

Transporteigenschaften und Reaktivität von Bor-hydrid-hydrat-oxidsodalithen

Dissertation
zur
Erlangung des Doktorgrades (Dr. rer. nat.)
der
Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der
Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

vorgelegt von
Alexander Gareth Schneider
aus
Neuwied

Bonn, April 2018

Angefertigt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn

1. Gutachter: Prof. Dr. Thomas Bredow

2. Gutachterin: Prof. Dr. Barbara Kirchner

Tag der Promotion: 06.07.2018

Erscheinungsjahr: 2018

„I wanted to make noise, not study theory“

—James Alan Hetfield—

Meo Patro et uno mei optimi amici addicitur

Gerd „Schnipp“ Schneider

★24.02.1944 – †12.03.2016

Gratia

Praecipua gratia Prof. Dr. Thomas Bredow valet pro iucundo proposito, liberta meam indagationem efficere et suo tempore, ut quaestiones tractet.

Gratias Prof. Dr. Barbara Kirchner pro susceptione secundae auctoritatis ago.

Gratias Prof. Dr. Claus Rüscher et Dr. Lars Schomborg pro multis fecundis horis disputationis ago.

Maxima gratia mea suavitudini valet, huius amoris et leporis semper me reaedificant.

Maior gratia meis amicis valet, imprimis Anton Hördt pro hospitio et victu ad negotialia itinera et Jandro Vidic pro excellenti avocatione ad quodque intervallum.

Magna gratia pro omnibus meae familiae valet.

Gratias toto circulo laboris gregis laboris Bredow ago.

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurden Borsodalithe bezüglich ihrer Eignung als Wasserstoffspeicher und BH_4^- -haltige Salze in Kooperation mit der experimentellen Arbeitsgruppe *Rüscher* quantenchemisch mit periodischen Dichtefunktionalverfahren (PWGGA, PBE) untersucht. Hierfür wurde die Reaktion des Sodaliths $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{BH}_4)_2$ mit Wasser bei unterschiedlichen Temperaturen sowie der Einfluss von Halogenid-Ionen auf das Schwingungsverhalten des BH_4^- betrachtet.

Das Ziel der Untersuchung des Sodaliths war es, die im Experiment detektierten Intermediate innerhalb der Käfige zu identifizieren und somit den Reaktionsmechanismus aufzuklären. Dafür wurden für mögliche Intermediate die IR-Spektren und ^{11}B NMR-chemischen Verschiebungen berechnet und mit dem Experiment verglichen. Zuvor konnten die experimentellen Ergebnisse sowohl für $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{BH}_4)_2$ als auch für $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{B}(\text{OH})_4)_2$, die als Referenz-Systeme verwendet wurden, reproduziert werden. Zusätzlich wurden die freien Standardreaktionsenthalpien der jeweiligen Intermediate und die Migrationsbarrieren reaktiver Spezies berechnet. Es zeigt sich, dass das im Sodalith eingeschlossene BH_4^- unter Wasseraufnahme ohne detektierbare Intermediate zu $\text{B}(\text{OH})_4^-$ reagiert und bei Temperaturen über 673 K unter Wasserabspaltung zu BO_2^- weiterreagiert. Dabei läuft die Wasserabspaltung über Anhydride ab, die sich aus zwei Monomeren bilden. Es konnten alle im Experiment beobachteten Signale unterschiedlichen Intermediaten zugeordnet werden, wodurch ein vollständiger Reaktionsmechanismus vorhergesagt werden konnte.

Ziel der theoretischen Untersuchungen an BH_4^- -haltigen Alkalihalogeniden war es, die Ursache der experimentell beobachteten Veränderung der Schwingungsfrequenzen von MBH_4^- ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) in MX -Presslingen ($\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) zu identifizieren. Hierfür wurden zunächst quantenchemische Methoden anhand der Beschreibung der Schwingungen von MBH_4 ($\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) getestet und anschließend mit der geeignetsten Methode Verbindungen des Typs $\text{M}(\text{BH}_4)_{1-n}\text{X}_n$ ($n = 0.25 - 0.75$) berechnet. Es konnte gezeigt werden, dass sich die antisymmetrische Streckschwingung des BH_4^- linear mit dem Bor-Wasserstoff-Abstand ändert, was auf die gleichzeitige Änderung des Gitterparameters und der Metall-Radien zurückzuführen ist.

Publikationsliste

A. G. Schneider and T. Bredow and L. Schomborg and C. H. Rücher. Structure and IR Vibrational Spectra of $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{BH}_4)_2$: Comparison of Theory and Experiment. *J. Phys. Chem. A*, 118:7066–7073, 2014.

A. G. Schneider and A. C. Ulpe and L. Schomborg and C. H. Rücher and T. Bredow. Structure, Vibrational Spectra and ^{11}B -NMR Chemical Shift of $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{B}(\text{OH})_4)_2$: Comparison of Theory and Experiment. *J. Phys. Chem. A*, 120:7503–7509, 2016.

A. G. Schneider and L. Schomborg and C. H. Rücher and T. Bredow. Identification of Intermediates During the Hydration of $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{BH}_4)_2$: A Combined Theoretical and Experimental Approach. *J. Phys. Chem. A*, DOI: 10.1021/acs.jpca.8b00898, 2018.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Theoretische Grundlagen	3
2.1. Hamilton-Operator und Wellenfunktionen	3
2.1.1. N-Teilchen-Systeme	3
2.1.2. Born-Oppenheimer-Näherung	3
2.1.3. Wellenfunktionen	4
2.2. Dichtefunktionaltheorie	4
2.2.1. Local density approximation	6
2.2.2. Generalized gradient approximation	6
2.2.3. <i>Meta</i> -Generalized gradient approximation	7
2.2.4. Hybrid-Methoden	7
3. Quantenchemie der Festkörper	8
3.1. Reziprokes Gitter	9
3.2. Bloch-Theorem	9
3.3. Blochfunktionen und Kristallorbitale	11
3.4. Born-von-Kármán-Randbedingung	11
3.5. Monkhorst-Pack-Gitter	13
4. Ebene Wellen	14
4.1. Augmented plane waves Methode	14
4.2. Projector augmented plane waves Methode	15
5. Spektroskopische Methoden	17
5.1. Schwingungsspektroskopie	17
5.1.1. Harmonischer und anharmonischer Oszillator	18
5.1.2. Schwingungsberechnungen in CRYSTAL	20
5.2. Kernresonanzspektroskopie	23
5.2.1. Chemische Verschiebungen in VASP	24
6. Technische Details quantench. Modellrechnungen	27
6.1. CRYSTAL	27
6.2. VASP	28

6.3. Allgemeines Vorgehen	29
7. NaBH₄-SOD	32
8. NaB(OH)₄-SOD	36
9. Reaktionen des NaBH₄-SOD	43
9.1. Experimentelle Ergebnisse	43
9.2. Komproportionierungs- und einfache Dehydratationsintermediate . . .	48
9.3. Anhydride	55
9.3.1. Thermodynamik und Migrationsbarrieren	61
9.4. Verunreinigungen	68
10. Einfluss des β-Käfigs	71
11. Halogenaustausch in MBH₄	74
12. Zusammenfassung und Ausblick	85
13. Literaturverzeichnis	87
A. verwendete Basissätze	96
B. Tabellen-Strukturen	110
C. Tabellen-Schwingungen	119
D. Abbildungen	148

1. Einleitung

Da herkömmliche Energieträger nur begrenzt verfügbar und überwiegend nicht umweltverträglich sind, gewinnt die Untersuchung von Wasserstoffspeichern an Bedeutung, da Wasserstoff eine sehr hohe Energiedichte von 142 MJ/kg aufweist.^[1] Die räumliche und zeitliche Trennung der Wasserstoffproduktion und Energieumwandlungsprozesse ist einer der Vorteile von Wasserstoff-basierter Technologie, da somit Wasserstoff an einem Ort produziert und nur bei Bedarf an Kraftwerke geliefert werden kann. Es gibt verschiedenste Methoden Wasserstoff zu speichern: gasförmig (Druckgas), flüssig, mittels Physisorption, als Hydride in Komplexen und als metallische Hydride. Die Möglichkeit der Speicherung von Gasen und Flüssigkeiten ist durch die Art der Tanks begrenzt und die Dynamik bei der Freisetzung von Wasserstoff aus Hydriden stellt ebenfalls ein Problem dar.^[2]

Einer der bekanntesten Wasserstoffspeicher, der Hydride als Komplexe enthält, stellt NaBH_4 dar. Dieses Salz bildet in Wasser in einer schnellen Reaktion $\text{NaB(OH)}_{4(\text{aq})}$ und molekularen Wasserstoff.^[3,4] Um allerdings das Edukt zu regenerieren, müssen die Nebenprodukte abgetrennt werden, da diese Reaktion irreversibel ist.^[5] Daher ist für die zukünftige Energiewirtschaft die Entwicklung neuer und besserer Wasserstoffspeicher von großem Interesse. Neben anderen Verbindungen sind in den letzten zwei Jahrzehnten auch Zeolithe in das Augenmerk der Forschung gerückt.^[6,7]

In dieser Arbeit werden hydridhaltige Sodalithe (SODs) als Modell betrachtet, um die Wasserstoffabgabe und die damit verbundene mögliche Verbesserung der Reversibilität von NaBH_4 in Käfigstrukturen zu untersuchen. SODs sind prinzipiell für die reversible Wasserstoffspeicherung geeignet und besitzen dabei eine einfache Kristallstruktur.^[6,8,9] Die Möglichkeit von SODs, Ionen und Moleküle unterschiedlicher Größe einzuschließen, beruht auf der großen Verformbarkeit der Si/AlO_4 -Tetraeder.^[10,11] Im Rahmen unseres Kooperationsprojekts mit der Arbeitsgruppe *Rüscher* wurde $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{BH}_4)_2$ (NaBH_4 -SOD) als möglicher SOD vorgeschlagen.^[12] Er wurde von *Buhl et al.* direkt aus NaBH_4 und Kaolinit synthetisiert.^[12]

Bei der Reaktion dieses SODs mit Wasser entsteht wie bei NaBH_4 molekularer Wasserstoff, jedoch auch verschiedene Bor-Sauerstoff-Verbindungen, die bisher nicht isoliert werden konnten.^[13,14] Bei höheren Temperaturen konnten aber bereits Dehydratationsreaktionen beobachtet werden.^[12]

Um die verschiedenen Reaktionsschritte besser zu verstehen, ist es notwendig, die dabei entstehenden Intermediate, die ausschließlich spektroskopisch identifiziert wer-

den können, zu untersuchen. Hierfür wird in dieser Arbeit zunächst an zwei direkt synthetisierbaren SODs überprüft, ob die zuvor für NaBH_4 verwendete quantenchemische Methode^[15] auf DFT-Niveau geeignet ist, um die experimentellen IR-Spektren und ^{11}B NMR-chemischen Verschiebungen zu reproduzieren. Anschließend werden die berechneten Spektren ausgewählter eingelagerter Moleküle mit den experimentellen Ergebnissen der Reaktion des NaBH_4 -SOD verglichen. Zusätzlich werden für diese angenommenen Intermediate die freien Standardreaktionsenthalpien bezogen auf NaBH_4 -SOD, molekularen Wasserstoff und gasförmiges Wasser für verschiedene Temperaturen und die Migrationsbarrieren für Wanderungen zwischen den Käfigen innerhalb der SODs berechnet. Aus den Ergebnissen dieser Berechnungen kann am Ende ein vollständiges Reaktionsschema vorgeschlagen werden. Zusätzlich wird der Einfluss des SOD-Käfigs auf die eingeschlossenen Moleküle untersucht.

Neben der Reaktion des NaBH_4 mit Wasser, die auch im entsprechenden SOD beobachtet wird, kommt es im NaBH_4 im Gegensatz zum SOD bei der Herstellung eines Presslings, der für die Aufnahme der IR-Spektren hergestellt wird, zu einem Austausch von BH_4^- gegen Halogenid-Ionen. Durch diesen Austausch kommt es zu einer Verschiebung der Banden in den IR-Spektren. Um diesen Effekt systematisch zu untersuchen und eine Ursache für die Verschiebungen zu ermitteln, werden in dieser Arbeit ebenfalls auf DFT-Niveau Salze der Zusammensetzung $\text{M}(\text{BH}_4)_{1-n}\text{X}_n$ ($n = 0.25 - 0.75$; $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) berechnet. Hierfür werden zunächst unterschiedliche Methoden an MBH_4 ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) getestet und mit experimentellen Ergebnissen^[16] verglichen. Die Methode mit der geringsten Abweichung vom Experiment wird anschließend verwendet, um den Halogenaustausch zu untersuchen. Hierbei wird der Einfluss verschiedener Faktoren überprüft: Interatomare Abstände, Gitterparameter, Bindungslängen, Elektronendichten, Überlappungspopulation, Substitutionsgrad und Radien.

Geometrieoptimierungen und Frequenzrechnungen werden mit Hilfe des Kristall-Orbital-Programms CRYSTAL14 (Version 1.0.2)^[17,18] durchgeführt. Das Vienna **ab initio simulation package** (VASP, Version 5.3.3)^[19-23] wird für die Berechnungen chemischer Verschiebungen verwendet. Grafen der berechneten Spektren werden mit Gnuplot^[24] und Strukturbilder mit XCrySDen^[25] erstellt.

2. Theoretische Grundlagen

Im Folgenden werden die theoretischen Grundlagen der Quantenmechanik für Mehr-Teilchen-Systeme und die Dichtefunktionaltheorie beschrieben, welche die Grundlage aller in dieser Arbeit durchgeführten Berechnungen bildet. Ebenso die unterschiedlichen Näherungen der Dichtefunktionaltheorie für die Austausch-Korrelationsenergie, wobei in dieser Arbeit die GGA-Näherung (vgl. Kapitel 2.2.2) verwendet wird.

2.1. Hamilton-Operator und Wellenfunktionen^[26, 27]

2.1.1. N-Teilchen-Systeme

Für ein System aus N Elektronen und M Kernen lautet der *Hamilton*-Operator:

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_K + V_{eK} + V_{ee} + V_{KK} \quad (2.1)$$

Hierbei sind \hat{T}_e die kinetische Energie aller Elektronen, \hat{T}_K die kinetische Energie aller Kerne, V_{eK} die Coulomb-Anziehung zwischen Elektronen und Kernen, V_{ee} die Gesamtheit der Abstoßung der Elektronen und V_{KK} die Gesamtheit der Abstoßung der Kerne. Der *Hamilton*-Operator aus Gleichung 2.1 lautet in atomaren Einheiten:

$$\hat{H} = - \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \nabla_i^2 - \sum_{A=1}^M \frac{1}{2M_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{1}{r_{ij}} + \sum_{A=1}^M \sum_{B>A}^M \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}, \quad (2.2)$$

wobei M_A die relative Masse des Kerns A und Z_A dessen Ladung ist. r_{iA} ist der Elektron-Kern-Abstand, r_{ij} der Elektron-Elektron-Abstand und R_{AB} der Kern-Kern-Abstand.

2.1.2. Born-Oppenheimer-Näherung

Die *Born-Oppenheimer*-Näherung besagt, dass die kinetische Energie der Kerne (\hat{T}_K) zu vernachlässigen ist, da sie viel geringer als die kinetische Energie der Elektronen ist. Daher bewegen sich die Elektronen im Feld ortsfester Kerne, weshalb das

Potential der Kern-Kern-Abstoßung (V_{KK}) konstant ist. Hieraus folgt der *Born-Oppenheimer-Hamilton-Operator* (\hat{H}_{BO}):

$$\begin{aligned}\hat{H}_{BO} &= \hat{T}_e + V_{eK} + V_{ee} + V_{KK} \\ &= \hat{H}_{elek} + V_{KK}\end{aligned}\quad (2.3)$$

Der Eigenwert des *Born-Oppenheimer-Hamilton-Operators* entspricht der Gesamtenergie E_{tot} .

2.1.3. Wellenfunktionen

Durch die konstanten Kern-Positionen (\vec{R}) hat die Gesamtwellenfunktion (Φ) in der *Born-Oppenheimer-Näherung* nur eine parametrische Abhängigkeit von den Kern-Koordinaten (Ψ_{elek}):

$$\Phi(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N, \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M) = \Psi_{elek}(\vec{q}_1, \dots, \vec{q}_N; \vec{R}_1, \dots, \vec{R}_M), \quad (2.4)$$

wobei die Elektronen als Fermionen zusätzlich zu den Raumkoordinaten (\vec{r}) mit einer Spinkoordinate (σ) beschrieben werden müssen:

$$\vec{q} = (\vec{r}, \sigma) \quad (2.5)$$

Ψ_{elek} wird aus der elektronischen *Schrödinger-Gleichung* erhalten:

$$\hat{H}_{elek} \Psi_{elek} = E_{elek} \Psi_{elek} \quad (2.6)$$

Um die Ununterscheidbarkeit der Elektronen, das *Pauli-Prinzip* und -Verbot zu berücksichtigen wird die Wellenfunktion als *Slaterdeterminante* aufgebaut.

2.2. Dichtefunktionaltheorie^[28, 29]

Allgemein gilt es, die Grundzustandsenergie (E_0) des Systems zu berechnen. Da die zugehörige Wellenfunktion (Ψ_{elek}) im Allgemeinen keine Eigenfunktion des elektronischen *Hamilton-Operators* ist, wird die Energie als Erwartungswert aus einer durch Variation zu optimierenden Testwellenfunktion ($\tilde{\Psi}$) erhalten (Variationsprinzip):

$$\frac{\langle \tilde{\Psi} | \hat{H} | \tilde{\Psi} \rangle}{\langle \tilde{\Psi} | \tilde{\Psi} \rangle} \geq E_0 \quad (2.7)$$

Nach dem ersten *Hohenberg-Kohn-Theorem* bestimmt die Elektronendichte ($\rho(r)$) vollständig den Grundzustand eines N-Elektronen-Systems, wodurch die Anzahl von $3N$ Variablen (Ψ) auf drei reduziert wird. Es bildet somit die Grundlage der **Dichtefunktionaltheorie (DFT)**. Demnach ist die Elektronendichte die zu variieren-

de Größe in der DFT und es gilt nach dem zweiten *Hohenberg-Kohn*-Theorem das Variationsprinzip:

$$E_0[\tilde{\rho}(r)] \geq E_0[\rho(r)] \quad (2.8)$$

Ein praktikables Verfahren zur Berechnung der Energie wurde von *Kohn* und *Sham* eingeführt, wobei angenommen wird, dass die Teilchen nicht miteinander wechselwirken. Dabei wird die Dichte nach:

$$\rho(r) = \sum_i^N |\phi_i^{KS}(r)|^2 \quad (2.9)$$

berechnet. $\phi_i^{KS}(r)$ sind die *Kohn-Sham*-Orbitale, die nach der Variation von:

$$E[\rho(r)] = T_e[\rho(r)] + V_{eK}[\rho(r)] + J[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)], \quad (2.10)$$

aus

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla_i^2 + V^{KS}(r) \right] \phi_i^{KS}(r) = \varepsilon_i \phi_i^{KS}(r) \quad (2.11)$$

erhalten werden. Die Anteile der kinetischen Energie wechselwirkender Teilchen sind in $E_{xc}[\rho(r)]$ enthalten. ε_i ist die Orbitalenergie und $V^{KS}(r)$ entspricht dem *Kohn-Sham*-Potential:

$$V^{KS}(r) = -\sum_{A=1}^M \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_b^N \hat{J}_b(i) + V_{xc}(r) \quad (2.12)$$

\hat{J}_b ist dabei der Coulomb-Operator und V_{xc} das Austausch-Korrelations-Potential:

$$\begin{aligned} V_{xc}(r) &= \frac{\partial E_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho(r)} \\ &= \varepsilon_{xc}[\rho(r)] + \rho(r) \frac{\partial \varepsilon_{xc}[\rho(r)]}{\partial \rho}, \end{aligned} \quad (2.13)$$

wobei E_{xc} die Austausch-Korrelationsenergie und ε_{xc} die Austausch-Korrelationsenergie pro Teilchen ist.

Es ist im Allgemeinen üblich, das Austausch-Korrelationspotential in ein Austausch- ($V_x(r)$) und ein Korrelationspotential ($V_c(r)$) zu zerlegen:

$$V_{xc}(r) = V_x(r) + V_c(r) \quad (2.14)$$

Bei exakt gegebenem V_{xc} würde die exakte Energie erhalten. Da ein solches Funktional bis heute nicht formuliert wurde, muss V_{xc} genähert werden. Hierbei unterscheidet man in verschiedene Näherungsstufen. Diese werden als Stufen der *Jacobslleiter*^[30] bezeichnet und sind eine Verbindung zwischen den Methoden ohne jegli-

chen Anteil von E_c und den Methoden mit akkurater Beschreibung der Austausch-Korrelations-Energie.

Anzumerken ist, dass durch die Näherung ein Selbstwechselwirkungsfehler vorhanden ist, da:

$$J_{aa} \neq \langle \phi_a^{KS} | V_x | \phi_a^{KS} \rangle \quad (2.15)$$

Dieser führt im Allgemeinen zu einer artifiziellen Delokalisierung der Elektronen und zu einer Überschätzung der Energien besetzter Orbitale.

2.2.1. Local density approximation

In dieser Stufe zur Lösung von Gleichung 2.11 wird das Austausch- und Korrelationspotential als Funktion der lokalen Elektronendichte (local density approximation, LDA) genähert.

Im Modellsystem des homogenen Elektronengases wird die Elektronendichte als konstant angenommen und die Austauschenergie dafür ist durch die *Dirac*-Gleichung gegeben:

$$\begin{aligned} E_x^{LDA}[\rho(r)] &= -C_x \int \rho^{\frac{4}{3}}(r) dr \\ \varepsilon_x^{LDA}[\rho(r)] &= -C_x \rho^{\frac{1}{3}}(r) \end{aligned} \quad (2.16)$$

Die Korrelationsenergie für das Elektronengas wird durch Anpassung an exakte Rechnungen bestimmt.

Die LDA-Methode tendiert zu einer Überschätzung der chemischen Bindung, was eine Unterschätzung der Bindungslängen und eine Überschreitung der Bindungsenergie zur Folge hat.^[31]

2.2.2. Generalized gradient approximation

Die nächste Stufe, die prinzipiell bessere Ergebnisse als die LDA-Methode liefert, sind die sogenannten GGA-Methoden (generalized gradient approximation). Dabei sind Austausch- und Korrelationsenergie nicht nur Funktionen der Elektronendichte, sondern auch von deren Gradienten. Also wird die Elektronendichte als inhomogenes Elektronengas beschrieben:

$$E_{xc}^{GGA}[\rho] = \int f(\rho, \nabla \rho) dr \quad (2.17)$$

$f(\rho, \nabla \rho)$ muss analytisch entwickelt werden. Numerische GGAs können aus einer Entwicklung zweiter Ordnung des Dichte-Gradienten für das Austausch-Korrelationsloch um ein Elektron im homogenen Elektronengas erhalten werden. Dies geschieht in der Praxis, indem dessen langreichweitigen Anteile ausgeschaltet werden,

sodass das Austausch-Korrelationsloch die Summenregel erfüllt.^[32]

Das in dieser Arbeit verwendete PWGGA-Funktional (*Perdew-Wang*, in CRYSTAL14 auch PW91 genannt) beinhaltet keine semiempirischen Parameter und das Austausch-Korrelationsloch hat eine endliche Reichweite, welche abnimmt, wenn der Dichte-Gradient größer wird.^[33]

Das ebenfalls hier verwendete PBE-Funktional (*Perdew-Burke-Ernzerhof*) korrigiert die inhomogene Veränderung von E_x , wenn der Gradient unendlich wird, wobei alle Parameter fundamentale nicht-empirische Konstanten sind.^[32]

Ein weiteres Beispiel ist das PBEsol^[34]-Funktional (*Perdew-Burke-Ernzerhof-solids*).

2.2.3. Meta-Generalized gradient approximation^[35]

Die dritte Stufe sind die *meta*-GGA-Methoden, welche zusätzlich die Dichte der kinetischen Energie (τ) und die zweiten Ableitungen der Elektronendichte ($\nabla^2\rho$) benutzen:

$$E_{xc}^{mGGA}[\rho] = \int f(\rho, \nabla\rho, \nabla^2\rho, \tau) \quad (2.18)$$

mit

$$\tau = 2 \sum_{i=1}^N \langle i | \nabla^2 | i \rangle \quad (2.19)$$

Auch diese Funktionale müssen analytisch entwickelt werden und können unterschiedliche Formen annehmen, z.B. das TPSS^[36] (*Tao-Perdew-Staroverov-Scuseria*) oder das SOGGA^[37]-Funktional (second order generalized gradient approximation).

2.2.4. Hybrid-Methoden

Die vierte Stufe bilden die sogenannten Hybrid-Methoden. Hierbei wird ein Teil der Austausch-Korrelationsenergie (E_{xc}) nach den oben genannten Methoden (LDA, GGA oder *meta*-GGA) verwendet. Der andere Anteil ist nach dem *Hartree-Fock*-Verfahren aus den *Kohn-Sham*-Orbitalen beigemischt (E_x^{HF}):

$$E_{xc}^{Hybrid} = \alpha E_x^{HF} + (1 - \alpha) E_x^{DFT} + E_c^{DFT}, \quad (2.20)$$

wobei $E_{x,c}^{DFT}$ die Austauschenergie der gewählten Methode (LDA, GGA bzw. *meta*-GGA) ist. Beispiele sind das B3LYP^[38]-, PBE0^[39] (PBE mit $\alpha = 0.25$)- und PW1PW-Funktional (PWGGA mit $\alpha = 0.2$).^[40]

3. Quantenchemie der Festkörper^[41–43]

Im Folgenden wird die Periodizität von Festkörpern und deren quantenchemische Behandlung beschrieben. Im Speziellen wird auf die Verwendung der Kristallorbitale im in dieser Arbeit verwendeten Programm CRYSTAL14 eingegangen.

Ein Gitter ist aus Gitterpunkten aufgebaut, wohingegen ein Kristall ein System aus Atomen ist. Gitterpunkte beschreiben einen Kristall, wenn die Gitterpunkte identisch mit Atomen umgeben sind. Die Atome, die einem Gitterpunkt zugeordnet sind, nennt man Basis des Kristalls. Die kleinste Zelle, die genau einen Gitterpunkt enthält, ist die primitive Elementarzelle (PUC, **p**rimitive **u**nit **c**ell). Die kleinste Zelle, die die Kristallsymmetrie widerspiegelt, ist die konventionelle Elementarzelle (CUC, **c**onventional **u**nit **c**ell). Die Gitterpunkte können von jedem Punkt des Gitters über Translation (\vec{T}) erreicht werden:

$$\vec{T} = n_1\vec{a}_1 + n_2\vec{a}_2 + n_3\vec{a}_3 \quad (3.1)$$

mit den primitiven Gittervektoren \vec{a}_i und ganzzahligen Werten von n_i . Die primitiven Gittervektoren können in die konventionellen Basisvektoren (\vec{a}_i') transformiert werden. Aus dem Verhältnis und den Winkeln zwischen den konventionellen Basisvektoren werden sieben Kristallsysteme erhalten (triklin, monoklin, rhombisch, hexagonal, rhomboedrisch, tetragonal, kubisch). Die Kombination dieser Kristallsysteme mit den vier möglichen Anordnungen der Gitterpunkte, den sogenannten Gittertypen (primitiv, innenzentriert, allseits-flächenzentriert, einfach-flächenzentriert), ergibt die 14 *Bravais*gitter. Die Gesamtheit aller Symmetrieoperationen (Translations- und Punktgruppenoperationen) des Gitters und der *Bravais*gitter bildet die Raumgruppen.

3.1. Reziprokes Gitter

Die primitiven Gittervektoren des reziproken Gitters ($\vec{b}_1, \vec{b}_2, \vec{b}_3$) stehen mit den primitiven Gittervektoren des Kristallgitters in folgender Beziehung:

$$\vec{b}_k = \frac{\vec{a}_i \times \vec{a}_j}{V_{PUC}} \quad (3.2)$$

und es gilt:

$$\vec{a}_i \cdot \vec{b}_k = 2\pi\delta_{ik} \quad (3.3)$$

Von jedem Punkt des reziproken Gitters lassen sich alle anderen Gitterpunkte durch Translation erreichen:

$$\vec{G} = h_1\vec{b}_1 + h_2\vec{b}_2 + h_3\vec{b}_3, \quad (3.4)$$

mit ganzzahligen Werten von h_i . \vec{G} ist der reziproke Gittervektor. Als Elementarzelle des reziproken Gitters wählt man nicht das durch \vec{b}_1, \vec{b}_2 und \vec{b}_3 aufgespannte Parallelepiped, sondern die erste *Brillouin-Zone*. Sie wird erhalten, indem Vektoren zu den Nachbarpunkten eines Punktes im reziproken Gitter gezogen werden und Ebenen auf die Mittelpunkte senkrecht zu den Verbindungslinien gelegt werden. Das Polyeder um den Ursprung mit dem kleinsten Volumen ist die erste *Brillouin-Zone*, die der *Wigner-Seitz-Zelle* (WSZ) im Realraum entspricht.

3.2. Bloch-Theorem

Im Folgenden werden die Vektorpfeile bei \vec{r} , \vec{R} und \vec{T} auf Grund der Übersichtlichkeit nicht geschrieben.

In periodischen Systemen ist der Ausgangspunkt für alle gängigen quantenchemischen Verfahren ein gitterperiodisches Potential ($V(r)$), es wird also der Term der Elektron-Kern-Wechselwirkung (V_{eK} in Gleichung 2.3) des *Born-Oppenheimer-Hamilton-Operators* verändert.

Zum Verständnis der elektronischen Struktur von Festkörpern wird zunächst ein Ein-Elektronen-*Hamilton-Operator* betrachtet. Dieser kommt durch die Annahme zustande, dass sich die Gitterbausteine (Ionen) an festen Positionen (R) befinden (vgl. Kapitel 2.1.2) und die Elektron-Elektron-Wechselwirkungen zunächst vernachlässigt werden. Es wird also ein Elektron in einem gitterperiodischen Kern-Potential ($V(r)$) betrachtet:

$$\hat{H}\psi(r) = \left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + V(r) \right] \psi(r) = \varepsilon\psi(r) \quad (3.5)$$

$V(r)$ ist translationsinvariant bezüglich der Gittervektoren:

$$V(r) = V(r + T) \quad (3.6)$$

Das heißt, dass die Symmetrie des Systems mit den Translationsoperatoren (\hat{t}) verknüpft ist:

$$\hat{t}f(r) = f(r + T) \quad (3.7)$$

Da $V(r)$ invariant unter Translation ist, muss auch \hat{H} translationsinvariant sein, da die Wirkung von ∇^2 auf eine Ortsfunktion durch das Hinzufügen von konstanten Größen (T) nicht verändert wird. Die Translationsoperatoren kommutieren mit dem *Hamilton*-Operator:

$$[\hat{t}, \hat{H}] f(r) = 0 \quad (3.8)$$

Somit müssen die Funktionen $\psi(r + T)$ ebenfalls Eigenfunktionen von \hat{H} zum Eigenwert ε sein:

$$\begin{aligned} \hat{H} [\hat{t}\psi(r)] &= \hat{t} [\hat{H}\psi(r)] \\ \hat{H}\psi(r + T) &= \hat{t}\varepsilon\psi(r) \\ &= \varepsilon\psi(r + T) \end{aligned} \quad (3.9)$$

Und dadurch muss $\hat{t}\psi(r)$ die Beziehung:

$$\hat{t}\psi(r) = \psi(r + T) = \theta(T)\psi(r) \quad (3.10)$$

erfüllen. Mit:

$$\theta(T) = e^{i\vec{k}\cdot T}, \quad (3.11)$$

wobei \vec{k} ein beliebiger Vektor des reziproken Gitters ist, welcher bewirkt, dass der Exponent dimensionslos ist:

$$\vec{k} = d_1\vec{b}_1 + d_2\vec{b}_2 + d_3\vec{b}_3 \quad \text{mit} \quad d_i \in \mathbb{R} \quad (3.12)$$

Durch $\theta(T)$ werden die Eigenfunktionen ($\psi(r)$) auch von \vec{k} abhängig:

$$\psi^{\vec{k}}(r + T) = e^{i\vec{k}\cdot T}\psi^{\vec{k}}(r) \quad (3.13)$$

Gleichung 3.13 ist das *Bloch*-Theorem. Das heißt, dass die Eigenfunktionen nicht unbedingt gitterperiodisch sind, denn sie können sich von Zelle zu Zelle um einen Phasenfaktor ($\theta(T)$) unterscheiden.

Eine Eigenfunktion der *Schrödinger*-Gleichung mit einem gitterperiodischen Kern-

Potential muss dem *Bloch*-Theorem genügen, was für die *Bloch*-Funktionen $(\psi^{\vec{k}}(r))$ mit der gitterperiodischen Funktion $u^{\vec{k}}(r)$ der Fall ist:

$$\psi^{\vec{k}}(r) = u^{\vec{k}}(r)e^{i\vec{k}\cdot r} \quad (3.14)$$

mit

$$u^{\vec{k}}(r) = u^{\vec{k}}(r + T) \quad (3.15)$$

3.3. Blochfunktionen und Kristallorbitale^[18]

Analog zu Molekülorbitalen werden in CRYSTAL14 die Kristallorbitale $(\varphi_a^{\vec{k}}(r))$ in *Bloch*-Funktionen entwickelt:

$$\varphi_a^{\vec{k}}(r) = \sum_{\nu} c_{\nu a}^{\vec{k}} \psi_{\nu}^{\vec{k}}(r) \quad (3.16)$$

Dieser Ansatz wird LCBF-Ansatz (linear combination of *Bloch* functions) genannt. Die *Bloch*-Funktionen $(\psi^{\vec{k}}(r))$ wiederum lassen sich in einer Basis von Atomorbitalen entwickeln:

$$\psi_{\nu}^{\vec{k}}(r) = \sum_A e^{i\vec{k}\cdot T_A} \phi_{\nu}^{\vec{k}}(r - T_A), \quad (3.17)$$

wobei $\phi_{\nu}^{\vec{k}}(r - T_A)$ das Atomorbital μ ist, das sich am Ort T_A befindet. Es werden also nur die Atomorbitale jedes translationsäquivalenten Atoms verwendet. Aus Kombination der Gleichungen 3.16 und 3.17 wird die Entwicklung der Kristallorbitale in Atomorbitalen erhalten:

$$\varphi_a^{\vec{k}}(r) = \sum_{\nu} \sum_A c_{\nu a}^{\vec{k}} \phi_{\nu}^{\vec{k}}(r - T_A) e^{i\vec{k}\cdot T_A} \quad (3.18)$$

3.4. Born-von-Kármán-Randbedingung^[44]

Um zu berücksichtigen, dass ein Kristall endlich ist, aber trotzdem volle Translationsinvarianz vorhanden sein soll, wird eine periodische Randbedingung benutzt (Gleichung 3.19). Diese führt zu einer Beschränkung der Anzahl der möglichen \vec{k} -Werte. Gleichung 3.10 lautet für $\theta(T) = 1$:

$$\psi(r + N_j \vec{a}_j) = \psi(r) \quad j = 1, 2, 3 \quad , \quad (3.19)$$

wobei a_j die primitiven Gittervektoren und N_j ganze Zahlen sind, mit der Gesamt-

zahl der Elementarzellen:

$$N = N_1 N_2 N_3 \quad (3.20)$$

Setzt man die Randbedingung (Gleichung 3.19) in das *Bloch*-Theorem (Gleichung 3.13) ein, erhält man:

$$\psi^{\vec{k}}(r + N_j \vec{a}_j) = e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_j N_j} \psi^{\vec{k}}(r) \quad j = 1, 2, 3 \quad (3.21)$$

Diese Gleichung ist nur erfüllt, wenn:

$$e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_j N_j} = 1 \quad (3.22)$$

beziehungsweise mit Gleichung 3.12 unter Verwendung von Gleichung 3.3:

$$\begin{aligned} e^{i\vec{k} \cdot \vec{a}_j N_j} &= e^{i \sum_{i=1}^3 d_i \vec{b}_i \cdot \vec{a}_j N_j} \\ &= e^{i \sum_{i=1}^3 d_i 2\pi \delta_{ij} N_j} \\ &= e^{i2\pi d_j N_j} \\ &= 1 \end{aligned} \quad (3.23)$$

Daher ergeben sich die erlaubten reziproken Vektoren ($\vec{\kappa}$) zu:

$$\begin{aligned} \vec{\kappa} &= \sum_{j=1}^3 \frac{2\pi d_j N_j}{N_j a_j} \\ &= \sum_{j=1}^3 \frac{2\pi m_j}{N_j a_j} \\ &= \sum_{j=1}^3 \frac{2\pi m_j}{N_j} b_j \\ &= \sum_{j=1}^3 \kappa_j b_j \quad \text{mit} \quad \kappa_j \in \mathbb{Q} \end{aligned} \quad (3.24)$$

Da κ_j nicht weiter beschränkt ist, also unendlich werden kann, gibt es auch unendlich viele Kristallorbitale, da diese in den *Bloch*-Funktionen entwickelt werden. Da der Wellenvektor aber 2π -periodisch ist, muss nur ein Intervall für κ_j von 0 bis 1 bzw. von $-\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{2}$ betrachtet werden, was der irreduziblen *Brillouin-Zone* (IBZ) entspricht. Die IBZ kann in CRYSTAL14 durch Ausnutzung der Symmetrie weiter reduziert werden.

