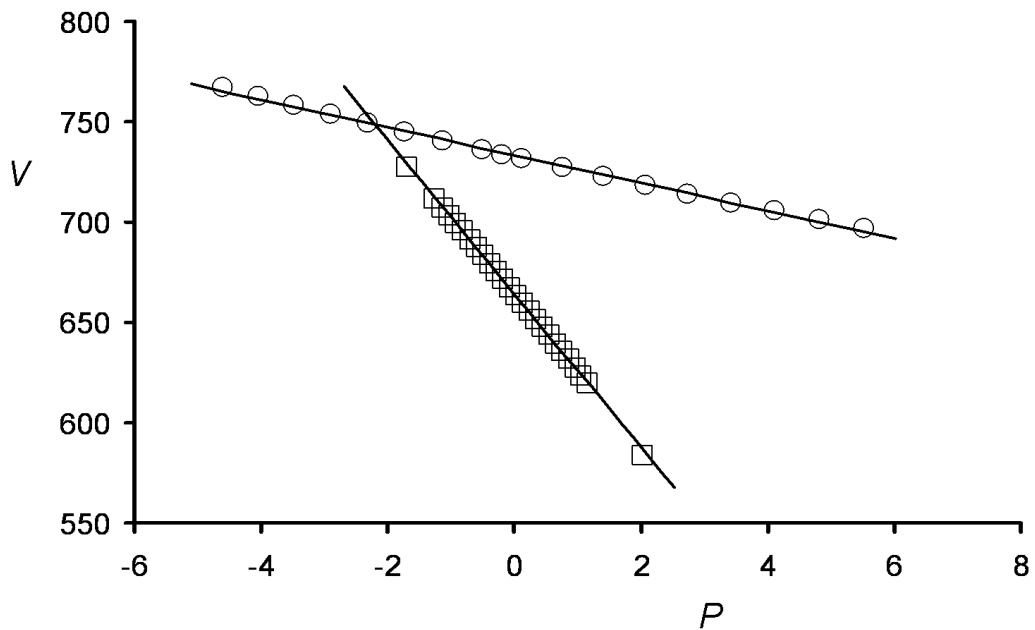


Abbildung 39: Druckverhalten der in den Raumgruppen $R\bar{3}$ (#148) (Quadrate) und $Im\bar{3}m$ (#229) (Kreise) mit VASP optimierten Silica-Sodalith-Strukturen. Volumen V in \AA^3 , Druck p in GPa.

7.2. Modellierung von templathaltigen Silica-Sodalithen

Um festzustellen, welchen Einfluß ein SDA auf die Kristallstruktur des Silica-Sodalith hat, ist es sinnvoll, nicht nur den Einfluß von Molekülen zu untersuchen, mit denen der Sodalith gebildet wird, sondern Unterschiede herauszustellen, in dem man auch Moleküle wählt, die nicht zum Silica-Sodalith-Typ führen. Hier wird neben den Templatmolekülen Ethylamin (ET) und Trioxan (TR), mit denen S-SOD synthetisiert werden kann, zusätzlich Hydrazin (HY) gewählt, das etwas zu klein ist. Ein Molekül, das den Käfig nahezu vollständig ausfüllen würde, ist das hypothetische Hexaoxaadamantan-Molekül (HA) [134]. Es gilt zu beachten, daß die hier durchgeführten Berechnungen nur eine Momentaufnahme der Position des organischen Moleküls im Käfig sind. Eine zeitaufwendige Betrachtung der Dynamik dieser

Tabelle 34: Mit VASP und MSINDO+ berechnete Gitterparameter für unterschiedlich templatisierte Silica-Sodalithe. Startstruktur in Raumgruppe $I\bar{4}3m$ (#217). Gitterparameter a [Å].

Methode	S-SOD(#217)	HYS-SOD	ETS-SOD	TRS-SOD	HAS-SOD	S-SOD(#229)
VASP	8.877	8.870	8.930	8.980	9.016	9.010
MSINDO+	8.781	8.900	8.906	8.910	8.918	9.017
Experiment	8.812 ^a	—	8.846	8.836	—	—

^a Die S-SOD-Hochtemperaturphase wird als #229 indiziert.

Systeme hat nicht stattgefunden, es ist aber in beiden Programmen möglich, dynamische Prozesse zu simulieren. Die Ergebnisse der statischen Berechnungen in den Raumgruppen $Im\bar{3}m$ (#229) und $I\bar{4}3m$ (#217) ohne Template werden in Tabelle 34 gegenübergestellt. In Tabelle 35 sind die Strukturparameter für die mit VASP berechneten Silica-Sodalithe aufgeführt, und in Tabelle 36 jene die mit MSINDO+ berechnet wurden. In der Abbildung

Tabelle 35: Mit VASP berechnete Strukturparameter für templathaltige Silica-Sodalithe. Startstruktur in Raumgruppe $I\bar{4}3m$ (#217). Gitterparameter/Abstände a , d [Å], Volumen V [Å³], Bindungswinkel \angle [°].

Eigenschaft	S-SOD(#217)	HYS-SOD	ETS-SOD	TRS-SOD	HAS-SOD	S-SOD(#229)
a	8.877	8.870	8.930	8.980	9.016	9.010
V	699.5	698.6	712.1	725.6	732.8	731.5
$d(\text{Si-O})$	1.624	1.618–1.625	1.619–1.626	1.619–1.621	1.622	1.619
$\angle(\text{Si-O-Si})$	150.3	148.3–154.2	145.8–161.6	152.1–161.5	158.4–158.7	159.2
$\angle(\text{O-Si-O})$	108.8–110.8	108.0–111.1	108.8–111.9	108.0–111.1	107.4–111.3	108.8–110.8

Tabelle 36: Mit MSINDO+ berechnete Strukturparameter für templathaltige Silica-Sodalithe. Startstruktur in Raumgruppe $I\bar{4}3m$ (#217). Gitterparameter/Abstände a , d [Å], Volumen V [Å³], Bindungswinkel \angle [°].

Eigenschaft	S-SOD(#217)	HYS-SOD	ETS-SOD	TRS-SOD	HAS-SOD	S-SOD(#229)
a	8.781	8.900	8.930	8.980	8.918	9.017
V	677.0	705.1	706.3	707.5	709.3	731.3
$d(\text{Si-O})$	1.618–1.622	1.617–1.620	1.616–1.623	1.616–1.625	1.614–1.627	1.611
$\angle(\text{Si-O-Si})$	143.5–151.9	152.7–153.6	149.6–158.2	148.0–155.1	149.2–155.9	160.5
$\angle(\text{O-Si-O})$	107.6–112.1	106.2–111.7	106.9–111.6	106.4–112.6	106.8–112.8	109.4–109.5

40 sind die mit VASP berechneten energieoptimierten Strukturen von HY- und ET-S-SOD dargestellt. Die Abbildungen der Berechnungen mit MSINDO+ zeigen keine großen Abweichungen zu den dargestellten Ergebnissen der VASP-Berechnungen.

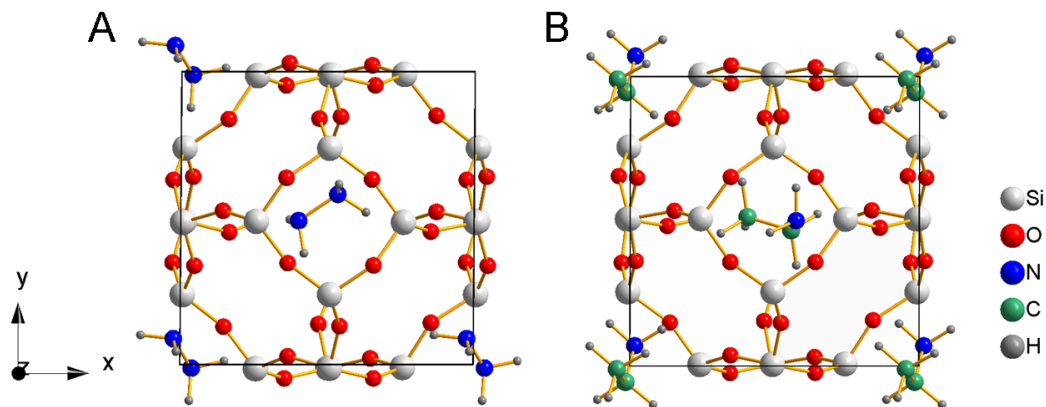


Abbildung 40: Energie-optimierte Silica-Sodalith-Strukturen aus Berechnungen mit VASP. A: HYS-SOD, B: ETS-SOD.

Einen räumlichen Eindruck der Anordnung des Templates in einem Sodalithkäfig vermittelt das Stereobild in Abbildung 41. Abbildung 42 zeigt die mit VASP berechneten energieopti-

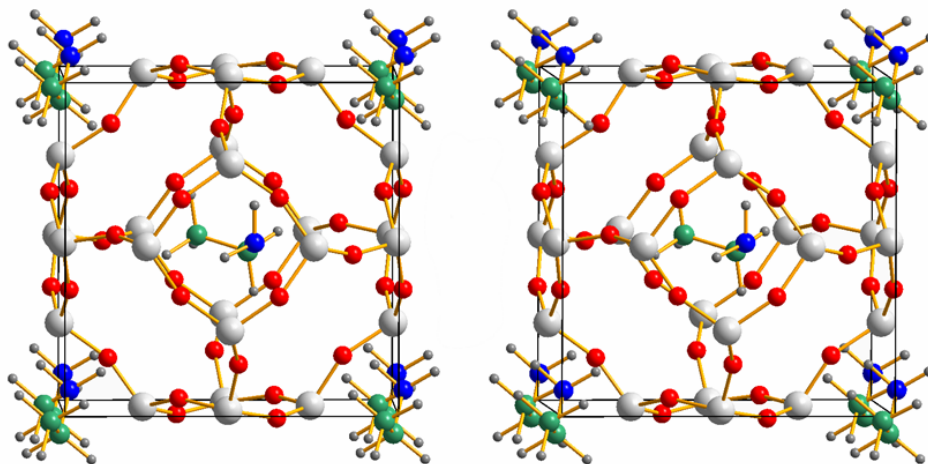


Abbildung 41: Stereobild der Energie-optimierten Struktur von ETS-SOD in der Raumgruppe $I\bar{4}3m$ (#217), berechnet mit VASP.

mierten Strukturen von TRS- und HAS-SOD. Es ist auf den ersten Blick zu erkennen, daß die Auslenkung der Sauerstoffatome mit steigender Templatgröße, bzw. wachsendem Gitterparameter a , abnimmt. Die Struktur nähert sich für die Wirtsstruktur der Raumgruppe $Im\bar{3}m$ (#229) an. Die für das Molekül vorgegebene Startposition hat sich während der Optimierung nicht verändert. Im Vergleich dazu zeigen die mit MSINDO+ energieoptimierten Strukturen von TRS- und HAS-SOD in Abbildung 43 eine deutliche Positionsänderung im

Käfig. Zusätzlich ist eine gegenüber den VASP-Berechnungen verstärkte Auslenkung der Sauerstoffatome des Gerüsts zu erkennen. Im Gegensatz zu den Berechnungen mit VASP liegen die Abstände zwischen den Gerüst-Sauerstoffatomen und den Wasserstoffatomen der Moleküle im Bereich von Wasserstoffbrückenbindungen.

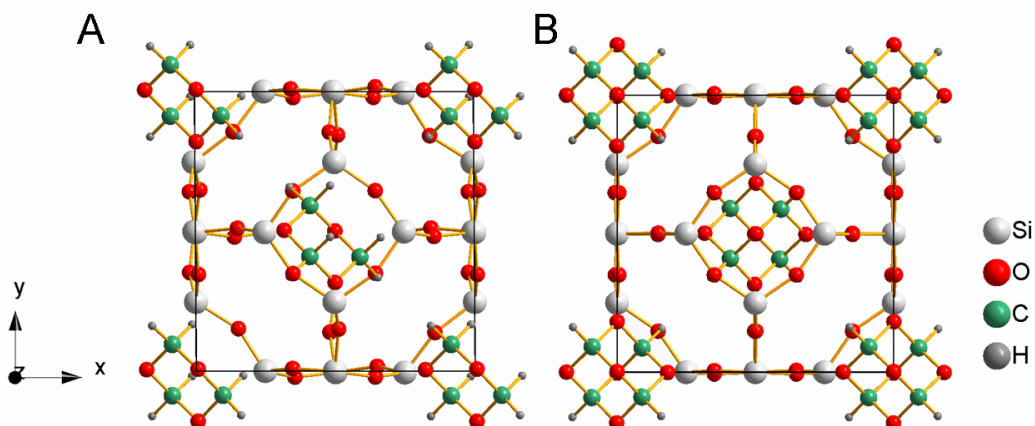


Abbildung 42: Energie-optimierte Silica-Sodalith-Strukturen aus den Berechnungen mit VASP. A: TRS-SOD, B: HAS-SOD.

In Tabelle 37 sind die Wechselwirkungsenthalpien pro Formeleinheit SiO_2 für die templathaltigen Silica-Sodalithe aufgeführt. Dazu wurden von der berechneten Gesamtatomisierungsenthalpie des templathaltigen Systems die Atomisierungsenthalpie des templatfreien optimierten S-SOD in der Raumgruppe $I\bar{4}3m$ sowie die Atomisierungsenthalpie der eingeschlossenen optimierten organischen Moleküle subtrahiert.