3.5. Monkhorst-Pack-Gitter^[18]

Das *Monkhorst-Pack*-Gitter ist die praktische Umsetzung der *Born-von-Kármán*-Randbedingung. Das *Monkhorst-Pack*-Gitter wird aus drei Vektoren aufgebaut:

$$\frac{\vec{b}_1}{s_1}, \frac{\vec{b}_2}{s_2}, \frac{\vec{b}_3}{s_3} \quad (3.25)$$

Hierbei sind \vec{b}_i die Basisvektoren des reziproken Raums und s_i die shrinking-Faktoren. Das reziproke Gitter wird dadurch in s gleiche Intervalle eingeteilt. Die Auswahl der erlaubten Wellenvektoren (κ -Punkte) erfolgt über die shrinking-Faktoren. Das heißt, dass die Werte von s die Anzahl der κ -Punkte bestimmt, an denen die *Kohn-Sham*-Matrix diagonalisiert wird. Nur κ -Punkte des *Monkhorst-Pack*-Gitters, die innerhalb der IBZ liegen, werden dabei berücksichtigt, wobei symmetrieäquivalente Punkte auf den Rändern durch Wichtungsfaktoren einbezogen werden.

4. Ebene Wellen^[45]

Einzelne Berechnungen in dieser Arbeit wurden mit dem Programm VASP durchgeführt, welches auf der Verwendung ebener Wellen basiert. Im Folgenden werden die Grundlagen und verschiedenen Methoden für Rechnungen mit ebenen Wellen beschrieben.

Analog zu Gleichung 3.17 in Kapitel 3.3 können die *Bloch*-Funktionen in ebenen Wellen (englisch: plane waves) entwickelt werden:

$$\begin{aligned}\psi_n^{\vec{k}}(r) &= \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}n}^{\vec{k}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})\cdot r} \\ &= \sum_{\vec{G}} c_{\vec{G}n}^{\vec{k}} \phi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(r)\end{aligned}\tag{4.1}$$

Hierbei ist \vec{k} (vgl. Gleichung 3.12 in Kapitel 3.2) ein beliebiger und \vec{G} (vgl. Gleichung 3.4 in Kapitel 3.1) ein Gittervektor im reziproken Raum.

Da vollständige (unendliche) Entwicklungen in der Anwendung nicht verwirklicht werden können, muss die Anzahl der ebenen Wellen begrenzt werden. Dies geschieht durch die Beschränkung von \vec{G} ($G \leq G_{max}$), wodurch eine Kugel mit dem Radius G_{max} entsteht, deren Mittelpunkt im Ursprung des reziproken Raums liegt. Die Einstellung von G_{max} erfolgt über die cut-off Energie (E_{cut}):

$$E_{cut} = \frac{\hbar^2 G_{max}^2}{2m_e}\tag{4.2}$$

Kernnahe Regionen sind durch ebene Wellen schwer zu beschreiben, da eine sehr große Anzahl benötigt würde, wodurch die Rechenzeit stark ansteige. Daher werden Pseudopotentiale eingeführt, wodurch am Kernort nur wenige knotenfreie Basisfunktionen benötigt werden. Diese Potentiale nähern sich mit Abstand zum Kernort dem echten Potential an. Ein Pseudopotential wird „soft“ genannt, wenn wenige Basisfunktionen in Kernnähe verwendet werden.

4.1. Augmented plane waves Methode

Bei der **augmented plane waves** Methode (APW) werden wie für die Pseudopotentiale zwei Bereiche unterschieden: Kernnahe Elektronen in einer Kugel des Radius R_α (S_α) werden durch Atomorbital-ähnliche Funktionen beschrieben. Dieser Bereich

wird „muffin-tin-sphere“ genannt. Elektronen, die weit vom Kern entfernt sind, werden durch ebene Wellen beschrieben. Dieser Bereich wird „interstitial sphere“ (I) genannt. Hierdurch muss zwischen zwei unterschiedlichen Basisfunktionen ($\phi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(r)$) von $\psi_n^{\vec{k}}(r)$ in Gleichung 4.1 unterschieden werden:

$$\phi_{\vec{G}}^{\vec{k}}(r, E) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})r} & , r \in I \\ \sum_{l,m} A_{l,m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{G}} u_l^\alpha(r', E) Y_l^m(\theta', \phi') & , r \in S_\alpha \end{cases} \quad (4.3)$$

Hierbei sind Y_l^m die Kugelflächenfunktionen, r' der Betrag des Vektors \vec{r}' , der sich aus dem Abstand zweier muffin-tin-spheres ergibt, und $u_l^\alpha(r', E)$ die Lösung der radialen *Schrödinger*-Gleichung des Atoms α zur Energie E . Die Koeffizienten $A_{l,m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{G}}$ ergeben sich aus der Entwicklung der ebenen Wellen am Rand der muffin-tin-sphere ($r' = R_\alpha$) in *Besselfunktionen* (j_l):

$$\begin{aligned} \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})r} &= \frac{4\pi}{\sqrt{V}} e^{i(\vec{k}+\vec{G})r_\alpha} \sum_{l,m} i^l j_l \left(\left| \vec{k} + \vec{G} \right| |\vec{r}'| \right) \\ & Y_l^{m*} \left(\theta(\vec{k} + \vec{G}), \phi(\vec{k} + \vec{G}) \right) Y_l^m(\theta', \phi') \\ &= \sum_{l,m} A_{l,m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{G}} u_l^\alpha(r', E) Y_l^m(\theta', \phi') \\ \Rightarrow A_{l,m}^{\alpha,\vec{k}+\vec{G}} &= \frac{4\pi}{\sqrt{V} u_l^\alpha(r', E)} e^{i(\vec{k}+\vec{G})r_\alpha} i^l j_l \left(\left| \vec{k} + \vec{G} \right| |\vec{r}'| \right) Y_l^{m*} \left(\theta(\vec{k} + \vec{G}), \phi(\vec{k} + \vec{G}) \right) \end{aligned} \quad (4.4)$$

Im Gegensatz zu den Pseudopotentialen muss bei der APW-Methode für jeden Eigenwert eine Diagonalisierung stattfinden, wodurch diese Methode deutlich langsamer ist.

Als weiterer Ansatz sei die linearized augmented plane waves Methode (LAPW) erwähnt. Bei dieser Methode wird $u_l^\alpha(r', E)$ um E_0 in einer *Taylorreihe* entwickelt, wodurch der Basissatz verkleinert wird. Die Methode ist etwa so schnell wie die der reinen Pseudopotentialmethoden.

4.2. Projector augmented plane waves Methode^[46, 47]

Auf Grund der Übersichtlichkeit werden im Folgenden die *Bloch*funktionen (vgl. Kapitel 3.2 und 3.3) $\psi^{\vec{k}}(r)$ als $\psi(r)$ geschrieben.

Bei der projector augmented plane waves Methode (PAW) wird wie bei der APW-Methode in die zwei Bereiche S_α und I unterschieden. Als Entwicklung der Funk-

tionen wird folgender Ansatz gewählt:

$$\psi_n(r) = \tilde{\psi}_n(r) + \sum_j \left(\phi_j^\alpha - \tilde{\phi}_j^\alpha \right) \langle \tilde{p}_j^\alpha | \tilde{\psi}_n \rangle \quad (4.5)$$

$\tilde{\psi}_n(r)$ entspricht der Pseudowellenfunktion im Bereich I . Im Bereich S_α sind ϕ_j^α die Partialwellen, $\tilde{\phi}_j^\alpha$ die Pseudo-Partialwellen und \tilde{p}_j^α eine Pseudo-Partialwelle, auf welche der Zustand projiziert wird ($\langle \tilde{p}_j^\alpha | \tilde{\psi}_n \rangle = c_{jn}^\alpha$). Hierbei sind die Partialwellen die jeweiligen Lösungen der radialen *Schrödinger*-Gleichung. Alle Funktionen können mittels einer Transformation (\mathcal{T}) überführt werden:

$$\begin{aligned} \psi_n(r) &= \mathcal{T} \tilde{\psi}_n(r) \\ \phi_j^\alpha &= \mathcal{T} \tilde{\phi}_j^\alpha \end{aligned} \quad (4.6)$$

Ebenso können die Pseudofunktionen ($\tilde{\psi}_n(r)$) innerhalb S_α in der Basis der jeweiligen Partialwellen entwickelt werden, womit gilt:

$$\tilde{\psi}_n^\alpha(r) = \sum_j c_{jn}^\alpha \tilde{\phi}_j^\alpha \quad (4.7)$$

und mit Gleichung 4.6:

$$\psi_n^\alpha(r) = \sum_j c_{jn}^\alpha \phi_j^\alpha \quad (4.8)$$

Somit kann Gleichung 4.5 geschrieben werden als:

$$\begin{aligned} \psi_n(r) &= \tilde{\psi}_n(r) + \sum_j \left(\phi_j^\alpha - \tilde{\phi}_j^\alpha \right) c_{jn}^\alpha \\ &= \tilde{\psi}_n(r) + \sum_j c_{jn}^\alpha \phi_j^\alpha - \sum_j c_{jn}^\alpha \tilde{\phi}_j^\alpha \\ &= \tilde{\psi}_n(r) + \psi_n^\alpha(r) - \tilde{\psi}_n^\alpha(r) \end{aligned} \quad (4.9)$$

Somit ist $\psi_n(r)$ eine Summe aus einer Pseudowellenfunktion ($\tilde{\psi}_n(r)$), die im gesamten Bereich gleichmäßig verläuft und mit ebenen Wellen beschrieben wird, einer Funktion, die nur in S_α gültig ist ($\psi_n^\alpha(r)$) und ein Produkt aus Radial- und Kugelflächenfunktionen ist, und einer Funktion ($\tilde{\psi}_n^\alpha(r)$), die identisch zu $\tilde{\psi}_n(r)$ ist, aber ebenfalls als Produkt aus Radial- und Kugelflächenfunktionen beschrieben wird. Es wurde von *Kresse* und *Joubert* gezeigt, dass die PAW-Methode verbesserte Genauigkeit für Gitterparameter im Vergleich zu Pseudopotentialmethoden bei vergleichbarer Recheneffizienz liefert.^[47]

5. Spektroskopische Methoden

Der Hauptaspekt dieser Arbeit ist die Identifikation der Intermediate der Reaktion des $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{BH}_4)_2$ (NaBH_4 -SOD). Hierfür dient primär der Vergleich zwischen experimentellen und berechneten Infrarot (IR)-Spektren einzelner Verbindungen. Zusätzlich werden *Raman*-Spektren verwendet, sofern diese experimentell zugänglich sind. Die Schwingungsspektren wurden aus Schwingungsberechnungen mit CRYSTAL14 gewonnen. Eine weitere spektroskopische Methode zur Validierung der vorhergesagten Intermediate bildet die Kernresonanzspektroskopie (englisch: **nuclear magnetic resonance**, NMR) bzw. die daraus gewonnene chemische Verschiebung der einzelnen Atome, welche mittels VASP (Version 5.3.3) berechnet wurde. Im Folgenden werden die Grundlagen der jeweiligen spektroskopischen Methoden erläutert und auf deren theoretische Beschreibung innerhalb der jeweiligen Programme eingegangen.

5.1. Schwingungsspektroskopie

Ein N -atomiges Molekül hat $3N$ Freiheitsgrade. Diese werden in drei Translations- (t), drei Rotations- (bzw. zwei für lineare Moleküle, r) und $3N - 6$ Schwingungsfreiheitsgrade (bzw. $3N - 5$ für lineare Moleküle) unterschieden. Die Schwingungsfreiheitsgrade werden auch Normalschwingungen genannt. Die Normalschwingungen verteilen sich auf zwei Arten an Schwingungen: Die Streckerschwingungen (auch Valenzschwingung, ν) und die Deformationsschwingungen. Die Streckerschwingungen unterteilen sich wiederum auf symmetrische (ν_s) und antisymmetrische (ν_{as}) Streckerschwingungen, wobei sich die Kernabstände gleichsam (ν_s) oder entgegengesetzt (ν_{as}) ändern. Es gibt drei Arten der Deformationsschwingungen: Die Biegeschwingungen (δ), bei denen sich der Bindungswinkel in der Ebene ändert und die Atomabstände gleich bleiben. Die Deformationsschwingungen aus einer Ebene (σ), bei der Atome durch eine Ebene schwingen, auch Schaukelschwingungen genannt, und die Torsionsschwingung (τ), bei denen sich der Winkel zwischen zwei Ebenen, die eine Bindung enthalten, ändert. In dieser Arbeit werden kompliziertere Schwingungen, die Kombinationen aus σ , δ und/oder τ -Schwingungen sind, im Allgemeinen als δ bezeichnet.

Die Schwingungsspektroskopie wird in IR- und *Raman*-Spektroskopie unterteilt. Bei beiden Methoden werden durch Absorption elektromagnetischer Strahlung Schwin-

gungen (direkt oder indirekt) von Molekülen angeregt. Der Unterschied besteht in der verwendeten Anregungsquelle und der Detektion. In der IR-Spektroskopie wird eine konventionelle Lichtquelle genutzt und die Absorption oder Transmission gemessen, während in der *Raman*-Spektroskopie ein Laser verwendet und die Streuung gemessen wird. Für die IR-Aktivität müssen Moleküle ein permanentes Dipolmoment aufweisen, wodurch es zu einer direkten Ausrichtung des Moleküls entlang des elektrischen Feldes kommt. Es handelt sich somit um eine direkte Anregung der Schwingungen. Bei der *Raman*-Aktivität muss sich die Polarisierbarkeit des Moleküls ändern. Es werden Elektronen angeregt, wodurch die Kerne beginnen zu schwingen. Es handelt sich somit um eine indirekte Anregung der Schwingungen. Wenn Elektronen aus dem Grundzustand angeregt werden und anschließend in ein erhöhtes Niveau zurückfallen, wird von *Stokes*-Streuung gesprochen. Als *Anti-Stokes* wird das Zurückfallen nach der Anregung aus einem angeregtem Niveau in den Grundzustand bezeichnet.

Ein Schwingungsspektrum kann allgemein in zwei unterschiedliche Bereiche unterteilt werden: Der sogenannte Fingerprint-Bereich (bis 1500 cm^{-1}), in dem, neben einigen Streck- und Deformationsschwingungen, die Gerüstschwingungen aufzufinden sind. Gerüstschwingungen betreffen das gesamte System. Der zweite Bereich befindet sich oberhalb von 1500 cm^{-1} , in dem hauptsächlich die Streckschwingungen funktioneller Gruppen liegen.^[48]

In experimentellen Spektren werden bisweilen auch alle Schwingungen mit ν bezeichnet. Hierbei werden die Schwingungen nach „[...] ihrer Symmetrie nummeriert und innerhalb derselben Symmetrieklasse“^[49] von hohen zu niedrigen Wellenzahlen geordnet. Ebenso gibt es abhängig von der jeweiligen Literatur noch weitere Bezeichnungen der verschiedenen Schwingungen.

5.1.1. Harmonischer und anharmonischer Oszillator^[49–52]

Grundlage der Beschreibung von Schwingungen von Molekülen ist das Modell des harmonischen Oszillators. Der *Hamilton*-Operator (\hat{H}_{HO}) hat hierbei die Form (eindimensionaler Fall):

$$\hat{H}_{HO}\psi = \left[-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{1}{2} kx^2 \right] \psi \quad (5.1)$$

mit der Auslenkung x aus der Ruhelage (x_0) und k als Kraftkonstante. Die entsprechende Energie ergibt sich zu:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2} \right) hc\tilde{\nu}_e \quad \text{mit } n \in \mathbb{N}_0, \quad (5.2)$$

wobei c die Lichtgeschwindigkeit und $\tilde{\nu}_e$ die Wellenzahl sind. Die Wahrscheinlichkeit

W_{mn} eines Übergangs ist proportional zum Quadrat des Übergangsdipols:

$$W_{mn} \propto \langle \varphi_m | x | \varphi_n \rangle^2 \quad (5.3)$$

Hieraus ergibt sich, dass nur Übergänge mit einer Änderung von $\Delta n = \pm 1$ dipol-erlaubt sind. Da die Energieniveaus des harmonischen Oszillators nach Gleichung 5.2 äquidistant sind, ist im Spektrum nur eine Bande pro harmonischer Schwingung sichtbar.

Realistischer wird ein Molekül als anharmonischer Oszillator mit dem *Morse-Potential* beschrieben:

$$V(r) = D_e (1 - e^{-\beta \Delta r})^2, \quad (5.4)$$

wobei Δr die Auslenkung und D_e die Dissoziationsenergie ist. β ist ein Parameter, um die Kurve an das Experiment anzupassen. Die Energie des anharmonischen Oszillators ergibt sich zu:

$$E_n = \left(n + \frac{1}{2}\right) hc\tilde{\nu}_e - \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 hc\tilde{\nu}_e x_e \quad \text{mit } n \in \mathbb{N}_0, \quad (5.5)$$

mit der Anharmonizitätskonstante x_e . Daher sind die Energieniveaus beim anharmonischen Oszillator nicht mehr äquidistant und somit werden die Energiedifferenzen zwischen zwei Niveaus mit steigenden Quantenzahlen n kleiner.

Die Auswahlregel $\Delta n = \pm 1$ gilt nun nicht mehr. Die Übergänge mit $\Delta n = \pm 1$ werden Grundsicherungen oder Fundamentalschwingungen genannt, und solche mit $\Delta n > \pm 1$ Obertöne, wobei diese im Spektrum weniger intensiv sind, da die Wahrscheinlichkeit eines solchen Übergangs geringer ist. Dadurch dass die Energieniveaus im anharmonischen Oszillator nicht äquidistant sind, sondern der Abstand mit steigender Quantenzahl geringer wird, ergeben die Obertöne kleinere Wellenzahlen als das entsprechende Vielfache der Fundamentalschwingung.

Um Kombinationsschwingungen zu erklären, muss die Gesamtschwingungswellenfunktion (Φ_k) betrachtet werden. Diese setzt sich aus den Lösungen der eindimensionalen Oszillatoren (φ_n) für jede Normalschwingung (j) des Moleküls zusammen:

$$\begin{aligned} \Phi_k &= \prod_j^{NS} \varphi_n^j \\ &= \Phi_n^j \dots \Phi_n^{NS}, \end{aligned} \quad (5.6)$$

wobei NS die Gesamtzahl der Normalschwingungen und n die Quantenzahl der jeweiligen Schwingung ist. Eine einzelne Schwingung wird durch $\Phi_n^j \dots \Phi_m^0 \dots \Phi_l^0$ beschrieben, das heißt, dass nur ein j verschieden von null ist. Kombinationsschwingungen können bei gleichzeitiger Anregung zweier oder mehrerer Schwingungen entstehen. In der Gesamtschwingungswellenfunktion sind also mehrere j verschieden

von null. Die hierbei entstehende Kombinationsschwingung (ν_k) ist eine Summe oder Differenz dieser Schwingungen:

$$\nu_k = \sum_j \pm \nu_n^j \quad (5.7)$$

5.1.2. Schwingungsberechnungen in CRYSTAL^[51, 53–55]

In CRYSTAL14 wird der Γ -Punkt-Ansatz für die Berechnungen der Normalschwingungen verwendet. Der Γ -Punkt ist der Mittelpunkt der ersten *Brillouin*-Zone (vgl. Kapitel 3.1).

Um Schwingungen in N-atomigen Molekülen oder Festkörpern zu beschreiben, muss der *Hamilton*-Operator des harmonischen Oszillators (vgl. Gleichung 5.1) für drei Raumrichtungen aufgestellt werden. Hierzu wird zunächst das Potential ($V(\vec{x})$) der Energie-Hyperfläche in der harmonischen Näherung ($V(0)$) verwendet:

$$V(0) = \frac{1}{2} \sum_{ij} u_i \mathcal{H}_{ij} u_j = \frac{1}{2} \langle u | \mathcal{H} | u \rangle, \quad (5.8)$$

wobei u_i die Auslenkungen um die Gleichgewichtslage sind und \mathcal{H} die *Hessematrix* ist:

$$\mathcal{H}_{ij} = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial^2 V(\vec{x})}{\partial u_i \partial u_j} \right]_0 \quad (5.9)$$

Somit ergibt sich der klassische *Hamilton*-Operator (\hat{H}_{HO}^{3D}) zu:

$$\begin{aligned} \hat{H}_{HO}^{3D} &= \frac{1}{2} \left[\sum_i M_i \dot{u}_i^2 + \sum_{ij} u_i \mathcal{H}_{ij} u_j \right] + V_0 \\ &= \frac{1}{2} (\langle p | p \rangle + \langle q | W | q \rangle) + V_0, \end{aligned} \quad (5.10)$$

mit der massegewichteten *Hessematrix*:

$$W_{ij} = \frac{\mathcal{H}_{ij}}{\sqrt{M_i M_j}}, \quad (5.11)$$

zu den Eigenwerten λ_j , den Kraftkonstanten. In Gleichung 5.10 ist M_i die Masse des Atoms, \dot{u}_i die zeitliche Ableitung von u_i , $q_i = \sqrt{M_i} u_i$ die massegewichteten Auslenkungen, V_0 das Elektronen-Potential und $p_i = \dot{q}_i$.

\hat{H}_{HO}^{3D} kann in 3N Einteilchenterme separiert werden:

$$\hat{H}_{HO}^{3D} = \sum_{\sigma}^{3N} \frac{1}{2} (P_{\sigma}^2 + \nu_{\sigma}^2 Q_{\sigma}^2) \quad (5.12)$$

mit dem Impuls P_{σ} , den Normalkoordinaten Q_{σ} und den Frequenzen ν_{σ} , die aus den

Eigenwerten erhalten werden:

$$\nu_\sigma = \frac{\sqrt{\lambda_j}}{2\pi} \quad (5.13)$$

Das Problem der Schwingungsberechnung reduziert sich auf die Diagonalisierung von W , um die Eigenwerte λ_j zu erhalten. \mathcal{H}_{ij} wird in CRYSTAL14 numerisch aus den analytischen ersten Ableitungen berechnet. Um periodische Systeme zu berechnen, wird die Translationsinvarianz (vgl. Kapitel 3.4) ausgenutzt, es werden also anstatt der Koordinaten q_i die Koordinaten $q_i(\vec{\kappa})$ verwendet:

$$q_i(\vec{\kappa}) = N \sum_{\vec{T}} e^{-i\vec{\kappa} \cdot \vec{T}} \cdot q_i^{\vec{T}} \quad (5.14)$$

Hierbei ist \vec{T} ein Gittervektor im Realraum (vgl. Gleichung 3.1 in Kapitel 3). Durch Gleichung 5.14 kann W blockweise für jeden κ -Punkt der *Brillouin-Zone* zerlegt werden:

$$W_{ij}(\vec{\kappa}) = \sum_{\vec{T}} e^{i\vec{\kappa} \cdot \vec{T}} \frac{H_{ij}^{0\vec{T}}}{\sqrt{M_i M_j}} \quad (5.15)$$

Hierbei ist $H_{ij}^{0\vec{T}}$ die zweite Ableitung von $V(\vec{x})$, bei der ein Atom aus der Referenzzelle 0 und das andere aus der Zelle \vec{T} stammt.

Beim Γ -Punkt-Ansatz reduziert sich Gleichung 5.15 zu:

$$W_{ij}(0) = \sum_{\vec{T}} \frac{H_{ij}^{0\vec{T}}}{\sqrt{M_i M_j}} \quad (5.16)$$

Für Minimumstrukturen sind die ersten drei Eigenwerte von W null, wobei es in der Praxis auf Grund numerischer Ungenauigkeiten zu Abweichungen kommt.

Aus den Schwingungsberechnungen wird mit Hilfe der Zustandssumme der thermische Schwingungsbeitrag (E_T) erhalten:

$$E_T = 3N_L \sum_{\nu} \frac{\hbar\omega_{\nu}}{e^{\left(\frac{\hbar\omega_{\nu}}{k_B T}\right)} - 1} \quad (5.17)$$

Hierbei ist k_B die *Boltzmann-Konstante*, N_L die *Loschmidtsche Zahl* und ω_{ν} die Kreisfrequenz der jeweiligen Schwingung. Hieraus kann die Enthalpie bei einer bestimmten Temperatur T (H_T) erhalten werden:

$$H_T = E_{tot} + E_0 + E_T + pV \quad (5.18)$$

Hierbei sind E_{tot} die elektronische Energie (vgl. Gleichung 2.3 in Kapitel 2.1.2), p der Druck und V das Volumen, wobei pV für Festkörper näherungsweise null ist. E_0

ist die Nullpunktenergie, die gegeben ist durch:

$$E_0 = \frac{1}{2} \sum_{\nu}^N N_L \hbar \omega_{\nu} \quad (5.19)$$

Unter Verwendung der Entropie S_T , die gegeben ist durch:

$$S_T = -k_B \sum_{\nu=1}^n B_{\nu} \ln(B_{\nu}) \quad (5.20)$$

mit der Wahrscheinlichkeitsverteilung:

$$\begin{aligned} B_{\nu} &= \frac{N_{\nu}}{N} \\ &= \frac{e^{-\frac{\hbar \omega_{\nu}}{k_B T}}}{\sum_{\nu} e^{-\frac{\hbar \omega_{\nu}}{k_B T}}} \end{aligned} \quad (5.21)$$

kann die freie Enthalpie bei einer bestimmten Temperatur (G_T) berechnet werden:

$$G_T = H_T - T S_T \quad (5.22)$$

Die Intensitäten der jeweiligen Schwingungen (IR, *Raman*) werden in CRYSTAL14 im Rahmen der linear-response Theorie durch Lösen der CPKS-Gleichungen (**c**oupled **p**erturbed **Kohn-Sham**) erhalten.^[56-58] Um die Intensitäten zu berechnen, muss der effektive Ladungstensor nach *Born* (Z^* , IR) bzw. die Ableitung der Polarisierbarkeit (α , *Raman*) berechnet werden:

$$\begin{aligned} Z_{aA,b}^* &= \left. \frac{\partial^2 E}{\partial R_a^A \partial \varepsilon_b} \right|_{\varepsilon=0, R_0} = \frac{\partial \mu_b}{\partial R_a^A} \\ \left. \frac{\partial \alpha_{b,c}}{\partial R_a^A} \right|_{R_0} &= \left. \frac{\partial^3 E}{\partial R_a^A \partial \varepsilon_b \partial \varepsilon_c} \right|_{\varepsilon=0, R_0} \end{aligned} \quad (5.23)$$

Hierbei ist E die elektronische Gesamtenergie (vgl. Gleichung 2.3 in Kapitel 2.1.2), R die Atomposition von Atom A in Raumrichtung a , $\varepsilon_{b,c}$ das elektrische Feld in Richtung b, c und μ_b das Dipolmoment in Richtung b .

Bei diesem Ansatz werden ausschließlich die Ableitungen nach dem elektrischen Feld und die ersten Ableitungen nach dem Ort benötigt, deren jeweiligen Berechnungen analytisch erfolgen. Somit werden die zweiten Ableitungen der Wellenfunktionen vermieden, wodurch die Stabilität der Berechnungen im Vergleich zu den numerischen Verfahren^[59] erhöht wird.

5.2. Kernresonanzspektroskopie^[60,61]

Auf Grund der Übersichtlichkeit werden in diesem Kapitel die Vektorpfeile über \vec{r} , \vec{r}' , \vec{q} , \vec{k} , \vec{k}' , $\vec{\alpha}$ und \vec{G} ausgelassen.

Mit Hilfe der Kernresonanzspektroskopie werden die magnetischen Eigenschaften von Atomen untersucht, und somit die atomare Struktur bestimmt. Hierbei wird ausgenutzt, dass die Atomkerne einen Kernspin (I) besitzen. Der Kernspin verhält sich analog zum Eigendrehimpuls:

$$\begin{aligned}\widehat{I}^2|i, m\rangle &= i(i+1)\hbar^2|i, m\rangle \\ \widehat{I}_z|i, m\rangle &= m\hbar|i, m\rangle\end{aligned}\tag{5.24}$$

Hierbei nimmt i in Abhängigkeit des Kerns ganz- oder halbzahlige Werte an. Somit ergibt sich für die z-Komponente des magnetischen Moments (μ_z):

$$\mu_z = \gamma m\hbar\tag{5.25}$$

mit $m = -i, \dots, +i$ und dem gyromagnetischen Verhältnis γ .

Die Energie der Kerne (E_m), die in ein homogenes Magnetfeld (B_0) eingebracht werden, spaltet somit in Abhängigkeit der Quantenzahl m in $2i + 1$ Energieniveaus auf:

$$\begin{aligned}E_m &= -\mu B_0 \\ &= -\gamma m\hbar B_0\end{aligned}\tag{5.26}$$

Übergänge zwischen den $2i + 1$ Energieniveaus erfolgen mittels elektromagnetischer Strahlung, deren Energie der Differenz zweier Niveaus entspricht (*Larmor*frequenz, ν_L):

$$\nu_L = \gamma \Delta m \hbar B_0\tag{5.27}$$

mit $\Delta m = \pm 1$. Die exakte anzulegende Frequenz hängt von der jeweiligen Kernumgebung ab, also vom effektiven magnetischen Feld (B_{eff}) am Kernort:

$$B_{eff} = B_0 - \eta B_0,\tag{5.28}$$

wobei η die Abschirmungskonstante darstellt. Dieses effektive Feld kommt durch die Elektronen um bzw. in der Nähe des Atomkerns zustande, welche ein dem Feld B_0 entgegengesetztes Magnetfeld erzeugen. Somit geht die *Larmor*frequenz in Gleichung 5.27 über in:

$$\nu_L = \gamma \Delta m \hbar (1 - \eta) B_0\tag{5.29}$$

Da die *Larmor*frequenz für jeden Kern in Abhängigkeit seiner Umgebung und des angelegten Magnetfeldes unterschiedlich ist, wird die dimensionslose chemische Verschiebung (δ) in ppm eingeführt und auf eine jeweilige Referenzsubstanz bezogen:

$$\delta = \frac{\nu_L(\text{Probe}) - \nu_L(\text{Referenz})}{\nu_L(\text{Referenz})} \cdot 10^6 \quad (5.30)$$

5.2.1. Chemische Verschiebungen in VASP^[62, 63]

Allgemein wird bei quantenchemischen Methoden die chemische Verschiebung (δ) aus der Spur des Tensors der chemischen Verschiebung ($\overset{\leftrightarrow}{\sigma}(r)$) berechnet, welcher aus der Bestimmung des induzierten magnetischen Feldes ($B_{in}^{(1)}(r)$) bei bekanntem angelegtem Magnetfeld (B_0) erhalten wird:

$$\overset{\leftrightarrow}{\sigma}(r) = -\frac{B_0}{B_{in}^{(1)}(r)} \quad (5.31)$$

$B_{in}^{(1)}(r)$ setzt sich aus drei verschiedenen magnetischen Feldern zusammen:

$$B_{in}^{(1)}(r) = B_{bare}^{(1)}(r) + B_{\Delta p}^{(1)}(r) + B_{\Delta d}^{(1)}(r), \quad (5.32)$$

wobei die chemische Verschiebung noch um einen atomspezifischen Term der Rumpfelektronen erweitert wird.^[62] In Gleichung 5.32 sind $B_{bare}^{(1)}(r)$ das reine induzierte, $B_{\Delta p}^{(1)}(r)$ das paramagnetische und $B_{\Delta d}^{(1)}(r)$ das diamagnetische Feld. Es wird hierbei angenommen, dass nur der Einfluss innerhalb S_α (vgl. Kapitel 4.1) berücksichtigt werden muss:

$$B_{in}^{(1)}(\alpha) = B_{bare}^{(1)}(\alpha) + B_{\Delta p}^{(1)}(\alpha) + B_{\Delta d}^{(1)}(\alpha), \quad (5.33)$$

Hierbei ist α die Position des entsprechenden Kerns. Das reine induzierte Feld ($B_{bare}^{(1)}(\alpha)$) wird mittels *Fourier*transformation aus dem reinen induzierten Feld im reziproken Raum ($B_{bare}^{(1)}(G)$), welches dem *Biot-Savart*-Gesetz folgt, in Abhängigkeit des reziproken Gittervektors G (vgl. Gleichung 3.4 in Kapitel 3.1) erhalten:

$$B_{bare}^{(1)}(G) = \frac{4\pi}{c} \frac{iG \times j_{bare}^{(1)}(G)}{G^2} \quad (5.34)$$

$j_{bare}^{(1)}(G)$ ist der reine induzierte Strom und c die Lichtgeschwindigkeit. Um die Beiträge von $j_{bare}^{(1)}(G)$, $B_{\Delta p}^{(1)}(r)$ und $B_{\Delta d}^{(1)}(r)$ unabhängig vom Koordinatenursprung zu berechnen, muss die Transformation der PAW-Methode (vgl. Gleichung 4.6 in Kapitel 4.2) in Abhängigkeit des externen Magnetfelds B angesetzt werden. Diese Methode wird **g**auge **i**ncluding **p**rojector **a**ugmented plane **w**aves Methode (GIPAW) genannt.

Um die chemische Verschiebung zu berechnen, wird der durch die Elektronen in-

duzierte Strom ($j_{bare}^{(1)}(r)$) benötigt. Hierzu wird zunächst innerhalb der GIPAW-Methode der paramagnetische Stromoperator ($\widehat{J}^p(r')$) formuliert:

$$\widehat{J}^p(r') = -\frac{p|r'\rangle\langle r'| + |r'\rangle\langle r'|p}{2} \quad (5.35)$$

Mit dem Impuls p . Somit kann $j_{bare}^{(1)}(r')$ formuliert werden als:

$$j_{bare}^{(1)}(r') = \lim_{q \rightarrow 0} \frac{1}{2q} (S_{bare}(r', q) - S_{bare}(r', -q)) \quad (5.36)$$

$S_{bare}(r', q)$ kann mit Hilfe der Einheitsvektoren (\vec{e}) und der Greenfunktionen (\mathcal{G}) geschrieben werden als:

$$S_{bare}(r', q) = \frac{2}{c} \sum_{o,\mu=x,y,z} Re \left[\frac{1}{i} \langle \bar{\Psi}_o^{(0)} | \widehat{J}^p(r') \mathcal{G}(\epsilon_o) B \times \vec{e}_\mu \cdot \left(e^{iq\vec{e}_\mu(r-r')} p + \sum_\alpha e^{iq\vec{e}_\mu(\alpha-r')} v_\alpha^{nl} \right) | \bar{\Psi}_o^{(0)} \rangle \right] \quad (5.37)$$

$\bar{\Psi}_o^{(0)}$ sind die jeweiligen ungestörten GIPAW-Pseudofunktionen, B das externe Magnetfeld, Re bedeutet Realteil und ϵ_o sind die Eigenwerte der ungestörten Pseudoblochfunktionen (vgl. Gleichung 3.14 in Kapitel 3.2):

$$\bar{\psi}_{n,k}^{(0)}(r) = \bar{u}_{n,k}^{(0)}(r) e^{ik \cdot r} \quad (5.38)$$

Durch die Abhängigkeit der Greenfunktionen von ϵ_o ergibt sich ebenfalls eine Abhängigkeit von k :

$$\mathcal{G}_k(\epsilon) = \sum_n \frac{|\bar{u}_{n,k}^{(0)}\rangle\langle\bar{u}_{n,k}^{(0)}|}{\epsilon - \epsilon_{n,k}} \quad (5.39)$$

Zudem müssen durch die Einführung von q in Gleichung 5.37 die Eigenschaften in Abhängigkeit von k und q bestimmt werden. Somit kann Gleichung 5.37 verkürzt geschrieben werden als:

$$S_{bare}(r', q) = \frac{2}{cN_k} \sum_{k,o,i=x,y,z} Re \left[\frac{1}{i} \langle \bar{u}_{o,k}^{(0)} | \widehat{J}_{k,k+q_i}^p(r') \mathcal{G}_{k+q_i}(\epsilon_{o,k}) B \times \vec{e}_i \cdot v_{k+q_i,k} | \bar{u}_{o,k}^{(0)} \rangle \right] \quad (5.40)$$

Hierbei sind $q_i = q\vec{e}_i$, $v_{k,k'}$ der Geschwindigkeitsoperator und N_k die Nummer an κ -Punkten. Weiterhin ist der Operator $\widehat{J}_{k,k+q_i}^p(r')$ gegeben als:

$$\widehat{J}_{k,k'}^p(r') = \frac{(-i\nabla + k)|r'\rangle\langle r'| + |r'\rangle\langle r'|(-i\nabla + k')}{2} \quad (5.41)$$

Die beiden anderen Komponenten des induzierten Feldes in Gleichung 5.33 sind

gegeben durch:

$$\begin{aligned}
 B_{\Delta p}^{(1)}(\alpha) &= 2 \sum_{j,m,o} \langle \bar{\Psi}_o^{(0)} | \tilde{p}_j^\alpha \rangle f_{j,m}^\alpha \langle \tilde{p}_m^\alpha | \bar{\Psi}_o^{(0)} \rangle \\
 B_{\Delta d}^{(1)}(\alpha) &= 2 \sum_{j,m,o} \langle \bar{\Psi}_o^{(0)} | \tilde{p}_j^\alpha \rangle e_{j,m}^\alpha \langle \tilde{p}_m^\alpha | \bar{\Psi}_o^{(0)} \rangle
 \end{aligned} \tag{5.42}$$

mit

$$\begin{aligned}
 f_{j,m}^\alpha &= \langle \phi_j^\alpha | \frac{(r-\alpha) \times p}{|r-\alpha|^3} | \phi_j^\alpha \rangle - \langle \tilde{\phi}_j^\alpha | \frac{(r-\alpha) \times p}{|r-\alpha|^3} | \tilde{\phi}_m^\alpha \rangle \\
 e_{j,m}^\alpha &= \langle \phi_j^\alpha | \frac{(\alpha-r) \times [B \times (\alpha-r)]}{2c^2 |\alpha-r|^3} | \phi_m^\alpha \rangle - \langle \tilde{\phi}_j^\alpha | \frac{(\alpha-r) \times [B \times (\alpha-r)]}{2c^2 |\alpha-r|^3} | \tilde{\phi}_m^\alpha \rangle
 \end{aligned} \tag{5.43}$$

Dabei ist p der Impuls und analog zur PAW-Methode (vgl. Kapitel 4.2) sind ϕ_j^α die Partialwellen und $\tilde{\phi}_j^\alpha$ die Pseudo-Partialwellen und \tilde{p}_j^α eine Pseudo-Partialwelle, auf welche der Zustand projiziert wird ($\langle \tilde{p}_j^\alpha | \bar{\Psi}_o^{(0)} \rangle = c_{jo}^\alpha$).

6. Technische Details der quantenchemischen Modellrechnungen

In diesem Kapitel wird das allgemeine Vorgehen für die einzelnen quantenchemischen Berechnungen bzw. Arbeitsschritte beschrieben. Ebenso werden alle verwendeten Parameter, Basissätze und Einstellungen, welche aus den zuvor durchgeführten Arbeiten^[15, 64, 65] resultieren genannt und kurz erläutert.

6.1. CRYSTAL^[15, 18, 64]

Es hat sich als sinnvoll erwiesen, bei der Berechnung der *Fock*- bzw. *Kohn-Sham*-Matrix im SCF-Verfahren einen Anteil der vorangegangenen Matrix beizumischen:

$$F'_i = (1 - \alpha)F_i + \alpha F'_{i-1}, \quad (6.1)$$

wobei F'_i die finale Matrix in Schritt i , F_i die Matrix des Schritts i und F'_{i-1} die finale Matrix des vorangegangenen Schritts ist. α ist der Wichtungsfaktor der vorangegangenen Matrix, welcher in CRYSTAL14 in Prozent angegeben wird (FMIXING).

Da dieses Verfahren im Allgemeinen ein schlechtes Konvergenzverhalten zeigt, wird der Wichtungsfaktor nicht konstant gehalten, sondern in jedem Schritt neu bestimmt (*Anderson-Mixing*^[66]). Sofern nicht anders angegeben, liegt der Startwert für alle Berechnungen in dieser Arbeit bei $\alpha = 0.5$.

In CRYSTAL14 ist es möglich, die Abbruchkriterien der zu berechnenden Coulomb- und Austauschintegrale über Parameter (ITOL1, ITOL2, ITOL3, ITOL4, ITOL5) zu kontrollieren (Integraltoleranz). Das heißt, sobald die Überlappung zwischen zwei Atom-Orbitalen kleiner als 10^{-ITOL} ist, werden die dazugehörigen Integrale nicht berechnet beziehungsweise durch eine Multipolnäherung approximiert. In dieser Arbeit wurden folgende Parameter für die Rechnungen verwendet: ITOL1 bis ITOL4 = 9, ITOL5 = 18 (zuvor: ITOL1 bis ITOL4 = 7, ITOL5 = 14, vgl. Kapitel 7).

Die Konvergenzschranke, wenn nicht anders angegeben, für die Energie im SCF lag bei 10^{-7} Ha (Hartree) für die Geometrieoptimierungen und bei 10^{-10} Ha für die Frequenzrechnungen. Diese Konvergenzschranke kann ebenfalls mittels eines Para-

mers (TOLDEE) eingestellt werden, wobei die Konvergenzschranke gegeben ist durch: $10^{-TOLDEE}$.

Das *Monkhorst-Pack*-Gitter wurde in allen Berechnungen primitiver Elementarzellen zu $8 \times 8 \times 8$ gewählt. Zudem wurde für Strukturoptimierungen ein maximaler Trustradius (MAXTRADIUS) von 0.3 gewählt. Sowohl als Austausch- als auch Korrelationspotential wurde in allen CRYSTAL-Rechnungen PWGGA verwendet. Ebenso CRYSTAL-Standard-,^[64] ECP- (effective core potential) und POB- (*Peintinger-Oliveira-Bredow*)^[67] Basissätze (vgl. Tabelle 6.1 und Anhang A). Alle hier verwendeten Parameter, welche zuvor mit CRYSTAL12 (CRYSTAL09 Version 2.0.1) getestet wurden,^[64] liefern mit CRYSTAL14 nahezu identische Ergebnisse oder Verbesserungen für den NaBH₄-SOD (vgl. Kapitel 7).

Tabelle 6.1.: Verwendete CRYSTAL-Standard-Basissätze.

Atom	Basissatz
Na	8-511G ^[68]
K	86-511G ^[69]
Rb	ECP28MWB ^[70]
Cs	ECP46MWB ^[71]
B	6-21G* ^[72]
O	6-31d1 ^[73]
H	5-11G* ^[74]
Al	85-11G* ^[75]
Si	86-311G** ^[76]
C	POB ^[77]
Cl	86-311G ^[78]
Br	TZVP+f ^[79]
I	ECP ^[80]

6.2. VASP^[19–23, 65]

Es wurde für alle NMR-Berechnungen die PAW-Methode und für alle Elemente Standard-PAW-Pseudopotentiale verwendet, außer für Bor, bei welchem ein härteres Pseudopotential verwendet wurde (vgl. Kapitel 4.2). Für alle Berechnungen wurde das PBE-Funktional und eine cut-off-Energie von 700 eV angesetzt. Für die Sodalithe wurde das *Monkhorst-Pack*-Gitter zu $2 \times 2 \times 2$ und für das Molekül BF₃·Et₂O zu $1 \times 1 \times 1$ (Γ-Punkt) gewählt.

Die Gesamtzahl der besetzten und unbesetzten Bänder (NBANDS) der verschiedenen Sodalithe und Borverbindungen sind in Tabelle 6.2 angegeben. Für $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ wurde ein Wert von 40 festgelegt.^[65] Ebenso wurde für $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ eine Vakuumboxgröße von $10 \times 10 \times 10 \text{ \AA}^3$ angesetzt, um Wechselwirkungen von Molekülen untereinander zu minimieren.

Tabelle 6.2.: Gewählte Gesamtzahl der verwendeten Bänder für die betrachteten Verbindungen (siehe unten).

Verbindung	NBANDS
$\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$	40
$\text{NaBH}_4\text{-SOD}$	144
$\text{NaBH}_4/\text{NaOH} \cdot \text{B}(\text{OH})_3\text{-SOD}$	168
$\text{NaB}(\text{OH})_4\text{-SOD}$	168
$\text{NaB}(\text{OH})_4\text{-AH-SOD}$	168
$\text{NaB}(\text{OH})_4\text{-DAH-SOD}$	168
$\text{NaB}(\text{OH})_4\text{-TAH-SOD}$	144
$\text{NaOB}(\text{OH})_2\text{-SOD}$	168
$\text{NaBO}_2\text{-SOD}$	144
NaBO_2	72
B_2O_3	48

6.3. Allgemeines Vorgehen

Als Startwerte für die Strukturoptimierung dienen, sofern vorhanden, die kristallographischen Daten. Wenn keine kristallographischen Daten vorhanden sind, werden durchschnittliche bzw. ideale Bindungslängen und -winkel angesetzt: B-O-Abstände von 1.48 \AA und O-H-Abstände von 0.95 \AA ; O-B-O-Winkel von 109° (tetraedrisch), 120° (trigonal planar) und 180° (linear); B-O-B Winkel von ungefähr 109° (gewinkelt). Ebenso werden die Optimierungen der Gitterkonstanten unter Einschränkung der Symmetrie durchgeführt, wodurch die im Mittel zu erhaltende kubische Symmetrie erhalten bleibt. Mit den aus diesen Strukturoptimierungen erhaltenen Elementarzellen werden die Schwingungsberechnungen durchgeführt. Die so erhaltenen Normalschwingungen wurden mit dem Programm Jmol^[81] visualisiert und konnten so den einzelnen Schwingungsarten zugeordnet werden. Hierbei wurden sehr intensitätsarme Schwingungen nicht berücksichtigt. In jedem Spektrum, in welchem Experimente und Berechnungen verglichen werden, wird die Absorption (IR) bzw.

Intensität (*Raman*) der intensivsten berechneten Schwingung mit der höchsten Absorption bzw. Intensität der gemessenen Spektren gleich gesetzt und alle anderen berechneten Intensitäten sind darauf skaliert. Alle *Raman*-Spektren werden für eine Anregungswellenlänge von 532 nm bei 293 K angegeben.

Alle Berechnungen chemischer Verschiebungen werden mit VASP für zuvor mit CRYSTAL14 optimierte Strukturen durchgeführt. Wie im Experiment dienen $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ als Referenz für die ^{11}B -chemischen Verschiebungen, welches ebenfalls mit CRYSTAL14 optimiert ist, und $\text{NaBH}_4\text{-SOD}$ für die ^1H -chemischen Verschiebungen. Anzumerken ist hierbei, dass es sich bei den Berechnungen um gasförmiges $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ handelt und nicht um eine Lösung von $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in CDCl_3 wie sie im Experiment verwendet wird.

Die Abweichungen der für ein Modell berechneten Atompositionen, Gitterparameter, Schwingungen und chemischen Verschiebungen von den experimentellen Ergebnissen dienen als Genauigkeits- bzw. Güteparameter. Somit können Verbindungen ausgeschlossen werden, wenn die Abweichungen zu groß sind bzw. bestätigt werden, wenn sie innerhalb der gewählten Toleranz liegen. Die Toleranzen werden aus Benchmarktests für DFT-Methoden entnommen.

Für die Schwingungen beträgt die maximale tolerierte Abweichung 27 cm^{-1} , was im Bereich von Rechnungen auf DFT-GGA-Niveau für Moleküle liegt.^[82] Für die ^{11}B -chemischen Verschiebungen beträgt die maximale tolerierte Abweichung 11 ppm, da dieser Wert im Fehlerbereich für Festkörperrechnungen mit VASP für die Standard PAW-Methode liegt.^[83] Für die Abweichungen der berechneten zu den experimentellen Atompositionen, sofern diese bekannt sind, wird eine mittlere absolute Abweichung (englisch: **mean absolute deviation** (MAD), Δq) definiert:

$$\Delta q = \frac{1}{3n} \sqrt{\sum_i^N A_i \xi_i \sum_{j=1}^3 (q_{ij} - Q_{ij})^2} \quad (6.2)$$

Hierbei sind N die Anzahl der nicht äquivalenten Atome in der PUC, n die Anzahl der Atome in der CUC, ξ_i ist die *Wyckoff*-Zähligkeit der Atomsorte i , A_i die Besetzung der *Wyckoff*-Lage ξ_i , q_{ij} die berechneten fraktionalen Koordinaten der Atomsorte i und Q_{ij} die experimentellen fraktionalen Koordinaten der Atomsorte i . Als weiteres Auswahlkriterium dient die berechnete freie Standardreaktionsenthalpie ($\Delta_R G_T^\ominus$) bei einer Temperatur T :

$$\Delta_R G_T^\ominus = \sum_A v_A G_T^\ominus, \quad (6.3)$$

wobei G_T^\ominus die freie Standardenthalpie (vgl. Gleichung 5.22 in Kapitel 5.1.2) der Reaktionsteilnehmer ist und v_A deren stöchiometrische Koeffizienten mit negativem Vorzeichen für Edukte und positivem Vorzeichen für Produkte. Alle in dieser Ar-

beit berechneten Reaktions- und freien Reaktionsenthalpien beziehen sich auf den NaBH_4 -SOD, molekularen Wasserstoff und gasförmiges Wasser.

7. NaBH₄-SOD^[15, 64]

Wie bereits in Kapitel 1 erwähnt, bildet der NaBH₄-SOD (Na₈[AlSiO₄]₆(BH₄)₂) den Ausgangspunkt der zu untersuchenden Reaktionen. Im Allgemeinen bilden Sodalithe (SODs) sogenannte Käfig-Strukturen (β -Käfige), welche aus alternierenden allseits-eckenverknüpften AlO₄- und SiO₄-Tetraedern aufgebaut sind, was in Näherung gekappten Oktaedern entspricht (vgl. gelbe Linien in Abbildung 7.1). Die somit entstandenen sechs negativen Ladungen werden in der Regel mit sechs Alkalimetall-Kationen (meistens Natrium) kompensiert. Werden zusätzlich die Mitten eines jeden Käfigs (zwei Käfige pro CUC) mit einfach geladenen Anionen befüllt, werden diese durch zwei weitere Alkalimetall-Kationen ausgeglichen, wodurch je vier der Kationen ein Tetraeder um je ein eingelagertes Anion bilden.^[84] Der hier diskutierte NaBH₄-SOD kristallisiert in der Raumgruppe $P\bar{4}3n$ mit einem Gittervektor von 8.92 Å.^[12] Hierbei entsprechen die im Käfig eingelagerten Anionen BH₄⁻-Einheiten (vgl. Abbildung 7.1), deren negative Ladungen ebenfalls durch Natrium-Kationen ausgeglichen werden. Die Abkürzung NaBH₄-SOD wird also wie folgt gelesen: SOD steht für den Käfig aus Aluminium, Silicium und Sauerstoff mit sechs Natrium-Kationen. NaBH₄ bedeutet, dass jeder Käfig mit BH₄⁻-Einheiten besetzt ist, deren Ladung mit je einem Natrium-Kation ausgeglichen wird. Diese Nomenklatur wird im Folgenden verwendet, wobei unterschiedlich besetzte Käfige innerhalb einer CUC durch ein „/“ getrennt und die eingeschlossenen Spezies mit M verallgemeinert werden.

Da in den zuvor durchgeführten Arbeiten^[15, 64] zum NaBH₄-SOD CRYSTAL12 (CRYSTAL09 Version 2.0.1) verwendet wurde, in dieser Arbeit aber CRYSTAL14, wurden die zuvor benutzten Parameter, Basissätze und Einstellungen erneut getestet. Hierbei waren das IR-Spektrum, der Gitterparameter und die Atompositionen die zu reproduzierenden experimentellen Werte. Es hat sich gezeigt, dass eine Änderung der Integral-Abbruchkriterien von ITOL1 bis ITOL4 = 7, ITOL5 = 14 auf ITOL1 bis ITOL4 = 9, ITOL5 = 18 die Standard-Atomisierungsenthalpie um 7 kJ/mol erhöht, also die Energie des Systems verringert (vgl. Tabelle 7.1). Bei allen anderen Variationen der Parameter und Basissätze hingegen bleiben sowohl der Gitterparameter als auch die Atompositionen nahezu unverändert.

Ein weiteres Güte-Kriterium bildet das IR-Spektrum des NaBH₄-SOD. In diesem sind zum einen sechs Gerüstschwingungen zu sehen: zwei Deformationsschwingun-

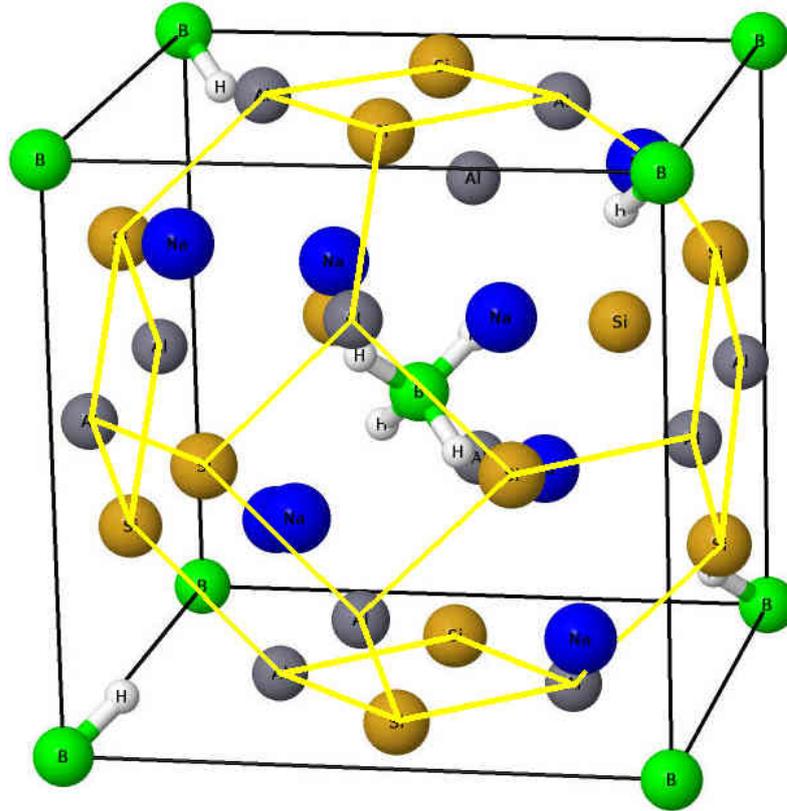


Abbildung 7.1.: CUC des NaBH₄-SOD ohne Sauerstoffatome; Natrium: blau; Aluminium: grau; Silicium: braun; Bor: grün; Wasserstoff: weiß.

Tabelle 7.1.: Ergebnisse der Berechnungen des NaBH₄-SOD: Atomisierungsenthalpie ($H_{AE,theo,T}^{\ominus}$) in kJ/mol, Gittervektor (a) in Å und Abweichungen in % in Klammern, Abweichung der Atompositionen (Δq) in %.

Programmversion	$H_{AE,theo,298\text{ K}}^{\ominus}$	a	Δq
CRYSTAL14 (XLGRID)	25986	8.85 (−0.8)	0.03
CRYSTAL12 (XXLGRID)	25979	8.85 (−0.7)	0.04

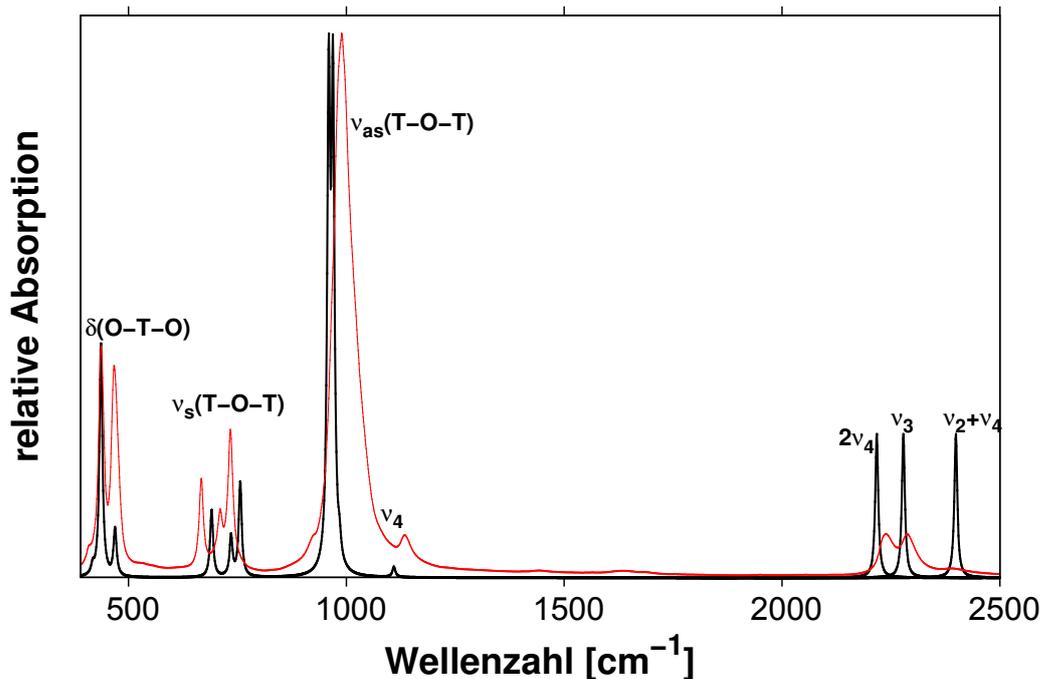


Abbildung 7.2.: Gemessenes^[85] (rot, 293 K) und berechnetes (schwarz, $\nu_3 = \nu_3^{\text{anharm}}$) IR-Spektrum des $\text{NaBH}_4\text{-SOD}$.

gen ($\delta(\text{O} - \text{T} - \text{O})$), drei symmetrische Streckschwingungen ($\nu_s(\text{T} - \text{O} - \text{T})$) und eine antisymmetrische Streckschwingung ($\nu_{as}(\text{T} - \text{O} - \text{T})$), wobei T für Aluminium und Silicium steht. Zum anderen vier Schwingungen des BH_4^- -Tetraeders: eine Biegeschwingung (ν_4), eine antisymmetrische Streckschwingung (ν_3), eine Kombinationsschwingung ($\nu_{0 \rightarrow 1}^2 + \nu_{0 \rightarrow 1}^4$ im Folgenden als $\nu_2 + \nu_4$ bezeichnet) und ein Oberton ($\nu_{0 \rightarrow 2}^4$ im Folgenden als $2\nu_4$ bezeichnet), wobei ν_2 eine *Raman*-aktive Schwingung ist. Die IR-Spektren sind in Abbildung 7.2 und die zugehörigen Wellenzahlen in Tabelle C.1 in Anhang C zu sehen, wobei auch bei diesen Rechnungen die antisymmetrische Streckschwingung anharmonisch korrigiert werden musste.^[15,64] Sowohl der Oberton als auch die Kombinationsschwingung wurden rein additiv aus den entsprechend berechneten harmonischen Fundamentalschwingungen ermittelt, da die Berechnung solcher Schwingungen in CRYSTAL14 nicht möglich ist. Das berechnete Spektrum zeigt eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen ($\text{MAD} = 5 \text{ cm}^{-1}$), und somit mit den mit CRYSTAL12 durchgeführten Rechnungen ($\text{MAD} = 7 \text{ cm}^{-1}$).^[15,64]

Ein weiteres Kriterium ist die ^{11}B NMR-chemische Verschiebung (vgl. Kapitel 6.2). Für die mit CRYSTAL14 berechnete Struktur des $\text{NaBH}_4\text{-SOD}$ ergibt sich eine Verschiebung von -59.3 ppm , was einer Abweichung von -10.2 ppm entspricht,^[85] welche im tolerierten Fehlerbereich (vgl. Kapitel 6.3) liegt.

Somit eignen sich die hier gewählten Methoden sowohl zur Bestimmung der Schwingungsspektren als auch für die Berechnung der ^{11}B NMR-chemischen Verschiebungen

der zu untersuchenden SODs.

8. NaB(OH)₄-SOD^[86]

Ein mögliches Intermediat der Reaktion des NaBH₄-SOD mit Wasser (vgl. Kapitel 9.2) ist der Natriumtetrahydroxoboratsodalith (Na₈[AlSiO₄]₆(B(OH)₄)₂, NaB(OH)₄-SOD). Da NaB(OH)₄-SOD auch direkt synthetisiert werden kann, konnte die Struktur mittels Pulverdiffraktometrie bestimmt werden.^[14,87,88] Somit stellt die Berechnung eine weitere Überprüfung der gewählten Methode dar und die entsprechenden Schwingungen können wiederum den Spektren zugeordnet und interpretiert werden. Die Berechnungen der Normalschwingungen wurden für die Bor-Isotope ¹⁰B und ¹¹B durchgeführt.

Die kubische Phase des NaB(OH)₄-SOD kristallisiert bei 295 K in der Raumgruppe $P\bar{4}3n$ mit einem Gittervektor (a) von 9.024 Å und der Zusammensetzung Na_{7,6}[AlSiO₄]₆(B(OH)₄)_{1,7} · 1.9H₂O (vgl. Tabelle B.1^[87] in Anhang B). Von besonderem Interesse ist bei der Berechnung des NaB(OH)₄-SOD die Bestimmung der Wasserstoff-Positionen, da diese mittels Röntgenbeugung nicht zugänglich sind.

Auf Grund der nicht ganzzahligen Stöchiometrie der Struktur und des enthaltenen Wassers bei 295 K, wurde als Startstruktur die Hochtemperaturphase bei 350 K gewählt^[88] und das Ergebnis mit der Struktur bei 295 K verglichen. Diese kristallisiert ebenfalls in der Raumgruppe $P\bar{4}3n$ mit $a = 9.0534$ Å und der Zusammensetzung Na₈[AlSiO₄]₆(B(OH)₄)₂ (vgl. Tabelle B.2 in Anhang B). Da die Sauerstoffatome des B(OH)₄⁻ auf drei 24i- und eine 12f-*Wyckoff*-Position verteilt sind, wurden diese manuell in die Startstruktur eingefügt. Dadurch dass es sich durch die Bewegung der B(OH)₄⁻-Einheiten um eine gemittelte kubische Struktur handelt^[11] und es nur möglich ist, Elementarzellen mit fester Geometrie zu berechnen, wurden verschiedene Startstrukturen und Orientierungen angesetzt, um die stabilste Konfiguration zu erhalten.

Der erhaltene Gittervektor, die Standardreaktionsenthalpie, die freie Standardreaktionsenthalpie, die ¹¹B NMR-chemische Verschiebung und die Abweichung der Atompositionen sind in Tabelle 8.1 angegeben.

Es ist zu sehen, dass die Bildung des NaB(OH)₄-SOD (vgl. Gleichung 8.1) stark exotherm und exergonisch ist.



Somit könnte aus thermodynamischer Sicht der NaB(OH)₄-SOD ein Hydratations-

Tabelle 8.1.: Ergebnisse der Berechnungen des $\text{NaB}(\text{OH})_4\text{-SOD}$: Standardreaktionsenthalpie ($\Delta_R H_T^\circ$) und freie Standardreaktionsenthalpie ($\Delta_R G_T^\circ$) in kJ/mol, Gittervektor (a) in Å und Abweichung in % in Klammern,^[87] Abweichung der Atompositionen (Δq) in %, ^[87] chemische Verschiebung ($\delta(^{11}\text{B})$) in ppm und Abweichung in ppm in Klammern.

$\Delta_R H_{298}^\circ$	$\Delta_R G_{298}^\circ$	$a^{[87]}$	$\Delta q^{[87]}$	$\delta(^{11}\text{B})^{[85]}$
-893	-809	8.94 (-0.9)	1.6	- 1.2 (-0.3)

produkt des $\text{NaBH}_4\text{-SOD}$ sein. Sowohl die Abweichung vom Gittervektor als auch die Abweichung der Atompositionen von den experimentellen Werten sind sehr gering.

Es werden O-Si-O-Winkel zwischen 105.5° und 116.2° und O-Al-O-Winkel von 106.3° bis 113.5° erhalten (vgl. Tabelle 8.2).

Tabelle 8.2.: Berechnete Bindungswinkel und -abstände des $\text{NaB}(\text{OH})_4\text{-SOD}$: Abstände (d) in Å, Winkel (\angle) in $^\circ$.

Art des Winkels/Abstands	Winkel/Abstand
$\angle(\text{OSiO})$	105.5 – 116.2
$\angle(\text{OAlO})$	106.3 – 113.5
$\angle(\text{B}(1)\text{OH})$	111.5, 112.4, 114.6, 115.4
$\angle(\text{B}(2)\text{OH})$	111.6, 112.4, 114.5, 115.4
$\angle(\text{OB}(1,2)\text{O})$	105.3, 107.2, 107.6, 108.1, 113.0, 115.3
$d(\text{B}(1,2)\text{-O})$	1.476 (drei Mal), 1.491
$d(\text{O-H})$	0.98 (acht Mal)

Bei allen $\text{SiO}_4\text{-}$ und bei drei $\text{AlO}_4\text{-Tetraedern}$ sind vier Winkel kleiner und zwei größer als 109.5° . In den anderen drei $\text{AlO}_4\text{-Tetraedern}$ sind drei Winkel größer und drei kleiner als 109.5° . Die berechneten Winkel weichen weniger als 1.7° von den Winkeln der experimentellen Struktur^[87] ab. Dies zeigt, dass die Struktur gut mit der verwendeten Methode beschrieben wird.

Die zwei $\text{B}(\text{OH})_4^-$ -Einheiten in der optimierten CUC sind nicht symmetrieäquivalent, wodurch 8 unterschiedliche Sauerstoff- bzw. Wasserstoffpositionen entstehen (vgl. Tabelle B.3 in Anhang B). Der Abstand und die Winkel (mit Ausnahme der Diederwinkel) beider $\text{B}(\text{OH})_4^-$ -Einheiten sind nahezu identisch (vgl. Tabelle 8.2 und Abbildung 8.1).

Je drei B-O-Abstände betragen 1.476 \AA und der vierte jeweils 1.491 \AA , was einer

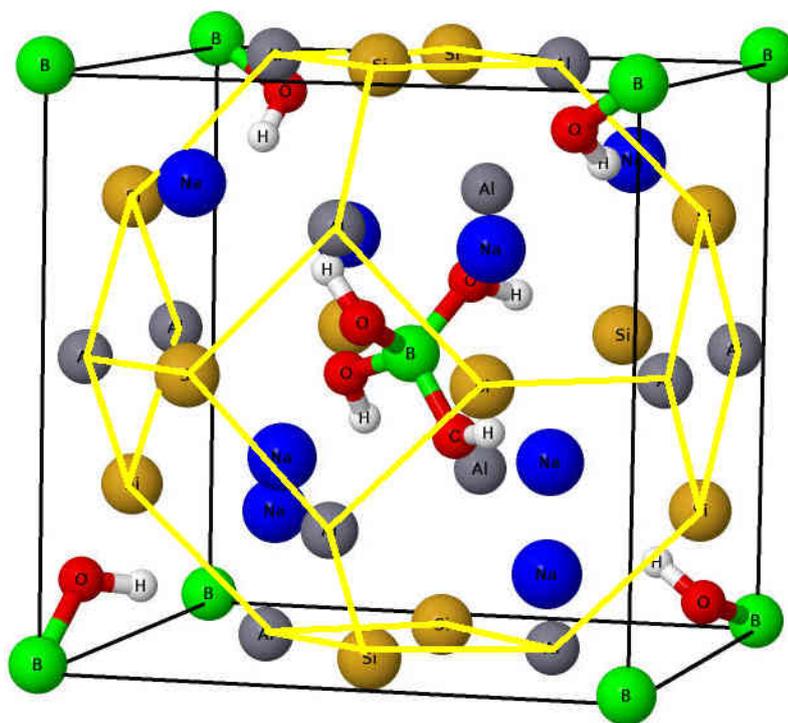


Abbildung 8.1.: Optimierte CUC des $\text{NaB}(\text{OH})_4\text{-SOD}$ ohne Gerüstsauerstoffatome; Natrium: blau; Aluminium: grau; Silicium: braun; Bor: grün; Wasserstoff: weiß.

Abweichung von lediglich 0.02 \AA von der experimentellen Struktur bei 295 K ^[87] entspricht. Die O-H-Abstände betragen 0.98 \AA . Die BO_4 -Tetraeder sind leicht deformiert mit Winkeln zwischen 105.3° und 115.3° , was von den für die Strukturverfeinerung der experimentellen Struktur bei 295 K ^[87] angenommenen perfekten Tetraedern abweicht. Vier Winkel sind kleiner und zwei größer als 109.5° . Die B-O-H-Winkel in beiden Einheiten liegen zwischen 111.5° und 115.4° . Da die berechnete chemische Verschiebung nur um -0.3 ppm von der gemessenen abweicht (vgl. Tabelle 8.1) und nur die nächsten Nachbarn einen signifikanten Einfluss auf die chemische Verschiebung haben, ist dies eine weitere Bestätigung der optimierten Struktur der $\text{B}(\text{OH})_4^-$ -Einheit. Über alle Orientierungsmöglichkeiten im Kristall gemittelt ergibt sich somit eine perfekte Tetraederstruktur der BO_4 -Einheiten und eine kubische Symmetrie. Dadurch dass der Gittervektor und die Atompositionen sehr gut mit dem Experiment übereinstimmen, kann die optimierte Struktur für weitere Untersuchungen verwendet werden.

Auch das gemessene und berechnete IR-Spektrum stimmen sehr gut überein (vgl. Abbildung 8.2 und Tabelle C.2 in Anhang C) mit einer mittleren Abweichung von 8 cm^{-1} für die Hauptbanden.

Den Schultern bei 880 , 1111 und 1203 cm^{-1} können Deformationsschwingungen der $\text{B}(\text{OH})_4^-$ -Einheiten ($\delta(\text{B}(\text{OH})_4)$) zugeordnet werden. In dem Bereich unter 400 cm^{-1} können die ersten intensiven Signale verschiedenen zum Teil gleichzeitig auftreten-

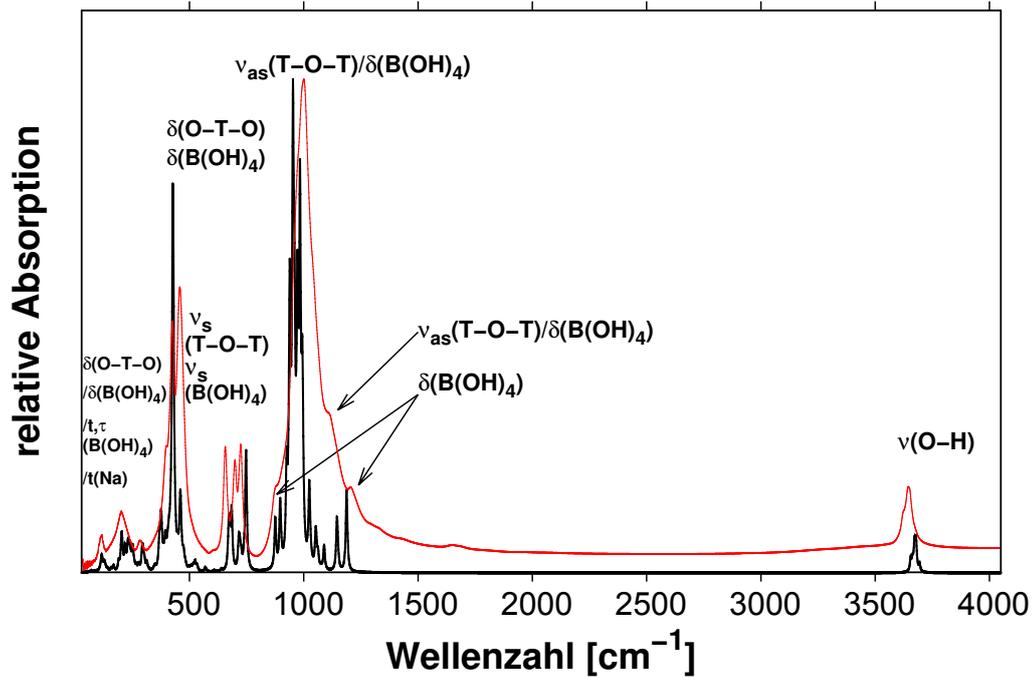


Abbildung 8.2.: Gemessenes^[85] (rot, 293 K) und berechnetes (schwarz) IR-Spektrum des $\text{NaB}(\text{OH})_4\text{-SOD}$.

den Schwingungen zugeordnet werden: auf die Mitte des Sechsring-Fensters gerichtete Translationen des Natriums ($t(\text{Na})$), Torsionen und Translationen der $\text{B}(\text{OH})_4^-$ -Einheiten ($\tau, t(\text{B}(\text{OH})_4)$) und Deformationsschwingungen des Käfigs ($\delta(\text{O-T-O})$). Deformations- ($\delta(\text{B}(\text{OH})_4)$) und symmetrische Streckschwingungen ($\nu_s(\text{B}(\text{OH})_4)$) der $\text{B}(\text{OH})_4^-$ -Einheiten werden im experimentellen Spektrum von den Schwingungen des Käfigs verdeckt. Im Bereich von 3500 cm^{-1} bis 3800 cm^{-1} liegen die O-H-Streckschwingungen, die entweder symmetrisch, antisymmetrisch oder isoliert sind und somit als $\nu(\text{OH})$ bezeichnet werden. Im Bereich von 800 cm^{-1} bis 1400 cm^{-1} liegen die gleichen Gerüstschwingungen wie bei $\text{NaBH}_4\text{-SOD}$ (vgl. Kapitel 7).

Aus Abbildung 8.3 und Tabelle C.2 in Anhang C ist zu erkennen, dass das *Raman*-Spektrum bis auf wenige Intensitäten mit gleicher Qualität wie das IR-Spektrum reproduziert wird. Im *Raman*-Spektrum existieren dieselben Schwingungen wie im IR-Spektrum, allerdings unterscheiden sich hier auf Grund der Auswahlregeln die Intensitäten. Daher nehmen die Intensitäten der symmetrischen Streckschwingung ($\nu_s(\text{B}(\text{OH})_4)$) und die Deformationsschwingung ($\delta(\text{B}(\text{OH})_4)$) des $\text{B}(\text{OH})_4^-$ unter 400 cm^{-1} deutlich zu. Die relativen Intensitäten sind denen des experimentellen Spektrums sehr ähnlich, weshalb jede Schwingung des Spektrums zugeordnet werden kann.