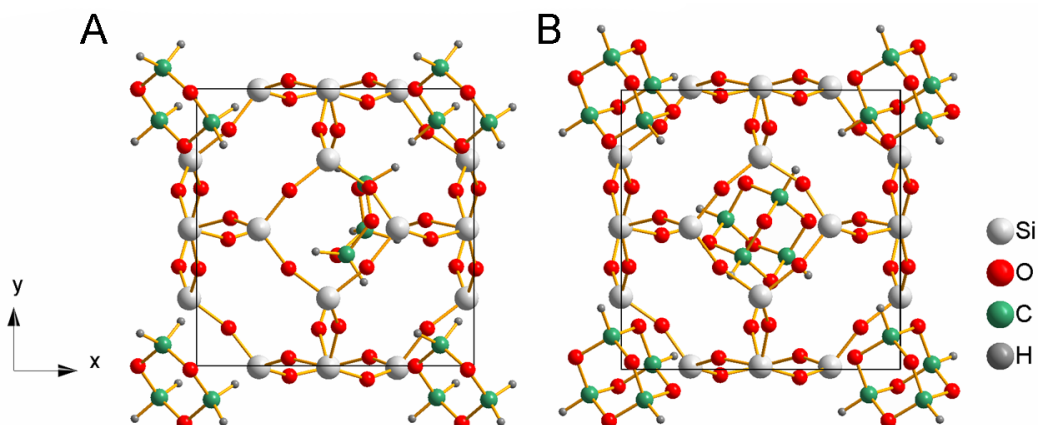


Abbildung 43: Energie-optimierte Silica-Sodalith-Strukturen aus den Berechnungen mit MSINDO. A: TRS-SOD, B: HAS-SOD.

Somit ergibt sich eine Aussage, ob das untersuchte System durch die eingeschlossenen Moleküle eine Stabilisierung oder Destabilisierung erfährt. Die Berechnungen mit dem Programm VASP zeigen keine nennenswerte Unterscheidbarkeit der untersuchten Strukturen in ihrer Energie. Einzig der HYS-SOD zeigt eine geringe Stabilisierung gegenüber der templatfreien Phase. Hier sind weitere detaillierte Untersuchungen der Systeme notwendig, zum einen in Hinblick auf die Beschreibung dispersiver Wechselwirkungen mit der verwendeten Methode PBE und zum anderen ist eine intensive Suche nach Energie-Minima für die Positionierung der organischen Moleküle in der Startstruktur notwendig. Wird hier eine zu hohe Symmetrie vorgegeben, ist VASP nicht in der Lage, diese ohne Dynamik-Rechnungen zu verlassen.

Die Berechnungen mit MSINDO+ zeigen, daß das HYS-SOD-System deutlich weniger stabil ist als die nichttemplathaltige S-SOD-Struktur mit den freien Hydrazin-Molekülen. ETS-SOD, TRS-SOD und HAS-SOD sind stabiler als die separierten Anteile. Insbesondere das hypothetische Hexoxadamantan-Molekül führt zu einer hohen Stabilisierung der Struktur. Bei den VASP-Rechnungen verblieben die Trioxan- und Hexoxadamantane-Moleküle in etwa in der vorgegebenen Startstruktur, die aus der Röntgen-Strukturanalyse und dem Fehlordnungsmuster des Trioxanmoleküls abgeleitet wurde. In den MSINDO-Rechnungen wurde diese Ausgangsstruktur verlassen und es bildeten sich Wasserstoffbrückenbindungen mit einem Abstand von etwa 2 Å zwischen den Wasserstoffatomen der Moleküle und Sauerstoffatomen des Gerüsts. Werden die periodische Anordnung der Atome des Silicium-

Tabelle 37: Mit VASP und MSINDO+ berechnete Wechselwirkungsenthalpien templatisierter Silica-Sodalithe. Startstruktur in Raumgruppe $I43m$ (#217). $\Delta_A H(\text{SiO}_2)$ [kJ/mol].

Methode	S-SOD(#217)	HYS-SOD	ETS-SOD	TRS-SOD	HAS-SOD	S-SOD(#229)
VASP	0	-2	0	0	0	1
MSINDO+	0	15	-5	-2	-12	31

Sauerstoff-Gerüsts und die der eingeschlossenen organischen Moleküle getrennt untersucht, so können gegebenenfalls zusätzliche Informationen über die Art der Wechselwirkungen zwischen Gerüst und Templat erhalten werden. Dazu werden aus der optimierten Struktur zunächst alle organischen Moleküle entfernt und die Energie des Systems in einer Einzelpunkt-rechnung neu berechnet. Der in Tabelle 38 (Zeile A) erhaltene Differenzwert zum optimierten System des templatfreien Silica-Sodalith zeigt eine Abhängigkeit der Gerüstenergie vom

eingeschlossenen Templat, da dieses direkt den Gitterparameter a beeinflusst. Je größer der Gitterparameter a ist, desto weniger stabil wird die Struktur. Diese Abhängigkeit korrespondiert mit Berechnungen zum Druckverhalten detemplatfreien Silica-Sodalith-Phasen. Wird aus der optimierten Struktur das Gerüst aus Silicium- und Sauerstoffatomen entfernt und die periodische Anordnung der Moleküle in einer Einzelpunktrechnung untersucht, so kann aus der Differenz mit den einzeln optimierten Molekülen auf die Summe zweier Energie-Anteile geschlossen werden. Die Summe beinhaltet die intermolekularen Wechselwirkungen der organischen Moleküle untereinander, aber auch den Einfluß des Gerüsts auf die Struktur des Moleküle. Letzterer kann gegebenenfalls durch einen Vergleich zweier einzelner Moleküle, eines aus der Sodalithstruktur entnommen und ein frei optimiertes Molekül, bestimmt werden. Zeile B in Tabelle 38 zeigt eine geringe positive Wechselwirkung der Hydrazin- und Ethylamin-Moleküle untereinander. Die Wechselwirkungen zwischen den Trioxan- und Hexaoxaadamantan-Molekülen sind mit 10 kJ/mol ähnlich stark ausgeprägt. Beide Vorgehensweisen, in denen Einzelpunktrechnungen in periodischer Anordnung durchgeführt wurden, geben nur erste Hinweise. Belastbare Aussagen über die Stabilisierung der templatisierten Silica-Sodalith lassen sich nur mit den in Tabelle 37 aufgeführten Ergebnissen treffen.

Tabelle 38: Mit MSINDO+ berechneter Einfluß A: der Strukturverzerrung durch eingeschlossene SDAs auf die Energie des Gerüsts und B: der Energieänderung durch die periodische Anordnung der organischen Moleküle, jeweils Einzelpunktrechnungen. Vergleichsstruktur ist die templatfreie energieoptimierte in Raumgruppe $I\bar{4}3m$ (#217). $\Delta_A H(\text{SiO}_2)$ [kJ/mol].

Eigenschaft	S-SOD(#217)	HYS-SOD	ETS-SOD	TRS-SOD	HAS-SOD	S-SOD(#229)
A: MSINDO+	0	5	6	7	7	31
B: MSINDO+	0	-2	-1	-10	-10	0

In Abbildung 44 sind erste weiterführende Ergebnisse zu den theoretischen Untersuchungen der templatartigen Silica-Sodalithe aufgeführt. Dazu wurden deren Stabilitäten mit MSINDO+ berechnet. PY-, DI-, ET- und TR-S-SOD zeigen eine stabilisierende Wechselwirkung im Vergleich zu der optimierten templatfreien S-SOD-Phase. Für EA- und EG-S-SOD wurde eine leichte Destabilisierung von etwa $3\text{-}3.5 \text{ kJ/mol}$ errechnet. Es ist anzunehmen, daß hier noch nicht das globale Minimum für die Positionierung der organischen Moleküle gefunden wurde, weitere Untersuchungen sind notwendig. Für die vorgeschlagenen potentiellen SDAs wurden stabilisierende Wechselwirkungen errechnet. Das hier benutzte 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) zeigt eine Stabilisierung auf ähnlichem Niveau wie das vorgeschlagene Hexaoxa-

damantan. Aus dem Labor ist bekannt, daß DABCO keinen Silica-Sodalith bildet, sondern die DOH-Phase. Es scheint die DOH-Phase stärker zu stabilisieren als den Silica-Sodalith. Dieses könnte durch Rechnungen an DOH überprüft werden, rein kinetische Effekt sind aber auch denkbar. Eine Vergleichsrechnung mit drei Stickstoffmolekülen je Käfig wurde durchgeführt um eindeutig destabilisierende Wechselwirkungen hervorzurufen. Damit konnte geprüft werden, ob die Ergebnisse der Berechnungen mit MSINDO+ ein sinnvolles chemisches Verhalten zeigen.

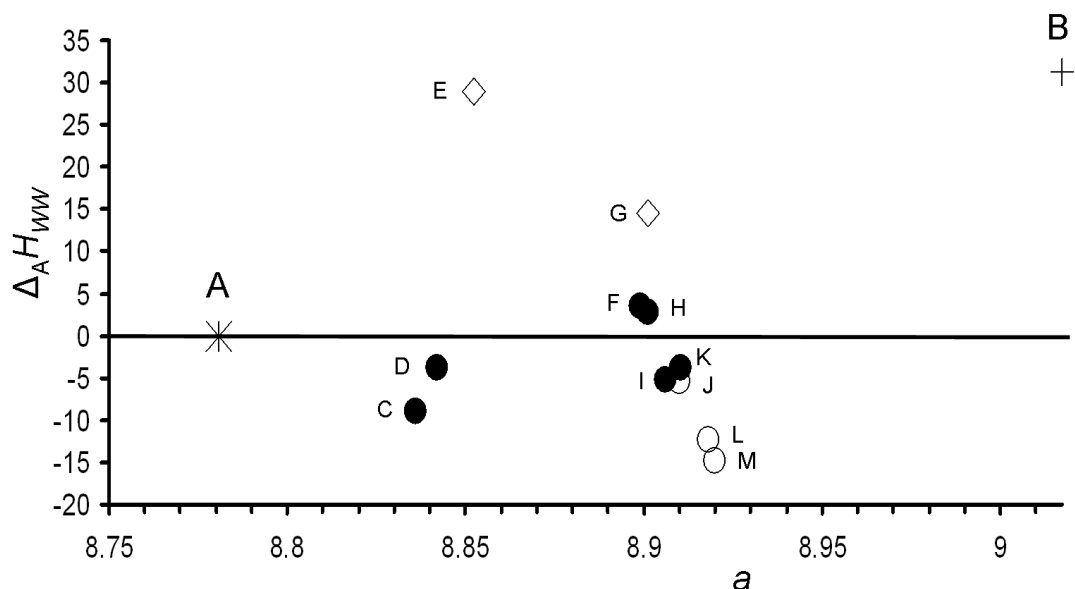


Abbildung 44: Übersicht zu den mit MSINDO+ optimierten templathaltigen S-SOD-Strukturen. Auftragung der Wechselwirkungsenergie $\Delta_A H(\text{SiO}_2)$ im Vergleich zum templatfreien S-SOD, berechnet in der Raumgruppe $I\bar{4}3m$ (#217), gegen den Gitterparameter a . Gefüllte Kreise: experimentell hergestellte S-SOD, ungefüllte Kreise: SSODs mit hypothetischen SDAs, ungefüllte Rauten: Moleküle, für die keine Wirkung als SDA erwartet wird. A: $I\bar{4}3m$ (#217) templatfrei, B: $Im\bar{3}m$ (#229) templatfrei, C: Pyrrolidin, D: Dioxolan, E: 3 Stickstoffmoleküle, F: Ethylenglycol, G: Hydrazin, H: Ethylendiamin, I: Ethylamin, J: Morpholin, K: Trioxan, L: Hexaoxaadamantan, M: 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan.

Unter Vernachlässigung aller kinetischen Aspekte, die zweifellos eine, wenn nicht die entscheidende Rolle bei der Bildung des Silica-Sodalith spielen, lassen sich dem idealen Templatmolekül für die Synthese von Silica-Sodalith auf der Grundlage der mit MSINDO+ berechneten Ergebnisse folgende Eigenschaften zuweisen: Es ist so klein, daß es dem Gerüst erlaubt, die energieoptimierte Struktur in Raumgruppe $I\bar{4}3m$ (#217) anzunehmen. Es muss dabei aber genügend groß sein, daß sich der Silica-Sodalith überhaupt bildet. Zusätzlich ist es in der Lage, durch van-der-Waals-Kräfte, insbesondere Wasserstoffbrückenbindungen, stabilisierend auf das Gerüst zu wirken. Ein weiterer Faktor ist die periodische Anordnung der organischen Moleküle. Da die Rechnungen bei 0 K durchgeführt werden, liegt nur eine Momentaufnahme vor, die bei erhöhter Temperatur gegebenenfalls in eine dynamische Fehlordnung übergeht. Besitzen die Moleküle auch bei erhöhter Temperatur eine feste Anordnung zueinander, so kann auch dieser Beitrag eine Rolle spielen. Ein Einfluß der Auslenkung der Templatmoleküle aus ihrer im Vakuum optimierten Struktur kann mit MSINDO+ nicht bestätigt werden.

Mit dem hier gezeigten Ansatz ist es möglich, eine größere Anzahl von templathaltigen Silica-Sodalithen systematisch auf ihre Stabilität und den Einfluß eingeschlossener Template zu untersuchen. Ein Vergleich mit verschiedenen quantenchemischen Ansätzen ist sinnvoll, da viele Methoden insbesondere im Bereich der dispersiven Wechselwirkungen Defizite in der Beschreibung aufweisen. Es sei insbesondere auf die Arbeiten in Lit. [135] verwiesen, in der verschiedene Dichtefunktionaltheorie-Methoden für die Berechnung der Beladung eines Silica-Sodalith-Käfigs mit Wasserstoff benutzt wurden und qualitative Abweichungen im berechneten Verhalten festgestellt werden konnten. Die Ergebnisse dieser Arbeiten stehen in Einklang mit experimentellen Ergebnissen und erstmalig wurde die Tieftemperaturphase von Silica-Sodalith quantenchemisch berechnet.