Die bisherigen Spektren wurden alle für ^{11}B -Atome berechnet. Da aber ^{10}B -Isotope mit einem natürlichen Vorkommen von 20 % in den Messungen enthalten sind, wurde auch dieser Isotopeneffekt berücksichtigt, indem die Massenwichtung der *Hes-*

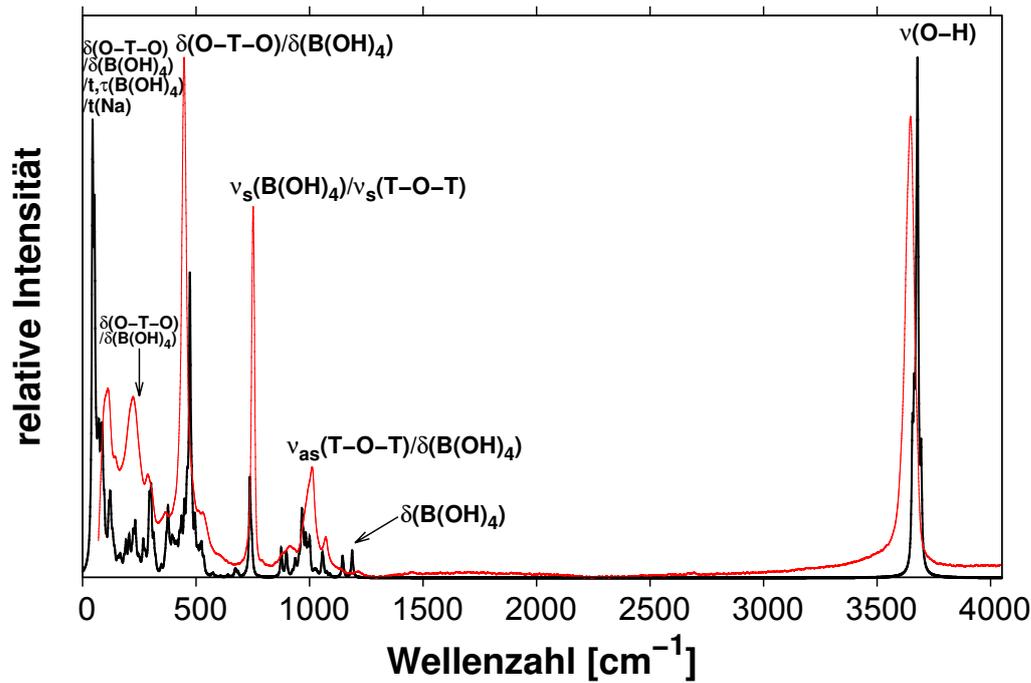


Abbildung 8.3.: Gemessenes^[85] (rot, 293 K, 532 nm) und berechnetes (schwarz) *Raman*-Spektrum des $\text{NaB}(\text{OH})_4\text{-SOD}$.

sematrix (vgl. Kapitel 5.1.2) für alle Bor-Atome der CUC entsprechend geändert wurde. Aus den Abbildungen 8.4 und 8.5 geht hervor, dass die Deformationsschwingungen von ^{11}B auf ^{10}B bedingt durch die Abnahme der Masse des Bors um etwa 30 cm^{-1} zu höheren Wellenzahlen verschoben werden. Diese Verschiebung wird in den experimentellen Spektren bei Raumtemperatur allerdings auf Grund der Linienbreite der anderen Signale und der im Experiment um 75 % verringerten Intensitäten auf Grund der natürlichen Isotopenverteilung von 4:1 nicht sichtbar.

Zur Überprüfung der berechneten Spektren wurden zusätzlich Schwingungsberechnungen mit festem Gittervektor durchgeführt. Diese Rechnungen führten nur zu Änderungen von bis zu 15 cm^{-1} , was im Fehlerbereich liegt. Eine Auswahl der Frequenzen ist in Tabelle 8.3 gezeigt. Die Rechnungen mit festem Gittervektor führen für die meisten Schwingungsfrequenzen zu geringen Verschlechterungen, weshalb diese Methode der Optimierung weniger geeignet ist. Zudem soll die Methode zur Vorhersage von experimentell nicht bekannten Strukturen genutzt werden, weshalb vollständige Geometrieoptimierungen benutzt werden müssen.

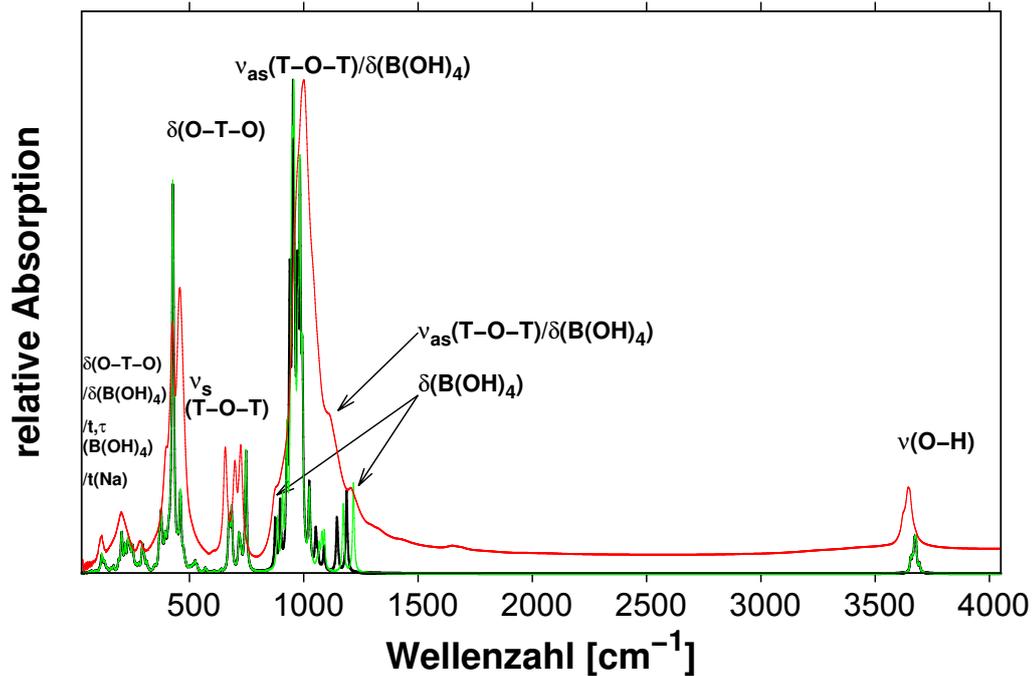


Abbildung 8.4.: Gemessenes^[85] (rot, 293 K) IR-Spektrum des $\text{NaB}(\text{OH})_4\text{-SOD}$ und berechnete IR-Spektren des $\text{Na}^{11}\text{B}(\text{OH})_4\text{-SOD}$ (schwarz) und $\text{Na}^{10}\text{B}(\text{OH})_4\text{-SOD}$ (grün).

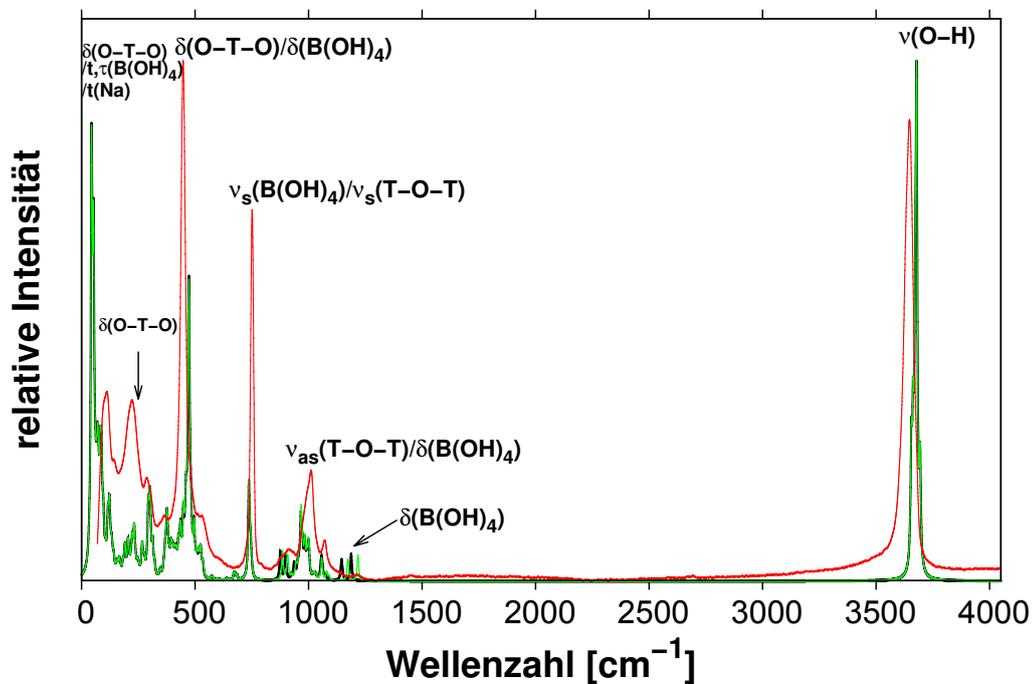


Abbildung 8.5.: Gemessenes^[85] (rot, 293 K, 532 nm) Raman-Spektrum des $\text{NaB}(\text{OH})_4\text{-SOD}$ und berechnete Raman-Spektren des $\text{Na}^{11}\text{B}(\text{OH})_4\text{-SOD}$ (schwarz) und $\text{Na}^{10}\text{B}(\text{OH})_4\text{-SOD}$ (grün).

Tabelle 8.3.: Ausgewählte IR-Schwingungen (ν^{exp}) und Abweichungen ($\Delta\nu$) des $\text{NaB}(\text{OH})_4\text{-SOD}$ mit vollständig optimiertem (VO) und festem Gittervektor (FO) und deren jeweiligen mittleren absoluten Abweichungen (MAD) in cm^{-1} .

ν^{exp}	$\Delta\nu^{VO}$	$\Delta\nu^{FO}$
3644	11	22
1204	-16	-2
1105	-15	19
998	-14	-23
875	1	11
723	25	26
698	22	12
656	13	5
457	4	-10
426	1	-5
286	10	6
200	5	20
114	4	5
MAD	3.6	4.2

9. Reaktionen des NaBH₄-SOD

Im Folgenden wird die Reaktion des NaBH₄-SOD mit Wasser untersucht. Hierfür werden die experimentellen Ergebnisse^[13,85,89] (IR- und NMR-Spektren) mit den entsprechenden theoretischen Resultaten verglichen.

9.1. Experimentelle Ergebnisse^[13, 85, 89]

Durch Aufheizen konnte der NaBH₄-SOD mit Wasser zur Reaktion gebracht werden. Es konnte experimentell^[85] (Tempern für 2 h) gezeigt werden, dass bei der Reaktion des NaBH₄-SOD im wasserbeladenen N₂-Strom molekularer Wasserstoff entsteht. Gleichzeitig wird Wasser, welches auf Grund der Synthese in den β -Käfigen in geringen Teilen (bis zu 10 %) enthalten ist, verbraucht. Die entstehende Menge Wasserstoff kann in direkten Zusammenhang mit der abnehmenden Intensität der Schwingungen ν_4 , $2\nu_4$, ν_3 und $\nu_2 + \nu_4$ im IR-Spektrum (vgl. Abbildung 7.2 in Kapitel 7) gesetzt werden. Die Menge an Wasserstoff, die in den einzelnen Reaktionsschritten freigesetzt wird, kann somit aus den entsprechenden IR-Spektren direkt entnommen werden. Ebenso ist gezeigt worden, dass der Wasserstoff ausschließlich aus der Reaktion des eingelagerten BH₄⁻ mit H₂O entsteht. In Abbildung 9.1 sind die experimentellen IR-Spektren des NaBH₄-SOD nach Tempern bei unterschiedlichen Reaktionstemperaturen (293 K, 523 K, 573 K, 673 K) dargestellt.

Aus den Spektren ist ersichtlich, dass sich die Gerüstschwingungen (400 bis ca. 1050 cm⁻¹) nicht bzw. nur sehr geringfügig ändern, was eine weitere Bestätigung für die ausschließlich am eingelagerten BH₄⁻ stattfindende Reaktion ist. Vergrößert man den Bereich über 1050 cm⁻¹, ist die oben beschriebene Abnahme der Intensitäten der Signale des BH₄⁻ ($2\nu_4$, ν_3 , $\nu_2 + \nu_4$) und des Wassers ($\delta(\text{H}_2\text{O})$, $\nu_{s,as}(\text{H}_2\text{O})$) mit steigender Temperatur deutlich zu erkennen (vgl. Abbildung 9.2). Zusätzlich entstehen sechs neue Signale A – F (vgl. Abbildung 9.2 und Tabelle 9.1).

Die Intensitäten der Signale B, C und F nehmen mit der Temperatur zu und die Signale A, D und E sind erst ab einer Temperatur von 673 K sichtbar. Hierbei ist B ein Dublett und D ein Quartett. E ist ebenfalls ein Dublett, aber im Gegensatz zu Signal B mit einem Intensitätsverhältnis von 4:1 (vgl. Abbildung 9.3), was auf die Isotopenverteilung von ¹¹B zu ¹⁰B zurückzuführen ist (vgl. Kapitel 9.2). Die Signale C und D liegen nahe beieinander und unterscheiden sich nur um 18 cm⁻¹. Zusätzlich kommt es bei den Signalen C und D zu einer Überlagerung mit Schwingungen

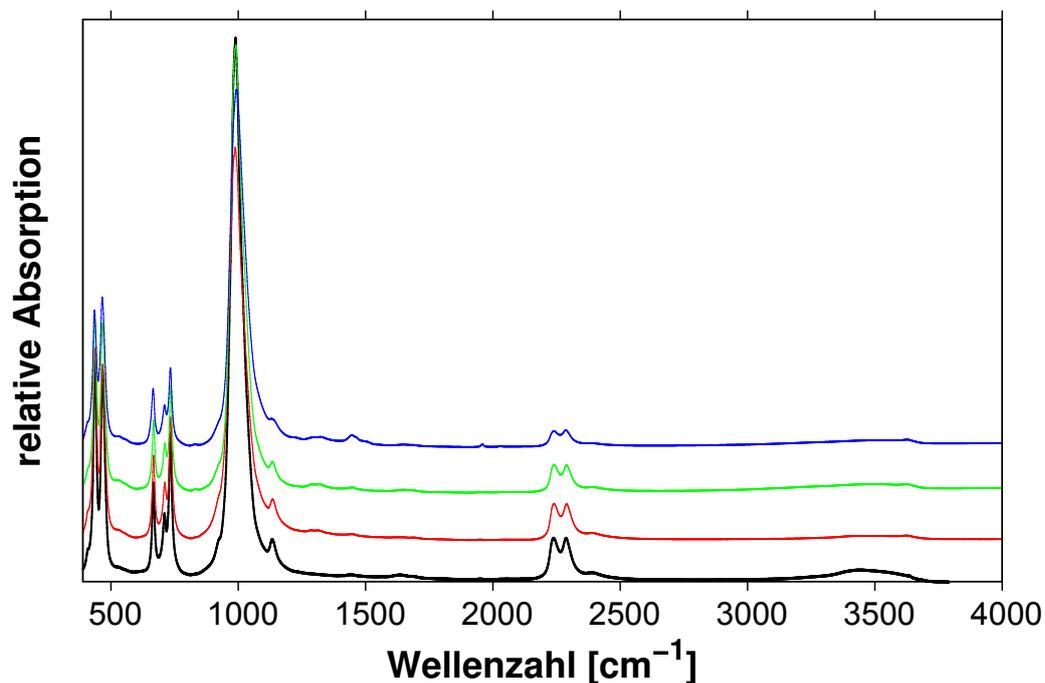


Abbildung 9.1.: Gemessene IR-Spektren des $\text{NaBH}_4\text{-SOD}$ bei verschiedenen Temperaturen (schwarz: 293 K; rot: 523 K; grün: 573 K; blau: 673 K).^[85]

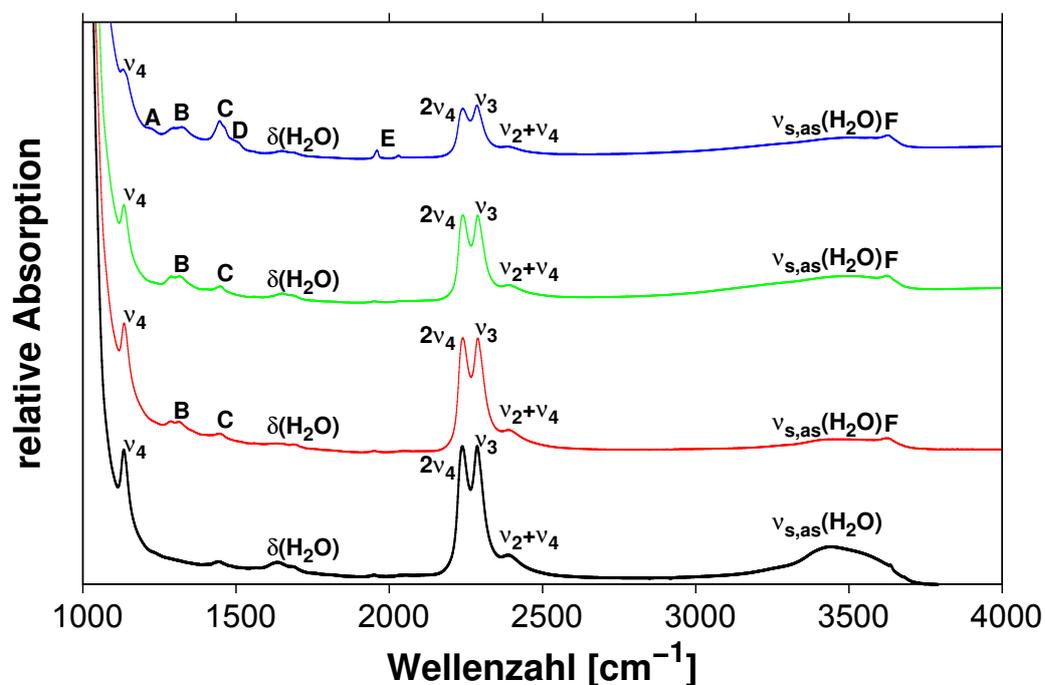


Abbildung 9.2.: Gemessene IR-Spektren des $\text{NaBH}_4\text{-SOD}$ bei verschiedenen Temperaturen (schwarz: 293 K; rot: 523 K; grün: 573 K; blau: 673 K).^[85]

Tabelle 9.1.: Experimentelle Schwingungen des getemperten NaBH₄-SOD in cm⁻¹.^[85]

Signal	Wellenzahl
ν_4	1134
<i>A</i>	1225
<i>B</i>	1290/1325
<i>C</i>	1447
<i>D</i>	1465/1493/1511/1556
$\delta(\text{H}_2\text{O})$	$\sim 1630-1782$
<i>E</i>	1963/2036
$2\nu_4$	2239
ν_3	2287
$\nu_2 + \nu_4$	2387
$\nu_{s,as}(\text{H}_2\text{O})$	$\sim 3000-3700$
<i>F</i>	$\sim 3500-3700$

von ebenfalls eingeschlossenem CO₃²⁻ (gemessen bei 1440 cm⁻¹). Weiterhin ist es möglich, dass Bor(III)-oxid (B₂O₃) oder Natriummetaborat (NaBO₂) außerhalb der Käfige gebildet werden, was ebenfalls Signalen im Bereich *C* und *D* entspräche, wobei B₂O₃ zusätzlich auch dem Signal *B* und NaBO₂ dem Signal *A* entspräche^[90,91] (vgl. Kapitel 9.4).

Da es nicht möglich ist, etwaige Intermediate zu isolieren, deren Strukturen also nicht bekannt sind, können die entstehenden Signale nicht eindeutig zugeordnet werden. Es kann aber aus Vergleichen zu anderen experimentellen IR-Spektren vermutet werden, dass Signal *F* auf O-H-Streckschwingungen ($\nu(\text{OH})$) zurückzuführen ist, Signal *E* auf linear mit Sauerstoff koordinierte Boratome und die Signale *A* bis *D* auf drei- und vierfach mit Sauerstoff koordinierte Boratome.

Aus den ¹¹B-NMR-Spektren in Abbildung 9.4 ist ebenfalls erkennbar, dass das Signal des BH₄⁻ (ca. -50 ppm, vgl. Kapitel 7) mit steigender Temperatur abnimmt.

Da es sich um ein nicht entkoppeltes Spektrum handelt, können die Satelliten bei ca. 50 und -150 ppm vernachlässigt werden. Des Weiteren erscheinen bei steigender Temperatur neue Signale zwischen ca. 0 und 20 ppm. In Abbildung 9.5 ist eine Vergrößerung dieses Bereichs mit den zugehörigen Werten in Tabelle 9.2 dargestellt, wobei Signal *b* als Quadrupol angenähert wurde.^[85]

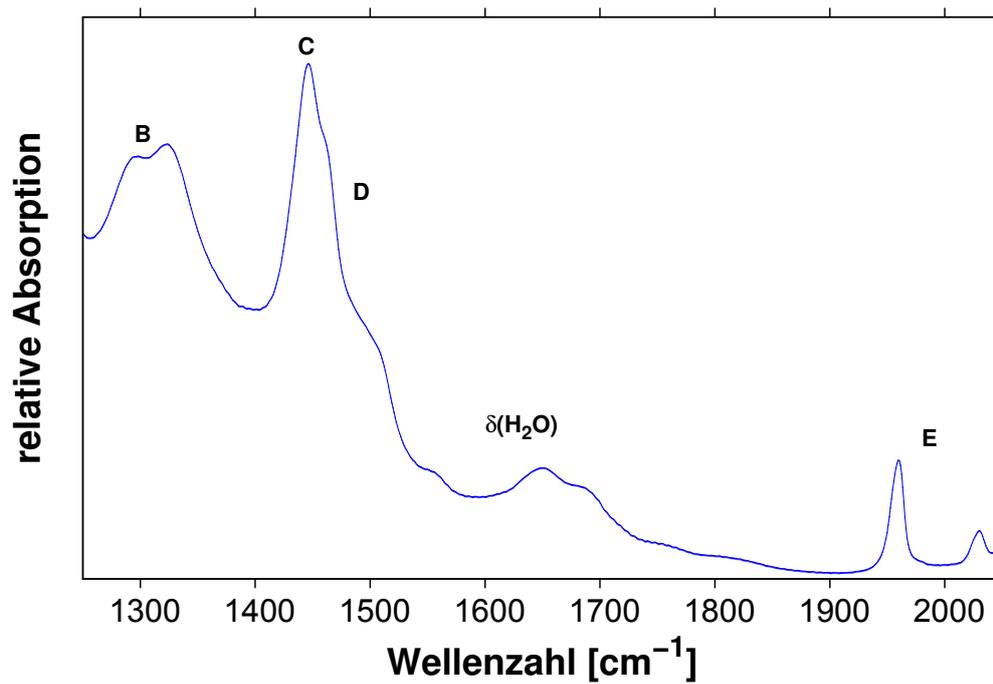


Abbildung 9.3.: Gemessene IR-Spektren des NaBH_4 -SOD bei 673 K im Bereich von 1250 bis 2050 cm^{-1} .^[85]

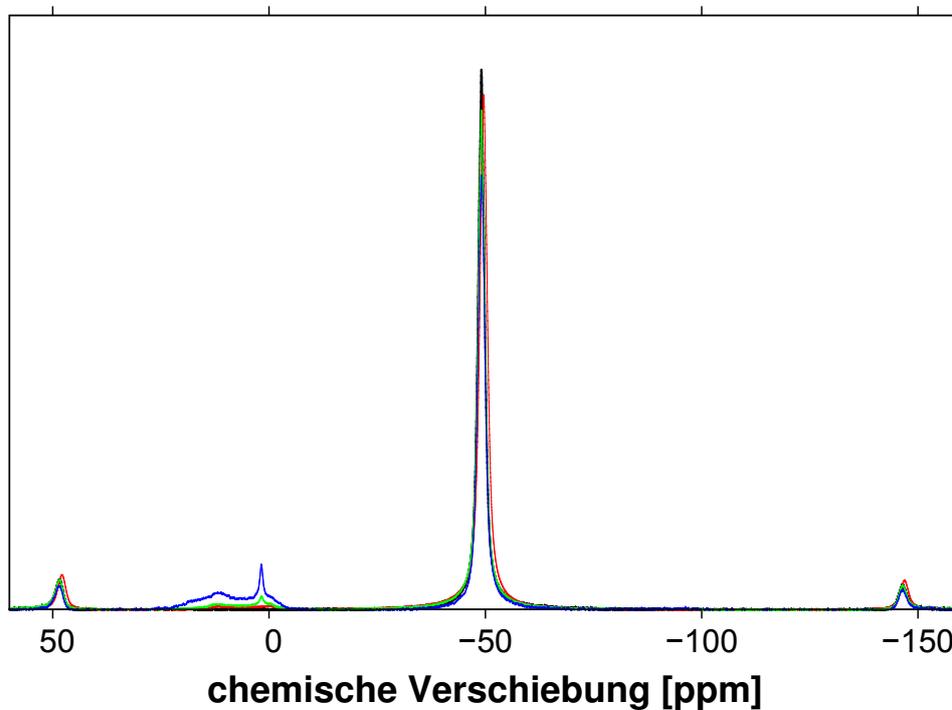


Abbildung 9.4.: Gemessene ^{11}B -NMR-Spektren des NaBH_4 -SOD bei verschiedenen Temperaturen (schwarz: 293 K; rot: 523 K; grün: 573 K; blau: 673 K).^[85]

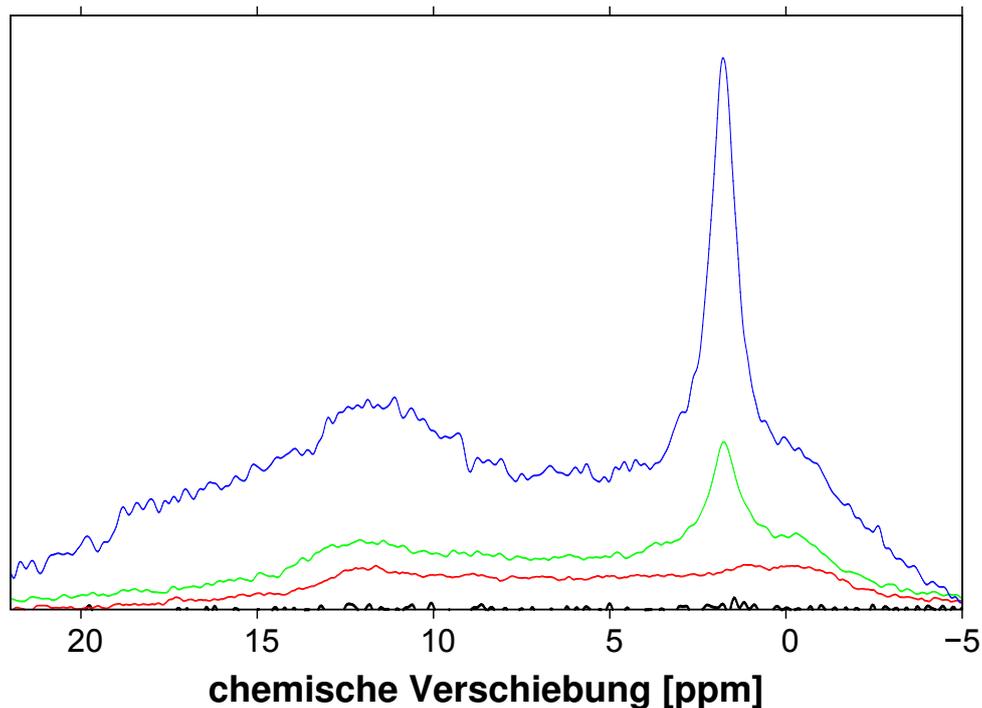


Abbildung 9.5.: Gemessene ¹¹B-NMR-Spektren des NaBH₄-SOD bei verschiedenen Temperaturen (schwarz: 293 K; rot: 523 K; grün: 573 K; blau: 673 K).^[85]

Tabelle 9.2.: Gemessene chemische Verschiebung ($\delta(^{11}\text{B})$) des NaBH₄-SOD bei verschiedenen Temperaturen in ppm und integrierte Intensitäten in % in Klammern.^[85]

Signal	$\delta(^{11}\text{B})$			
	293 K	523 K	573 K	673 K
<i>a</i>	–	17.0 (0.1)	17.0 (0.9)	17.0 (4.1)
<i>b</i>	–	16.6 (2.9)	16.6 (4.5)	16.4 (9.2)
<i>c</i>	–	–	–	11.0 (2.0)
<i>d</i>	–	1.8 (0.1)	1.8 (0.8)	1.8 (3.5)
<i>e</i>	–	–0.4 (0.3)	–0.4 (0.7)	–0.5 (2.2)

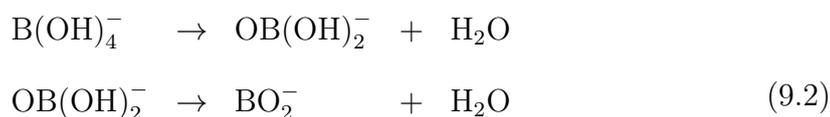
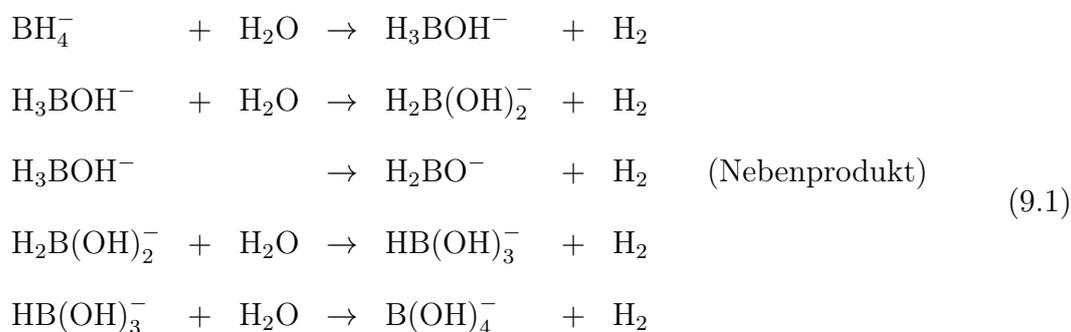
Die Signale *a*, *b*, *d* und *e* treten bereits ab 523 K auf und ändern sich mit steigender Temperatur lediglich um 0.2 ppm, während die integrierten Intensitäten ansteigen. Signal *c* entsteht erstmalig bei 673 K und Signal *b* hat die größte integrierte Intensität bei dieser Temperatur, was ein Hinweis auf eine Dehydratationsreaktionen ist. Ebenso wie bei den IR-Spektren kann auch hier durch Vergleich zu anderen experimentellen NMR-Spektren vermutet werden, dass es sich bei *d* und *e* um vierfach,

bei c um linear und bei a und b um dreifach mit Sauerstoff koordinierte Boratome handelt.

Es gilt im Folgenden die entstehenden Signale in den IR- und NMR-Spektren mit den beschriebenen theoretischen Methoden zu reproduzieren und bestimmten Intermediaten bzw. Reaktionsprodukten zuzuordnen und zu interpretieren. Anzumerken ist, dass der Isotopeneffekt für Bor in den experimentellen Spektren auf Grund der Auflösung bei Raumtemperatur und wegen der um 75 % verringerten Intensitäten nicht zu beobachten ist (vgl. Abbildungen 8.4 und 8.5 in Kapitel 8). Daher wurde der Effekt bei weiteren Berechnungen mit Ausnahme von NaBO_2 -SOD (vgl. Kapitel 9.2) nicht berücksichtigt.

9.2. Komproportionierungs- und einfache Dehydratationsintermediate^[89]

Von *Buhl et al.*^[12,13] wurde angenommen, dass es sich bei der Reaktion des NaBH_4 -SOD mit Wasser zunächst um eine stufenweise ablaufende Komproportionierungsreaktion der im Käfig eingeschlossenen Moleküle handelt, bei welcher zunächst NaB(OH)_4 -SOD und Wasserstoff entsteht (vgl. Gleichung 9.1). NaB(OH)_4 -SOD soll anschließend ebenfalls stufenweise unter Wasserabspaltung weiterreagieren (vgl. Gleichung 9.2).



Dass NaB(OH)_4 -SOD und dessen Dehydratationsprodukte entstehen, wurde daraus geschlossen, dass beim Tempern des direkt synthetisierten NaB(OH)_4 -SOD in den IR-Spektren die Signale A , B , D und E ebenfalls detektiert wurden.^[12,14,85] Die Strukturen der angenommenen Käfigfüllungen während des Reaktionsverlaufs sind

in Abbildung 9.6 dargestellt.

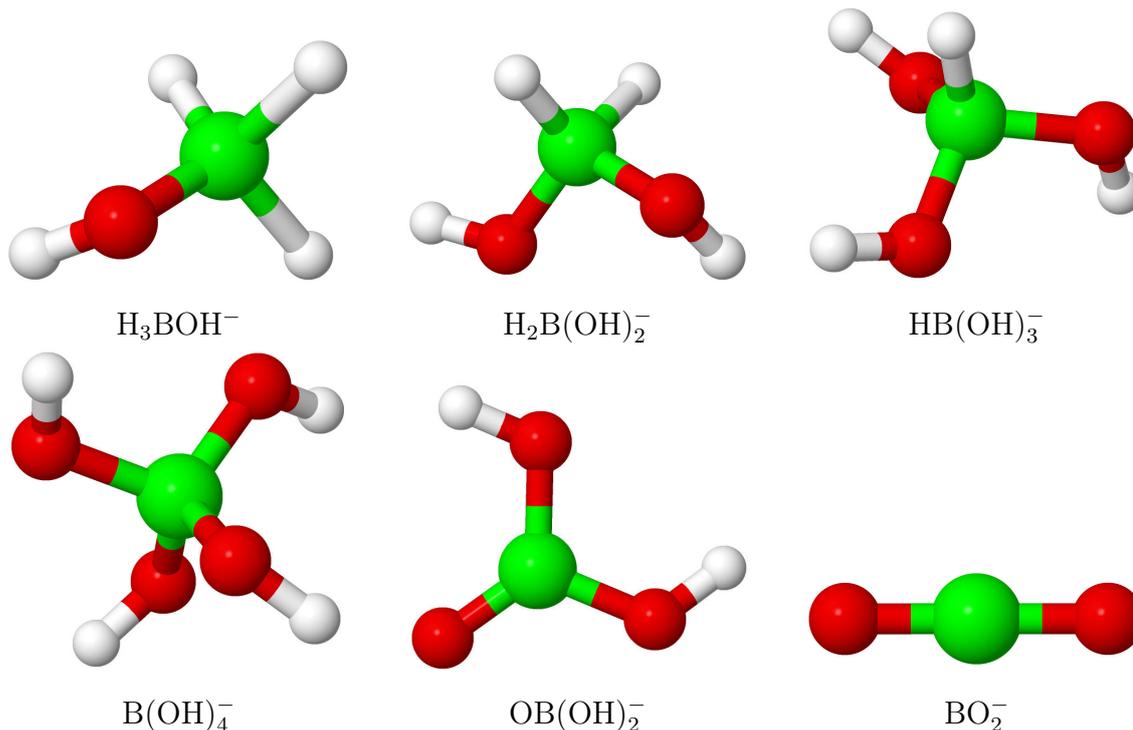


Abbildung 9.6.: Von *Buhl et al.*^[12,13] vorgeschlagene Intermediate der NaBH_4 -SOD-Hydratations- und $\text{NaB}(\text{OH})_4$ -SOD-Dehydratationsreaktionen. Bor: grün; Wasserstoff: weiß; Sauerstoff: rot.

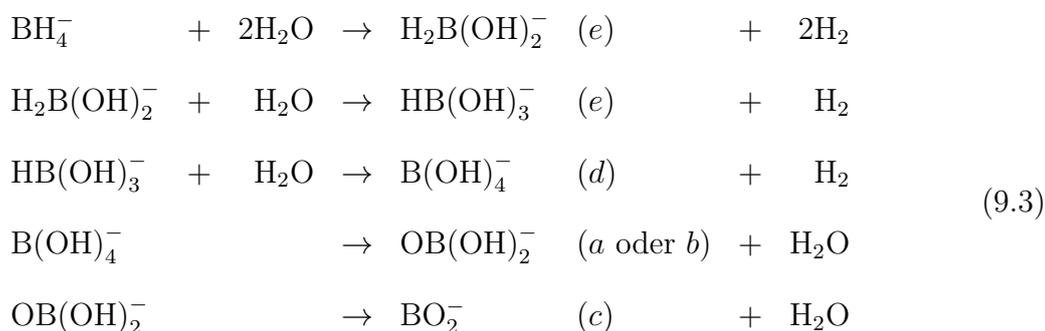
Die berechneten ^{11}B -chemischen Verschiebungen der vorgeschlagenen Intermediate sind in Tabelle 9.3 gegeben.

Tabelle 9.3.: Berechnete ^{11}B NMR-chemische Verschiebungen der in Abbildung 9.6 vorgeschlagenen Intermediate (NaM-SOD)^[12,13] der Reaktion des NaBH_4 -SOD in ppm.