In Berechnungen z.B. in Lit. [135] wird stets von einem templatfreien Silica-Sodalith in Raumgruppe $I\bar{4}3m$ (#217) und $Im\bar{3}m$ (#229) ausgegangen und nicht von der vermutlich vorliegenden Tieftemperaturphase in Raumgruppe $R\bar{3}$ (#148).

8. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden quantenchemische Rechnungen mit unterschiedlichen Methoden und Programmen an Wasserclustern, Kieselsäure-Oligomeren unter Vakuumbedingungen sowie unter expliziter Berücksichtigung von Wassermolekülen, kristallinen dichten Siliciumdioxid-Modifikationen und der porösen Siliciumdioxid-Modifikation Silica-Sodalith mit und ohne Gast-Molekülen in den [4⁶6⁸]-Käfigen durchgeführt. Diese Arbeiten erfolgten im Hinblick auf die Chemie in Kieselsäurelösungen mit besonderer Berücksichtigung der Synthese von porösen Wirt-Gast-Verbindungen aus solchen Systemen.

Der rote Faden, der sich durch die Behandlung dieser auf den ersten Blick sehr verschiedenen Systeme zieht, ist eine in sich konsistente Herangehensweise an eine komplexe chemische Aufgabenstellung. Der Titel dieser Arbeit „*Theoretische Untersuchungen an Kieselsäurelösungen und an silicatischen Wirt-Gast-Verbindungen*“ umfasst sowohl die Beschreibung von periodischen Festkörpern (Wirt-Materialien) als auch von intermolekularen Wechselwirkungen in Lösung, die sich energetisch in einer Größenordnung abspielen, in der quantenchemische Programme traditionell Einschränkungen unterliegen. Nun gibt es zwar Methoden, die diese Einschränkungen überwunden haben, z.B. die erweiterte Behandlung der Elektronenkorrelation durch die Störungstheorie. Jedoch sind diese Methoden rechenzeitintensiv und nur in ausgewählten Fällen anwendbar. Für größere Systeme kommen mit dem Anspruch einer ausreichenden Genauigkeit Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Methoden und semiempirische quantenchemische Methoden in Frage. Bei MSINDO+ handelt es sich um letzteres. Trotz seines semiempirischen Ansatzes ist es bei deutlichem geringeren Bedarf an Rechenzeit als Dichtefunktionaltheorie-Methoden in der Lage, die oben genannte Aufgabenstellung zu erfüllen. Entscheidend für die erfolgreiche Nutzung ist allerdings die Güte der Parametrisierung für ein chemisches System. Aber nicht nur semiempirische Programme müssen auf ihre Güte geprüft werden, sondern auch die *ab initio*-DFT-Methoden haben Stärken und Schwächen und ihre Eignung für spezielle chemische Aufgabenstellungen muss überprüft werden.

Im Rahmen der Überprüfung der Eignung des Programms MSINDO+ im Zusammenhang mit der oben genannten Aufgabenstellung wurde festgestellt, daß eine Verwendung in der

zu diesem Zeitpunkt vorliegenden Parametrisierung nicht sinnvoll war. Daher wurde eine Reparametrisierung unter Einbeziehung bisher im Testsatz nicht berücksichtigter Silicium enthaltender Moleküle durchgeführt. Die neu entwickelten Parameter führten zu einer deutlichen Verbesserung bei der Berechnung von Bildungsenthalpien, als auch bei der strukturellen Beschreibung von silicium- und sauerstoffhaltigen Spezies. Damit wurde die Grundlage geschaffen, um die oben geschilderten Untersuchungen durchzuführen.

Mit der Berechnung von Wasserclustern, bestehend aus bis zu 20 Wassermolekülen, konnte gezeigt werden, daß das Programm MSINDO+ für die Behandlung von Wasserstoffbrückenbindungen geeignet ist, da die Energien für sowohl eine einzelne Wasserstoffbrückenbindung als auch für die Verdampfungsenthalpie von Wasser nur gering von experimentellen Werten abweichen. Wasserstoffbrückenbindungen spielen für die Agglomeration eine große, oftmals die entscheidende Rolle. Berechnungen mit anderen Programmen und Methoden (DGAUSS: B88LYP, GAUSSIAN03: B3LYP, VASP: PBE) sowie ein Vergleich mit den Ergebnissen aus der Literatur erlaubten eine zusätzliche Einordnung der Qualität von MSINDO+.

Für eine weitere Prüfung wurde das System der Kieselsäure-Oligomere gewählt. Neutrale oder geladene oligomere Kieselsäurespezies sind entscheidende Zwischenstufen beim Aufbau von Festkörpern. Die Reaktionsenthalpien sind allerdings klein und schon geringe Fehler in der Methode beeinflussen das Ergebnis der Berechnungen. Die Stabilitäten aller wichtigen Kieselsäure-Oligomere mit $n=1$ bis $n=6$ Siliciumatomen wurden unter Vakuumbedingungen mit MSINDO+ energieoptimiert. Ein Vergleich mit berechneten Bildungs- und Reaktionsenthalpien aus der Literatur zeigte eine gute Übereinstimmung. Auch konnte die experimentell beobachtete Verteilung von Oligomeren in wässrigem Medium gut reproduziert werden, wenn individuelle Wassermoleküle explizit in die Berechnungen einbezogen wurden. Auf diese Weise wurde eine konsistente Behandlung von intra- und intermolekularen Wasserstoffbrückenbindungen erreicht, die verbreitete Kontinuum-Modell-Ansätze nicht leisten konnten. Dazu wurden Lösungsenthalpien für lineare, zyklische und verzweigte Spezies, mit $n = 1$ bis $n = 4$ Siliciumatomen, extrapoliert. Es konnte gezeigt werden, daß zyklische Kieselsäureoligomere, die in Rechnungen unter Vakuumbedingungen wenig stabilisiert wurden, durch den neuen Ansatz deutlich stabiler werden.

Kristalline dichte Siliciumdioxid-Modifikationen (α -Quarz, β -Quarz, α -Cristobalit und

β -Cristobalit) wurden mit MSINDO+ und VASP (PBE) berechnet, um die neue Parametrisierung von MSINDO+ für siliciumhaltige Festkörper zu überprüfen. VASP als etablierte Methode für die Berechnung von periodischen Strukturen eignet sich sehr gut als eine Alternative zum semiempirischen Ansatz. Für beide Programme wurde die Konvergenz der berechneten Atomisierungsenthalpien mit der Einheitszellengröße (MSINDO+) bzw. der Anzahl der k -Punkte und dem Energie-Cutoff (VASP) am Beispiel des α -Quarz untersucht. Nachdem damit die Grundlage für einen sinnvollen Vergleich beider Methoden gelegt wurde, konnten die berechneten Gitterparameter und Atomisierungsenthalpien verglichen werden. Die mit beiden Methoden berechneten Festkörper zeigen in ihren Gitterparametern eine gute Übereinstimmung mit dem Experiment. Für die berechneten Atomisierungsenthalpien zeigt sich eine deutliche Verbesserung in den MSINDO+-Rechnungen für die neu-parametrisierte Version gegenüber der vorhergehenden. Die mit VASP erhaltenen Werte unterschieden sich von experimentellen Werten um weniger als 0.5%, die mit MSINDO+ berechnete Abweichung betrug im Mittel 1%.

Am Beispiel der Silica-Sodalithe, einem Modellsystem für poröse Siliciumdioxid-Modifikationen, wurden beide Methoden für die Berechnung von Strukturparametern und Enthalpien verwendet. Die durch den Einschluß verschiedener kleiner organischer Moleküle in den $[4^66^8]$ -Käfigen entstehenden Silica-Sodalithe wurden sowohl mit als auch ohne Gastmoleküle modelliert. Für die templatfreie Modellierung konnte für Rechnungen in den Raumgruppen $Im\bar{3}m$ und $I\bar{4}3m$ eine Aussage über den Aufbau der für den templatfreien experimentell beschriebenen Hochtemperaturphase getroffen werden. Hier deuten sowohl die Berechnungen mit VASP als auch MSINDO+ auf das Vorliegen in Raumgruppe $I\bar{4}3m$ hin. Erstmals wurde die von Werthmann charakterisierte Tieftemperaturphase in Raumgruppe $R\bar{3}$ quantenchemisch mit den Programmen MSINDO+ und VASP berechnet. Mit dem Programm VASP wurde der Bulkmodulus (das Kompressionsmodul) zu $B = 18\text{GPa}$ bestimmt.

Für die Untersuchungen an templatartigen Silica-Sodalithen zeigten die Programme MSINDO+ und VASP deutliche Unterschiede in den berechneten Stabilisierungsenthalpien. Diese beruhen auf der Sorption der eingeschlossenen Moleküle an der inneren Oberfläche des Porosils. Mit VASP ist es nicht möglich, eine solche Stabilisierung durch eingeschlossene strukturdirigierende Agentien (SDAs) nachzuweisen. In MSINDO+-Rechnungen trat hingegen eine Stabilisierung der Silica-Sodalithe durch in der Synthese genutzte und neu

vorgeschlagene Moleküle auf.

Aufgrund der durchgeführten systematischen Berechnungen zeigt diese Arbeit, dass MSIN-DO+ sich nach der Reparametrisierung gut für die Beschreibung der behandelten Modellsysteme eignet. In der Zukunft ist es sinnvoll, ein größeres Spektrum an möglichen Gastmolekülen zu untersuchen und weitergehende Mechanismen aufzuklären, zum anderen ist der Wechsel in ein System mit größeren Kavitäten interessant, um die im Modellsystem Silica-Sodalith erhaltene Erkenntnisse zu überprüfen. Diese Untersuchungen könnten zu einer deutlich verbesserten Unterstützung der Synthesechemie auf diesem Gebiet beitragen. Eine andere hochinteressante mögliche Fortführung der Arbeiten ist die Untersuchung der äußeren Silica-Sodalith-Oberflächen und die Adsorption des SDAs und oligomerer Kieselsäurespezies daran, um den Aufbaumechanismus der Porosile zu erforschen. Auch die Möglichkeit, durch die explizite Einbeziehung von Wassermolekülen in die Berechnungen zu Aussagen über die Spezies-Verteilung in Kieselsäurelösungen zu gelangen, eröffnet interessante Perspektiven.

Literatur

- [1] A. Szabo, N.S. Ostlund, *Modern Quantum Chemistry*, Dover Publications, New York, **1996**.
- [2] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, Vol 1, John Wiley & Sons, Chichester **1999**.
- [3] M. Born, R. Oppenheimer, *Ann. Physik* **1927**, *84*, 457.
- [4] C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **1951**, *23*, 69.
- [5] C.C.J. Roothaan, *Rev. Mod. Phys.* **1960**, *32*, 179.
- [6] J.A. Pople, R.K. Nesbet, *J. Chem. Phys.* **1954**, *22*, 571.
- [7] M.J. Frisch et al., *Gaussian 03, Revision B.05*, Gaussian Inc., Pittsburgh PA, **2003**.
- [8] M. Head-Gordon, J.A. Pople, M.J. Frisch, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *153*, 503.
- [9] S. Saebo, J. Almlöf, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *154*, 83.
- [10] L.A. Curtiss, K. Raghavachari, P.C. Redfern, V. Rassolov, J.A. Pople, *J. Chem Phys.* **1998**, *109*, 7764.
- [11] A.G. Baboul, L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari, *J. Chem Phys.* **1999**, *110*, 7650.
- [12] A.D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [13] L.A. Curtiss, P.C. Redfern, K. Raghavachari, V. Rassolov, J.A. Pople, *J. Chem Phys.* **1999**, *110*, 4703.
- [14] R.G. Parr, W. Yang, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1995**, *46*, 701.
- [15] R. Dronskowski, *Computational Chemistry of Solid State Materials*, Wiley-VCH Verlag, Weinheim **2005**.
- [16] P. Hohenberg, W. Kohn, *Phys. Rev. B* **1964**, *136*, 864.

- [17] K. Burke, J.P. Perdew, Y. Wang, in *Electronic Density Functional Theory: Recent Progress and New Directions*, Plenum Press, Hrsg. F. Franks, New York, **1998**.
- [18] J.P. Perdew, K. Burke, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 16533.
- [19] N. Godbout, D.R. Salahub, J. Andzelm, E. Wimmer, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 560.
- [20] P.E. Blöchl, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 17953.
- [21] G. Kresse, J. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758.
- [22] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [23] M. Scholz, H.J. Köhler, *Quantenchemie - Ein Lehrgang*, Band 3, in *Quantenchemische Näherungsverfahren und ihre Anwendung in der organischen Chemie*, Hrsg. W. Haberditzel, M. Scholz, L. Zülicke, Heidelberg **1981**, 184.
- [24] B. Ahlswede, K. Jug, *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 563.
- [25] K. Jug, G. Geudtner, T. Homann, *J. Comput. Chem.* **2000**, *21*, 974.
- [26] T. Bredow, G. Geudtner, K. Jug, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 861.
- [27] T. Bredow, K. Jug, *MSINDO* in *Electronic Encyclopedia of Computational Chemistry (online edition)* Wiley, New York, **2004**. Onlinestellung: 15. Mai 2004. DOI: 10.1002/0470845015.cu0001
- [28] K. Jug, R. Iffert, J. Schulz, *Int. J. Quantum Chem.* **1987**, *32*, 265.
- [29] R.S. Mulliken, *J. Chim. Phys. Phys.- Chim. Biol.* **1949**, *46*, 497.
- [30] K. Jug, G. Geudtner, *J. Comput. Chem.* **1993**, *14*, 639.
- [31] P.-O. Löwdin, *J. Chem. Phys.* **1950**, *18*, 365.
- [32] D.N. Nanda, K. Jug, *Theor. Chim. Acta.* **1980**, *57*, 95.
- [33] M.C. Zerner, *Mol. Phys.* **1972**, *23*, 963.