M	chemische Verschiebung
H_3BOH	-20.9
$\text{H}_2\text{B}(\text{OH})_2$	-4.5
H_2BO	39.9
$\text{HB}(\text{OH})_3$	-2.0
$\text{B}(\text{OH})_4$	1.2
$\text{OB}(\text{OH})_2$	16.4
BO_2	8.6

Es ist zu sehen, dass im Bereich von NaH_3BOH - (-20.9 ppm) und $\text{NaH}_2\text{BO-SOD}$

(39.9 ppm) keine entsprechenden experimentellen chemischen Verschiebungen (vgl. Tabelle 9.2) liegen, woraus geschlossen wird, dass diese beiden Verbindungen entweder nicht gebildet werden oder deren Menge so gering ist, dass sie nicht detektiert werden können. Sowohl $\text{NaH}_2\text{B}(\text{OH})_2^-$ (-4.5 ppm) als auch $\text{NaHB}(\text{OH})_3^-$ -SOD (-2.0 ppm) können dem Signal e (-0.5 bis -0.4 ppm) zugeordnet werden und $\text{NaB}(\text{OH})_4^-$ -SOD (vgl. Kapitel 8) dem Signal d (1.8 ppm). Der $\text{NaOB}(\text{OH})_2^-$ -SOD entspricht entweder dem Signal a (17.0 ppm) oder b (16.4 – 16.6 ppm). Da das Molekül $\text{OB}(\text{OH})_2^-$ aber nur einem NMR-Signal zugeschrieben werden kann, bleibt eines der beiden Signale unbestimmt. Der NaBO_2^- -SOD ist mit 8.6 ppm im Bereich von Signal c (11.0 ppm) zu finden. Demnach lassen sich aus den Berechnungen der ^{11}B -chemischen Verschiebungen folgende Intermediate bestätigen:



Betrachtet man zusätzlich zur chemischen Verschiebung das entsprechende IR-Spektrum von $\text{NaH}_2\text{B}(\text{OH})_2^-$ -SOD (vgl. Abbildung 9.7, Tabellen 9.4 und C.3 in Anhang C), zeigt sich, dass eine der beiden B-H-Streckschwingungen ($\nu(\text{B-H})$, 2225 cm^{-1}) von dem Oberton ($2\nu_4$) des BH_4^- verdeckt werden würde, die andere Streckschwingung (2104 cm^{-1}) aber auf Grund der Differenz von 135 cm^{-1} zu $2\nu_4$ sichtbar sein müsste.

Tabelle 9.4.: Berechnete Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) der in Abbildung 9.6 vorgeschlagenen Intermediate (NaM-SOD)^[12,13] der Reaktion des NaBH_4 -SOD in cm^{-1} . Ohne berechnete Obertöne und Kombinationsschwingungen. $\nu(\text{B-H})$ anharmonisch korrigiert.

M	Wellenzahl
BH_4	1109; 2218; 2278; 2398
$\text{H}_2\text{B}(\text{OH})_2$	1145; 1238; 1296; 2104; 2225; 3648-3675
$\text{HB}(\text{OH})_3$	1116; 1165; 1226; 2176; 3625-3638
$\text{B}(\text{OH})_4$	1149; 1187; 1191; 3655-3694
$\text{OB}(\text{OH})_2$	1192; 1198; 1559; 1563; 3501-3673
$^{11}\text{BO}_2$	1996
$^{10}\text{BO}_2$	2069

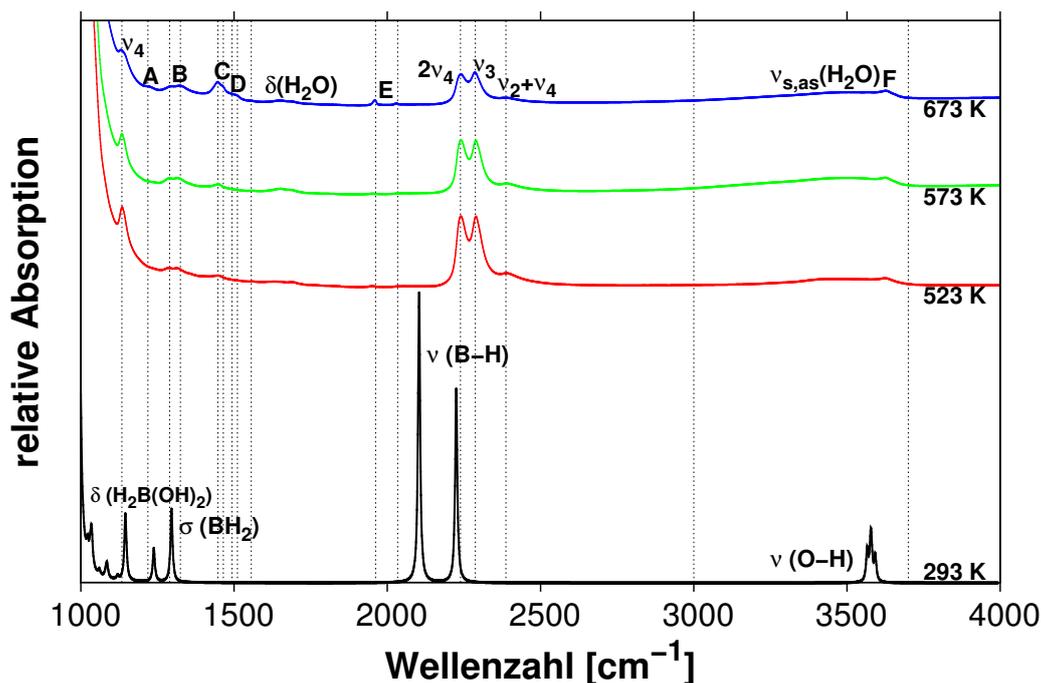


Abbildung 9.7.: Berechnetes IR-Spektrum des $\text{NaH}_2\text{B}(\text{OH})_2$ -SOD (schwarz) mit anharmonischer Korrektur für $\nu(\text{B-H})$, ohne berechnete Obertöne und Kombinationsschwingungen, und experimentelle Spektren^[85] des getemperten NaBH_4 -SOD (rot: 523 K, grün: 573 K, blau: 673 K).

Gleiches gilt für $\nu(\text{B-H})$ des $\text{NaHB}(\text{OH})_3$ -SOD (vgl. Abbildung 9.8, Tabelle 9.4 und Tabelle C.4 in Anhang C), welche um 63 cm^{-1} von der gemessenen Schwingung $2\nu_4$ abweicht.

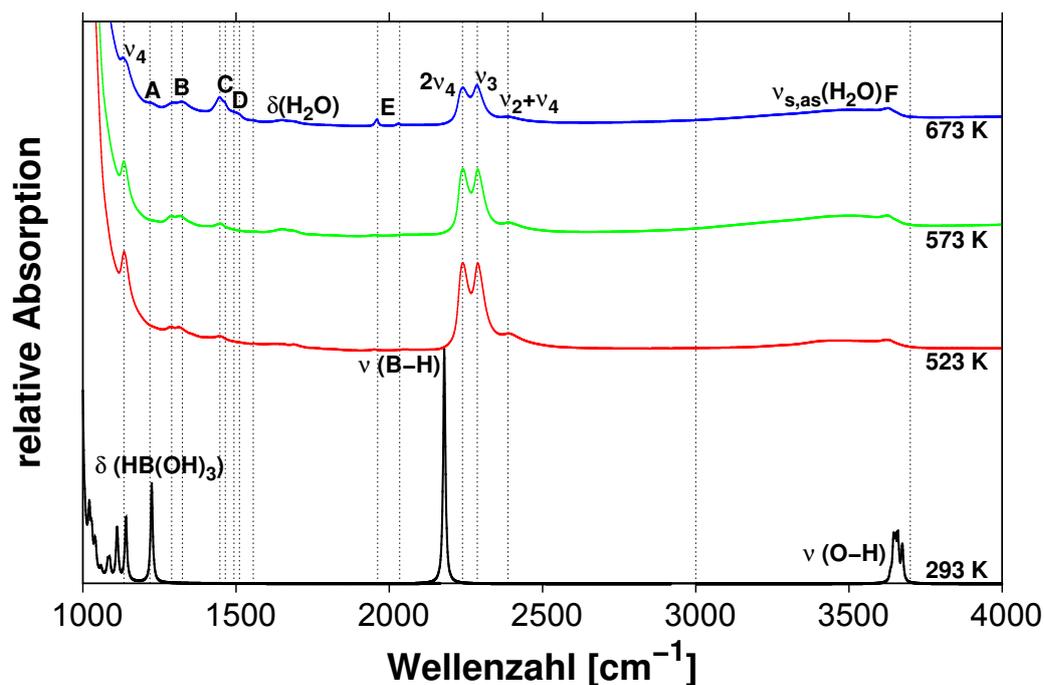


Abbildung 9.8.: Berechnetes IR-Spektrum des $\text{NaHB(OH)}_3\text{-SOD}$ (schwarz) mit anharmonischer Korrektur für $\nu(\text{B-H})$, ohne berechnete Obertöne und Kombinationsschwingungen, und experimentelle Spektren^[85] des getemperten $\text{NaBH}_4\text{-SOD}$ (rot: 523 K, grün: 573 K, blau: 673 K).

Wenn den beiden SODs das experimentelle NMR-Signal *e* (-0.5 bis -0.4 ppm) zugeordnet wird, sollten die Konzentrationen bei 673 K groß genug sein (vgl. Tabelle 9.2), dass die Schwingungen im jeweiligen IR-Spektrum sichtbar werden. Daraus folgt, dass $\text{NaH}_2\text{B(OH)}_2\text{-}$ und $\text{NaHB(OH)}_3\text{-SOD}$ entweder nicht gebildet werden oder so schnell weiterreagieren, dass sie im Experiment nicht detektierbar sind. Hieraus ergibt sich, dass das Signal *e* im ^{11}B NMR-Spektrum unbestimmt ist.

Aus Abbildung 9.9 und den Tabellen 9.4 und C.2 in Anhang C geht hervor, dass dem Signal *F* O-H-Streckschwingungen des $\text{NaB(OH)}_4\text{-SOD}$ zugeschrieben werden können. Die Deformationsbanden ($\delta(\text{B(OH)}_4)$) bei 1149 , 1187 und 1191 cm^{-1} könnten auf Grund der geringen integrierten Intensität (vgl. Tabelle 9.2) des Signals *d* erst bei 673 K sichtbar werden, würden dann aber von den Signalen ν_4 (1134 cm^{-1}) und *A* (1225 cm^{-1}) verdeckt werden.

Für $\text{NaOB(OH)}_2\text{-SOD}$ ergeben sich die Schwingungen in Abbildung 9.10 und den Tabellen 9.4 und C.5 in Anhang C. Die berechneten O-H-Streckschwingungen können somit ebenfalls dem Signal *F* zugeordnet werden. Die berechneten Schwingungen bei ungefähr 1560 cm^{-1} liegen nahe bei der höchsten Schulter des Signals *D* (1556 cm^{-1}). Wenn das NMR-Signal *a* dem $\text{NaOB(OH)}_2\text{-SOD}$ zugeordnet wird, kann die gleiche Schlussfolgerung wie für $\text{NaB(OH)}_4\text{-SOD}$ gezogen werden, da die integrierten Inten-

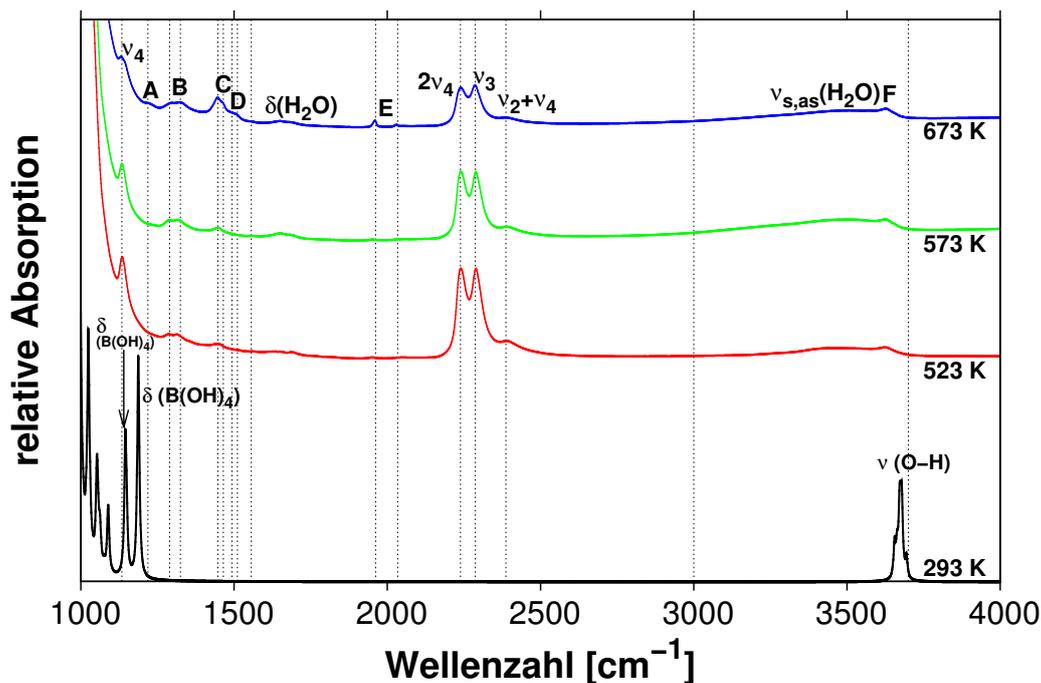


Abbildung 9.9.: Berechnetes IR-Spektrum des NaB(OH)_4 -SOD (schwarz) und experimentelle Spektren^[85] des getemperten NaBH_4 -SOD (rot: 523 K, grün: 573 K, blau: 673 K).

sitäten (vgl. Tabelle 9.2) in der gleichen Größenordnung liegen: durch die geringen Konzentrationen zu Beginn der Reaktion werden die Schwingungen bei ungefähr 1190 cm^{-1} nicht detektiert und bei 673 K werden sie von Signal A (1225 cm^{-1}) verdeckt. Wenn das NMR-Signal *b* ($16.4 - 16.6\text{ ppm}$) diesem SOD zugeordnet werden würde, müssten die Schwingungen deutlich zu sehen sein, da die Konzentration deutlich größer ist. Da dies nicht zutrifft, besteht bis zu diesem Punkt keine Zuordnung für Signal *b* im ^{11}B NMR-Spektrum.

Das letzte von *Buhl et al.*^[12,13] vermutete Produkt ist NaBO_2 -SOD. Die unter Berücksichtigung des Isotopeneffekts berechneten Schwingungen sind in Abbildung 9.11 und den Tabellen 9.4 und C.6 in Kapitel C dargestellt.

Hiernach stimmen die berechneten Schwingungen ($1996, 2069\text{ cm}^{-1}$) mit dem gemessenen Signal *E* ($1963, 2036\text{ cm}^{-1}$) überein, wenn der Isotopeneffekt für Bor berücksichtigt wird. Dieser Effekt kann bzw. muss bei dieser Verbindung berücksichtigt werden, da die Intensität des Signals *E* und der Abstand des Dubletts groß genug sind, was auf die Art der Schwingung zurückzuführen ist, da hier das Boratom stärker als bei anderen Schwingungen aus der Gleichgewichtslage ausgelenkt wird (vgl. Abbildung 9.20 in Kapitel 9.3.1). Da in diesem Bereich keine anderen Schwingungen gefunden werden, wird hier eine Abweichung von 33 cm^{-1} toleriert.

Zusammengefasst bleiben die Signale *b* und *e* im ^{11}B NMR-Spektrum und die Sig-

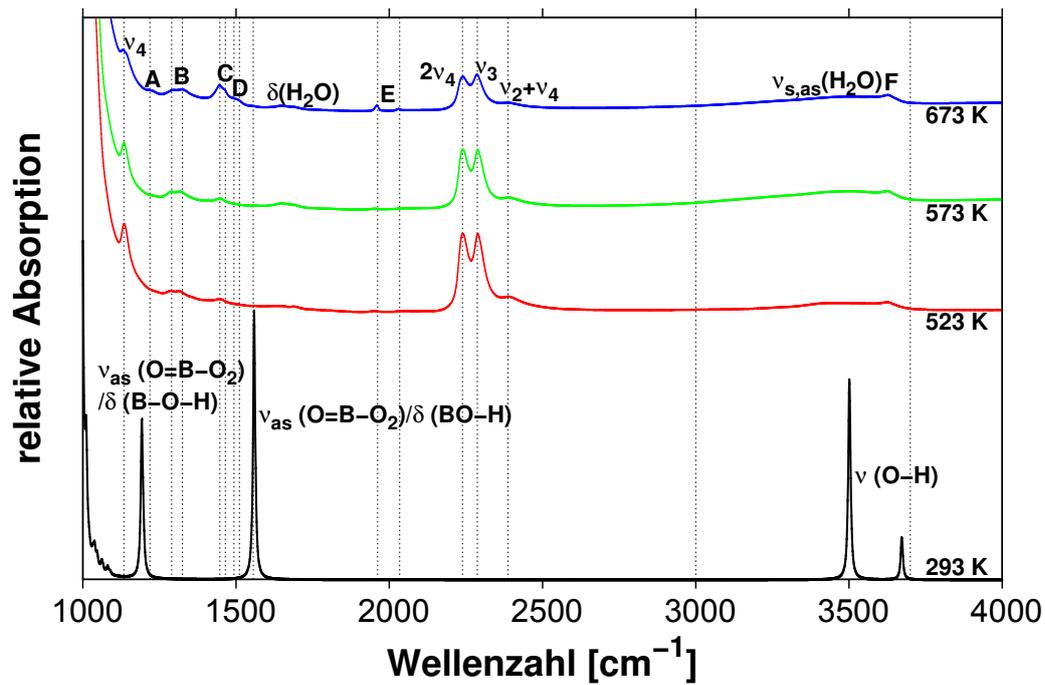
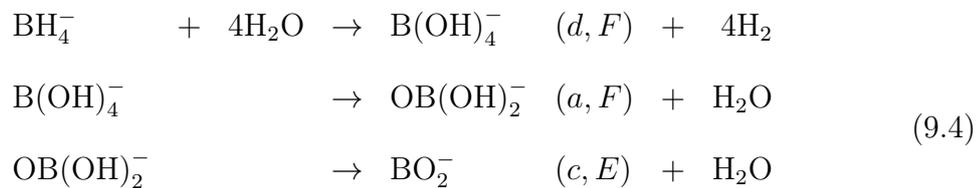


Abbildung 9.10.: Berechnetes IR-Spektrum des $\text{NaOB(OH)}_2\text{-SOD}$ (schwarz) und experimentelle Spektren^[85] des getemperten $\text{NaBH}_4\text{-SOD}$ (rot: 523 K, grün: 573 K, blau: 673 K).

nale A bis D in den IR-Spektren unbestimmt. Gleichung 9.3 reduziert sich somit zu:



Hierbei kann auf die Existenz von $\text{NaB(OH)}_4\text{-}$ und $\text{NaOB(OH)}_2\text{-SOD}$ nur aus dem ¹¹B NMR-Spektrum geschlossen werden. Die entsprechenden Strukturen sind in den Tabellen B.4 und B.5 in Anhang B aufgezeigt.

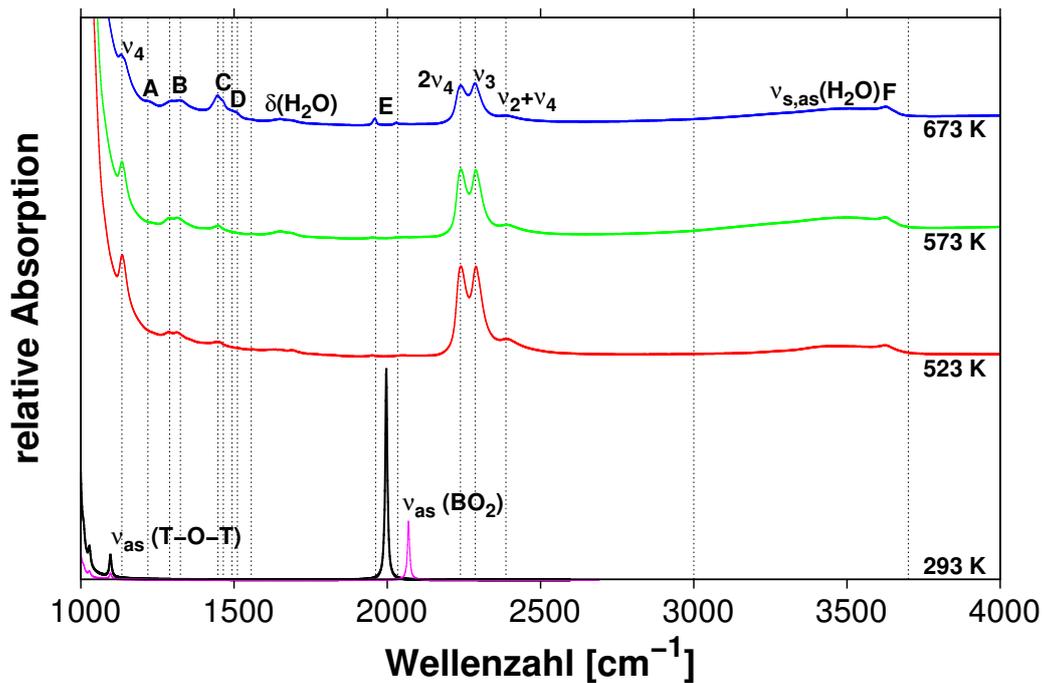


Abbildung 9.11.: Berechnete IR-Spektren des $\text{Na}^{11}\text{BO}_2$ -SOD (schwarz), des $\text{Na}^{10}\text{BO}_2$ -SOD (pink) und experimentelle Spektren des getemperten NaBH_4 -SOD (rot: 523 K, grün: 573 K, blau: 673 K).

9.3. Anhydride^[89]

Die experimentellen Signale *A* bis *D* in den IR-Spektren bzw. *b* und *e* in den ^{11}B NMR-Spektren sind bislang unbestimmt. Jedoch ist bekannt, dass Wasser bei der Reaktion des NaBH_4 -SOD verbraucht wird, sodass wahrscheinlich $\text{NaB}(\text{OH})_4$ -SOD und als Endprodukt BO_2^- im Käfig entstehen. Da Bor-Sauerstoffverbindungen zur Polymerisation neigen^[92] und auch bekannt ist, dass $\text{B}(\text{OH})_4^-$ in Lösung Polyborate bildet und andererseits in einem Gleichgewicht mit $\text{B}(\text{OH})_3$ steht,^[93,94] wurden die Verbindungen in Abbildung 9.12 untersucht, die sich ausgehend von $\text{B}(\text{OH})_4^-$ bilden können.

Hierbei ist $\text{B}_2\text{O}_7\text{H}_6^{2-}$ das **Anhydrid** (AH^{2-}) aus zwei $\text{B}(\text{OH})_4^-$, welches unter weiterer Wasserabspaltung zum **Dianhydrid** (DAH^{2-} , $\text{B}_2\text{O}_6\text{H}_4^{2-}$) und **Trianhydrid** (TAH^{2-} , $\text{B}_2\text{O}_5\text{H}_2^{2-}$) reagiert. Es wurden nur Dimere untersucht, da die Größe der Käfige keine höheren Polyborate zulässt. Da es pro CUC eines SOD zwei Käfige gibt (vgl. Ecken und Mitte in Abbildung 7.1 in Kapitel 7) und die Anhydride zweifach negativ geladen sind, müssen, wenn ein Käfig mit einem Dimer besetzt ist, die umgebenden Käfige unbesetzt sein. Zudem wurde, um Berechnungen von Fehlstellen auf Grund des Rechenaufwands zu vermeiden, bei $\text{B}(\text{OH})_3$ zur Gewährleistung der Ladungsneutralität zusätzlich OH^- eingefügt ($\text{B}(\text{OH})_3\cdot\text{OH}^-$). Diese OH-Gruppe ist über das Sauerstoffatom an ein Aluminiumatom des Käfigs gebunden, wodurch es in der Op-

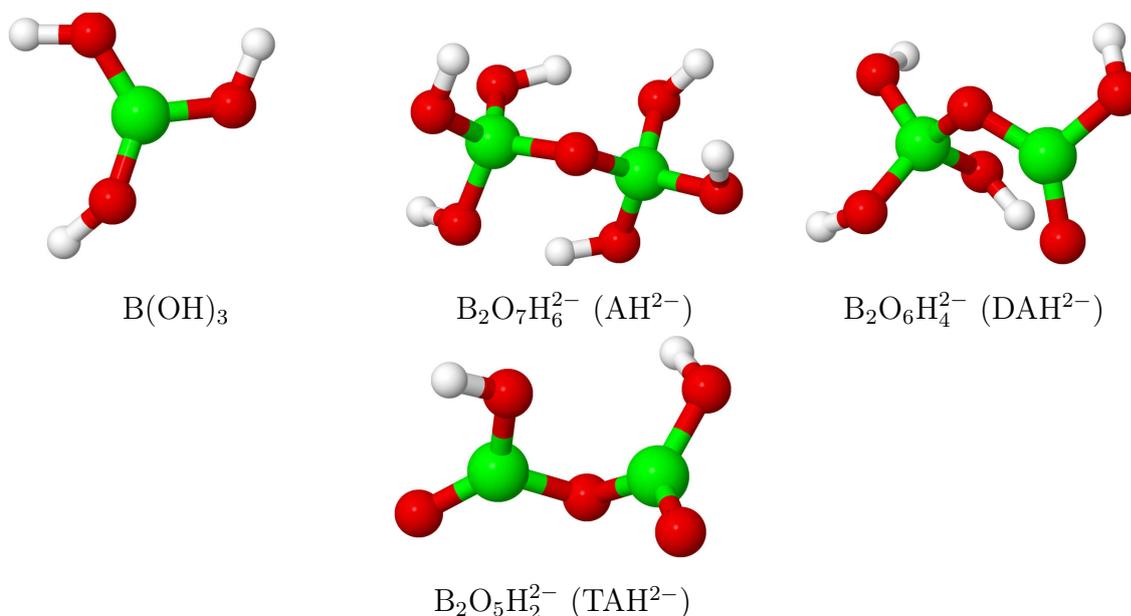


Abbildung 9.12.: Vorgeschlagene Intermediate der Reaktion des NaBH_4 -SOD mit Wasser. Bor: grün; Wasserstoff: weiß; Sauerstoff: rot.

timierung nicht zu einer Bildung eines B(OH)_4^- kommt. Zusätzlich wurden in den Berechnungen nur die Hälfte aller Käfige mit $\text{B(OH)}_3 \cdot \text{OH}^-$ besetzt, da im Experiment nur ein Teil des BH_4^- reagiert.

Die Ergebnisse der NMR-Berechnungen für die Verbindungen in Abbildung 9.12 sind in Tabelle 9.5 dargestellt. Die zugehörigen berechneten Wellenzahlen über 1100 cm^{-1} sind in Tabelle 9.6 und die vollständigen in den Tabellen C.7, C.8, C.9 und C.10 in Anhang C gezeigt.

Tabelle 9.5.: Berechnete ^{11}B NMR-chemische Verschiebungen der in Abbildung 9.12 getesteten Intermediate (NaM-SOD) der Reaktion des NaBH_4 -SOD in ppm.

M	chemische Verschiebung
$\text{BH}_4/\text{B(OH)}_3 \cdot \text{OH}$	-59.0/14.7
AH	0.7/0.9
DAH	0.2/15.9
TAH	14.1/17.2

Tabelle 9.6.: Berechnete Schwingungsfrequenzen (cm^{-1}) der in Abbildung 9.12 getesteten Intermediate (NaM-SOD) der Reaktion des NaBH_4 -SOD in cm^{-1} . Ohne berechnete Obertöne und Kombinationsschwingungen. $\nu(\text{B-H})$ anharmonisch korrigiert.

M	Wellenzahl
$\text{BH}_4/\text{B}(\text{OH})_3\cdot\text{OH}$	1107; 1123; 1309; 1458; 2214; 2258-2276; 2388; 3306-3651
AH	1141-1201; 1244; 1295; 1335; 3335-3584
DAH	1112; 1145; 1188; 1209; 1544; 3435-3596
TAH	1123; 1128; 1187; 1241; 1490; 1543; 3349-3425

Die berechnete ^{11}B NMR-Verschiebung des $\text{B}(\text{OH})_3$ (14.7 ppm), welches entweder vor oder nach der Bildung des $\text{B}(\text{OH})_4^-$ entsteht, stimmt mit dem experimentellen Signal *b* (16.4–16.6 ppm) überein. Die entsprechende berechnete IR-Schwingung (vgl. Abbildung 9.13) bei 1309 cm^{-1} kann einem der beiden Signale von *B* ($1290, 1325\text{ cm}^{-1}$) und die Schwingung bei 1458 cm^{-1} dem Signal *C* (1447 cm^{-1}) zugeordnet werden. Die O-H-Streckschwingungen entsprechen dem Signal *F* oder werden von der Kombinationsbande des BH_4^- ($\nu_2 + \nu_4$) bzw. von dem breiten Wasser-Signal ($\nu_{s,as}(\text{H}_2\text{O})$) verdeckt. Zusätzlich wird die Existenz des $\text{B}(\text{OH})_3$ mit einer isolierten OH-Gruppe durch ein gemessenes Signal im ^1H NMR-Spektrum bei -2.5 ppm bestätigt, welches nur um 2 ppm von dem berechneten Wert (-0.5 ppm) abweicht.

Dem NaAH-SOD entsprechen zwei ^{11}B -NMR-Signale, welche sich lediglich um 0.2 ppm voneinander unterscheiden, da die Umgebung beider Boratome nahezu identisch ist. Diese Signale bei 0.7 und 0.9 ppm können sowohl dem experimentellen Signal *d* (1.8 ppm) als auch *e* (-0.5 bis -0.4 ppm) zugeordnet werden. Im IR-Spektrum (vgl. Abbildung 9.14) entsprechen zwei berechnete Deformationsbanden ($\delta(\text{B}(\text{OH})_3, 1201, 1244\text{ cm}^{-1})$) dem Signal *A* (1225 cm^{-1}) und die Deformationschwingungen ($\delta(\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6)$) bei 1295 und 1335 cm^{-1} dem experimentellen Signal *B* ($1290, 1325\text{ cm}^{-1}$). Die O-H-Streckschwingungen liegen ebenfalls unter dem breiten Wasser-Signal. Somit kann das Signal *B* sowohl dem $\text{B}(\text{OH})_3$ als auch dem AH^{2-} zugeordnet werden, was sich in der etwas größeren Intensität des Maximums bei 1325 cm^{-1} widerspiegelt.

Wenn ein weiteres Wasser-Molekül aus dem Anhydrid abgespalten wird, entsteht der NaDAH-SOD . Dieser SOD generiert ebenfalls zwei ^{11}B -NMR-Signale. Hierbei entspricht die ^{11}B -chemische Verschiebung von 0.2 ppm dem vierfach und die von 15.9 ppm dem dreifach koordinierten Boratom. Folglich kann dem experimentellen

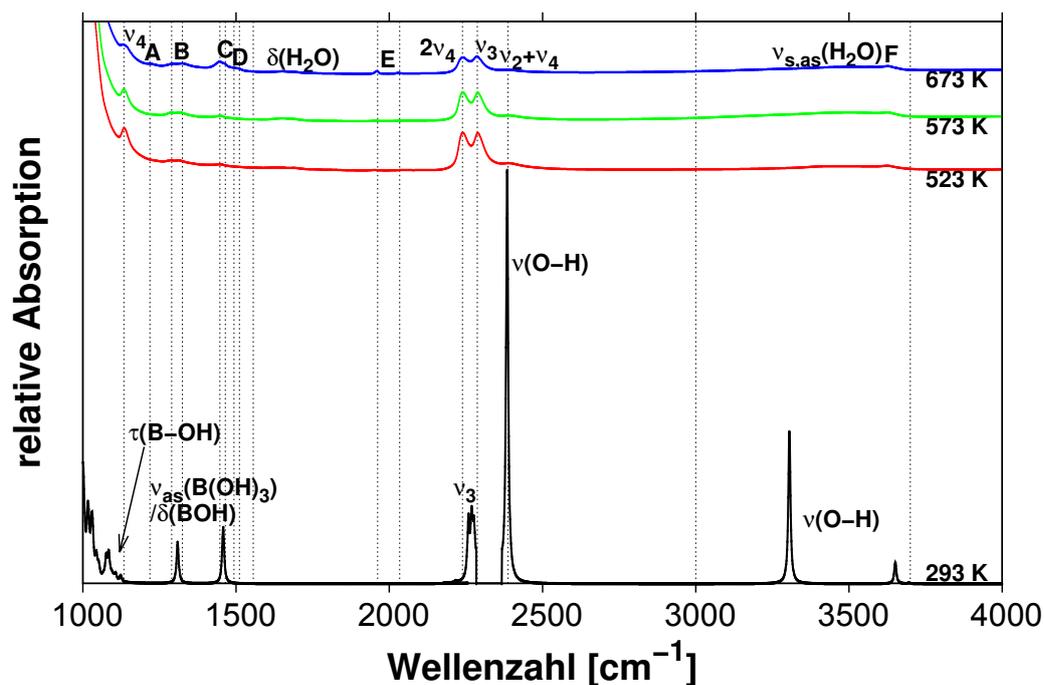


Abbildung 9.13.: Berechnetes IR-Spektrum des $\text{NaBH}_4/\text{NaB}(\text{OH})_3\cdot\text{OH}$ -SOD (schwarz) und experimentelle Spektren^[85] des getemperten NaBH_4 -SOD (rot: 523 K, grün: 573 K, blau: 673 K).

Signal *e* (-0.5 bis -0.4 ppm) das vierfach und dem Signal *b* (16.4 – 16.6 ppm) das dreifach koordinierte Boratom zugewiesen werden. Die IR-Schwingung (vgl. Abbildung 9.15) bei 1209 cm^{-1} kann dem Signal *A* (1225 cm^{-1}) zugeordnet werden und die berechnete Schwingung bei 1544 cm^{-1} der Schulter von Signal *D* (1556 cm^{-1}). Hierbei liegen die O-H-Streckschwingungen wieder im Bereich des Signals *F*.

Nach weiterer Wasserabspaltung aus dem NaDAH -SOD entsteht der NaTAH -SOD. Hierbei kommt es auf Grund einer Annäherung eines der doppelt gebundenen Sauerstoffatome an ein Aluminiumatom des Käfigs zu zwei leicht unterschiedlichen ^{11}B NMR-chemischen Verschiebungen (14.1 , 17.2 ppm). Diese beiden berechneten Verschiebungen können den experimentellen Signalen *a* (17.0 ppm) und *b* (16.4 – 16.6 ppm) zugeordnet werden. Somit entsprechen dem Signal *b* im ^{11}B NMR-Spektrum der $\text{NaBH}_4/\text{NaB}(\text{OH})_3\cdot\text{OH}$ -SOD, NaDAH -SOD und NaTAH -SOD, was die höhere integrierte Intensität dieses Signals im Vergleich zu den anderen Signalen erklärt. Aus dem berechneten IR-Spektrum in Abbildung 9.16 ist zu sehen, dass dem Signal *A* (1225 cm^{-1}) eine Schwingung, die eine Kombination aus antisymmetrischer Streckschwingung ($\nu_{as}(\text{BO}_3)$) und Deformationsschwingung ($\delta(\text{B-O-H})$) darstellt, bei 1241 cm^{-1} zuzuordnen ist. Die berechneten Schwingungen bei 1490 und 1543 cm^{-1} entsprechen Signal *D* (1465 – 1556 cm^{-1}).

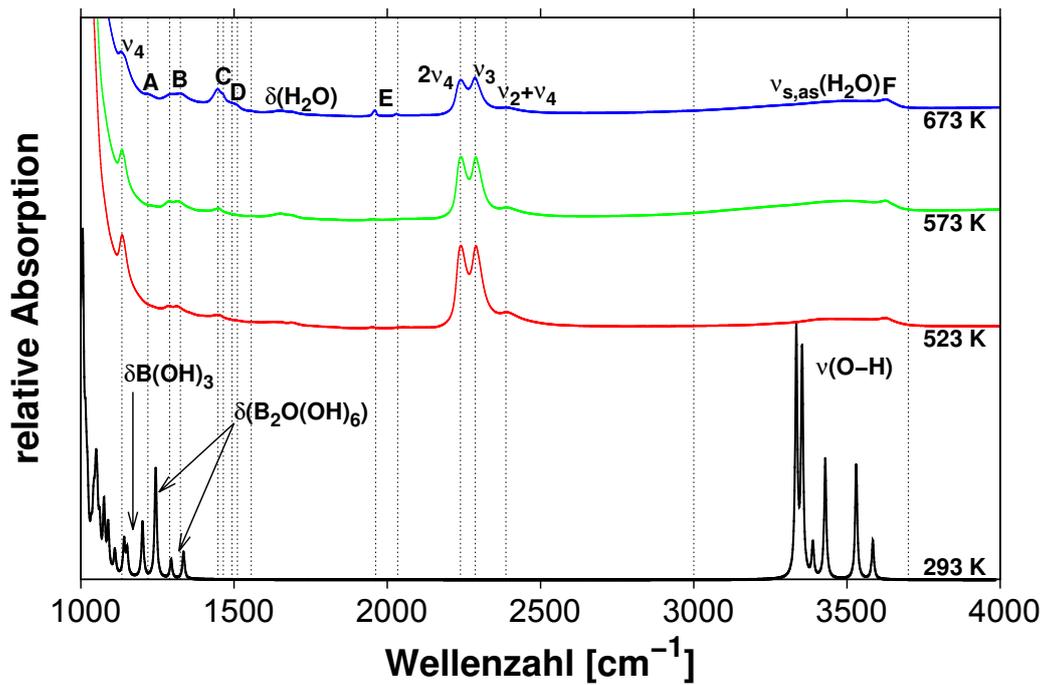


Abbildung 9.14.: Berechnetes IR-Spektrum des NaAH-SOD (schwarz) und experimentelle Spektren^[85] des getemperten NaBH_4 -SOD (rot: 523 K, grün: 573 K, blau: 673 K).

Wird ein weiteres Wasser-Molekül entfernt, entsteht der bereits bestätigte NaBO_2 -SOD.

Ein Überblick aller berechneten Schwingungen und ^{11}B NMR-Verschiebungen ist in den Abbildungen 9.17 und 9.18 dargestellt.

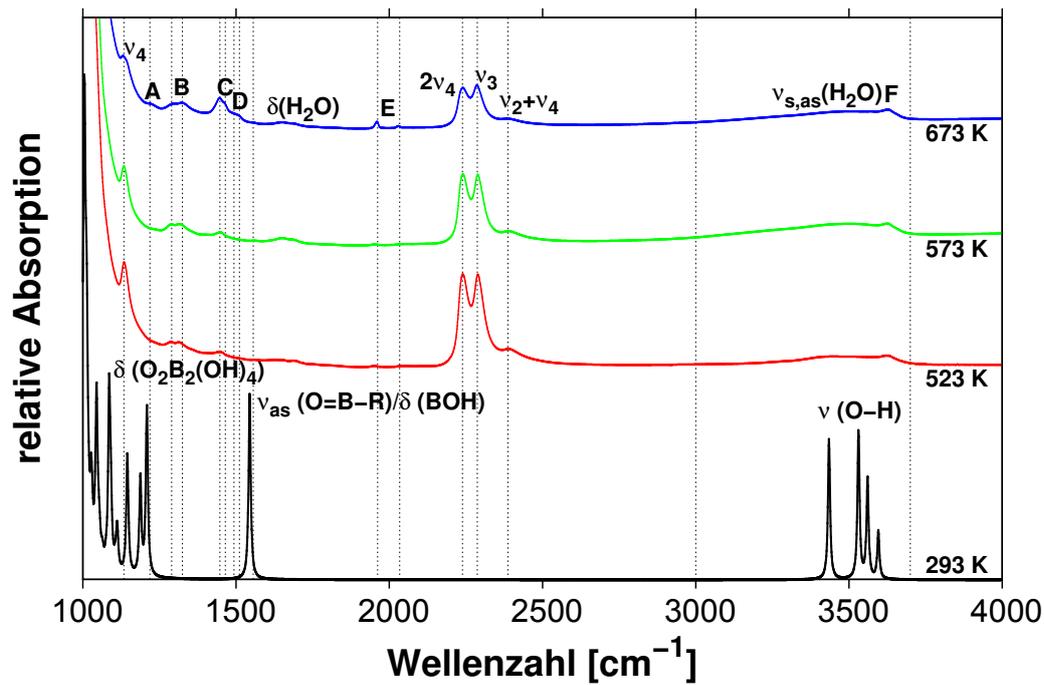
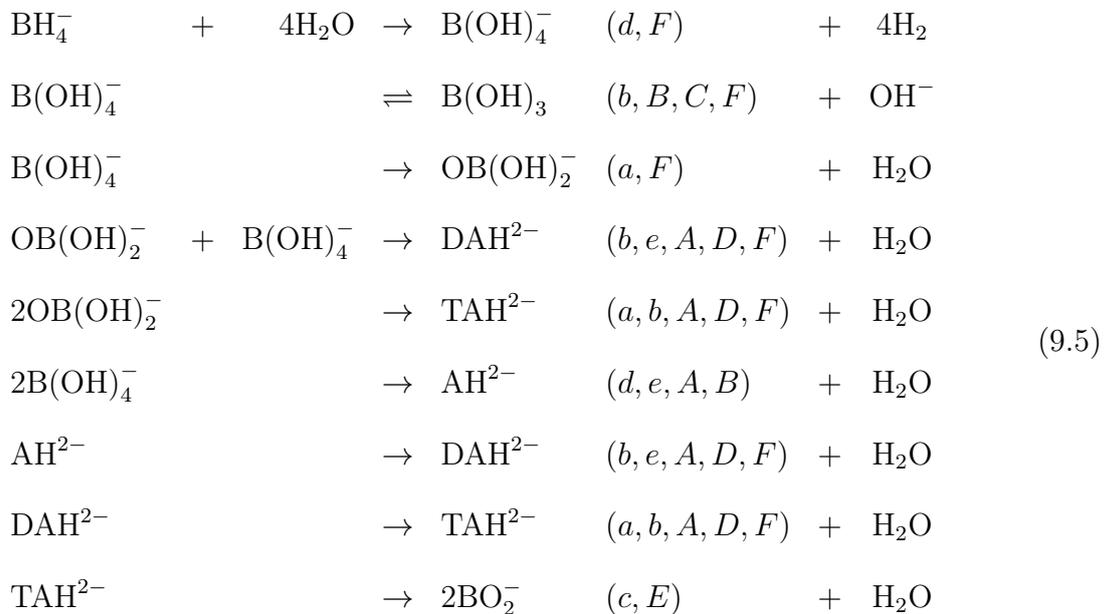


Abbildung 9.15.: Berechnetes IR-Spektrum des NaDAH-SOD (schwarz) und experimentelle Spektren^[85] des getemperten $\text{NaBH}_4\text{-SOD}$ (rot: 523 K, grün: 573 K, blau: 673 K).

Zusammengefasst sind somit folgende Reaktionen möglich:



Die Atompositionen der berechneten $\text{NaBH}_4/\text{NaB(OH)}_3\cdot\text{OH-}$, NaAH- , NaDAH- und NaTAH-SODs sind in den Tabellen B.6, B.7, B.8 und B.9 in Anhang B angegeben.

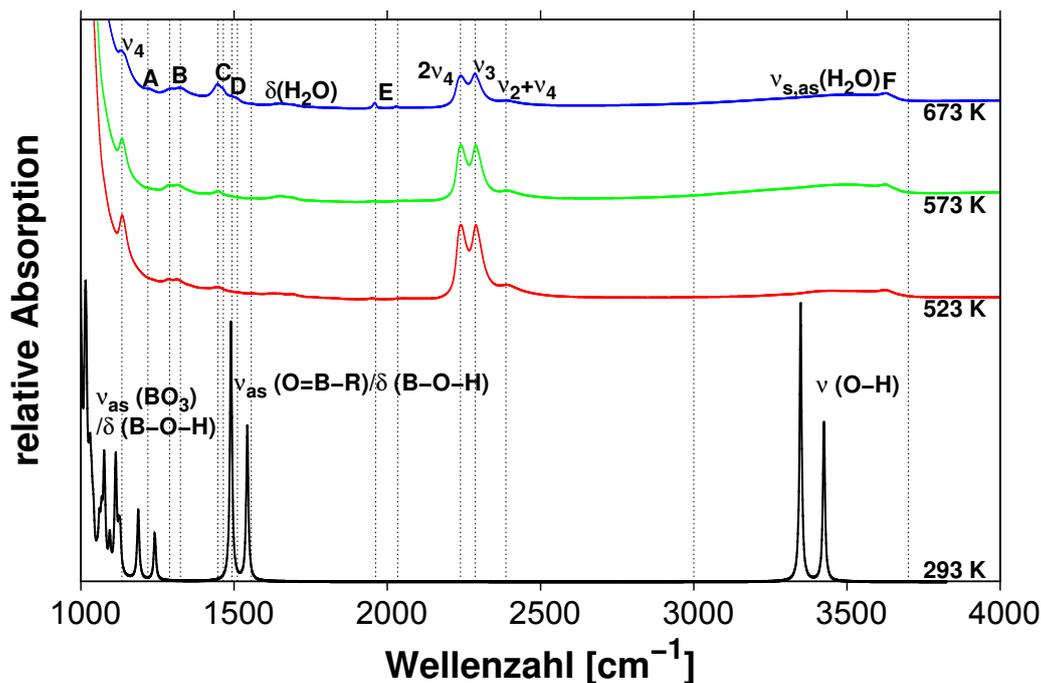


Abbildung 9.16.: Berechnetes IR-Spektrum des NaTAH-SOD (schwarz) und experimentelle Spektren^[85] des getemperten $\text{NaBH}_4\text{-SOD}$ (rot: 523 K, grün: 573 K, blau: 673 K).

Durch die Trocknung des NaTAH-SOD kann zunächst ein $\text{NaBO}_2\text{-SOD}$ entstehen, welcher zwei BO_2^- in einem Käfig ($\text{NaBO}_2\text{-SOD-II}$) und einen unbesetzten Käfig beinhaltet. Hierfür ergeben sich bedingt durch die unterschiedliche Orientierung der beiden Moleküle zwei Schwingungen für $^{11}\text{BO}_2^-$ bei 1987 und 1991 cm^{-1} und zwei für $^{10}\text{BO}_2^-$ bei 2059 und 2063 cm^{-1} mit jeweils ähnlicher Intensität. Somit würden diese berechneten Signale etwas besser (um 6 cm^{-1}) zum experimentellen Signal *E* (1963, 2036 cm^{-1}) passen. Auch die berechnete ^{11}B -chemische Verschiebung von 7.5 ppm würde im Bereich des experimentellen Signals *c* (11.0 ppm) liegen. Welche der beiden möglichen Varianten entsteht, lässt sich anhand der IR- und ^{11}B NMR-Spektren folglich nicht entscheiden. Ebenso wenig über welchen Reaktionsweg der NaTAH-SOD bevorzugt entsteht. Daher werden im Folgenden die Thermodynamik und die entsprechenden Migrationsbarrieren der hier besprochenen Reaktionsverläufe betrachtet.

9.3.1. Thermodynamik und Migrationsbarrieren

Um das bisher ermittelte Reaktionsschema zu bestätigen bzw. zu verbessern, wurde für alle Reaktionen die freie Standardreaktionsenthalpie (vgl. Kapitel 6.3) berechnet. Zusätzlich wurden Migrationsbarrieren (E_B) für die Wanderungen einzelner Moleküle durch die Vierring- (entlang der Achsen der CUC) und Sechsring-Fenster (Diagonale durch CUC) (vgl. Abbildung 7.1 in Kapitel 7), berechnet, da die Wanderung

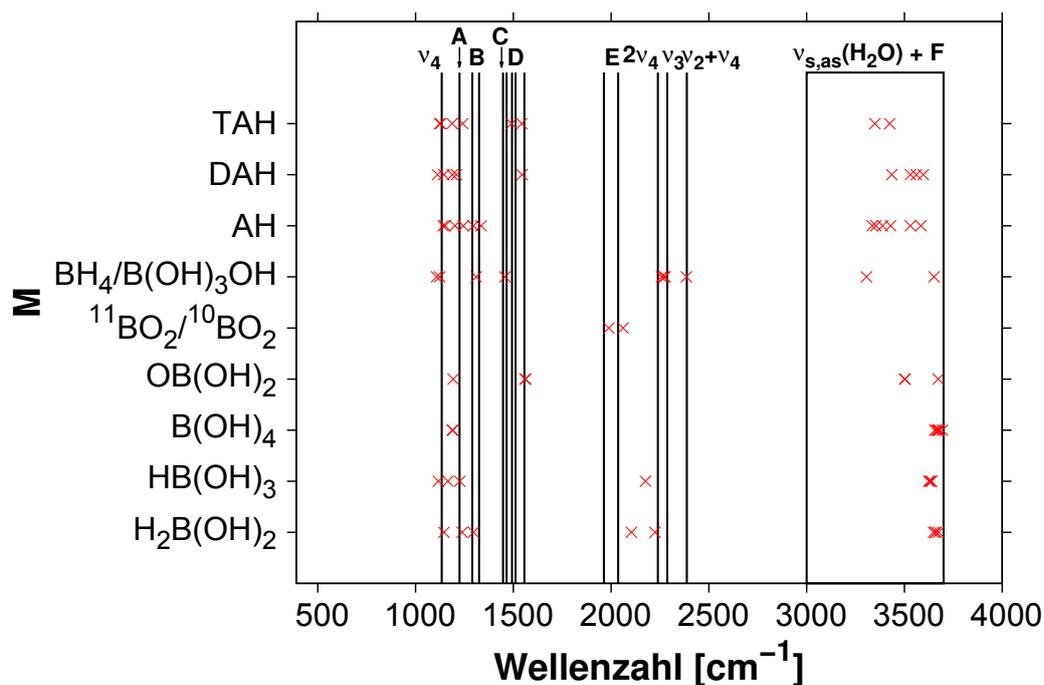


Abbildung 9.17.: Vergleich der gemessenen IR-Signale des getemperten NaBH_4 -SOD (schwarz) und der berechneten der NaM-SODs (rot).

von Monomeren Voraussetzung für die Bildung der bisher postulierten Anhydride ist. Für diese Barrieren wurden $2 \times 1 \times 1$ -Superzellen (SZ) verwendet (Verdopplung der CUC, vier Käfige), deren Geometrie zunächst optimiert wurde, wobei die optimierte Struktur anschließend als Referenz für die jeweilige Wanderung genutzt wurde. Anschließend wurden die zu wandernden Moleküle, welche in den Referenzzellen innerhalb der Käfige liegen, in die Mitte des jeweiligen Fensters gesetzt und diese Struktur wurde dann unter fester Position des Moleküls optimiert. Für die Wanderungen durch die Sechsring-Fenster wurde sowohl für die Referenzzellen als auch bei den Wanderungen ein Natriumatom und, um die Ladungsneutralität zu gewährleisten, gleichzeitig ein negativ geladenes Molekül in einem der Käfige entfernt. Auf Grund des Rechenaufwands konnten keine Frequenzrechnungen für diese SZ durchgeführt werden. Diese Strukturen stellen grobe Näherungen für die jeweiligen Übergangszustände der Wanderungen dar. Aus Rechenzeitgründen konnten Standardverfahren wie nudged elastic band (NEB)^[95] nicht eingesetzt werden.

Die so erhaltenen Migrationsbarrieren sind in Tabelle 9.7 dargestellt, wobei es wegen Konvergenz- bzw. Strukturoptimierungsproblemen nicht möglich war für alle Vierring-Wanderungen Ergebnisse zu erhalten.

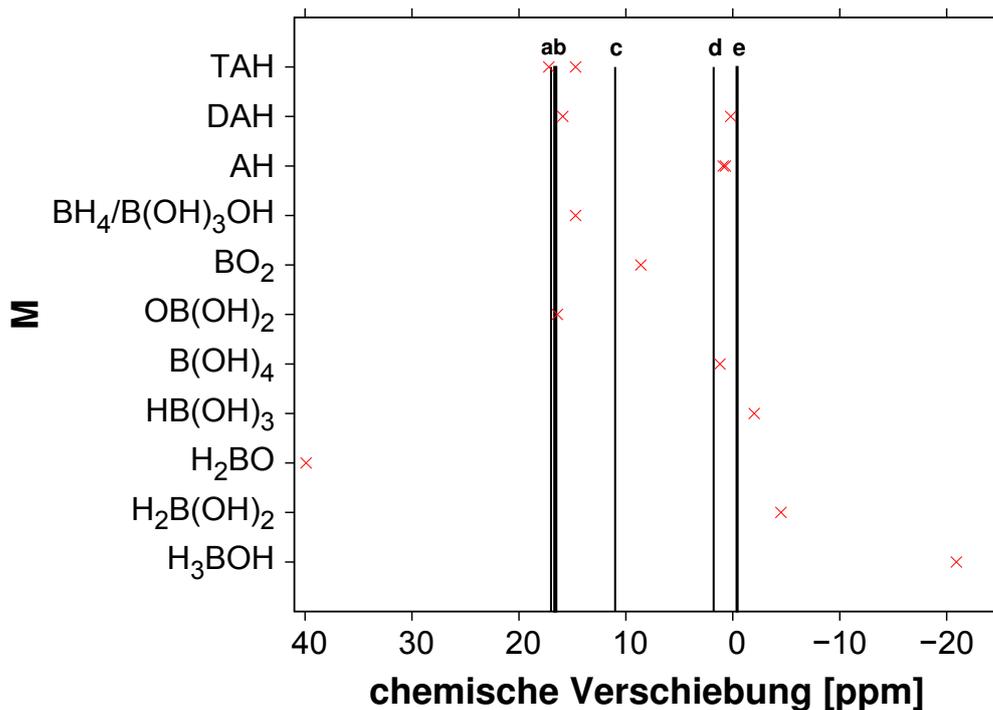


Abbildung 9.18.: Vergleich der gemessenen ^{11}B NMR-Signale des getemperten NaBH_4 -SOD (schwarz) und der berechneten der NaM-SODs (rot).

Tabelle 9.7.: Berechnete Energiebarrieren (E_B) für verschiedene SZ in kJ/mol.

NaM-SOD	wanderndes Molekül	E_B	
		4-Ring	6-Ring
OH	OH^-	–	236
$\text{B}(\text{OH})_4/\text{B}(\text{OH})_3$	$\text{B}(\text{OH})_3$	–	242
$\text{B}(\text{OH})_4$	$\text{B}(\text{OH})_4^-$	1088	350
$\text{BH}_4/\text{OB}(\text{OH})_2$	$\text{OB}(\text{OH})_2^-$	959	477
$\text{B}(\text{OH})_4/\text{OB}(\text{OH})_2$	$\text{OB}(\text{OH})_2^-$	–	355
$\text{BO}_2\text{-(II)}$	BO_2^-	420	119

Es ist zu sehen, dass die Wanderungen entlang eines Sechsring-Fensters bevorzugt sind und dass die Wanderungen von $\text{B}(\text{OH})_3$, BO_2^- und OH^- die niedrigsten Barrieren aufweisen. Aus experimentellen Untersuchungen sind Aktivierungsbarrieren in SODs für Argon bekannt, die, je nach Käfigfüllung (OH^- , H_2O) und dementsprechendem Natriumanteil ober- bzw. unterhalb der Sechsring-Fenster, zwischen 125 und 300 kJ/mol liegen.^[96] Somit liegen die berechneten Barrieren im Bereich der experimentellen Werte und es kann geschlossen werden, dass $\text{B}(\text{OH})_3$ die reaktive

Spezies ist, die zur Bildung der Dimere führt, wodurch der vierte und fünfte Reaktionsschritt in Gleichung 9.5 weniger wahrscheinlich sind.

Aus Experimenten ist weiterhin bekannt, dass der Austausch von Caesium in einem SOD gegen Natrium aus einer Lösung bei 323 K in 23 Tagen durch reine Diffusion lediglich 6.4% beträgt, wobei die Diffusionskoeffizienten zwischen 10^{-10} und 10^{-12} cm^2/s ^[97] liegen. Die Diffusionskoeffizienten für Argon liegen in der Größenordnung von 10^{-13} bis 10^{-18} cm^2/s .^[96] Da es sich bei beiden Vorgängen um reine Diffusionen handelt, spielt die Größe des wandernden Teilchens eine entscheidende Rolle. Der *van-der-Waals*-Radius von Argon beträgt 1.9 Å und der Kovalenzradius von Cs^+ (sechsfach koordiniert) 1.8 Å. Somit sind die Umsätze für Teilchen dieser Größenordnung durch reine Diffusion gering. Der Kovalenzradius einer $\text{B}(\text{OH})_3$ -Einheit beträgt etwa 2.1 Å und liegt in der gleichen Größenordnung wie der des Ar oder Cs^+ . Somit kann der geringe Reaktionsumsatz, welcher aus den geringen Intensitäten der IR-Spektren ersichtlich ist (vgl. Abbildung 9.4 in Kapitel 9.1), auf den sterischen Anspruch des $\text{B}(\text{OH})_3$ bei der Wanderung zurückgeführt werden.

Die freien Standardreaktionsenthalpien der in Gleichung 9.5 vorgeschlagenen Intermediate für den Temperaturbereich bis 1000 K sind in Abbildung 9.19 dargestellt. Hierbei wurde für $\text{B}(\text{OH})_4^-$ und $\text{OB}(\text{OH})_2^-$ ebenso wie für $\text{NaBH}_4/\text{NaB}(\text{OH})_3\cdot\text{OH}$ angenommen, dass nur ein Teil des BH_4^- reagiert, und daher nur die Hälfte der Käfige mit $\text{B}(\text{OH})_4^-$ bzw. $\text{OB}(\text{OH})_2^-$ besetzt. Anzumerken ist, dass es sich bei reinem $\text{NaB}(\text{OH})_4$ -SOD im gesamten Temperaturbereich um die thermodynamisch stabilste Verbindung handelt (vgl. Tabelle 8.1 in Kapitel 8), also alle hier diskutierten Verbindung metastabil bzgl. dieser Verbindung sind.

Es ist zu sehen, dass NaBO_2 -SOD-(II) über den gesamten Temperaturbereich instabiler ist als NaBO_2 -SOD, also sollte am Ende der Reaktion der SOD mit zwei separierten BO_2^- -Einheiten entstehen, was mit der Migrationsbarriere von 119 kJ/mol für die Wanderung eines BO_2^- aus dem gemeinsamen Käfig des NaBO_2 -SOD-(II) in einen benachbarten unbesetzten Käfig vereinbar ist.

NaAH -SOD ist bis ca. 450 K die stabilste Verbindung. Demnach sollte diese Verbindung bevorzugt beim Tempern gebildet werden und weder $\text{NaBH}_4/\text{NaB}(\text{OH})_3\cdot\text{OH}$ - noch $\text{NaBH}_4/\text{NaB}(\text{OH})_4$ -SOD messbar sein. Allerdings muss erst eine Barriere überwunden werden, um das Anhydrid aus den Monomeren zu bilden, was die Reaktion verlangsamt und somit werden die beiden SODs detektierbar. Zudem sind die geringsten Barrieren vor Beginn der Dehydratation für $\text{B}(\text{OH})_3$ und OH^- gegeben, was bedeutet, dass NaAH -SOD durch Wanderung dieser beiden Moleküle gebildet werden kann.

Für die Bildung des $\text{NaBH}_4/\text{NaOB}(\text{OH})_2$ -SOD kann das Gleiche wie für $\text{NaBH}_4/\text{NaB}(\text{OH})_3\cdot\text{OH}$ - und $\text{NaBH}_4/\text{NaB}(\text{OH})_4$ -SOD geschlossen werden. Allerdings sollte sich $\text{OB}(\text{OH})_2^-$ in einem Gleichgewicht mit $\text{B}(\text{OH})_4^-$ befinden, da die Reaktion sonst zum Erliegen käme, weil $\text{OB}(\text{OH})_2^-$ nicht an der Bildung der Anhydride

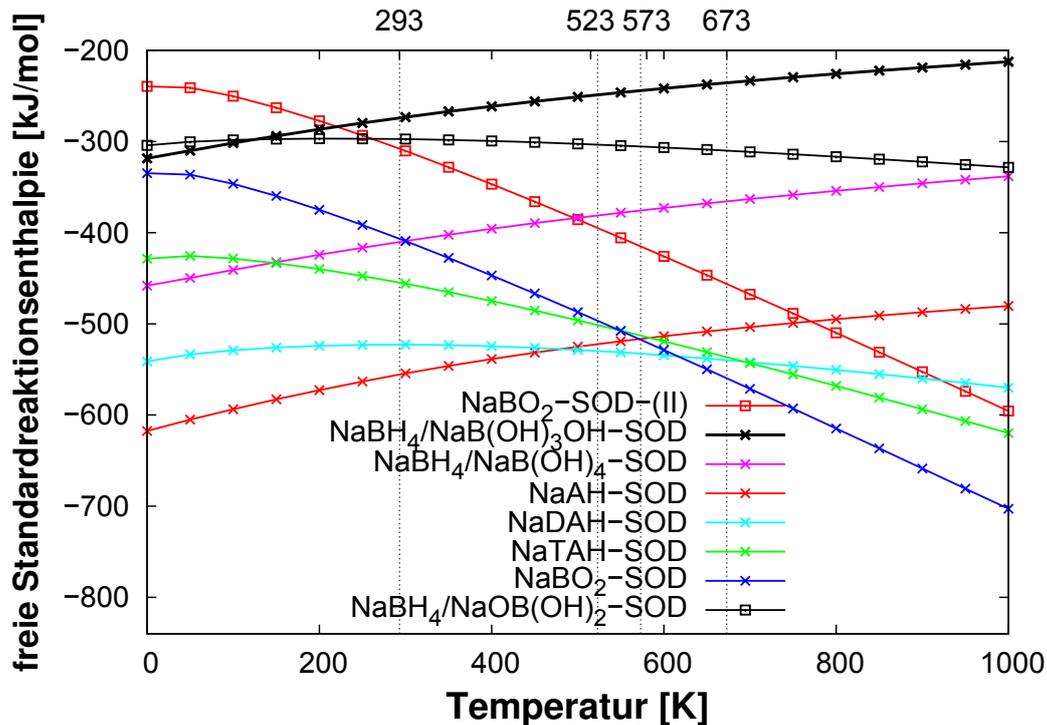
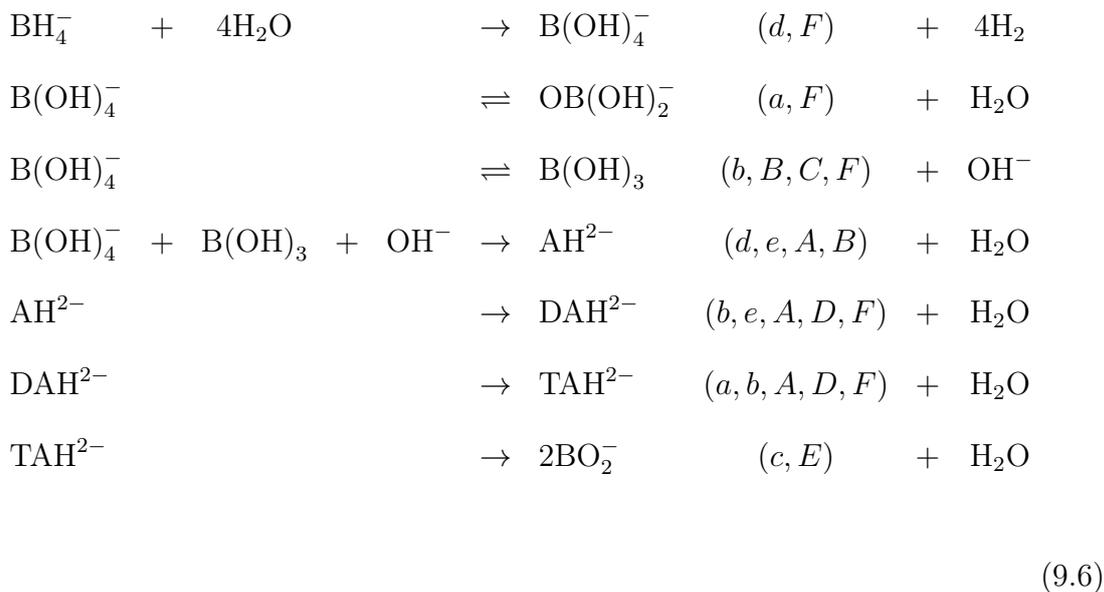


Abbildung 9.19.: Berechnete freie Standardreaktionsenthalpie bei verschiedenen Temperaturen für die in Gleichung 9.5 vorgeschlagenen SODs in Bezug auf NaBH_4 -SOD, gasförmiges Wasser und molekularen Wasserstoff.

beteiligt ist. Wenn es dieses Gleichgewicht nicht gäbe, müsste $\text{OB}(\text{OH})_2^-$ demnach deutlich in den Spektren zu sehen sein, da dessen Bildung der des $\text{B}(\text{OH})_3$ thermodynamisch bevorzugt ist.

Zwischen 500 und 600 K ist NaDAH -SOD die stabilste Verbindung. NaTAH -SOD ist unterhalb von 650 K instabiler als NaDAH -SOD und über 550 K instabiler als NaBO_2 -SOD. Somit ist die Bildung von NaTAH -SOD thermodynamisch nicht begünstigt und es stellt ein metastabiles Intermediat bei der Dehydratation zum NaBO_2 -SOD dar.

Zusammenfassend muss Gleichung 9.5 wie folgt modifiziert werden:



Somit können alle gemessenen Signale der Reaktion des NaBH₄-SOD Verbindungen innerhalb eines Reaktionsschemas zugeordnet werden, welches auch energetisch begründet werden kann. Sowohl B(OH)₄⁻ als auch OB(OH)₂⁻ können auf Grund verschiedener Überlagerungen in den ¹¹B NMR- und IR-Spektren weder eindeutig nachgewiesen noch ausgeschlossen werden. Allerdings ist die Existenz von B(OH)₄⁻ sehr wahrscheinlich, da bei der Trocknung des reinen NaB(OH)₄-SOD die gleichen Signale wie bei der hier betrachteten Reaktion entstehen.^[12, 14, 85]

Die den Signalen zugeordneten Normalschwingungen ohne die O-H-Streckschwingungen (*F*) der jeweiligen Intermediate sind in Abbildung 9.20 dargestellt.

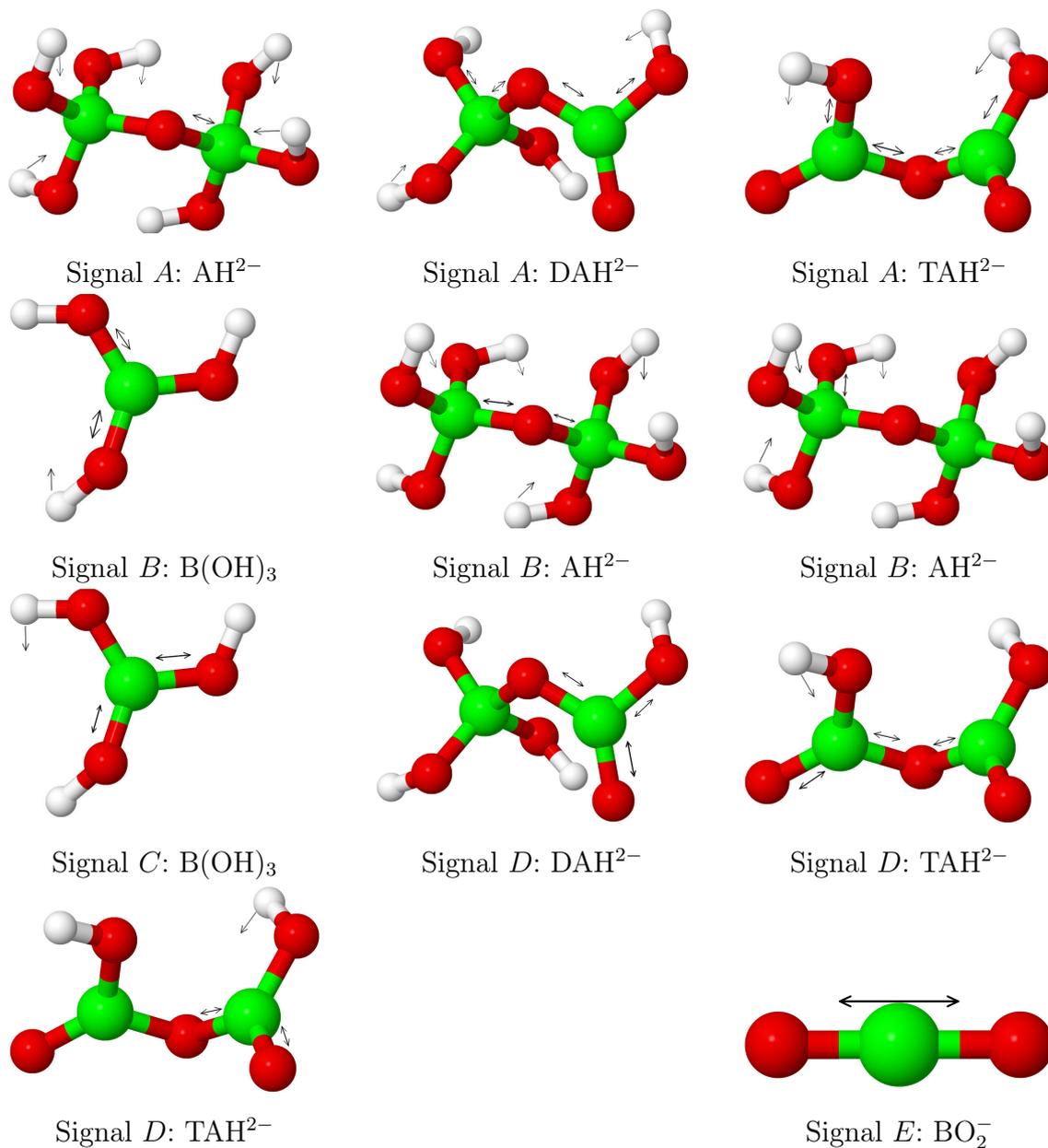


Abbildung 9.20.: Schematische Darstellung der den Signalen A bis D zugeordneten Normalschwingungen der Intermediate der Reaktion des NaBH_4 -SOD mit Wasser. Bor: grün; Wasserstoff: weiß; Sauerstoff: rot.

9.4. Verunreinigungen

Im Folgenden werden die in Kapitel 9.1 angesprochenen Verunreinigungen untersucht.

Es hat sich in Experimenten gezeigt, dass sich Carbonat-Anionen (CO_3^{2-}) in den Käfigen der SODs einlagern können und im IR-Spektrum ein Signal bei 1440 cm^{-1} ergeben und somit Signal C (1447 cm^{-1}) überlagern. Für die Berechnungen eines solchen NaCO_3 -SOD wurde auf Grund der zweifach negativ geladenen Ionen wie bei den Anhydriden in Kapitel 9.3 nur ein Käfig der CUC besetzt. Hierfür ergab sich im Bereich über 1100 cm^{-1} nur eine IR-aktive Schwingung ($\nu_{as}(\text{CO}_3^{2-})$) bei 1463 cm^{-1} . Dies bestätigt die experimentellen Beobachtungen (vgl. Abbildung 9.21 und Tabelle C.11 in Anhang C).

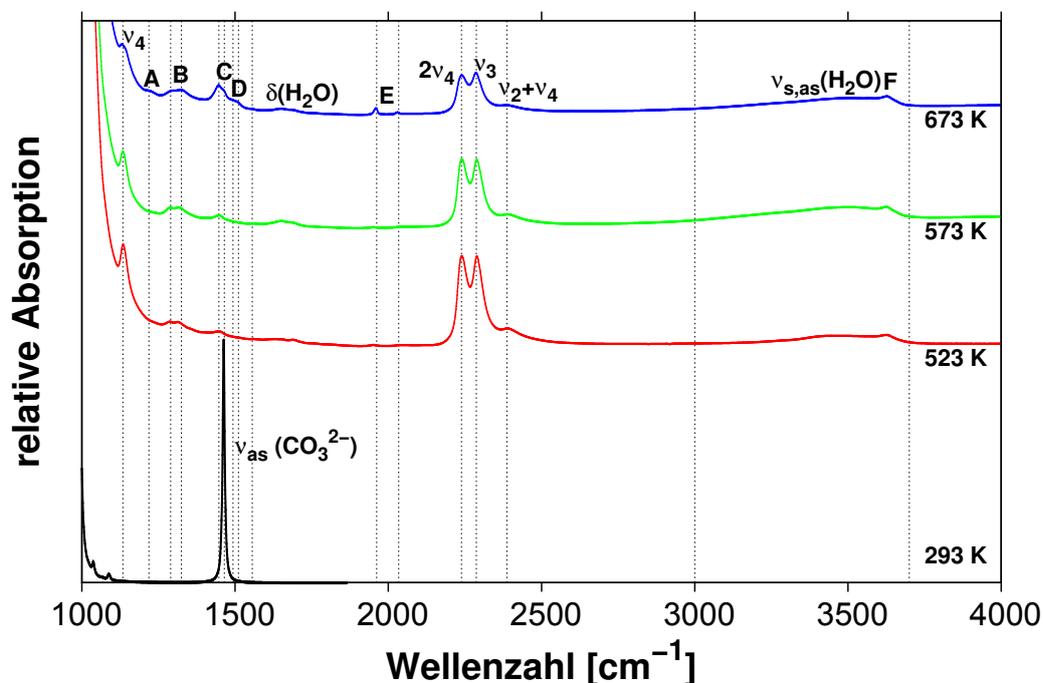


Abbildung 9.21.: Berechnetes IR-Spektrum des NaCO_3 -SOD (schwarz) und experimentelle Spektren^[85] des getemperten NaBH_4 -SOD (rot: 523 K, grün: 573 K, blau: 673 K).

Die IR-Spektren von NaBO_2 und B_2O_3 sind in den Abbildungen 9.22 und 9.23 dargestellt, wobei hier auf Grund der Übersichtlichkeit die größte berechnete Intensität der höchsten experimentellen Intensitäten bei größeren Wellenzahlen als 1100 cm^{-1} gleich gesetzt ist. Die zugehörigen Wellenzahlen sind in den Tabellen C.12 und C.13 in Anhang C angegeben.