- [34] T. Bredow, G. Geudtner, K. Jug *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 89.
- [35] F. Janetzko, T. Bredow, K. Jug, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 8994.
- [36] T. Bredow, K. Jug, *Theor. Chem. Ac.* **2005**, *113*, 1.
- [37] G. Kresse, J. Furthmüller, *Handbuch VASP*, Version 01/03/07, [zitiert am 7. Juni 2008, 13:04 MESZ], Internet <<http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>>.
- [38] F. Bloch, *Z. Physik* **1929**, *57*, 545.
- [39] R. Dovesi, in *Quantum-Mechanical Ab-initio Calculation of the Properties of Crystalline Materials* C. Pisani (Ed.), Springer Verlag, Berlin, **1996**.
- [40] H.M. Evjen, *Phys. Rev.* **1932**, *222*, 495.
- [41] T. Bredow, R.A. Evarestov, K. Jug, *phys. stat. sol. (b)* **2000**, *39*, 675.
- [42] S. Huzinaga, C. Arnau, *Phys. Rev.* **1971**, *54*, 1948.
- [43] B. Ahlswede, Dissertation, Hannover, **1998**.
- [44] T. Bredow, persönliche Mitteilung, Bonn, **2005**.
- [45] S.K. Ignatov, P.G. Sennikov, A.G. Razuvaev, L.A.Chuprov, O. Schrems, B.S. Ault, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 8705.
- [46] T.T. Trinh, A.P.J. Jansen, R.A. van Santen, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 23099.
- [47] S.D. Kinrade, J.W.D. Nin, A.S. Schach, T.A. Sloan, K.L. Wilson, C.T.G. Knight, *Science* **1999**, *285*, 1542.
- [48] N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie* Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1995**, *101*, 888.
- [49] H. Cheng, R.N. Barnett, U. Landman, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 21, 9300.
- [50] Y. Ma, A.S. Foster, R.M. Nieminen, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 144709.

- [51] J.A. Tossel, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2005**, *69*, 2, 283.
- [52] M.J. Mora-Fonz, C.R.A. Catlow, D.W. Lewis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3082.
- [53] G. Kresse, J. Furthmüller, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169.
- [54] J.D. Cox, D.D. Wagman, V.A. Medvedev, *CODATA Key Values for Thermodynamics*, Hemisphere Publishing Corp., New York, **2004**, 1, Jr. M.W. Chase, *NIST-JANAF Thermochemical Tables, Fourth Edition J. Phys. Chem. Ref. Data* **1998**, Monographie 9, 1, in *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*, Eds. P.J. Linstrom and W.G. Mallard, June 2005, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, [zitiert am 8. Mai 2008, 14:40 MESZ], Internet <<http://webbook.nist.gov>>.
- [55] Extensible Computational Chemistry Environment Basis Set Database, Version 02/02/06, [zitiert am 8. Mai 2008, 14:17 MESZ], Internet <<http://www.emsl.pnl.gov/forms/basisform.html>>.
- [56] J.W. Andzelm, *DGauss: density functional - Gaussian approach. Implementation and applications in Density functional methods in chemistry*, Springer-Verlag, New York, **1991**, 155.
- [57] G.V. Gibbs, D. Jayatilaka, M.A. Spackmann, D.F. Cox, K.M. Rosso, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 12678.
- [58] W. Thiel, A. Voityuk, *Theor. Chim. Acta* **1992**, *81*, 391.
- [59] W. Thiel, A. Voityuk, *J. Phys. Chem.* **1992**, *100*, 616.
- [60] M.J.S. Dewar, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 3902.
- [61] J.P. Stewart, *J. Comp. Chem.* **1989**, *10*, 209.
- [62] J.P. Stewart, *J. Comp. Chem.* **1991**, *12*, 320.
- [63] J.P. Stewart, *J. Mol. Model.* **2004**, *10*, 6.

- [64] G.R. Desiraju, T. Steiner, *The Weak Hydrogen Bond In Structural Chemistry and Biology*, IUCr Monographs on Crystallography 9, Oxford University Press, London, **1999**.
- [65] J. Emsley, *Chem. Soc. Rev.* **1980**, *9*, 91.
- [66] P. Bussian, F. Sobott, B. Brutschy, W. Schrader, F. Schüth, *J. Sol. Chem.* **2000**, *112*, 21, 4065.
- [67] A.R. Felmy, H. Cho, J.R. Rustad, M.J. Mason, *J. Sol. Chem.* **2001**, *30*, 6, 509.
- [68] R.K. Iler, *J. Coll. Int. Sci.* **1980**, *75*, 1, 138.
- [69] J. Tomasi, M. Persico, *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 202791.
- [70] M. Cossi, V. Barone, R. Cammi, J. Tomasi, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *255*, 327.
- [71] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1993**, 799.
- [72] M.W. Mahoney, W.L. Jorgensen, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 8910.
- [73] B. Kirchner, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 204116.
- [74] R. Krishnan, J. A. Pople, *Int. J. Quant. Chem.* **1978**, *14*, 91.
- [75] G.V. Bondarenko, Y.E. Gorbaty, *Mol. Phys.* **1991**, *74*, 639.
- [76] E.U. Frank, K. Roth, *Discuss. Faraday Soc.* **1967**, *43*, 108.
- [77] M.M. Hoffmann, M.S. Conradi, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3811.
- [78] Y.E. Gorbaty, Y.N. Demianets, *Mol. Phys.* **1985**, *55*, 571.
- [79] A.K. Soper, F. Bruni, M.A. Ricci, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 247.
- [80] S. Maheshwary, N. Patel, N. Sathyamurthy, A.D. Kulkarni, S.R. Gadre, *J. Phys. Chem.* **2001**, *105*, 10525.
- [81] T. James, D.J. Wales, J. Hernández-Rojas, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *415*, 302.

- [82] T.R. Dyke, K.M. Mack, J.S. Muenter, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 498.
- [83] L.A. Curtiss, D.J. Frurip, M. Blander, *J. Chem. Phys.* **1979**, *71*, 2703.
- [84] M.F. Feyereisen, D. Feller, D.A. Dixon, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 2993.
- [85] W.S. Benedict, N. Gailar, E.K. Plyler, *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 1139.
- [86] M.P. Anderson, P. Uvdal, *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 2937.
- [87] J.B. Hasted, in *Liquid water: Dielectric properties*, in *Water: A comprehensive treatise*, Vol 1, Plenum Press, Hrsg. F. Franks, New York **1972**, 255.
- [88] D. Eisenberg, W. Kauzmann, *Structure and Properties of Water*, Oxford University Press, New York and Oxford **1969**.
- [89] K. Kuchitsu, Y. Moroni, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1965**, *38*, 814.
- [90] Y. Bouteiller, J.P. Perchard, *Chem. Phys.* **2004**, *305*, 1.
- [91] *CAChe Group. Fujitsu*, 1250 E, Arques Avenue, Sunnyvale, CA 94085, USA, **2002**.
- [92] The Cambridge Cluster Database, S. Maheshwary, N. Patel, N. Sathyamurthy, A.D. Kulkarni, S.R. Gadre *J. Phys. Chem.* **2001**, *105*, 10525. *ab initio Optimized (H₂O)_N Clusters*, [zitiert am 19. Mai 2008, 20:50 MESZ], Internet <<http://www-wales.ch.cam.ac.uk/wales/CCD/anant-watcl.html>>.
- [93] S.J. Suresh, V.M. Naik, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9727.
- [94] G. Faes, Version 02/02/06, [zitiert am 23. Mai 2008, 20:00 MESZ], *Tabellenwerte der Chi²-Verteilung*, Lesezeichen verlinkt pdf-Dokument: Internet <<http://tinyurl.com/5skjnp>>.
- [95] T.A. Rokob, A. Hamza, I. Papai, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 42789.
- [96] M. Piacenza, I. Hyla-Kryspin, S. Grimme, *J. Comp. Chem.* **2007**, *28*, 2275.
- [97] M.Y. Lanzerotti (Hrsg.), *The Technical Impact of Moore's Law*. in *IEEE solid-state*

circuits society newsletter, **20**, 3, 2006.

- [98] *Spartan 02 Wavefunction Inc.*, 18401 Von Karman Avenue, Suite 370, Irvine, CA 92612 USA **2002**.
- [99] T.A. Halgren, *J. Comp. Chem.* **1996**, 17, 490.
- [100] J.C.G. Pereira, C.R. Catlow, G.D. Price, *J. Chem. Phys.* **1999**, 103, 3268.
- [101] Ch. Baerlocher, W.M. Meier, D.H. Olson, in *Atlas of Zeolite Framework Types*, Vol 5, Elsevier, Amsterdam **2001**.
- [102] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **1993**, 2, 799.
- [103] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1931**, 53, 1367.
- [104] L. Pauling, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, 54, 988.
- [105] J.C. Slater, *Phys. Rev.* **1932**, 37.
- [106] R.J. Gillespie, S.A. Johnson, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 3031.
- [107] R.F. Stewart, M.A. Whitehead, G. Donnay, *Am. Mineral.* **1980**, 65, 324.
- [108] V.G. Tsirelson, O.A. Evdokimova, E.L. Belokoneva, V.S. Urusov, *Phys. Chem. Miner.* **1990**, 17, 275.
- [109] W.A. Harrison, in *The Physics of SiO₂ and its Interfaces*, Hrsg. S.T. Pantelides, Pergamon Press, New York **1978**, 105.
- [110] K. Jug, G. Geudtner, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, 208, 537.
- [111] K. Kihara, *Eur. J. Mineral.* **1990**, 2, 63.
- [112] M. O'Keeffe, B.G. Hyde, *Acta Cryst.* **1978**, 34, 27.
- [113] M.G. Tucker, D.A. Keen, M.T. Dove, *Mineral. Mag.* **2001**, 65, 4, 489.
- [114] R. Astala, S. Auerbach, P.A. Monson, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 4, 9208.

- [115] A. Navrotsky, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* **2004**, B 101,33, 12096.
- [116] R.W.G. Wyckoff, in *Crystal Structures*, Vol 1, Vol 2, John Wiley & Sons, New York, London, **1963, 1964**.
- [117] R.T. Downs, D.C. Palmer, *Am. Mineral.* **1994**, 79, 9.
- [118] D.R. Peacor, *Z. Kristallogr.* **1973**, 138, 274.
- [119] H. Kimizuka, H. Kaburaki, *Phys. Stat. Sol.* **2005**, 242, 3, 607.
- [120] L.B. McCusker, F. Liebau, G. Engelhardt, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73, 2, 381.
- [121] D.M. Bibby, M.P. Dale, *Nature* **1985**, 317, 157.
- [122] J. Keijsper, C.J.J. Den Ouden, M.F.M. Post, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1989**, B 49, 237.
- [123] G.v.d. Goor, P. Behrens, J. Felsche, *Microporous Mesoporous Mater.* **1994**, 2, 493.
- [124] C.M. Braunbarth, P. Behrens, J. Felsche, G.v.d. Goor, G. Wildermuth, G. Engelhardt, *Zeolites* **1996**, 16, 207.
- [125] C.M. Braunbarth, Dissertation, Konstanz, **1997**.
- [126] U. Werthmann, B. Marler, H. Gies, *Microporous and Mesoporous Mater.* **2000**, 39, 549.
- [127] U. Wertmann, Dissertation, Bochum, **1999**.
- [128] F.D. Murnaghan, *Proc. Natl. Acad. Sci. (USA)* **1944**, 30, 244.
- [129] Miquel Llunell, *MULFAS*, Universität Turin **2004**.
- [130] D.M. Teter, G.V. Gibbs, M.B. Boisen, D.C. Allen, M.P. Teter, *Phys. Rev. B* **1995**, 52, 11, 8064.
- [131] M.T. Dove, A.P. Giddy, V. Heine, *Trans. Am. Crystallogr. Assoc.* **1993**, 27, 65.
- [132] K. Knorr, B. Winkler, V. Milman, *Z. Kristallogr.* **2001**, 216, 495.

- [133] E.E. McLeary, J.C. Jansen, F. Kapteijn, *Microporous Mesoporous Mater.* **2006**, *90*, 198.
- [134] A.M. Scheider, Dissertation, München, **1997**.
- [135] A.W.C. van den Berg, S.T. Bromley, J.C. Wojdel, J.C. Jansen, *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 155428.