Eine der beiden Schwingungen des NaBO_2 (1448 cm^{-1}) kann Signal C (1447 cm^{-1}) und die andere (1222 cm^{-1}) Signal A (1225 cm^{-1}) zugeordnet werden. Somit könnte NaBO_2 als Verunreinigung diese beiden Signale erzeugen. Im Falle des B_2O_3

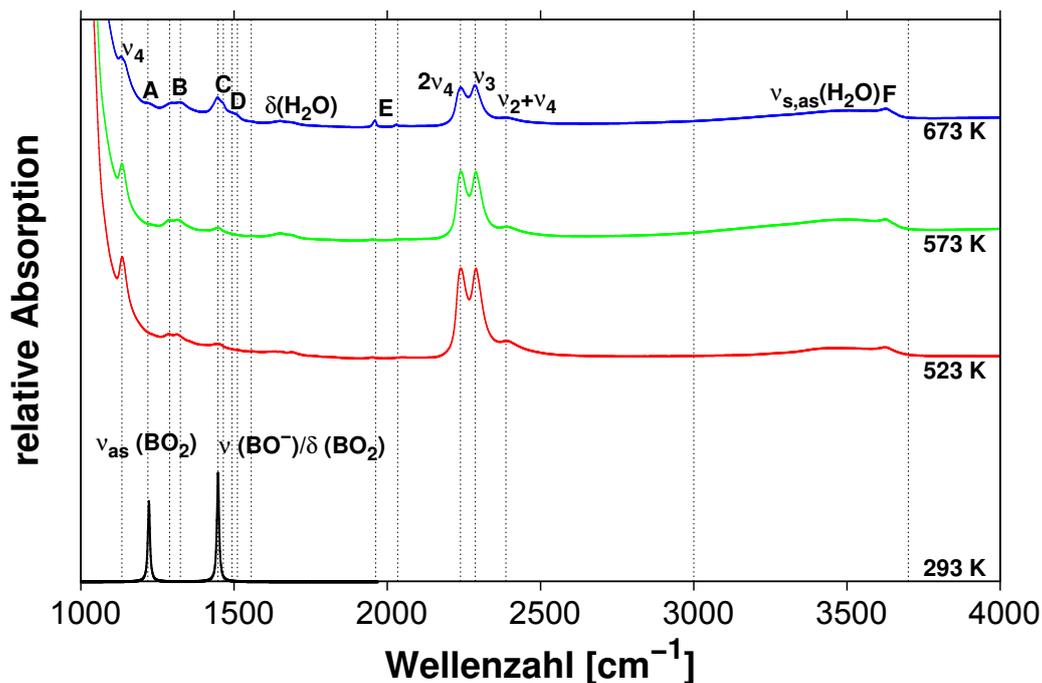


Abbildung 9.22.: Berechnetes IR-Spektrum des NaBO_2 (schwarz) und experimentelle Spektren^[85] des getemperten NaBH_4 -SOD (rot: 523 K, grün: 573 K, blau: 673 K).

können die berechnete Schwingung bei 1471 cm^{-1} dem niederfrequenten Teil von Signal *D* (1465 cm^{-1}) und die Schwingung bei 1292 cm^{-1} dem niederfrequenten Teil von Signal *B* (1290 cm^{-1}) zugeordnet werden. Zusätzlich wird eine Schwingung bei 1256 cm^{-1} berechnet, die von Signal *A* oder *B* verdeckt werden könnte. Demnach käme auch B_2O_3 als mögliche Verunreinigung in Betracht. Wenn aber die ^{11}B -chemische Verschiebung des B_2O_3 (12.7 ppm) mit dem Experiment verglichen wird, so ist zu erkennen, dass B_2O_3 dem Signal *c* (11 ppm) zugeordnet werden kann. Da Signal *c* aber erst ab einer Temperatur von 673 K gemessen wird, das Signal *B* im IR-Spektrum aber bereits unterhalb dieser Temperatur detektiert wird, kann diese Verbindung als Verunreinigung zumindest unterhalb von 673 K ausgeschlossen werden. Der berechneten ^{11}B -chemischen Verschiebung des NaBO_2 (14.9 ppm) entspricht Signal *b*, was NaBO_2 als mögliche Ursache der Signale *A* und *C* in den IR-Spektren bestätigt, da diese bereits ab 523 K detektiert werden.

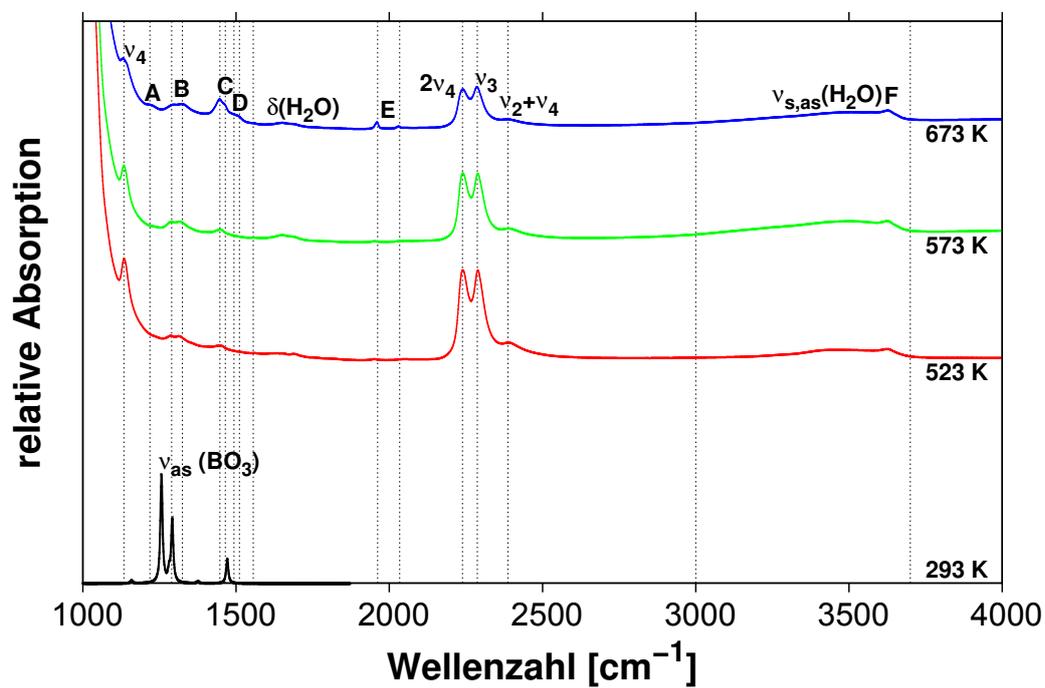


Abbildung 9.23.: Berechnetes IR-Spektrum des B_2O_3 (schwarz) und experimentelle Spektren^[85] des getemperten $\text{NaBH}_4\text{-SOD}$ (rot: 523 K, grün: 573 K, blau: 673 K).

10. Einfluss des β -Käfigs

Für die eingelagerten Moleküle wurde der Einfluss des Käfigs auf die jeweiligen Schwingungen untersucht. Hierfür wurden die im SOD eingeschlossenen Moleküle, die für den Reaktionsverlauf postuliert wurden (vgl. Gleichung 9.6 in Kapitel 9.3.1) als isolierte Moleküle optimiert und Schwingungsberechnungen durchgeführt. Auf Grund des Konvergenzverhaltens musste im Gegensatz zu den SODs ein FMIXING von 90 % verwendet werden. Die berechneten IR-aktiven Schwingungsfrequenzen der freien Moleküle und deren mittleren absoluten Abweichungen (MAD) von den im SOD eingelagerten Molekülen sind in Tabelle 10.1 angegeben. Hierbei wurden die nicht anharmonisch korrigierten Werte des NaBH_4 -SOD verwendet.

Tabelle 10.1.: Berechnete Schwingungsfrequenzen ($> 1000 \text{ cm}^{-1}$) der isolierten Moleküle und deren mittleren absoluten Abweichungen (MAD) von den Schwingungsfrequenzen im SOD in cm^{-1} .

Molekül	Wellenzahl	MAD
BH_4^-	1065, 2130, 2235, 2256	53.0
B(OH)_3	1024, 1405, 1474, 3748-3782	242.2
B(OH)_4^-	1133, 1157, 1200(2 \times), 3668–3706	4.1
AH^{2-}	1025–1169, 1213, 1254, 1322, 3401–3689	35.4
DAH^{2-}	1030, 1097, 1181, 1393, 1499, 3116–3665	44.9
TAH^{2-}	1005, 1030, 1104, 1152, 1549, 1588, 3587–3613	46.1

Es ist zu sehen, dass die MAD der Schwingungen aller Moleküle mit Ausnahme von B(OH)_4^- außerhalb bzw. weit außerhalb des tolerierten Fehlers der Schwingungsberechnungen von 27 cm^{-1} liegen. Die Abweichungen des BH_4^- sind auf den im Vergleich zum NaBH_4 -SOD um etwa 0.02 \AA größeren B-H-Abstand zurückzuführen (vgl. Kapitel 11).

Ursache für die Abweichungen der anderen Moleküle sind Wasserstoffbrückenbindungen zwischen Wasserstoffatomen der Moleküle und Sauerstoffatomen des SOD-Gerüsts. Im Allgemeinen haben Wasserstoffbrückenbindungen auf der einen Seite einen direkten Einfluss auf die O-H-Streckschwingungen ($\nu(\text{OH})$), welche da-

durch zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben werden (vgl. z.B. Abbildung 9.13 in Kapitel 9.3). Auf der anderen Seite gibt es einen indirekten Effekt auf die B-O-Schwingungen: Eine Wasserstoffbrückenbindung schwächt die O-H-Bindung, wodurch die B-OH-Bindung gestärkt (verkürzt) wird, was zu höheren Wellenzahlen der B-OH-Schwingungen führt. Diese Stärkung der B-OH-Bindungen führt wiederum zu einer Schwächung (Verlängerung) der weiteren B-OR- und B=O-Bindungen, welche keine OH-Gruppen tragen oder keine Wasserstoffbrückenbindungen eingehen. Hierdurch sind diese Schwingungen dann zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben. Allerdings sind diese Effekte nicht allgemein für jede Schwingung unmittelbar ersichtlich, da gleichzeitig verschiedene Bindungen im Molekül an einer Schwingung beteiligt sein können. Somit sind die unterschiedlichen Verkürzungen und Verlängerungen der Bindungen im unterschiedlichen Maße an der Schwingung beteiligt und zusätzlich können auch Veränderungen der Wasserstoffbrückenbindung durch Deformationsschwingungen auftreten.

Die geringen Abweichungen des $\text{B}(\text{OH})_4^-$ lassen sich darauf zurückführen, dass dieses Molekül keine Wechselwirkungen mit den Gerüstatomen aufweist, da es von diesen im SOD zu weit entfernt liegt (im Zentrum des Käfigs). Zudem gibt es im freien Molekül keine Möglichkeit intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, wodurch die Struktur weitestgehend der des Moleküls im SOD entspricht.

$\text{B}(\text{OH})_3$ besitzt ebenfalls keine Möglichkeit zur Bildung intramolekularer Wasserstoffbrückenbindungen, bildet aber im SOD eine mit einem Gerüstsaurestoffatom (1.55 \AA) aus. Dies ist möglich, da das Molekül nicht in der Mitte des Käfigs liegt, weil innerhalb des gleichen Käfigs zusätzlich ein OH^- vorliegt und diese beiden Moleküle weit genug voneinander entfernt liegen müssen, damit kein $\text{B}(\text{OH})_4^-$ gebildet wird. Somit kommt es zu einer Verkürzung der entsprechenden B-OH-Bindung um 0.03 \AA und einer Verlängerung um 0.02 \AA einer anderen B-OH-Bindung. Die dritte OH-Gruppe bildet ebenfalls eine Wasserstoffbrückenbindung (1.93 \AA) aus, allerdings wird dadurch die Länge der entsprechenden B-OH-Bindung nicht verändert, da der indirekte Einfluss der kurzen Wasserstoffbrückenbindung von 1.55 \AA durch den direkten Einfluss derer von 1.93 \AA kompensiert wird. Es kommt im Vergleich zum $\text{NaBH}_4/\text{NaB}(\text{OH})_3 \cdot \text{OH-SOD}$ ($1309, 1458 \text{ cm}^{-1}$) im freien Molekül ohne Wasserstoffbrückenbindungen zu höheren Wellenzahlen bei 1405 und 1475 cm^{-1} , da bei diesen beiden Schwingungen die B-OH-Bindung stärker beteiligt ist, welche indirekt von einer Wasserstoffbrückenbindung im SOD geschwächt wird. Die Schwingung bei 1123 cm^{-1} im SOD besitzt eine höhere Wellenzahl als im freien Molekül (1065 cm^{-1}), da es sich hierbei um eine Scherschwingung der OH-Bindung aus der Wasserstoffbrückenbindung heraus handelt. Diese muss demnach bei dieser Schwingung gelockert werden.

Die Anhydride (AH^{2-} , DAH^{2-} , TAH^{2-}) können auf Grund ihrer Größe Wasserstoffbrückenbindungen sowohl im SOD (Raumausfüllung des Käfigs) als auch intramole-

kular ausbilden. AH^{2-} besitzt bis auf das verbrückende Sauerstoffatom ausschließlich OH-Gruppen, welche im SOD zum Teil und im freien Molekül keine Wasserstoffbrückenbindungen bilden. Daher liegen die berechneten B-O-Schwingungen im SOD alle bei höheren Wellenzahlen und die $\nu(\text{OH})$ bei niedrigeren als im freien Molekül. DAH^{2-} bildet im freien Molekül eine deutlich kürzere Wasserstoffbrückenbindung (intramolekular, 1.75 Å) als im SOD, wodurch im freien Molekül eine O-H-Streckschwingung von 3435 cm^{-1} auf 3116 cm^{-1} und die B=O-Schwingung von 1544 cm^{-1} auf 1499 cm^{-1} verschoben werden. Die B-O-Schwingungen bis 1393 cm^{-1} liegen dadurch aber bei höheren Wellenzahlen als im SOD ($1112\text{--}1209 \text{ cm}^{-1}$), da hier die B-OH-Bindungen maßgeblich beteiligt sind. Im NaTAH-SOD können dieselben Beobachtungen wie im NaDAH-SOD gemacht werden. Zusätzlich weist NaTAH-SOD eine Annäherung des zweiten doppelt gebundenen Sauerstoffatoms an ein Aluminiumatom des Käfigs auf, wodurch die B=O-Bindung noch weiter geschwächt wird, also die Differenz dieser Schwingungsfrequenzen (1490 cm^{-1}) zum freien Molekül (1549 cm^{-1}) noch größer wird, wobei im freien Molekül keine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung gebildet wird.

11. Halogenaustausch in MBH₄

In diesem Kapitel werden die Tetrahydridoborat-Salze MBH₄ (M = Na, K, Rb, Cs) und der Halogenaustausch bei diesen Salzen (M = Na, K, Rb) untersucht. Hierbei wird besonderes Augenmerk auf die Änderungen der Schwingungsfrequenzen und deren Ursache gelegt.

MBH₄ sind Salze, die wie die SODs isolierte BH₄⁻-Einheiten enthalten, deren negative Ladungen durch Alkalimetall-Kationen ausgeglichen werden. Die Salze kristallisieren bei Raumtemperatur alle im NaCl-Typ mit der Raumgruppe $Fm\bar{3}m$. Hierbei liegen die Wasserstoffatome auf halb-besetzten 32f-*Wyckoff*-Positionen^[16,98] (vgl. Abbildung 11.1).

Das BH₄⁻-Molekül zeigt die gleichen IR-aktiven Schwingungen wie im NaBH₄-SOD (vgl. Kapitel 7): ν_4 , ν_3 , $2\nu_4$, $\nu_2 + \nu_4$.

Ein Effekt, der zwar nicht in SODs, aber in den Salzen bei der Messung der IR-Spektren zu beobachten ist, ist der Austausch des BH₄⁻ gegen Halogenide aus der Matrix, in welche die Probe zur Untersuchung gepresst wird. Durch diesen Austausch kommt es zu Frequenzverschiebungen der IR-aktiven Schwingungen. Um diesen Effekt zu untersuchen, wurden in Experimenten isolierte BH₄⁻-Ionen in den entsprechenden Salzen (MX; M = Na, K, Rb; X = Cl, Br, I) hergestellt, indem MBH₄ (M = Na, K, Rb) in einem Überschuss des entsprechenden MX-Salzes unter erhöhter Temperatur und/oder erhöhtem Druck gelöst wurde.^[99]

Um den Ionen-Austausch quantenchemisch zu untersuchen, wurden zunächst unterschiedliche Methoden für die verschiedenen MBH₄-Salze getestet und die berechneten und experimentellen^[16] antisymmetrischen Streckschwingungen (ν_3) verglichen. Es wurden dabei die experimentellen Gitterparameter und Atompositionen von MBD₄ verwendet, da so die Deuteriumpositionen mittels Neutronenbeugung zugänglich sind. Es können trotzdem die experimentellen ν_3 der MBH₄ mit den berechneten Werten verglichen werden, da es sich durch die Änderung der Masse von MBH₄ und MBD₄ um eine immer gleiche Verschiebung von ν_3 von etwa 601 bis 603 cm⁻¹ handelt. Anzumerken ist, dass sich die experimentellen Gitterparameter von MBH₄ und MBD₄ um bis zu 0.23 Å unterscheiden. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass die Masse des Wasserstoffs verdoppelt wird, was eine verminderte Auslenkung der Atome zur Folge hat und somit der Platzbedarf des BH₄⁻ verringert wird. Diese Annahme wird dadurch bestätigt, dass sich die Änderung des Gitterparameters bei tiefen Temperaturen (10 K) auf 0.02 Å reduziert.^[16]

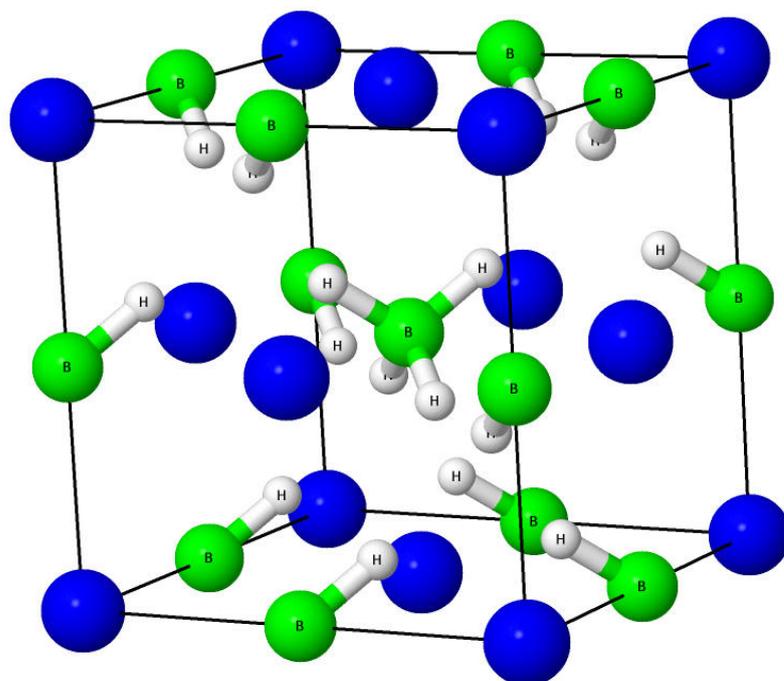


Abbildung 11.1.: Allgemeine CUC der MBH_4 ; M: blau; Bor: grün; Wasserstoff: weiß.

Zu den getesteten quantenchemischen Methoden gehören die Funktionale PWGGA (vgl. Kapitel 2.2.2) und PW1PW (vgl. Kapitel 2.2.4). Hierbei wurden jeweils sowohl vollständige Geometrieoptimierungen (opt) als auch Optimierungen der Atompositionen mit konstantem experimentellem^[16] Gitterparameter (ideal) durchgeführt. Zusätzlich wurde für das Funktional mit besserer Übereinstimmung mit dem Experiment (PWGGA) der Einfluss von Dispersionswechselwirkungen untersucht. Hierzu wurde die D3-Korrektur nach *Grimme* verwendet (D3).^[18,100] Anzumerken ist, dass die Methode PWGGA-opt, welche auch für die Berechnungen der SODs in dieser Arbeit verwendet wird, ursprünglich aus Testrechnungen an NaBH_4 ermittelt wurde.^[15,64] Die Ergebnisse sind in Abbildung 11.2 dargestellt. Hierbei entspricht die Abfolge $M = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$ bei allen Berechnungen der des Experiments, weshalb die Verbindungen nur an einer Kurve benannt sind.

Es ist zu sehen, dass die mit PW1PW berechneten Schwingungsfrequenzen mit beiden Optimierungsmethoden (grau (ideal), blau (opt)) stark von den experimentellen Werten abweichen, somit ist PW1PW nicht für die Untersuchung des Austauschs geeignet. Die beste Übereinstimmung zum Experiment (Fehler unterhalb von 27 cm^{-1}) wird mit PWGGA und den idealen Gitterparametern (a) erhalten (schwarz), da in der vollständigen Optimierung (pink) auch der Gitterparameter überschätzt wird. Auch führt die Dispersionskorrektur (grün, hellblau) zum Teil zu größeren Abweichungen vom Experiment, weshalb die Methode PWGGA-ideal später zur weiteren Untersuchung des Austauschs gewählt wird. Die Ergebnisse zu allen berechneten Schwingungen und den Abständen der Wasserstoffatome zu ihren nächsten Nachbarn sind in Tabelle 11.1 dargestellt. Hierbei sind die experimentellen Abstände (d)

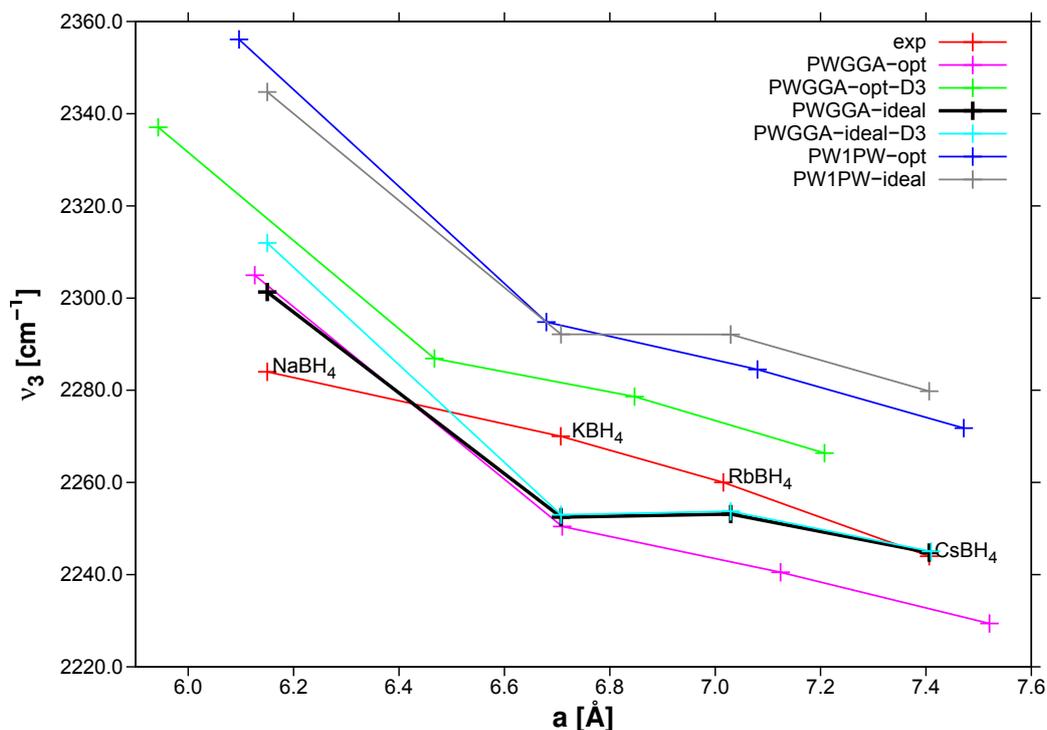


Abbildung 11.2.: Gemessene^[16] (rot) und berechnete anharmonisch korrigierte Frequenzen der antisymmetrischen Streckschwingungen (ν_3) der verschiedenen MBH₄ für die getesteten Methoden gegen den Gitterparameter a .

aus den Messungen an MBD₄ erhalten worden.^[16]

Tabelle 11.1.: Gemessene^[16] (exp) und berechnete (PWGGA-ideal) Schwingungsfrequenzen in cm⁻¹ und Abstände (d) in Å der MBH₄.

MBH ₄	ν_4	$2\nu_4$	ν_3	$\nu_2 + \nu_4$	$d(\text{B-H})$	$d(\text{M-H})$
NaBH ₄ -exp	1110	2217	2284	2404	1.178	2.580
NaBH ₄	1105	2209	2301	2368	1.230	2.570
KBH ₄ -exp	1112	2208	2270	2376	1.196	2.837
KBH ₄	1101	2202	2252	2339	1.235	2.827
RbBH ₄ -exp	1106	2196	2260	2359	1.206	2.980
RbBH ₄	1106	2212	2253	2347	1.235	2.978
CsBH ₄ -exp	1094	2179	2244	2332	1.217	3.161
CsBH ₄	1095	2190	2245	2318	1.236	3.155

In Tabelle 11.1 ist zu sehen, dass die berechneten Metall-Wasserstoff-Abstände ($d(\text{M-}$

H)) sehr gut mit dem Experiment übereinstimmen, die B-H-Bindungslängen ($d(\text{B-H})$) hingegen systematisch überschätzt werden (ca. 4 %), was zum einen eine Folge des gewählten Funktionals, zum anderen die Verwendung des für MBD_4 bestimmten Gitterparameters sein kann. Dennoch liegen alle Abweichungen der Schwingungsfrequenzen innerhalb des tolerierten Fehlers von 27 cm^{-1} . Eine Ausnahme bilden die Kombinationsbanden ($\nu_2 + \nu_4$) von NaBH_4 und KBH_4 ($36\text{--}37 \text{ cm}^{-1}$ Abweichung), was aber toleriert wird, da beim Halogenaustausch hauptsächlich der Einfluss auf ν_3 untersucht wird. Aus den Experimenten^[16] konnte die Ursache für die Änderung von ν_3 nicht ermittelt werden, da sich für a , $d(\text{B-H})$ und $d(\text{M-H})$ jeweils ein ähnlicher Funktionsverlauf ergibt (vgl. Abbildungen D.1, D.2 und D.3 in Anhang D).

Aus den Rechnungen ist ersichtlich, dass a nicht der entscheidende Faktor für die Variation der Schwingungsfrequenzen sein kann, da zwischen $a(\text{KBH}_4)$ und $a(\text{RbBH}_4)$ die gleiche Differenz besteht wie zwischen $a(\text{RbBH}_4)$ und $a(\text{CsBH}_4)$, die berechneten ν_3 von KBH_4 und RbBH_4 aber nahezu identisch sind. Gleiches gilt für den Metall-Wasserstoff-Abstand ($d(\text{M-H})$), welcher für $\text{M} = \text{Rb}$ größer ist als für $\text{M} = \text{K}$, obwohl die Wellenzahlen gleich bleiben. Demzufolge ist $d(\text{B-H})$ der entscheidende Einfluss auf die Schwingungsfrequenzen (vgl. Abbildung 11.3), wobei bereits eine Änderung von 1 m\AA ausreicht, um die Schwingungsfrequenzen um mehrere Wellenzahlen zu verändern.

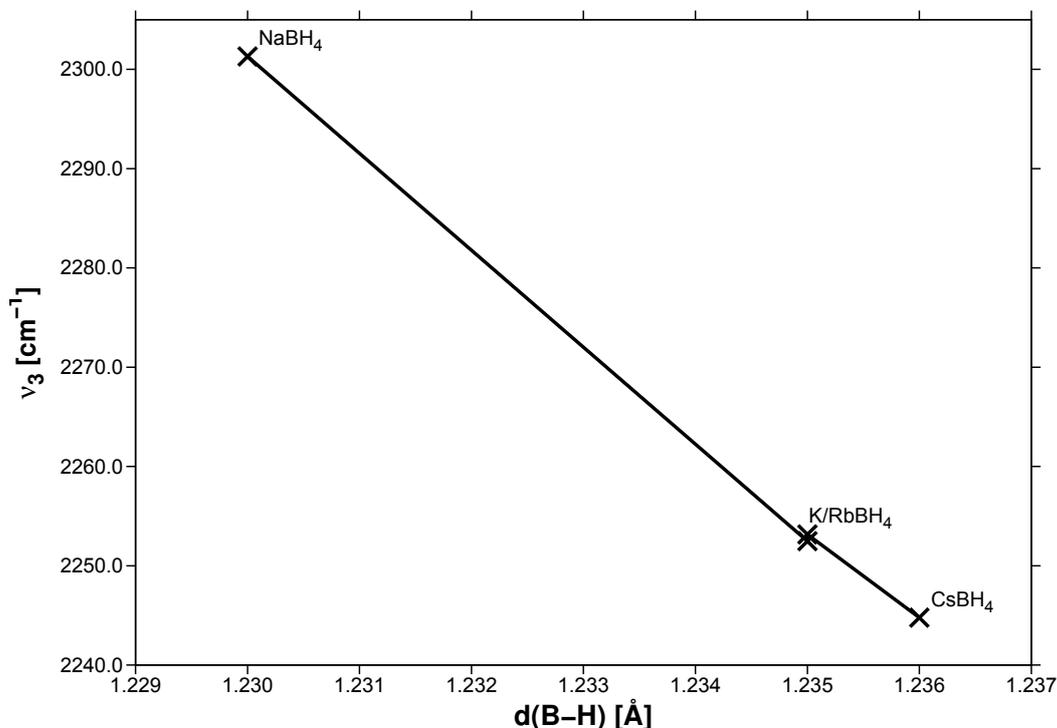


Abbildung 11.3.: Berechnete anharmonisch korrigierte Frequenzen der antisymmetrischen Streckerschwingungen (ν_3) der MBH_4 gegen den berechneten B-H-Abstand $d(\text{B-H})$.

Im Folgenden wird der Einfluss des Halogenaustauschs auf die BH_4^- -Schwingungsfrequenzen untersucht. Um den Einfluss des Halogenaustauschs auf die Schwingungsfrequenzen von isolierten BH_4^- -Einheiten in den Salzen MX zu ermitteln, müssten entsprechende Superzellen-Modelle berechnet werden. Um aber den Rechenaufwand zu verringern, wurden die Salze in der Zusammensetzung $M(BH_4)_{0.25}X_{0.75}$ berechnet (vgl. Abbildung 11.4).

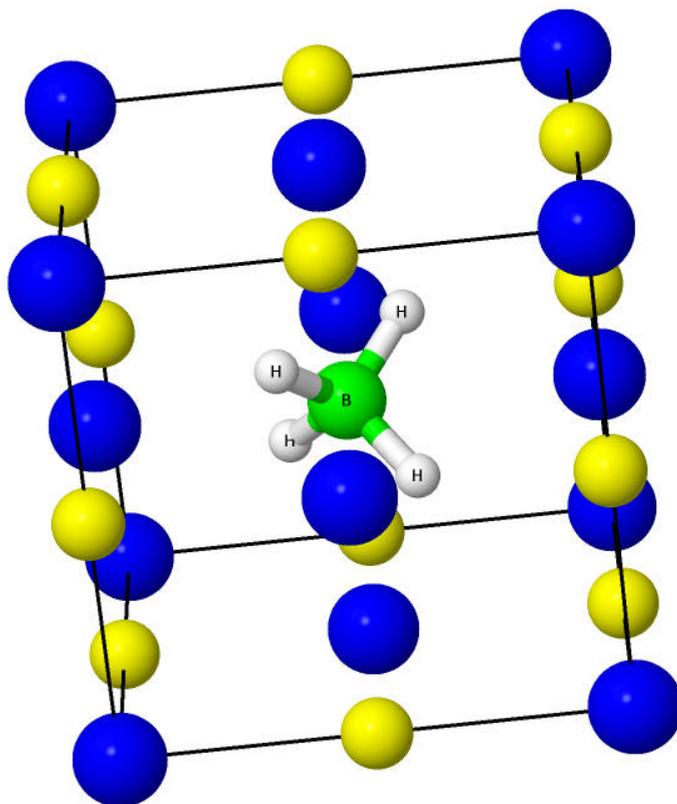


Abbildung 11.4.: Allgemeine CUC der $M(BH_4)_{0.25}X_{0.75}$; M: blau; Bor: grün; Wasserstoff: weiß; X: gelb.

Für jedes $M(BH_4)_{0.25}X_{0.75}$ wurde der Gitterparameter a aus den Experimenten entnommen und die Strukturen bei konstantem a optimiert (vgl. PWGGA-ideal in Abbildung 11.2). Die Ergebnisse sind in Abbildung 11.5 dargestellt, wobei jeweils das Salz angegeben ist, in welchem das BH_4^- gelöst wurde. In den Tabellen 11.2 und 11.3 sind die experimentellen^[99] und berechneten Ergebnisse zusammengefasst.

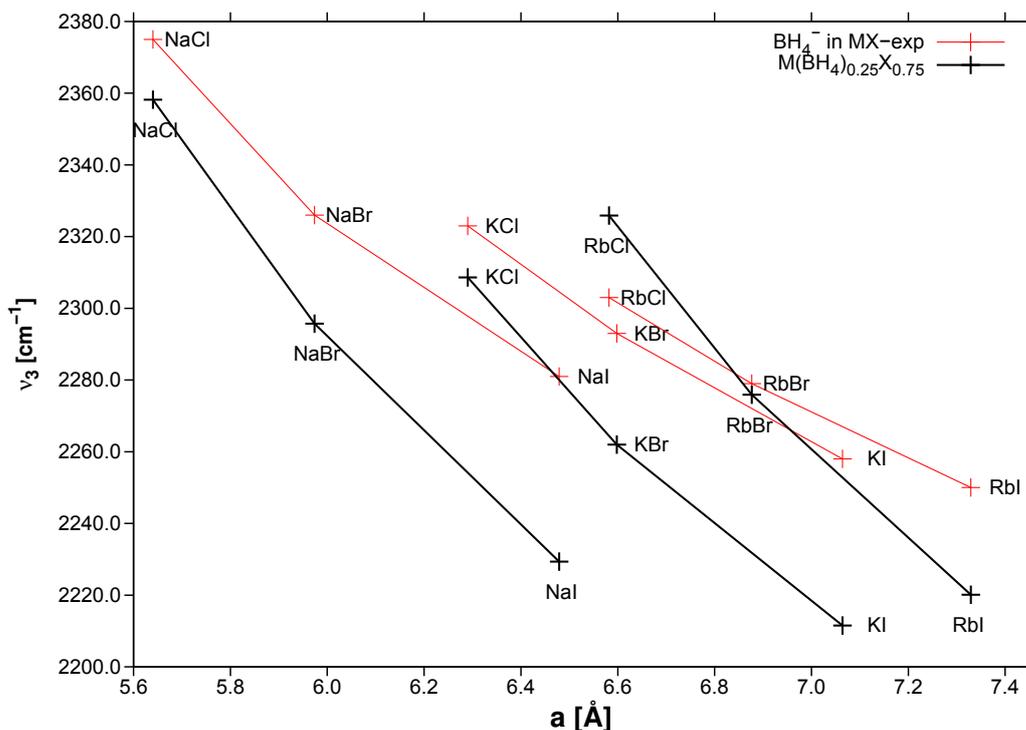


Abbildung 11.5.: Gemessene^[99] (rot) und berechnete (schwarz) anharmonisch korrigierte Schwingungsfrequenzen der antisymmetrischen Streck-schwingungen (ν_3) der verschiedenen BH_4^- in MX gegen den Gittervektor a .

Tabelle 11.2.: Gemessene^[99] Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} und Gitterparameter (a) in \AA des BH_4^- gelöst in MX.

M	X	ν_4	$2\nu_4$	ν_3	$\nu_2 + \nu_4$	a
Na	Cl	1165	2303	2375	2482	5.6402
Na	Br	1138	2252	2326	2426	5.9738
Na	I	1112	2208	2281	2364	6.479
K	Cl	1144	2257	2323	2422	6.290
K	Br	1127	2226	2293	2390	6.598
K	I	1107	2191	2258	2350	7.064
Rb	Cl	1132	2236	2303	2395	6.582
Rb	Br	1118	2212	2279	2369	6.8768
Rb	I	1104	2181	2250	2335	7.3291

Tabelle 11.3.: Berechnete Schwingungsfrequenzen in cm^{-1} und Abstände (d) der $M(BH_4)_{0.25}X_{0.75}$.

M	X	ν_4	$2\nu_4$	ν_3	$\nu_2 + \nu_4$	$d(\text{B-H})$	$d(\text{M-H})$	$d(\text{X-H})$
Na	Cl	1173	2347	2358	2502	1.223	2.34	3.07
Na	Br	1117	2234	2296	2389	1.231	2.49	3.30
Na	I	1070	2139	2229	2290	1.239	2.72	3.64
K	Cl	1146	2292	2309	2421	1.228	2.63	3.52
K	Br	1107	2214	2262	2348	1.234	2.78	3.73
K	I	1074	2149	2212	2285	1.241	2.99	4.05
Rb	Cl	1162	2324	2326	2453	1.226	2.77	3.72
Rb	Br	1119	2238	2276	2369	1.233	2.91	3.92
Rb	I	1082	2163	2220	2297	1.240	3.12	4.23

Es ist zu sehen, dass die Abweichungen der berechneten Schwingungsfrequenzen vom Experiment nicht in allen Fällen im tolerierten Fehlerbereich liegen. Dies ist wahrscheinlich dem gewählten Modell zuzuschreiben, da keine vollständig isolierten BH_4^- -Einheiten vorliegen und der Substitutionsgrad einen entsprechenden Einfluss auf die Schwingungsfrequenzen hat (siehe unten). Dennoch wird der experimentelle Verlauf reproduziert. In Abbildung 11.5 ist zu sehen, dass innerhalb einer Halogenid-Reihe (Cl^- , Br^- , I^-) bei gleichem Alkalimetall-Kation die Schwingungsfrequenzen mit steigendem Gitterparameter abnehmen. Dieses Verhalten gilt jedoch nur bei gleichen Kationen, weshalb der Gitterparameter nicht der alleinige ausschlaggebende Parameter sein kann. Um herauszufinden, was die Ursache der Verschiebung der Schwingungsfrequenzen ist, wurden verschiedene Parameter diesbezüglich untersucht: die Mulliken-Überlappungspopulation (OVPOP: **o**verlap **p**opulation), die Mulliken-Gesamtladung der BH_4 -Einheit, die Elektronendichte entlang der B-H-Bindung (ρ) und die Abstände (d) zwischen Wasserstoffatom und Halogenid (X-H), Metallatom (M-H) und Boratom (B-H).