A. Anhang

Abbildungsverzeichnis

1.	Fiktive ringförmige Anordnung von Cluster Atomen zur Simulation eines linearen Kristalls.	31
2.	Translation einer eindimensionalen Kette im CCM.	32
3.	Energie-Minima der Adsorption eines Wassermoleküls an Monokieselsäure. Berechnet mit MSINDO+ Version 3.2.1 und implementierten Parametern. A: lokales Energie-Minimum (tetra); B: globales Energie-Minimum (penta). . . .	35
4.	Energie-Minima der Wechselwirkung zweier Monokieselsäuremoleküle. Berechnet mit MSINDO+ Version 3.2.1 und den dort implementierten Parametern. A: lokales Energie-Minimum (tetra); B: globales Energie-Minimum (penta). .	37
5.	Energie-Minima der Wechselwirkung eines Wassermoleküls mit Monokieselsäure. Berechnet mit MSINDO+ Version 3.2.1 und optimierten Parametern ^{Si*} . A: globales Energie-Minimum (tetra); B: lokales Energie-Minimum (penta). .	45
6.	Energie-Minima der Wechselwirkung zweier Wassermoleküle. Berechnet mit MSINDO+ Version 3.2.1. A: lokales Energie-Minimum; B: globales Energie-Minimum.	58
7.	Simuliertes Infrarot-Spektrum eines Wasserdimers im Vakuum. Gaussian 03 [7] B3LYP [12] 6-311++G(3df,3pd)-Basissatz [55], skaliert [86].	60
8.	Exemplarische mit MSINDO+ optimierte Wassercluster. A: 6 Moleküle, B: 10 Moleküle C: 16 Moleküle.	63
9.	Exemplarische Molekulardynamik-Rechnung mit 24 Wassermolekülen. <i>E</i> : Gesamtenergie des Systems, <i>n</i> : Anzahl der dargestellten Schritte, $T_1 = 0K$, $T_2 = 300K$, $t_{Laufzeit} = 40$ ps, $t_{Intervall} = 800$ fs.	63
10.	Exemplarische Wassercluster aus Referenz [80, 92]. A: 6 Moleküle, B: 10 Moleküle C: 16 Moleküle.	64
11.	Intermolekulare Wechselwirkungsenergien pro Wassermolekül im Vakuum bei $T = 298.15$ K. MSINDO+ mit PON=1.	65

12.	Intermolekulare Wechselwirkungsenergien pro Wassermolekül im Vakuum bei $T = 298.15$ K. TIP5-Kraftfeldrechnungen aus [72, 81].	65
13.	Intermolekulare Wechselwirkungsenergien pro Wassermolekül im Vakuum bei $T = 0$ K. RHF/6-31G(d,p)-Rechnungen aus [80].	66
14.	Intermolekulare Wechselwirkungsenergien pro Wassermolekül im Vakuum bei $T = 0$ K. B88LYP/DVZP-Rechnungen.	66
15.	Intermolekulare Wechselwirkungsenergien pro Wassermolekül im Vakuum bei $T = 0$ K. VASP/PAW-PBE-Rechnungen.	67
16.	Intermolekulare Wechselwirkungsenergien pro Wassermolekül im Vakuum bei 0 K, 0 K, 298.15 K. B3LYP/6-311++G(3df,3pd)-Rechnungen: elektronischer Anteil, elektronischer Anteil + Nullpunktschwingungsenergie (ZPE), Enthalpie.	67
17.	Schematische Darstellung der Kondensation zweier Kieselsäuremonomere zu dimerer Kieselsäure und Wasser im Vakuum.	73
18.	Kieselsäure-Konstitutionsisomere E4 und E5. $\Delta_r H^\circ = 16 \text{ kJ/mol}$. $\Delta_b H^\circ$ (E4) = -5480 kJ/mol , $\Delta_b H^\circ$ (E5) = -5496 kJ/mol	79
19.	Teilbenetzung von Monokieselsäure mit 8 Wassermolekülen im Vakuum (A1W8). Moleküle, zwischen denen Wasserstoffbrückenbindungen bestehen, sind durch gestrichelte Verbindungslinien gekennzeichnet (jeweils $\text{O}\cdots\text{O}$).	84
20.	Intermolekulare Wechselwirkungsenthalpien für Monokieselsäure (A1) mit Wasser im Vakuum bei 298.15 K.	85
21.	Intermolekulare Wechselwirkungsenthalpien für Dikieselsäure (B1) mit Wasser im Vakuum bei 298.15 K.	86
22.	Intermolekulare Wechselwirkungsenthalpien für Trikieselsäure (C1) mit Wasser im Vakuum bei 298.15 K.	87
23.	Intermolekulare Wechselwirkungsenthalpien für Cyclotrikieselsäure (C2) mit Wasser im Vakuum bei 298.15 K.	88
24.	Adsorption eines ersten Wassermoleküls an Cyclotrikieselsäure im Vakuum (C2W1). Wasserstoffbrückenbindungen sind durch gestrichelte Verbindungslinien gekennzeichnet (jeweils $\text{O}\cdots\text{H}$).	89
25.	Intermolekulare Wechselwirkungsenthalpien für Tetrakieselsäure (D1) mit Wasser im Vakuum bei 298.15 K.	90

26.	Intermolekulare Wechselwirkungsenthalpien für Cyclotetrakisieselsäure (D2) mit Wasser im Vakuum bei 298.15 K.	91
27.	Intermolekulare Wechselwirkungsenthalpien für 2-Monosilicotriekieselsäure (D3) mit Wasser im Vakuum bei 298.15 K.	92
28.	Energie pro Formeleinheit SiO_2 als Funktion der Clustergröße.	101
29.	Mit VASP berechnete Struktur von α -Quarz.	105
30.	Mit VASP berechnete Struktur des α -Cristobalit (Blick in z -Richtung).	111
31.	Mit VASP berechnete Struktur des β -Cristobalit A Einheitszelle, Blick in z -Richtung; B Einheitszelle, Blick in $[201]$ -Richtung.	115
32.	β -Käfige des SOD-Strukturtyps.	118
33.	Energieoptimierte Struktur der MSINDO+-Berechnung des templatfreien Silica-Sodaliths in der Raumgruppe $Im\bar{3}m$ (#229).	123
34.	Energieoptimierte Struktur der MSINDO+-Berechnung des Silica-Sodaliths in der Raumgruppe $I\bar{4}3m$ (#217).	125
35.	Vergleich der energieoptimierten Strukturen von Silica-Sodalith mit VASP. A: in Raumgruppe $Im\bar{3}m$ (#229); B: in Raumgruppe $I\bar{4}3m$ (#217).	126
36.	Energieoptimierte Struktur der MSINDO+-Berechnung des Silica-Sodaliths in der von der Raumgruppe $R\bar{3}$ (#148) abgeleiteten pseudokubischen Form.	127
37.	Stereobild der energieoptimierten Struktur des Silica-Sodalith in der aus Raumgruppe $R\bar{3}$ (#148) abgeleiteten pseudokubischen Form, berechnet mit VASP.	128
38.	Volumen-Energie-Relation der in den Raumgruppen $R\bar{3}$ (#148) (Quadrate) und $Im\bar{3}m$ (#229) (Kreise) optimierten Silica-Sodalith-Strukturen berechnet mit VASP. Volumen V in \AA^3 , Atomisierungsenthalpien $\Delta_A H(\text{SiO}_2)$ in kJ/mol	132
39.	Druckverhalten der in den Raumgruppen $R\bar{3}$ (#148) (Quadrate) und $Im\bar{3}m$ (#229) (Kreise) mit VASP optimierten Silica-Sodalith-Strukturen. Volumen V in \AA^3 , Druck p in GPa.	132
40.	Energie-optimierte Silica-Sodalith-Strukturen aus Berechnungen mit VASP. A: HYS-SOD, B: ETS-SOD.	135
41.	Stereobild der Energie-optimierten Struktur von ETS-SOD in der Raumgruppe $I\bar{4}3m$ (#217), berechnet mit VASP.	135

42.	Energie-optimierte Silica-Sodalith-Strukturen aus den Berechnungen mit VASP. A: TRS-SOD, B: HAS-SOD.	136
43.	Energie-optimierte Silica-Sodalith-Strukturen aus den Berechnungen mit MSINDO. A: TRS-SOD, B: HAS-SOD.	136
44.	Übersicht zu den mit MSINDO+ optimierten templathaltigen S-SOD-Strukturen. Auftragung der Wechselwirkungsenergie $\Delta_A H(\text{SiO}_2)$ im Vergleich zum templatfreien S-SOD, berechnet in der Raumgruppe $I\bar{4}3m$ (#217), gegen den Gitterparameter a . Gefüllte Kreise: experimentell hergestellte S-SOD, ungefüllte Kreise: SSODs mit hypothetischen SDAs, ungefüllte Rauten: Moleküle, für die keine Wirkung als SDA erwartet wird. A: $I\bar{4}3m$ (#217) templatfrei, B: $Im\bar{3}m$ (#229) templatfrei, C: Pyrrolidin, D: Dioxolan, E: 3 Stickstoffmoleküle, F: Ethylenglycol, G: Hydrazin, H: Ethylendiamin, I: Ethylamin, J: Morpholin, K: Trioxan, L: Hexaoxaadamantan, M: 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan.	139

Tabellenverzeichnis

1.	Gewichtete CCM Wechselwirkungsmatrix für die lineare Kette $((AB)_3)$ aus Abbildung 2. I ist das Zentralatom und $\mathcal{R}(I)$ der Wechselwirkungsbereich.	32
2.	Mit MSINDO+ berechnete Stoffeigenschaften für die Wechselwirkung eines Wassermoleküls mit einem Monokieselsäuremolekül im Vergleich mit Gaussian 03 [7] G3MP2B3-Rechnungen [10, 11, 13]. Berechnet mit MSINDO+ Version 3.2.1 mit den dort neu implementierten Parametern. Bildungsenthalpien HF [kJ/mol], Abstände d [Å], Bindungswinkel \angle [°]; m: Monomer; w: Wassermolekül.	36
3.	Mit MSINDO+ berechnete Stoffeigenschaften für die Addukte zweier Monokieselsäuremoleküle im Vergleich mit Gaussian 03 [7] G3MP2B3-Rechnungen [10, 11, 13]. Berechnet mit MSINDO+ Version 3.2.1 und implementierten Parametern. Bildungsenthalpien HF [kJ/mol], Abstände d [Å]; l: linkes Molekül; r: rechtes Molekül.	38
4.	Bildungsenthalpien verschiedener Moleküle berechnet mit unterschiedlichen Methoden im Vergleich mit experimentellen Daten. Bildungsenthalpien HF [kJ/mol].	40
5.	Ausgewählte Beispiele für verbesserte Werte der Bildungsenthalpien nach der Reparametrisierung von Silicium für MSINDO+. Vergleich mit den Referenzwerten der MSINDO+ Version 3.2.1. und anderen Referenzwerten aus der Literatur. Bildungsenthalpien HF [kcal/mol].	43
6.	Mit verschiedenen semiempirischen und <i>ab initio</i> -Methoden berechnete Strukturen und Energieminima für die Wechselwirkung eines Wassermoleküls mit Monokieselsäure. Abstände d [Å], Energie ΔE [kJ/mol].	44
7.	Bildungsenthalpien HF [kJ/mol] eines Wassermoleküls.	55
8.	Normalschwingungen $\tilde{\nu}$ [1/cm] eines Wassermoleküls im Vakuum.	56
9.	Strukturparameter eines Wassermoleküls im Vakuum. Abstände d [Å], Bindungswinkel \angle [°].	57

10.	Mit MSINDO+ 3.2.1 berechnete Stoffeigenschaften für die Adsorption zweier Wassermoleküle im Vergleich mit Gaussian 03 [7] B3LYP [12] 6-311++G(3df,3pd)-Basissatz [55]. Abstände d [Å], Bindungswinkel \angle [°], Diederwinkel φ [°], D: Donator, A: Akzeptor (Bsp. HD: Wasserstoffatom in Wasserstoffbrückenbindung im H ₂ O-Donor-Molekül); -: Bindung; ···: Wasserstoffbrückenbindung.	59
11.	Normalschwingungen $\tilde{\nu}$ [1/cm] eines Wasser-Dimers im Vakuum. PD: Protonen Donor; PA: Protonen Akzeptor; ν = Valenzschwingung; γ = Spreiz-/Biegeschwingung; τ = Torsionsschwingung; ω = Kippschwingung; δ = Deformationsschwingung; s = symmetrisch; as = asymmetrisch; e = eben; n = nichteben.	61
12.	Wechselwirkungsenergien E [kJ/mol] pro Wassermolekül in Wasserclustern im Vakuum. $\lim_{n \rightarrow \infty}$ extrapoliert nach Formel (54).	69
13.	MSINDO+ Wechselwirkungsenthalpien pro Wassermolekül in Wasserclustern im Vakuum und unter Benutzung des in MSINDO+ implementierten Kontinuum-Modells (PCM). Enthalpien H [kJ/mol], $\lim_{n \rightarrow \infty}$ extrapoliert nach Formel (54).	71
14.	Berechnete Standardbildungsenthalpien von Silica-Oligomeren mit $m_{\text{Si}} = 1$ bis $m_{\text{Si}} = 4$ aus den Elementen mit MSINDO+. Enthalpien $\Delta_{\text{b}}H^{\circ}$ [kJ/mol], Anzahl der Kondensationsschritte n	75
15.	Berechnete Standardbildungsenthalpien von Silica-Oligomeren mit $m_{\text{Si}} = 5$ aus den Elementen mit MSINDO+. Enthalpien $\Delta_{\text{b}}H^{\circ}$ [kJ/mol], Anzahl der Kondensationsschritte n	76
16.	Berechnete Standardbildungsenthalpien von Silica-Oligomeren mit $m_{\text{Si}} = 6$ (F1-F17) aus den Elementen mit MSINDO+. Enthalpien $\Delta_{\text{b}}H^{\circ}$ [kJ/mol], Anzahl der Kondensationsschritte n	77
17.	Berechnete Standardbildungsenthalpien von Silica-Oligomeren mit $m_{\text{Si}} = 6$ (F18-F39) aus den Elementen mit MSINDO+. Enthalpien $\Delta_{\text{b}}H^{\circ}$ [kJ/mol], Anzahl der Kondensationsschritte n	78
18.	Um Wechselwirkungsenthalpien korrigierte Standardreaktionsenthalpien für die Bildung ausgewählter Kieselsäuremoleküle und Wasser. Enthalpie $\Delta_{\text{total}}H^{\circ}$ [kJ/mol], Werte in Klammern $\Delta_{\text{Vakuum}}H^{\circ}$, Anzahl der Wassermoleküle n	95

19. MSINDO+-Konvergenzprüfung der Optimierung: Strukturparameter und Energie der berechneten Siliciumdioxid-Modifikation α -Quarz. CCM-Superzelle CCMS, Einheiten pro Superzelle SiO_2 , Gitterparameter a, c [\AA], $\Delta_A H(\text{SiO}_2)$ [kJ/mol]. Startstruktur: Raumgruppe: $P3_221$ (#154), Symmetrieklasse: trigonal. 100
20. VASP-Konvergenzprüfung der Optimierung: Strukturparameter und Energie der berechneten Siliciumdioxid-Modifikation α -Quarz. Gitterparameter a, c [\AA], Energie-Cutoff EC [eV], Energie $E(\text{SiO}_2)$ [eV/mol], $0.01 \text{ eV} \widehat{=} 0.96 \text{ kJ/mol}$, Startstruktur: Raumgruppe $P3_221$ (#154), Symmetrieklasse: trigonal, $z = 3$ SiO_2 -Einheiten pro Elementarzelle. 103
21. Strukturparameter und Atomisierungsenthalpien der Berechnung der Siliciumdioxid-Modifikation α -Quarz. Gitterparameter a, c [\AA], Atomisierungsenthalpie $\Delta_A H(\text{SiO}_2)$ [kJ/mol], Abweichung zu experimentell ermittelten Werten Δ [%]. Startstruktur: Raumgruppe: $P3_221$ (#154), Symmetrieklasse: trigonal. . . . 106
22. Mit VASP und MSINDO+ berechnete Strukturparameter für α -Quarz. Gitterparameter/Abstände a, c, d [\AA], Bindungswinkel \angle [$^\circ$], Startstruktur: Raumgruppe: $P3_221$ (#154), Symmetrieklasse: trigonal. 107
23. Strukturparameter und Atomisierungsenthalpien aus der Berechnung der Siliciumdioxid-Modifikation β -Quarz. Gitterparameter a, c [\AA], Atomisierungsenthalpie $\Delta_A H(\text{SiO}_2)$ [kJ/mol], Abweichung zu experimentell ermittelten Werten Δ [%], Startstruktur: Raumgruppe: $P6_222$ (#180), Symmetrieklasse: hexagonal. 109
24. Mit VASP und MSINDO+ berechnete Strukturparameter für β -Quarz. Gitterparameter/Abstände a, c, d [\AA], Bindungswinkel \angle [$^\circ$], Startstruktur: Raumgruppe: $P6_222$ (#180), Symmetrieklasse: hexagonal. 110
25. Strukturparameter und Atomisierungsenthalpien aus der Berechnung der Siliciumdioxid-Modifikation α -Cristobalit. Gitterparameter a, c [\AA], Atomisierungsenthalpie $\Delta_A H(\text{SiO}_2)$ [kJ/mol], Abweichung zu experimentell ermittelten Werten Δ [%], Startstruktur: Raumgruppe: $P4_12_12$ (#92), Symmetrieklasse: tetragonal. 112
26. Mit VASP und MSINDO+ berechnete Strukturparameter für α -Cristobalit. Gitterparameter/Abstände a, c, d [\AA], Bindungswinkel \angle [$^\circ$], Startstruktur: Raumgruppe: $P4_12_12$ (#92), Symmetrieklasse: tetragonal. 113

27.	Strukturparameter und Atomisierungsenthalpien aus der Berechnung der Siliciumdioxid-Modifikation β -Cristobalit. Gitterparameter a [\AA], Atomisierungsenthalpie $\Delta_A H(\text{SiO}_2)$ [kJ/mol], Abweichung zu experimentell ermittelten Werten Δ [%], Startstruktur: Raumgruppe: $Fd\bar{3}m$ (#227), Symmetrieklasse: kubisch.	116
28.	Synthetisierte Silica-Sodalith-Verbindungen. Gitterparameter a [\AA], kubische Metrik.	120
29.	Mit VASP und MSINDO+ berechnete Strukturparameter für Silica-Sodalith. Startstruktur in Raumgruppe $\text{Im}\bar{3}m$ (#229), $\alpha = 90^\circ$. Gitterparameter/Abstände a, d [\AA], Volumen V [\AA^3], Bindungswinkel \angle [$^\circ$].	124
30.	Mit VASP und MSINDO+ berechnete Strukturparameter für Silica-Sodalith. Startstruktur in Raumgruppe $\text{I}\bar{4}3m$ (#217), $\alpha = 90^\circ$. Gitterparameter/Abstände a, d [\AA], Volumen V [\AA^3], Bindungswinkel \angle [$^\circ$].	126
31.	Mit VASP und MSINDO+ berechnete Strukturparameter für Silica-Sodalith. Die Startstruktur in Raumgruppe $R\bar{3}$ (#148) wurde in eine pseudo-kubische Elementarzelle überführt, um diese besser mit Berechnungen aus den Tabellen 29 und 30 vergleichen zu können. Gitterparameter/Abstände a, d [\AA], Volumen V [\AA^3], Bindungswinkel \angle [$^\circ$].	128
32.	Strukturparameter und Atomisierungsenthalpien der verschiedenen Silica-Sodalith-Rechnungen. Gitterparameter a [\AA], Atomisierungsenthalpie $\Delta_A H(\text{SiO}_2)$ [kJ/mol].	129
33.	Mit VASP berechnete rechts und links des Minimums liegende Strukturparameter für Silica-Sodalith. Die Startstruktur in Raumgruppe $R\bar{3}$ (#148) wurde in eine pseudokubische Struktur überführt. Gitterparameter/Abstände a, d [\AA], Volumen V [\AA^3], Bindungswinkel \angle [$^\circ$].	131
34.	Mit VASP und MSINDO+ berechnete Gitterparameter für unterschiedlich templatisierte Silica-Sodalithe. Startstruktur in Raumgruppe $\text{I}\bar{4}3m$ (#217). Gitterparameter a [\AA].	133
35.	Mit VASP berechnete Strukturparameter für templathaltige Silica-Sodalithe. Startstruktur in Raumgruppe $\text{I}\bar{4}3m$ (#217). Gitterparameter/Abstände a, d [\AA], Volumen V [\AA^3], Bindungswinkel \angle [$^\circ$].	133

36.	Mit MSINDO+ berechnete Strukturparameter für templathaltige Silica-Sodalithe. Startstruktur in Raumgruppe $I\bar{4}3m$ (#217). Gitterparameter/Abstände a, d [Å], Volumen V [Å ³], Bindungswinkel \angle [°].	134
37.	Mit VASP und MSINDO+ berechnete Wechselwirkungsenthalpien templatisierter Silica-Sodalithe. Startstruktur in Raumgruppe $I\bar{4}3m$ (#217). $\Delta_A H(\text{SiO}_2)$ [kJ/mol].	137
38.	Mit MSINDO+ berechneter Einfluß A: der Strukturverzerrung durch eingeschlossene SDAs auf die Energie des Gerüsts und B: der Energieänderung durch die periodische Anordnung der organischen Moleküle, jeweils Einzelpunktrechnungen. Vergleichsstruktur ist die templatfreie energieoptimierte in Raumgruppe $I\bar{4}3m$ (#217). $\Delta_A H(\text{SiO}_2)$ [kJ/mol].	138
39.	Gegenüberstellung der neuen optimierten und festen Parameter von Silicium für MSINDO (nndo) mit den Parametern der Version 3.2.1 in [a.u.].	163
40.	Ergebnisse der Parametrisierung des Elementes Silicium in MSINDO+. Vergleich mit den Referenzwerten der MSINDO Version 3.2.1. . (Bildungsenthalpien HF [kJ/mol], Bindungsenergien BE [kcal/mol], Ionisierungsenergien IP [eV], Dipolmomente M [Debye], Bindungslängen L [Å], Bindungswinkel W [°]) . . .	164
41.	Einfluß experimenteller Bildungsenthalpien HF [kJ/mol] der Atome auf die Bildungsenthalpien von HCl und H ₂ O.	171
42.	Mit MSINDO berechnete Standardreaktionssenthalpien von Silica-Oligomeren mit Si = 1 bis Si = 5. Energien $\Delta_r H^\circ$ [kJ/mol], Anzahl der Kondensations-schritte n	172
43.	Mit MSINDO berechnete Standardreaktionssenthalpien von Silica-Oligomeren mit Si = 5 bis Si = 6. Energien $\Delta_r H^\circ$ [kJ/mol], Anzahl der Kondensations-schritte n	173
44.	Wechselwirkungsenthalpien zwischen ausgewählten Kieselsäuremolekülen und Wasser. Enthalpien $\Delta_{\text{interWW}} H^\circ$ [kJ/mol], Anzahl der Wassermoleküle n , $\lim_{n \rightarrow \infty}$: einfache Abschätzung, in etwa Maximalwert.	175

Weiterführende Tabellen

Tabelle 39: Gegenüberstellung der neuen optimierten und festen Parameter von Silicium für MSINDO (nndo) mit den Parametern der Version 3.2.1 in [a.u.].

Silicium Parameter	MSINDO (nndo)	
	3.2.1	neu
ζ_s^E	1.3364	1.3600
ζ_p^E	1.2484	1.3322
ζ_d^E	1.5622	1.6050
ζ_s	1.5949	1.6682
ζ_p	1.5949	1.6682
ζ_d	1.5622	1.6050
I_s	-0.6466	-0.6039
I_p	-0.2744	-0.2679
I_d	0.0591	-0.1130
$-\epsilon_{1s}^a$	67.580	67.580
$-\epsilon_{2s}^a$	5.460	5.460
$-\epsilon_{2p}^a$	3.650	3.650
τ_{1s}^a	13.575	13.5750
τ_{2s}	3.8678	3.8801
τ_{2p}	3.8678	3.8801
$K_{s\sigma}$	0.1333	0.0160
$K_{p\sigma}$	0.0800	0.1538
$K_{p\pi}$	0.0306	-0.0279
$K_{d\sigma}$	-0.1715	-0.3326
$K_{d\pi}$	-0.0881	-0.1156
$K_{d\delta}^a$	0.0000	0.0000
κ_1	0.0901	0.1084
κ_2	0.1640	0.1865
$\kappa_{3,\{s,p\}}$	0.2388	0.2371
$\kappa_{3,\{s,p,d\}}$	0.2388	0.2371
SCP3D	0.0000	-0.0340
$\kappa_3(O)$	0.2764	0.2597

^a fester Parameter.

Tabelle 40: Ergebnisse der Parametrisierung des Elementes Silicium in MSINDO+. Vergleich mit den Referenzwerten der MSINDO Version 3.2.1. .
 (Bildungsenthalpien HF [kJ/mol], Bindungsenergien BE [kcal/mol], Ionisierungsenergien IP [eV], Dipolmomente M [Debye], Bindungslängen L [Å], Bindungswinkel W [°])

Silicium Testsatz		MSINDO		
Struktur	Eigenschaft	3.2.1	neu ^{Si*}	Ref.
Si	IP	7.99	8.05	8.15 ^a
Cl	IP	12.63	12.63	12.97 ^a
SiH	HF	90.5	88.5	90.0 ^a
SiH	IP	7.80	8.01	8.01 ^a
SiH	LSiH	1.507	1.504	1.520 ^a
SiH ₂	HF	68.1	67.6	65.2 ^a
SiH ₂	LHSi	1.510	1.509	1.514 ^a
SiH ₂	WHSiH	95.5	95.3	92.1 ^a
SiH ₄	HF	-15.2	11.7	8.2 ^a
SiH ₄	LHSi	1.469	1.465	1.481 ^a
SiH ₄ ⁺	IP	13.56	13.42	12.82 ^a
SiMeH ₃	HF	-34.6	-8.0	-7.0 ^a
SiMeH ₃	IP	12.51	12.63	11.6 ^a
SiMeH ₃	M	1.83	1.41	0.73 ^a
SiMeH ₃	LSiC	1.832	1.859	1.864 ^a
SiMeH ₃	LSiH	1.471	1.468	1.482 ^a
SiMeH ₃	WCSiH	111.5	110.3	110.4 ^a
SiMeH ₃	W415	107.4	108.7	108.5 ^a
SiEnH ₃	IP	11.46	11.47	10.40 ^a
SiEnH ₃	M	1.59	1.17	0.66 ^a
SiEnH ₃	LSiC	1.832	1.845	1.853 ^a
SiEnH ₃	LSiH	1.471	1.466	1.478 ^a
SiEnH ₃	WHSiH	107.9	109.1	109.3 ^a
SiMe ₂ H ₂	HF	-50.5	-25.4	-22.6 ^a
SiMe ₂ H ₂	M	1.91	1.53	0.71 ^a
SiMe ₂ H ₂	LSiC	1.847	1.867	1.867 ^a

Fortsetzung siehe folgende Seite ...

... Fortsetzung

Silicium Testsatz		MSINDO		
Struktur	Eigenschaft	3.2.1	neu ^{Si*}	Ref.
SiMe ₂ H ₂	LSiH	1.475	1.471	1.483 ^a
SiMe ₂ H ₂	WCSiC	113.4	110.6	111.0 ^a
SiMe ₂ H ₂	W425	105.5	107.7	107.8 ^a
SiMe ₃ H	HF	-63.0	-40.8	-39.1 ^a
SiMe ₃ H	M	1.50	1.24	0.53 ^a
SiMe ₃ H	LSiC	1.857	1.875	1.868 ^a
SiMe ₃ H	LSiH	1.479	1.475	1.489 ^a
SiMe ₃ H	WHSiC	107.5	108.9	107.9 ^a
SiMe ₃ H	W324	111.3	110.0	111.2 ^a
SiMe ₄	HF	-72.7	-54.3	-55.7 ^a
SiMe ₄	IP	10.58	10.90	10.23 ^a
SiMe ₄	LSiC	1.866	1.822	1.875 ^a
SiH ₃ NH ₂	HF	-38.9	-7.2	-10.0 ^a
SiO	HF	-23.8	-28.5	-24.0 ^a
SiO	M	4.27	4.06	3.10 ^a
SiO	LSiO	1.506	1.500	1.510 ^a
SiO ⁺	IP	11.38	11.90	11.60 ^a
SiH ₂ O	HF	-53.5	-27.5	-23.5 ^a
HSiOOH	HF	-142.8	-111.2	-110.6 ^a
H ₂ Si(OH) ₂	HF	-187.7	-147.3	-149.0 ^a
SiO ₂	HF	-92.6	-72.9	-73.0 ^b
H ₃ SiOH	HF	-99.9	-66.7	-67.5 ^a
Si(MeO) ₄	HF	-296.4	-247.0	-281.8 ^a
Si(MeO) ₄	LSiO	1.648	1.658	1.614 ^a
Si(MeO) ₄	W326	115.2	115.2	115.5 ^a
SiF	HF	-21.0	-24.3	-14.2 ^a
SiF	IP	7.38	7.60	7.20 ^a
SiF	LSiF	1.602	1.596	1.601 ^a
SiH ₃ F	HF	-116.3	-83.7	-85.8 ^a
SiH ₃ F	IP	14.17	14.02	12.80 ^a

Fortsetzung siehe folgende Seite ...

... Fortsetzung

Silicium Testsatz		MSINDO		
Struktur	Eigenschaft	3.2.1	neu ^{Si*}	Ref.
SiH ₃ F	M	1.01	1.16	1.30 ^a
SiH ₃ F	LFSi	1.601	1.605	1.595 ^a
SiH ₃ F	LSiH	1.463	1.461	1.476 ^a
SiH ₃ F	WFSiH	107.3	106.6	108.3 ^a
SiF ₂	HF	-162.5	-162.4	-153.0 ^a
SiF ₂	IP	10.82	11.60	11.08 ^a
SiF ₂	M	2.24	2.28	1.23 ^a
SiF ₂	LFSi	1.601	1.606	1.591 ^a
SiF ₂	WFSiF	104.5	103.5	100.8 ^a
SiH ₂ F ₂	HF	-220.0	-181.5	-186.3 ^a
SiH ₂ F ₂	IP	14.34	14.23	12.90 ^a
SiH ₂ F ₂	M	0.88	1.21	1.54 ^a
SiH ₂ F ₂	LFSi	1.593	1.597	1.577 ^a
SiH ₂ F ₂	LSiH	1.455	1.455	1.467 ^a
SiH ₂ F ₂	WFSiF	111.8	109.3	107.9 ^a
SiH ₂ F ₂	W425	115.6	116.8	114.6 ^a
SiF ₃	HF	-269.4	-246.9	-240.7 ^a
SiHF ₃	HF	-322.2	-278.2	-288.2 ^a
SiHF ₃	IP	15.55	15.38	14.48 ^a
SiHF ₃	M	0.62	0.97	1.26 ^a
SiHF ₃	LHSi	1.447	1.447	1.447 ^a
SiHF ₃	LSiF	1.589	1.592	1.562 ^a
SiHF ₃	WHSiF	109.2	110.1	110.6 ^a
SiF ₄	HF	-420.9	-371.6	-386.0 ^a
SiF ₄	LFSi	1.585	1.587	1.554 ^a
SiF ₄ ⁺	IP	16.88	16.64	16.46 ^a
Si ₂	HF	158.8	148.0	141.0 ^a
Si ₂	IP	8.21	8.39	7.40 ^a
Si ₂	LSiSi	2.264	2.223	2.246 ^a
Si ₃	HF	195.3	184.5	154.3 ^a

Fortsetzung siehe folgende Seite ...

... Fortsetzung

Silicium Testsatz		MSINDO		
Struktur	Eigenschaft	3.2.1	neu ^{Si*}	Ref.
Si ₃ T	HF	189.4	168.1	156.0 ^a
Si ₄	HF	206.5	172.0	158.5 ^a
Si ₅	HF	196.4	140.8	172.2 ^a
Si ₂ H ₆	HF	-37.3	7.4	19.2 ^a
Si ₂ H ₆	IP	11.4	11.67	10.60 ^a
Si ₂ H ₆	LSiH	1.470	1.465	1.487 ^a
Si ₂ H ₆	LSiSi	2.318	2.296	2.332 ^a
Si ₂ H ₆	WSiSiH	110.6	109.9	110.7 ^a
Si ₂ Me ₆	HF	-112.9	-85.5	-83.0 ^a
Si ₂ Me ₆	LSiSi	2.318	2.334	2.340 ^a
Si ₂ Me ₆	LSiC	1.878	1.890	1.887 ^a
Si ₂ Me ₆	WSiSiC	110.2	110.8	108.4 ^a
Si ₂ Me ₆	W327	108.7	108.1	110.5 ^a
Si ₂ OH ₆	HF	-151.4	-81.4	-81.7 ^c
Si ₂ OH ₆	M	0.44	0.63	0.24 ^a
Si ₂ OH ₆	LSiO	1.636	1.652	1.634 ^a
Si ₂ OH ₆	LSiH1	1.464	1.464	1.486 ^a
Si ₂ OH ₆	LSiH2	1.465	1.464	1.486 ^a
Si ₂ OH ₆	WSiOSi	130.9	128.7	144.1 ^a
Si ₂ OH ₆	WOSiH	110.1	109.1	110.2 ^a
Si ₂ OH ₆ ⁺	IP	11.73	10.90	11.19 ^a
SiH ₃ OCH ₃	LSiO	1.648	1.663	1.640 ^a
SiH ₃ OCH ₃	WSiOC	119.3	120.0	120.6 ^a
Si ₂ OF ₆	LSiO	1.606	1.608	1.580 ^a
Si ₂ OF ₆	WSiOSi	157.2	179.6	155.7 ^a
Si ₃ H ₉ N	LSiN	1.735	1.751	1.734 ^a
Si ₃ H ₉ N	W324	119.9	119.9	119.7 ^a
Si ₃ H ₉ N ⁺	IP	9.58	8.39	9.70 ^a
SiCl	HF	32.9	29.1	37.0 ^a
SiCl	LSiCl	2.053	2.034	2.058 ^a

Fortsetzung siehe folgende Seite ...

... Fortsetzung

Silicium Testsatz		MSINDO		
Struktur	Eigenschaft	3.2.1	neu ^{Si*}	Ref.
SiCl ₂	HF	-43.5	-45.8	-40.3 ^a
SiCl ₂	LSiCl	2.061	2.049	2.083 ^a
SiCl ₂	WClSiCl	108.2	105.9	102.8 ^a
SiH ₃ Cl	HF	-63.1	-33.1	-32.4 ^a
SiH ₃ Cl	IP	12.99	12.67	11.61 ^a
SiH ₃ Cl	M	0.50	0.62	1.30 ^a
SiH ₃ Cl	LSiCl	2.037	2.037	2.048 ^a
SiH ₃ Cl	LSiH	1.464	1.464	1.481 ^a
SiH ₃ Cl	WClSiH	108.4	107.7	108.0 ^a
SiH ₂ Cl ₂	HF	-109.9	-76.9	-75.3 ^a
SiH ₂ Cl ₂	IP	13.02	12.77	11.70 ^a
SiH ₂ Cl ₂	M	0.43	0.60	1.13 ^a
SiH ₂ Cl ₂	LSiCl	2.033	2.029	2.034 ^a
SiH ₂ Cl ₂	LSiH	1.453	1.456	1.459 ^a
SiH ₂ Cl ₂	WClSiCl	109.4	108.4	109.8 ^a
SiH ₂ Cl ₂	W425	111.8	113.2	110.0 ^a
SiHCl ₃	HF	-154.3	-118.8	-119.3 ^a
SiHCl ₃	IP	13.11	12.99	11.94 ^a
SiHCl ₃	M	0.24	0.41	0.86 ^a
SiHCl ₃	LSiH	1.453	1.452	1.464 ^a
SiHCl ₃	LSiCl	2.032	2.027	2.020 ^a
SiHCl ₃	WHSiCl	109.4	109.9	109.5 ^a
SiHCl ₃	W324	109.5	109.0	109.4 ^a
Si(CH ₃) ₂ HCl	HF	-99.1	-69.8	-67.4 ^a
Si(CH ₃) ₂ HCl	LSiCl	2.068	2.065	2.061 ^a
Si(CH ₃) ₂ HCl	LSiH	1.470	1.467	1.478 ^a
Si(CH ₃) ₂ HCl	LSiC	1.841	1.861	1.869 ^a
Si(CH ₃) ₂ HCl	WClSiC	108.4	105.3	109.9 ^a
Si(CH ₃) ₂ HCl	WCSiH	110.3	107.7	113.8 ^a
Si(CH ₃) ₃ Cl	HF	-111.7	-84.7	-84.6 ^a

Fortsetzung siehe folgende Seite ...

... Fortsetzung

Silicium Testsatz		MSINDO		
Struktur	Eigenschaft	3.2.1	neu ^{Si*}	Ref.
Si(CH ₃) ₃ Cl	LSiCl	2.084	2.079	2.022 ^a
Si(CH ₃) ₃ Cl	LSiC	1.851	1.869	1.857 ^a
Si(CH ₃) ₃ Cl	WClSiC	106.5	106.8	110.5 ^a
Si(CH ₃)HCl ₂	HF	-129.4	-95.6	-93.9 ^a
Si(CH ₃)HCl ₂	LSiH	1.461	1.459	1.442 ^a
Si(CH ₃)HCl ₂	LSiC	1.828	1.848	1.844 ^a
Si(CH ₃)HCl ₂	LSiCl	2.049	2.045	2.041 ^a
Si(CH ₃)HCl ₂	WHSiC	114.0	114.6	111.5 ^a
Si(CH ₃)HCl ₂	WCSiCl	111.2	109.9	109.7 ^a
Si(CH ₃)HCl ₂	W728	107.1	107.1	108.7 ^a
Si(CH ₃)Cl ₃	HF	-172.8	-136.0	-136.0 ^a
Si(CH ₃)Cl ₃	M	2.61	2.44	1.91 ^a
Si(CH ₃)Cl ₃	LSiCl	2.048	2.043	2.026 ^a
Si(CH ₃)Cl ₃	LSiC	1.827	1.846	1.848 ^a
Si(CH ₃)Cl ₃	WCSiCl	111.8	111.4	110.3 ^a
Si(CH ₃)Cl ₃	W415	107.0	107.5	108.6 ^a
SiCl ₄	HF	-195.9	-158.2	-158.3 ^a
SiCl ₄	LSiCl	2.032	2.027	2.019 ^a
SiCl ₄ ⁺	IP	12.65	12.47	12.03 ^a
Si ₂ Cl ₆	HF	-302.4	-237.0	-240.0 ^a
Si ₂ Cl ₆	LSiCl	2.038	2.034	2.009 ^a
Si ₂ Cl ₆	LSiSi	2.326	2.317	2.324 ^a
Si ₂ Cl ₆	W327	108.7	108.8	109.7 ^a
Si ₂ OCl ₆	LSiO	1.622	1.630	1.592 ^a
Si ₂ OCl ₆	LSiCl	2.035	2.031	2.011 ^a
Si ₂ OCl ₆	WSiOSi	147.3	147.9	146.0 ^a
Si(OH) ₄	HF	-369.5	-315.0	-313.9 ^c
Si(OH) ₄	L12	1.632	1.641	1.626 ^d
Si ₂ O(OH) ₆	HF	-694.5	-580.5	-581.8 ^c
Si ₂ O(OH) ₆	LSiOB	1.616	1.617	1.602 ^d

Fortsetzung siehe folgende Seite ...

... Fortsetzung

Silicium Testsatz		MSINDO		
Struktur	Eigenschaft	3.2.1	neu ^{Si*}	Ref.
Si ₂ O(OH) ₆	LSiOT	1.634	1.643	1.639 ^d
Si ₂ O(OH) ₆	WSiOSi	142.1	157.6	158.4 ^d
Si ₂ O(OH) ₆	WOSiO	110.4	110.1	107.8 ^d
H ₂ O	HF	-55.4	-55.4	-57.8 ^a
H ₂ O	IP	14.12	14.12	12.62 ^a
H ₂ O	M	2.13	2.13	1.85 ^a
H ₂ O	LOH	0.960	0.960	0.958 ^a
HCl	HF	-23.5	-23.5	-22.1 ^a
HCl	IP	12.87	12.87	12.75 ^a
HCl	M	1.26	1.26	1.11 ^a
HCl	LCIH	1.400	1.400	1.275 ^a
Si(OH) ₄ HOH	HF	-434.7	-380.2	-383.5 ^b
Si(OH) ₄ OH ₂	HF	-437.4	-378.5	-379.7 ^{b,e}
(Si(OH) ₄) ₂	HF	-767.9	-631.0	-628.2 ^c
Si(OH) ₄ Si(OH) ₄	HF	-765.0	-643.9	-645.5 ^c
















^a Ref. [44] und [54]; ^b Gaussian03 [7] G3 [10]; ^c Gaussian03 [7] G3MP2B3 [10,11,13]; ^d Gaussian03 [7] B3LYP [12] Rechnung mit einem 6-311++G(3df,3pd) Basissatz [55]; ^e Abschätzung (siehe Abschnitt 3.1).

Tabelle 41: Einfluß experimenteller Bildungsenthalpien HF [kJ/mol] der Atome auf die Bildungsenthalpien von HCl und H_2O .

Molekül	Exp. ^a	MP2 ^b		PW91PW91 ^c		B3LYP ^d		G3 ^e		G3E3 ^f		G3MP2B3 ^g	
		indirekt	direkt	indirekt	direkt	indirekt	direkt	indirekt	direkt	indirekt	direkt	indirekt	indirekt
H(g)	218.0		205.4		208.5		219.1		218.4		218.9		220.2
O(g)	249.2		264.3		297.6		256.4		246.3		248.8		247.8
Si(g)	450.0		—		—		—		—		—		—
Cl(g)	121.3		119.8		134.5		115.3		118.9		117.3		119.7
H ₂ O	-241.8	-244.0	-254.2	-255.2	-225.7	-236.2	-227.2	-239.9	-240.8	-240.4	-239.1	-240.6	-237.5
HCl	-92.3	-89.9	-104.0	-93.8	-90.0	-88.8	-93.8	-91.7	-93.1	-90.5	-93.7	-93.3	-92.7

^a Ref. [54]; ^b Gaussian 03 [7] MP2 [8,9] 6-311++G(3df,3pd) Basissatz [55]; ^c Gaussian 03 [7] PW91PW91 [17,18] 6-311++G(3df,3pd) Basissatz [55]; ^d Gaussian 03 [7] B3LYP [12] 6-311++G(3df,3pd) Basissatz [55]; ^e Gaussian 03 [7] G3 [10]; ^f Gaussian 03 [7] G3B3 [11]; ^g Gaussian 03 [7] G3MP2B3 [10,11,13];

Tabelle 42: Mit MSINDO berechnete Standardreaktionssenthalpien von Silica-Oligomeren mit Si = 1 bis Si = 5. Energien $\Delta_r H^\circ$ [kJ/mol], Anzahl der Kondensationschritte n .

Nr.	Abb.	Formel			$\Delta_r H^\circ{}^a$	$\Delta_r H^\circ{}^b$	$\Delta_r H^\circ{}^c$	$\Delta_r H^\circ{}^d$	$\Delta_r H^\circ{}^e$	$\Delta_r H^\circ{}^f$	n
		Si	O	H							
A1	.	1	4	4	0.0	–	–	–	–	–	0
B1	–	2	7	6	–23.8	0.0	–	–	–	–	1
C1		3	10	8	–46.4	–22.6	0.0	–	–	–	2
C2		3	9	6	39.9	63.7	86.3	–	–	–	3
D1		4	13	10	–73.5	–49.7	–27.2	0.0	–	–	3
D2		4	12	8	1.9	25.7	48.2	75.4	–	–	4
D3		4	13	10	–70.6	–46.8	–24.2	2.9	–	–	3
D4		4	12	8	–1.5	22.3	44.9	72.1	–	–	4
D5		4	11	6	95.3	119.1	141.7	168.8	–	–	5
D6		4	10	4	236.4	260.2	282.8	310.0	–	–	6
E1		5	16	12	–94.4	–70.6	–48.1	–20.9	0.0	–	4
E2		5	15	10	–58.0	–34.1	–11.6	15.6	36.5	–	5
E3		5	16	12	–115.8	–92.0	–69.4	–42.2	–21.4	–	4
E4		5	15	10	–15.7	8.1	30.7	57.9	78.8	–	5
E5		5	15	10	–32.0	–8.2	14.4	41.5	62.4	–	5
E6		5	15	10	–56.7	–32.9	–10.3	16.8	37.7	–	5
E7		5	14	8	79.8	103.7	126.2	153.4	174.3	–	6

Reaktionsgleichungen (m_{Si} : Anzahl der Siliciumatome im Produkt):

Edukte: ^a m_{Si} · Monokieselsäure (A1); ^b Dikieselsäure (B1) + $m_{\text{Si}}-2$ ·A1; ^c Trikieselsäure (C1) + $m_{\text{Si}}-3$ ·A1; ^d Tetrakieselsäure (D1) + $m_{\text{Si}}-4$ ·A1; ^e Pentakieselsäure (E1) + $m_{\text{Si}}-5$ ·A1; ^f Hexakieselsäure (F1).

Produkte: Molekül + n Wassermoleküle.

Tabelle 43: Mit MSINDO berechnete Standardreaktionssenthalpien von Silica-Oligomeren mit Si = 5 bis Si = 6. Energien $\Delta_r H^\circ$ [kJ/mol], Anzahl der Kondensationschritte n .

Nr.	Abb.	Formel			$\Delta_r H^{\circ a}$	$\Delta_r H^{\circ b}$	$\Delta_r H^{\circ c}$	$\Delta_r H^{\circ d}$	$\Delta_r H^{\circ e}$	$\Delta_r H^{\circ f}$	n
		Si	O	H							
E8		5	14	8	76.1	99.9	122.4	149.6	170.5	–	6
E9		5	13	6	218.5	242.3	264.8	292.0	312.9	–	7
E10		5	14	8	33.8	57.6	80.2	107.3	128.2	–	6
E11		5	14	8	36.7	60.5	83.1	110.3	131.1	–	6
E12		5	14	8	72.3	96.1	118.7	145.8	166.7	–	6
E13		5	13	6	226.0	249.8	272.4	299.6	320.4	–	7
E14		5	15	10	–30.7	–6.9	15.6	42.8	63.7	–	5
E15		5	16	12	–81.4	–57.6	–35.1	–7.9	13.0	–	4
F1		6	19	14	–141.7	–117.9	–95.3	–68.1	–47.3	0.0	5
F2		6	18	12	–88.9	–65.1	–42.5	–15.3	5.5	52.8	6
F3		6	19	14	–136.7	–112.8	–90.3	–63.1	–42.2	5.0	5
F4		6	19	14	–128.7	–104.9	–82.3	–55.2	–34.3	13.0	5
F5		6	19	14	–151.3	–127.5	–104.9	–77.8	–56.9	–9.6	5
F6		6	18	12	–83.4	–59.6	–37.1	–9.9	11.0	58.2	6
F7		6	16	8	210.6	234.4	256.9	284.1	305.0	352.3	8
F8		6	16	8	203.4	227.3	249.8	277.0	297.9	345.1	8
F9		6	17	10	26.7	50.5	73.1	100.3	121.1	168.4	7
F10		6	18	12	–80.9	–57.1	–34.6	–7.4	13.5	60.8	6
F11		6	18	12	–79.7	–55.9	–33.3	–6.1	14.8	62.0	6
F12		6	18	12	–85.5	–61.7	–39.2	–12.0	8.9	56.2	6
F13		6	18	12	–68.4	–44.6	–22.0	5.2	26.1	73.3	6
F14		6	18	12	–63.8	–39.9	–17.4	9.8	30.7	77.9	6
F15		6	17	10	–41.9	–18.1	4.4	31.6	52.5	99.7	7
F16		6	17	10	6.6	30.4	53.0	80.2	101.0	148.3	7
F17		6	17	10	–13.9	9.9	32.5	59.6	80.5	127.8	7
F18		6	17	10	17.1	40.9	63.5	90.6	111.5	158.8	7
F19		6	17	10	–1.8	22.1	44.6	71.8	92.7	139.9	7
F20		6	17	10	–0.1	23.7	46.3	73.5	94.3	141.6	7
F21		6	16	8	72.4	96.2	118.8	145.9	166.8	214.1	8

Fortsetzung siehe folgende Seite

... Fortsetzung

Nr.	Abb.	Formel			$\Delta_r H^\circ{}^a$	$\Delta_r H^\circ{}^b$	$\Delta_r H^\circ{}^c$	$\Delta_r H^\circ{}^d$	$\Delta_r H^\circ{}^e$	$\Delta_r H^\circ{}^f$	n
		Si	O	H							
F22		6	16	8	86.2	110.0	132.6	159.8	180.6	227.9	8
F23		6	16	8	345.4	369.2	391.8	418.9	439.8	487.1	8
F24		6	17	10	-21.0	2.8	25.4	52.5	73.4	120.7	7
F25		6	17	10	3.3	27.1	49.6	76.8	97.7	145.0	7
F26		6	16	8	192.6	216.4	238.9	266.1	287.0	334.3	8
F27		6	16	8	202.2	226.0	248.6	275.7	296.6	343.9	8
F28		6	17	10	11.2	35.0	57.6	84.8	105.7	152.9	7
F29		6	18	12	-93.5	-69.7	-47.1	-20.0	0.9	48.2	6
F30		6	17	10	-34.4	-10.6	12.0	39.1	60.0	107.3	7
F31		6	17	10	-10.5	13.3	35.8	63.0	83.9	131.1	7
F32		6	18	12	-61.7	-37.9	-15.3	11.9	32.8	80.0	6
F33		6	18	12	-68.0	-44.1	-21.6	5.6	26.5	73.7	6
F34		6	18	12	-61.7	-37.9	-15.3	11.9	32.8	80.0	6
F35		6	18	12	-73.8	-50.0	-27.4	-0.3	20.6	67.9	6
F36		6	18	12	-49.9	-26.1	-3.6	23.6	44.5	91.7	6
F37		6	18	12	-62.9	-39.1	-16.6	10.6	31.5	78.8	6
F38		6	18	12	-49.9	-26.1	-3.6	23.6	44.5	91.7	6
F39		6	19	14	-88.9	-65.1	-42.6	-15.4	5.5	52.8	6

Reaktionsgleichungen (m_{Si} : Anzahl der Siliciumatome im Produkt):

Edukte: $^a m_{\text{Si}} \cdot \text{Monokieselsäure (A1)}$; $^b \text{Dikieselsäure (B1)} + m_{\text{Si}} - 2 \cdot \text{A1}$; $^c \text{Triokieselsäure (C1)} + m_{\text{Si}} - 3 \cdot \text{A1}$; $^d \text{Tetrokieselsäure (D1)} + m_{\text{Si}} - 4 \cdot \text{A1}$; $^e \text{Pentokieselsäure (E1)} + m_{\text{Si}} - 5 \cdot \text{A1}$; $^f \text{Hexokieselsäure (F1)}$.

Produkte: Molekül + n Wassermoleküle.

Tabelle 44: Wechselwirkungsenthalpien zwischen ausgewählten Kieselsäuremolekülen und Wasser. Enthalpien $\Delta_{\text{interWW}}H^\circ$ [kJ/mol], Anzahl der Wassermoleküle n , $\lim_{n \rightarrow \infty}$: einfache Abschätzung, in etwa Maximalwert.

n	A1	B1	C1	C2	D1	D2	D3
0	0	0	0	0	0	0	0
1	-39	-43	-40	-97	-53	-82	-21
2	-58	-60	-72	-131	-85	-112	-72
3	-57	-75	-77	-131	-108	-138	-73
4	-51	-85	-93	-143	-121	-118	-79
5	-59	-79	-103	-143	-127	-134	-94
6	-92	-86	-97	-137	-88	-126	-116
7	-97	-97	-103	-142	-89	-142	-116
8	-99	-93	-127	-143	-92	-139	-92
9	-90	-97	-104	-162	-111	-156	-156
10	-88	-118	-121	-144	-110	-149	-145
11	-95	-115	-118	-165	-103	-169	-130
12	-93	-111	-142	-156	-121	-185	-129
13	-97	-114	-129	-176	-166	-193	-119
14	-87	-109	-140	-182	-139	-198	-171
15	-92	-127	-154	-204	-176	-184	-190
16	-87	-116	-156	-203	-183	-205	-198
17	-79	-106	-132	-155	-153	-153	-129
18	-80	-103	-149	-153	-130	-191	-144
19	-94	-139	-168	-188	-157	-194	-180
20	-91	-106	-122	-134	-118	-180	-109
$\lim_{n \rightarrow \infty}$	-95	-125	-155	-200	-180	-200	-190

Publikationsliste

1. K. Schaper , A.M. Schneider, P. Behrens,
„Theoretical investigation of the condensation reaction of silicic acid“
18. Deutsche Zeolith Tagung, Hannover, 2006.
2. K. Schaper, A.M. Schneider, P. Behrens,
„Theoretical investigation of the condensation reaction of silicic acid“
LNQE Nanoday, Hannover, 2006.
3. K. Schaper, A.M. Schneider, T. Bredow, P. Behrens,
„Influence of hydrogen bonds for the stability of the silica oligomers“
19. Deutsche Zeolith Tagung, Leipzig, 2007.
4. A.M. Schneider, K. Schaper, M. Prosenc, H. Henschel, P. Behrens,
„Quantum chemical and semi-empirical Calculations on silica condensation reactions“
15. International Zeolithe Conference, Peking, 2007.
5. K. Schaper, A.M. Schneider, P. Behrens, M.M. Islam, B. Diawara, P. Marcus,
„Application of the Quantum chemical program MSINDO on structural propeties of silicates“
20. Deutsche Zeolith Tagung, Halle, 2008.
6. P. Behrens, K. Schaper et al.
„The Chemical Ghostbusters — Science Meets Drama“
Praxis Naturwiss. Chem. Schule **2008**, 3, 57, 12.

Lebenslauf

Name Kay Marcus Schaper
Adresse Unterberg 24, 31848 Bad Münder
Geburtsdatum 22. Februar 1975
Geburtsort Hameln
Eltern Bernhard, Sigrid Schaper, geb. Panitz
Staatsangehörigkeit deutsch
Familienstand ledig

2005-2008 **Arbeiten zur Promotion zum Dr. rer. nat. in Chemie**
Institut für Anorganische Chemie, Leibniz Universität Hannover
Arbeitskreis für Festkörper- und Materialchemie
Prof. Dr. P. Behrens

1998 – 2004 **Studium**
Chemie, Leibniz Universität Hannover
Titel der Diplomarbeit:
„Vergleichende quantenchemische Studie von NaCl und KCl“

1995 – 1998 **Ausbildung**
Chemielaborant, Riedel-de Haen, Seelze

1994 – 1995 **Wehrdienst**

1981 – 1994 **Schulbildung**
1987 – 1994 Albert-Einstein-Gymnasium in Hameln,
Abschluß mit Abitur
1985 – 1987 Orientierungsstufe in Bad Münder
1981 – 1985 Grundschule in Flegessen