Aus den Abbildungen D.4, D.5, D.6 und D.7 in Anhang D ist zu sehen, dass weder die Überlappungspopulation, die Mulliken-Gesamtladung, noch der M-H- oder X-H-Abstand eine Erklärung für die Veränderung der Schwingungsfrequenzen beim Lösen in den entsprechenden Salzen um bis zu 175 cm^{-1} liefern. Denn im besten Fall verhalten sich die Schwingungsfrequenzen zu diesen Parametern ebenso wie zum Gitterparameter oder es ist wie bei der Überlappungspopulation kein direkter Zusammenhang erkennbar. Dadurch, dass der Verlauf innerhalb einer Halogenid-Reihe

bei unterschiedlichen Parametern der gleiche ist, stehen diese zumindest in einem direkten Zusammenhang zueinander.

Die Schwingungsfrequenz stellt ein Maß für die Bindungsstärke dar. Das heißt je höher die Frequenz ist, desto stärker ist die Bindung. Da die Bindungsstärke ebenfalls mit der Bindungslänge und der Elektronendichte korreliert, ergeben sich hierfür lineare Zusammenhänge von $\nu_3 = -8075.54 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{Å}} \cdot d(\text{B-H}) + 12230.18 \text{ cm}^{-1}$ für $d(\text{B-H})$ (vgl. Abbildung 11.6) und $\nu_3 = 22057.45 \frac{\text{Bohr}^3}{\text{cm}} \cdot \rho - 1015.72 \text{ cm}^{-1}$ für ρ (vgl. Abbildung 11.7). Die Schwingungsfrequenzen der Verbindungen, die bei gleichen Dichten unterschiedlich sind, liegen jeweils im Fehlerbereich von 27 cm^{-1} .

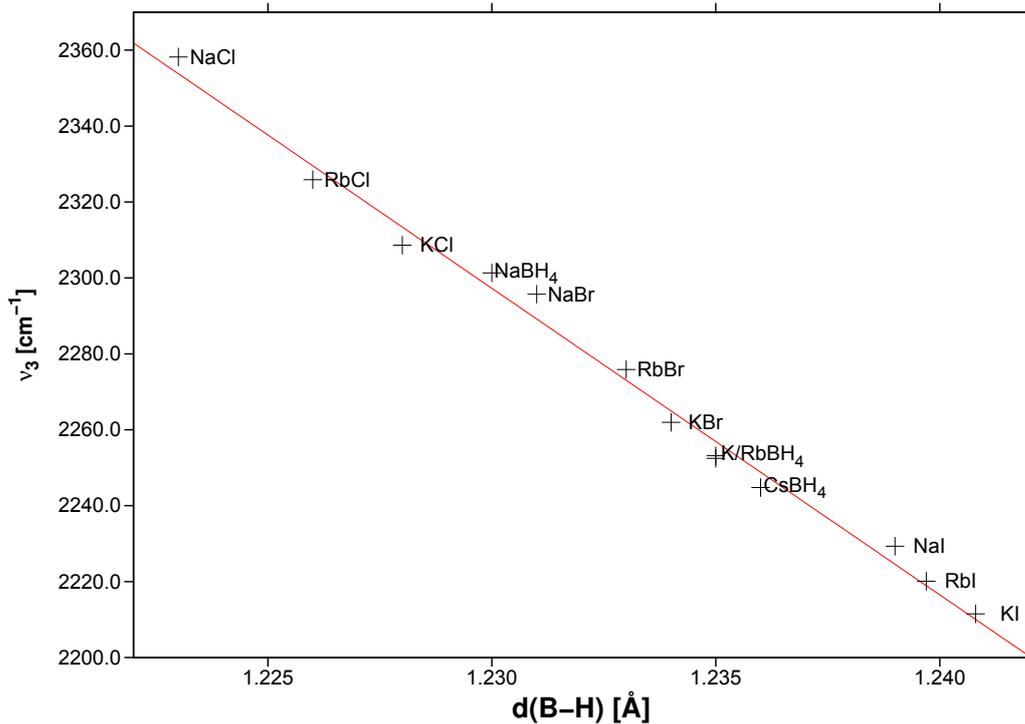


Abbildung 11.6.: Berechnete anharmonisch korrigierte Frequenzen der antisymmetrischen Streckschwingungen (ν_3) der verschiedenen BH₄⁻ in MX (M(BH₄)_{0.25}X_{0.75}) und reines MBH₄ gegen den B-H-Abstand $d(\text{B-H})$; Regression (rot): $\nu_3 = -8075.54 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{Å}} \cdot d(\text{B-H}) + 12230.18 \text{ cm}^{-1}$.

Der lineare Zusammenhang wird für $d(\text{B-D})$ der MBD₄ im Experiment bestätigt,^[16] auch wenn die berechneten Änderungen der $d(\text{B-H})$ deutlich geringer ausfallen als die gemessenen. Ein linearer Zusammenhang der ν_3 mit $d(\text{B-H})$ wird ebenfalls bei der Betrachtung des Austauschgrades (M(BH₄)_{1-n}X_n; $n = 0.25 - 0.75$) bestätigt (vgl. Abbildung D.8 in Anhang D).

Auch wenn ein linearer Zusammenhang zwischen der Schwingungsfrequenz und dem B-H-Abstand bzw. der Elektronendichte gefunden wurde, sind diese Größen nicht unmittelbar bzw. nicht experimentell zugänglich. Daher ist das Ziel nun eine Vorhersage der Schwingungsfrequenzen aus rein experimentell zugänglichen Größen zu ermöglichen. Hierfür wurden zunächst der Einfluss des Gitterparameters und der

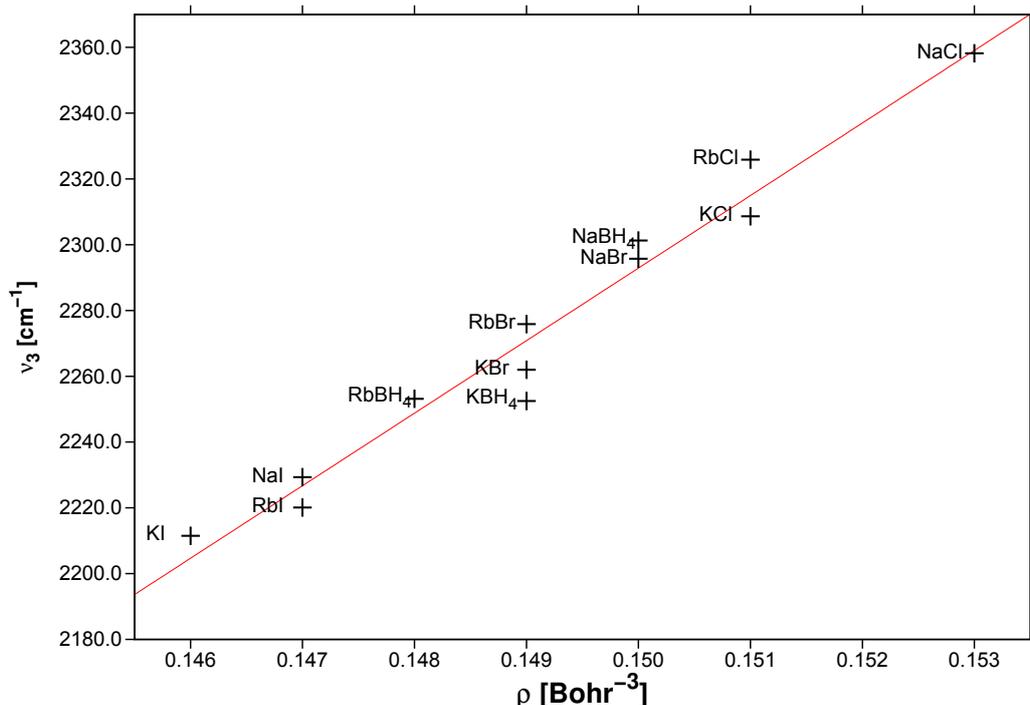


Abbildung 11.7.: Berechnete anharmonisch korrigierte Frequenzen der antisymmetrischen Streckschwingungen (ν_3) der verschiedenen BH_4^- in MX ($\text{M}(\text{BH}_4)_{0.25}\text{X}_{0.75}$) und reines MBH_4 gegen die Elektronendichte ρ entlang der B-H-Bindung; Regression (rot): $\nu_3 = 22057.45 \frac{\text{Bohr}^3}{\text{cm}} \cdot \rho - 1015.72 \text{ cm}^{-1}$.

jeweiligen *van-der-Waals*-Radien auf $d(\text{B-H})$ unabhängig voneinander betrachtet. Für den Einfluss der Anionen wurden die Verbindungen $\text{Na}(\text{BH}_4)_{0.25}\text{X}_{0.75}$ mit dem Gitterparameter von KCl berechnet (vgl. Abbildung D.9 in Anhang D), für den der Kationen MBH_4 mit dem Gitterparameter von KBH_4 (vgl. Abbildung D.10 in Anhang D) und für den Einfluss des Gitterparameters wurde dieser für NaBH_4 variiert (vgl. Abbildung D.11 in Anhang D).

Es ist zu sehen, dass $d(\text{B-H})$ sowohl vom Gitterparameter als auch von den jeweiligen Radien gleichzeitig linear abhängig ist. Hierbei haben die Variablen einen gegenläufigen Effekt auf $d(\text{B-H})$: Je größer a , desto größer ist $d(\text{B-H})$ und je größer die Ionen, desto größer ist a . Allerdings wird der B-H-Abstand kleiner und somit ν_3 größer, wenn die Ionen größer werden.

Um einen gemeinsamen Zusammenhang zwischen den Radien und dem Gitterparameters zu ermitteln, wurde eine Regression für die Funktion von ν_3 in Abhängigkeit von a und $r(\text{M}^+)$ durchgeführt. Die Radien der Halogene wurden hierbei nicht berücksichtigt, da bei der Schwingung (ν_3) die Wasserstoffatome in Richtung der Metall-Kationen ausgelenkt werden. Der angepasste Zusammenhang ergibt sich zu:

$$\nu_3 = 122.37 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{\AA}} \cdot r(\text{M}^+) - 139.18 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{\AA}} \cdot a + 2858.95 \text{ cm}^{-1} \quad (11.1)$$

Die mittels Regression berechneten Frequenzen sind in Abbildung 11.8 gegen die experimentellen Frequenzen aufgetragen, wobei sich eine mittlere absolute Abweichung von 18 cm^{-1} ergibt. Dies ist auf größere Abweichungen der Iod-haltigen Verbindungen zurückzuführen, was wiederum auf dem gewählten Modell beruht.

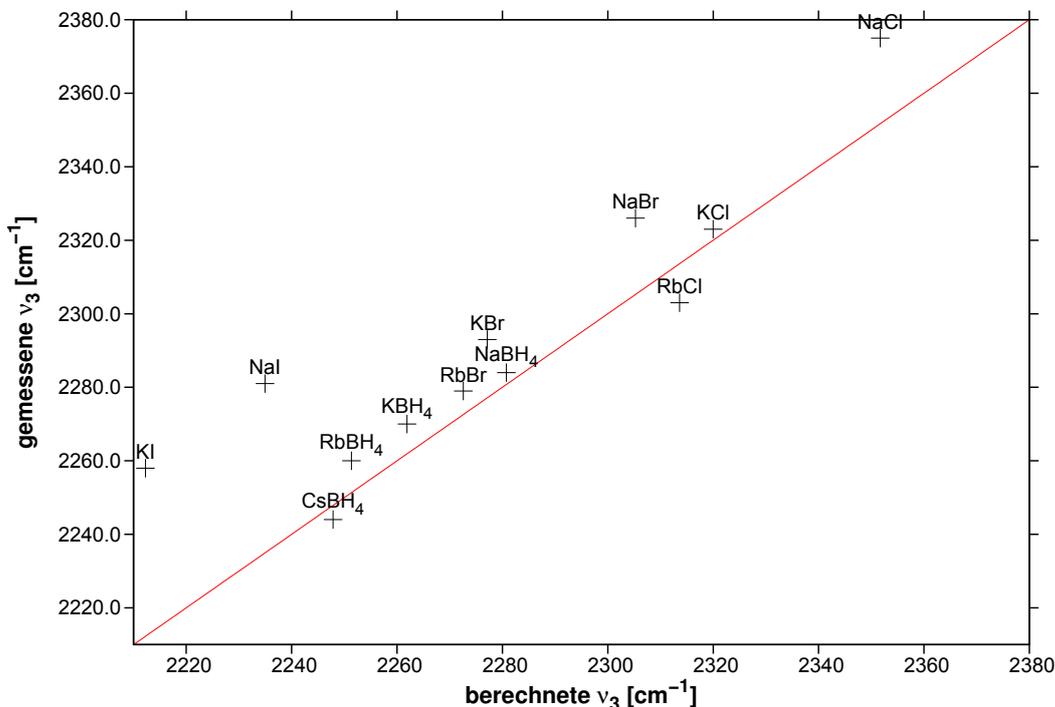


Abbildung 11.8.: Aus Gleichung 11.1 berechnete Frequenzen der antisymmetrischen Streckschwingung gegen gemessene^[16,99] Wellenzahlen der verschiedenen BH_4^- in MX ($\text{M}(\text{BH}_4)_{0.25}\text{X}_{0.75}$) und reines MBH_4 .

Allgemein kann die Änderung der Schwingungsfrequenz auf die gleichzeitige Änderung des Gitterparameters und der Radien zurückgeführt werden. Hierdurch ändert sich der effektive B-M-Abstand. Je näher sich das Boratom und das entsprechende Metallatom kommen, also je kleiner der Gitterparameter bzw. je größer der Kationen-Radius wird, desto weniger Platz steht der B-H-Bindung zur Verfügung. Hierbei tritt der sogenannte „wall-effect“ auf: Durch den geringeren Platz nimmt die *Pauli*-Repulsion zwischen Wasserstoff und dem entsprechen Metall zu, wodurch es zu einer Stauchung der Potentialkurve (vgl. Kapitel 5.1.1 und Abbildung D.12 in Anhang D) und somit zu einer Erhöhung der Schwingungsfrequenz und einer Verkürzung des B-H-Abstandes kommt. Die Änderung der Schwingungen des freien BH_4^- ($d(\text{B-H}) = 1.246 \text{ \AA}$) im Vergleich zum $\text{NaBH}_4\text{-SOD}$ ($d(\text{B-H}) = 1.234 \text{ \AA}$) kann ebenfalls mit diesem Effekt erklärt werden (vgl. Kapitel 10), wobei auch hier die lineare Beziehung zwischen B-H-Abstand und ν_3 aus Abbildung D.8 in Anhang D gilt.

Anzumerken ist, dass eine Vorhersage aus einer Regression bezüglich der Elektronegativitätsdifferenzen zu Abweichungen von bis zu 300 cm^{-1} führten. Somit kann

ein Einfluss von Wasserstoffbrückenbindungen auf Grund der Bindungspolarität auf ν_3 ausgeschlossen werden.^[92]

Es konnte somit insgesamt ein Zusammenhang zwischen dem Gitterparameter und den Kationen-Radien hergestellt werden, um die Änderung der Frequenzen der antisymmetrischen Streckschwingungen ν_3 bzw. den B-H-Abstand ($d(\text{B-H})$) vorherzusagen, welcher auf dem effektiven B-M-Abstand beruht. In weiteren Untersuchungen müssen allerdings Superzellen-Modelle berechnet werden, um der Beschreibung eines isolierten BH_4^- gerecht zu werden, da die experimentellen Schwingungsfrequenzen nicht immer innerhalb des tolerierten Fehlers reproduziert werden konnten.

12. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurden zum einen die Reaktion des $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{BH}_4)_2$ (NaBH_4 -SOD) mit Wasser bei unterschiedlichen Temperaturen und zum anderen der Einfluss von Halogeniden auf die Schwingungen des BH_4^- quantenchemisch mit periodischen Dichtefunktionalverfahren untersucht.

Das Ziel für die Reaktionen des NaBH_4 -SOD war es, die im Experiment detektierten aber unbekannt Intermediate zu identifizieren und somit den Reaktionsmechanismus zu bestimmen. Hierfür wurden für mögliche Intermediate die IR-Spektren und ^{11}B NMR-chemischen Verschiebungen berechnet und mit dem Experiment verglichen. Zusätzlich wurden die freien Standardreaktionsenthalpien und Migrationsbarrieren der jeweiligen Intermediate berechnet.

Zunächst wurde gezeigt, dass die verwendeten Funktionale (PWGGA, PBE) (vgl. Kapitel 6) geeignet sind, um die IR-Spektren und chemischen Verschiebungen mit hinreichender Genauigkeit zu berechnen. Dies geschah anhand der Reproduktion der experimentellen Spektren und chemischen Verschiebung des Ausgangsmaterials NaBH_4 -SOD und eines möglichen Intermediats ($\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{B}(\text{OH})_4)_2$, $\text{NaB}(\text{OH})_4$ -SOD), welches direkt synthetisiert werden kann (vgl. Kapitel 7 und 8). Hierdurch konnte zusätzlich gezeigt werden, dass der Isotopeneffekt in den IR-Spektren auf Grund der Auflösung bei Raumtemperatur und wegen der um 75 % verringerten Intensitäten auf Grund der natürlichen Isotopenverteilung von 4:1 nicht zu beobachten ist und es konnte die Struktur des im SOD befindlichen $\text{B}(\text{OH})_4^-$ bestimmt werden.

Bei der Reaktion des NaBH_4 -SOD (vgl. Kapitel 9) konnten die Komproportionierungsintermediate $\text{NaBH}_n(\text{OH})_{n-4}$ -SOD ausgeschlossen werden. Es hat sich gezeigt, dass das erste nachweisbare Hydratationsprodukt $\text{B}(\text{OH})_4^-$ ist, welches im Gleichgewicht mit OH^- und $\text{B}(\text{OH})_3$ steht. Bei höheren Temperaturen können $\text{B}(\text{OH})_3$ und OH^- durch die Sechsring-Fenster in einen benachbarten Käfig wandern und es kommt unter Wasserabspaltung zu einer Kondensation zweier $\text{B}(\text{OH})_4^-$ innerhalb eines Käfigs. Dieses so geformte Anhydrid (NaAH -SOD) spaltet mit steigender Temperatur weiteres Wasser ab (NaDAH - und NaTAH -SOD) und monomerisiert über 673 K zu isolierten linearen BO_2^- in jedem Käfig, wobei auch hier die Wanderung entlang der Sechsring-Fenster bevorzugt ist. Unterhalb von 500 K ist NaAH -SOD die

thermodynamisch bevorzugte Verbindung, zwischen 500 und 600 K NaDAH-SOD und oberhalb von 600 K NaBO₂-SOD. Alle anderen Verbindungen, die im Experiment detektiert werden können, sind metastabil.

In weiteren Untersuchungen können die *Raman*-Spektren der postulierten Intermediate berechnet werden und mit den bis jetzt noch nicht vorhandenen experimentellen Spektren verglichen werden, um eventuell eine weitere Bestätigung der jeweiligen Intermediate zu erhalten. Ebenso müssen die Migrationsbarrieren mit Standardverfahren berechnet werden, um die bisherigen Wanderungspfade zu überprüfen. Weiterhin könnten im Experiment durch längere Reaktionszeiten bei den jeweiligen Temperaturen höhere Umsätze erreicht werden, um die Intensitäten der Signale zu erhöhen.

Ziel der Untersuchungen an BH₄⁻-haltigen Alkalihalogeniden war, die Ursache der experimentellen Veränderung der Schwingungen eines isolierten BH₄⁻ in MX-Presslingen (X= Cl, Br, I) zu identifizieren.

Hierfür wurden zunächst unterschiedliche Methoden zur Beschreibung der B-H-Schwingungen der MBH₄ (M=Na, K, Rb, Cs) getestet und anschließend mit der geeignetesten Methode Verbindungen des Typs M(BH₄)_{1-n}X_n ($n = 0.25 - 0.75$) berechnet (vgl. Kapitel 11 und Anhang D).

Es konnte gezeigt werden, dass sich die Frequenz der antisymmetrischen Streckschwingung des BH₄⁻ linear mit dem Bor-Wasserstoff-Abstand ($d(\text{B-H})$) ändert, was auf den effektiven B-M-Abstand zurückzuführen ist, wobei bereits Änderungen des $d(\text{B-H})$ von 1 mÅ einen messbaren Einfluss auf die Schwingungsfrequenz haben.

In weiteren Untersuchungen sollten, da die experimentellen Schwingungsfrequenzen nicht immer innerhalb des tolerierten Fehlers reproduziert werden konnten, Superzellen-Modelle berechnet werden, um der Beschreibung eines isolierten BH₄⁻ gerecht zu werden.

Insgesamt konnte somit für die Reaktion des NaBH₄-SOD ein schlüssiger Reaktionsmechanismus vorhergesagt und die Ursache für die Änderung der Schwingungsfrequenzen bei einem Halogenaustausch in MBH₄-Salzen bestimmt werden.

13. Literaturverzeichnis

- [1] S. Niaz, T. Manzoor, and A. H. Pandith. Hydrogen Storage: Materials, Methods and Perspectives. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 50:457–469, 2013.
- [2] L. Zhou. Progress and Problems in Hydrogen Storage Methods. *Renew. Sust. Energ. Rev.*, 9:395–408, 2005.
- [3] J.-C. Buhl, L. Schomborg, and C. H. Rüscher. *Enclosure of Sodium Tetrahydroborate (NaBH₄) in Solidified Aluminosilicate Gels and Microporous Crystalline Solids for Fuel Processing*, in: *Hydrogen Storage*. InTech, 2012.
- [4] U.B. Demirci, O. Akdim, and P. Miele. Ten-Year Efforts and a No-Go Recommendation for Sodium Borohydride for On-Board Automotive Hydrogen Storage. *J. Hydrogen Energ.*, 34:2638 – 2645, 2009.
- [5] P. Brack, S. E. Dann, and K. G. U. Wijayantha. Heterogeneous and Homogenous Catalysts for Hydrogen Generation by Hydrolysis of Aqueous Sodium Borohydride (NaBH₄) Solutions. *Energy Sci. En.*, 3:174–188, 2015.
- [6] J. Li, E.Wu, J. Song, F., and Xiao C. Geng. Cryoadsorption of Hydrogen on Divalent Cation-Exchanged X-Zeolites. *J. Hydrogen Energ.*, 34:5458–5465, 2009.
- [7] Z. Yang, Y. Xia, and R. Mokaya. Enhanced Hydrogen Storage Capacity of High Surface Area Zeolite-like Carbon Materials. *J. Am. Chem. Soc.*, 129:1673–1679, 2007.
- [8] A. M. Seayad and D. M. Antonelli. Recent Advances in Hydrogen Storage in Metal-Containing Inorganic Nanostructures and Related Materials. *Adv. Mater.*, 16:765–777, 2004.
- [9] J. Weitkamp, M. Fritz, and S. Ernst. Zeolites as Media for Hydrogen Storage. *J. Hydrogen Energ.*, 20:967–970, 1995.
- [10] W. Depmeier. Tetragonal Tetrahedra Distortions in Cubic Sodalite Frameworks. *Acta Crystallogr.*, 40:185–191, 1984.

- [11] C. H. Rüscher. Chemical Reactions and Structural Phase Transition of Sodalites and Cancinitrites in Temperature Dependent Infrared (TIR) Experiments. *Microporous Mesoporous Mater.*, 86:58–68, 2005.
- [12] J.-C. Buhl, T. M. Gesing, and C. H. Rüscher. Synthesis, Crystal Structure and Thermal Stability of Tetrahydroborate Sodalite $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{BH}_4)_2$. *Microporous Mesoporous Mater.*, 80:57–63, 2005.
- [13] J.-C. Buhl, L. Schomborg, and C. H. Rüscher. Tetrahydroborate Sodalite Nanocrystals: Low Temperature Synthesis and Thermally Controlled Intra-Cage Reactions for Hydrogen Release of Nano- and Micro Crystals. *Microporous Mesoporous Mater.*, 132:210–218, 2010.
- [14] H.-H. E. Pietsch, M. Fechtelkord, and J.-C. Buhl. The formation of unusually twofold coordinated boron in a sodalite matrix. *J. Alloys Compd.*, 257:168–174, 1997.
- [15] A. G. Schneider, T. Bredow, L. Schomborg, and C. H. Rüscher. Structure and IR Vibrational Spectra of $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{BH}_4)_2$: Comparison of Theory and Experiment. *J. Phys. Chem. A*, 118:7066–7073, 2014.
- [16] G. Renaudin, H. Hagemann S. Gomes, L. Keller, and K. Yvon. Structural and spectroscopic studies on the alkaliborohydrides MBH_4 (M=Na, K, Rb, Cs). *J. Alloys Compounds*, 375:98–106, 2004.
- [17] R. Dovesi, R. Orlando, B. Civalleri, C. Roetti, V. R. Saunders, and C. M. Zicovich-Wilson. CRYSTAL: a computational tool for the ab initio study of the electronic properties of crystals. *Z. Kristallogr.*, 220:571–573, 2005.
- [18] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N.M. Harrison, I. J. Bush, and et al. *CRYSTAL14 User's Manual*. University of Torino, Torino, Italy, 2014.
- [19] G. Kresse and J. Hafner. Ab Initio Molecular Dynamics for Liquid Metals. *Phys. Rev. B*, 45:558–561, 1993.
- [20] G. Kresse and J. Hafner. Ab Initio Molecular-Dynamics Simulation of the Liquid-Metal-Amorphous-Semiconductor Transition in Germanium. *Phys. Rev. B*, 49:14251–14269, 1994.
- [21] G. Kresse and J. Furthmüller. Efficiency of ab-Initio Total Energy Calculations for Metals and Semiconductors Using a Plane-Wave Basis Set. *Comput. Mat. Sci.*, 6:15–50, 1996.

- [22] G. Kresse and J. Hafner. Efficient Iterative Schemes for ab Initio Total-Energy Calculations Using a Plane-Wave Basis Set. *Phys. Rev. B*, 54:11169–11186, 1996.
- [23] G. Kresse and J. Hafner. Norm-Conserving and Ultrasoft Pseudopotentials for First-Row and Transition Elements. *J. Phys.: Condens. Matter*, 6:8245–8257, 1994.
- [24] Thomas Williams, Colin Kelley, and many others. Gnuplot 4.6.1: an interactive plotting program. <http://gnuplot.sourceforge.net/>, March 2013.
- [25] A. Kokalj. Computer graphics and graphical user interfaces as tools in simulations of matter at the atomic scale. *Comput. Mater. Sci.*, 28:155–168, 2003.
- [26] nach: Attila Szabo and Neil S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry-Introduction to Advanced Electronic Structure Theory*. Dover Publications Inc., Mineola, New York, 1996.
- [27] nach: Werner Kutzelnigg. *Einführung in die Theoretische Chemie-Band 1*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, 1992.
- [28] nach: Frank Jensen. *Introduction to computational chemistry*. Wiley, Chichester, New York, Weinheim; Brisbane; Singapore, Toronto, 1999.
- [29] nach: Ingolf V. Hertel and Claus-Peter Schulz. *Atome, Moleküle und optische Physik 1*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 2008.
- [30] Gen 28,12. Die Bibel.
- [31] Uwe Böhme. Quantenchemische Studien zur Struktur und Reaktivität von Carben- und Silylenverbindungen des Titaniums und Eisens. Books on Demand GmbH, 2004. Habilitationsschrift.
- [32] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof. Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18):3865–3868, 1996.
- [33] J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais. Atoms, molecules, solids and surfaces: Application of the generalized gradient approximation for exchange and correlation. *Phys. Rev. B*, 46(11):6671–6687, 1992.
- [34] J. P. Perdew, A. Ruzsinszky, G. I. Csonka, O. A. Vydrov, G. E. Scuseria, L. A. Constantin, X. Zhou, and K. Burke. Restoring the Density-Gradient Expansion for Exchange in Solids and Surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 100, 2008. Art. N. 136406.

- [35] nach: W. A. Sokalski and J. Leszczynski. *Molecular Materials with Specific Interactions*. Springer-Verlag, Dordrecht, 2007.
- [36] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, and G. E. Scuseria. Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids. *Phys. Rev. Lett*, 91(14):DOI: 10.1103/PhysRevLett.91.146401, 2003.
- [37] Y. Zhao and D. G. Truhlar. Construction of a generalized gradient approximation by restoring the density-gradient expansion and enforcing a tight Lieb-Oxford bound. *J. Chem. Phys*, 128, 2008. Art. N. 184109.
- [38] P. J. Stephens, F.J. Devlin, C. F. Chabalowski, and M. J. Frisch. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Phys. Chem.*, 98(45):11623–11627, 1994.
- [39] C. Adamo and V. Barone. Toward reliable density functional methods without adjustable parameters: The PBE0 model. *J. Chem. Phys.*, 110:DOI: 10.1063/1.478522, 1999.
- [40] X. Xin and W. A. Goddard. Bonding Properties of the Water Dimer: A Comparative Study of Density Functional Theories. *J. Phys. Chem. A*, 108(12):2305–2313, 2004.
- [41] nach: Konrad Kopitzki and Peter Herzog. *Einführung in die Festkörperphysik*. B.G. Teubner Verlag, Stuttgart, Leipzig, Wiesbaden, 2004.
- [42] nach: Gerd Czycholl. *Theoretische Festkörperphysik*. Friedr. Vieweg & Sohn Verlagsgesellschaft mbH, Braunschweig, Wiesbaden, 2000.
- [43] Prof. Dr. Thomas Bredow. Quantenchemische Modellierung von Festkörpern und Oberflächen, WS 2011/12. Vorlesung.
- [44] nach: Neil W. Ashcroft and David N. Mermin. *Festkörperphysik*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München, 2013.
- [45] Stefaan Cottenier. *Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*. <http://www.wien2k.at/reguser/textbooks>, 2013. ISBN: 978-90-807215-1-7.
- [46] P. E. Blöchl. Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50(24):17953–17979, 1994.
- [47] G. Kresse and D. Joubert. From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 59(3):1758–1775, 1999.

- [48] nach: E-Breitmaier and G. Jung. *Organische Chemie*. Georg Thieme Verlag KG, Stuttgart, 2012.
- [49] nach: W. Demtröder. *Molekülphysik-Theoretische Grundlagen und experimentelle Methoden*. Oldenbourg Wissenschaftsverlag GmbH, München, 2003.
- [50] nach: R. Alsfasser, C. Janiak, T.M. Klapötke, and H.-J. Meyer. *Moderne Anorganische Chemie*. de Gruyter GmbH & C. KG, Berlin, 2007.
- [51] nach: Gerd Wedler. *Lehrbuch der Physikalischen Chemie*. Verlag Chemie GmbH, Weinheim, Deerfield Beach, Basel, 1982.
- [52] nach: Matthias Otto. *Analytische Chemie*. Wiley-VCH GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2011.
- [53] F. Pascale, C. M. Zicovich-Wilson, F. López Gejo, B. Civalleri, R. Orlando, and R. Dovesi. The Calculation of the Vibrotional Frequencies of Crystalline Compounds and Its Implementation in the CRYSTAL Code. *J. Comput. Chem.*, 25:888–897, 2004.
- [54] L. Maschio, B. Kirtman, R. Orlando, and M. Rérat. Ab initio analytical infrared intensities for periodic systems through a coupled pertubated Hartree-Fock/Kohn-Sham method. *J. Chem. Phys.*, DOI: 10.1063/1.4767438, 2012.
- [55] L. Maschio, B. Kirtman, M. Rérat, R. Orlando, and R. Dovesi. Ab initio analytical Raman intensities for periodic systems through a coupled pertubated Hartree-Fock/Kohn-Sham method in an atomic orbital basis. *J. Chem. Phys.*, DOI: 10.1063/1.4767438, 2013.
- [56] M. Ferrero, M. Rérat, R. Orlando, and R. Dovesi. Coupled Perturbed Hartree-Fock for Periodic Systems: The Role of Symmetry and Related Computational Aspects. *J. Chem. Phys.*, DOI: 10.1063/1.2817596, 2008.
- [57] M. Ferrero, M. Rérat, R. Orlando, and R. Dovesi. The Calculation of Static Polarizabilities in 1-3D Periodic Compounds. The Implementation in the CRYSTAL Code. *J. Comput. Chem.*, 29:1450–1459, 2008.
- [58] M. Ferrero, M. Rérat, B. Kirtman, and R. Dovesi. Calculation of First and Second Static Hyper-Polarizabilities of 1-3D Periodic Compounds. Implementation in the CRYSTAL Code. *J. Chem. Phys.*, DOI: 10.1063/1.3043366, 2008.
- [59] A. F. Izmaylov and G. E. Scuseria. Analytical infrared intensities for periodic systems with local basis sets. *Phys. Rev. B*, 77(16):165131, 2008.
- [60] nach: M. Hesse, H. Meier, and B. Zeeh. *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, 2005.

- [61] nach: D. A. Skoog and J. J. Leary. *Instrumentelle Analytik-Band 1*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1996.
- [62] J. R. Yates, C. J. Pickard, and F. Mauri. Calculation of NMR chemical shifts for extended systems using ultrasoft pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 76:0244011–02440111, 2007.
- [63] C. J. Pickard and F. Mauri. All-electron magnetic response with pseudopotentials: NMR chemical shifts. *Phys. Rev. B*, 63(13):245101–2451014, 2001.
- [64] Alexander G. Schneider. Quantenchemische Untersuchung des Tetrahydridoboratsodaliths. Diplomarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2013.
- [65] Anna C. Ulpe. Berechnung chemischer Verschiebungen in borhaltigen Festkörpern. Masterarbeit, Rheinische Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn, 2015.
- [66] Donald G. Anderson. Iterative Procedures for Nonlinear Integral Equations. *J. ACM*, 12:547–560, 1965.
- [67] M. F. Peintinger, D. Vilela Oliveira, and T. Bredow. Consistent Gaussian Basis Sets of Triple-Zeta Valence with Polarization Quality for Solid-State Calculations. *J. Comp. Chem.*, 34:451–489, 2013.
- [68] CRYSTAL-Basissatz-Natrium. http://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/sodium.html#Na_8-511G_dovesi_1991. Gesichtet um 11:55 Uhr am 09.10.2017.
- [69] University of Torino. http://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/potassium.html#K_86-511G_dovesi_1991. Gesichtet um 08:25 Uhr am 29.09.2016.
- [70] University of Cologne. <http://www.tc.uni-koeln.de/cgi-bin/pp.pl?language=en,format=crystal09,element=Rb,ecp=ECP28MWB,job=getbset,bset=ECP28MWB>. Gesichtet um 08:40 Uhr am 29.09.2016.
- [71] University of Cologne. Gesichtet um 08:45 Uhr am 29.09.2016.
- [72] CRYSTAL-Basissatz-Bor. http://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/boron.html#B_6-21G*_pople. Gesichtet um 11:58 Uhr am 09.10.2017.
- [73] CRYSTAL-Basissatz-Sauerstoff. http://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/oxygen.html#O_6-31d1_corno_2006. Gesichtet um 12:08 Uhr am 09.10.2017.

- [74] CRYSTAL-Basissatz-Wasserstoff. http://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/hydrogen.html#H_5-11G*_dovesi_1984. Gesichtet um 11:50 Uhr am 09.10.2017.
- [75] CRYSTAL-Basissatz-Aluminium. http://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/aluminium.html#Al_85-11G*_catti_1994. Gesichtet um 12:05 Uhr am 09.10.2017.
- [76] CRYSTAL-Basissatz-Silicium. http://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/silicon.html#Si_86-311G**_pascale_2005. Gesichtet um 12:01 Uhr am 09.10.2017.
- [77] CRYSTAL-Basissatz-Kohlenstoff. http://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/carbon.html#C_pob_TZVP_2012. Gesichtet um 07:56 Uhr am 27.03.2018.
- [78] CRYSTAL-Basissatz-Chlor. http://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/chlorine.html#Cl_86-311G_apra_1993. Gesichtet um 12:10 Uhr am 09.10.2017.
- [79] University of Torino. http://www.crystal.unito.it/Basis_Sets/bromine.html#Br_pob_TZVP_2012. Gesichtet um 09:30 Uhr am 29.09.2016.
- [80] Christoph Reimann. Rheinische Friedrich-Wilhelmsuniversität, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie. Persönliche Kommunikation.
- [81] Jmol: an open-source Java viewer for chemical structures in 3D. <http://www.jmol.org/>.
- [82] J. Neugebauer and B. A. Hess. Fundamental Vibrational Frequencies of Small Polyatomic Molecules from Density-Functional Calculations and Vibrational Perturbation Theory. *J. Chem. Phys.*, DOI: 10.1063/1.1561045, 2003.
- [83] G. A. de Wijs, R. Laskowski, P. Blaha, R. W. A. Havenith and G. Kresse, and M. Marsman. NMR Shieldings from Density Functional Perturbation Theory: GIPAW versus All-Electron Calculations. *J. Chem. Phys.*, DOI: 10.1063/1.4975122, 2017.
- [84] I. Hassan and H. D. Grundy. The Crystal Structures of Sodalite-Group Minerals. *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.*, 40:6–13, 1984.
- [85] Lars Schomborg. Dissertationsschrift, Leibniz Universität Hannover, 2016.
- [86] A. G. Schneider, A. C. Ulpe, L. Schomborg, C. H. Rücher, and T. Bredow. Structure, Vibrational Spectra and ^{11}B -NMR Chemical Shift of

- $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{B}(\text{OH})_4)_2$: Comparison of Theory and Experiment. *J. Phys. Chem. A*, 120:7503–7509, 2016.
- [87] J.-C. Buhl, C. Mundus, J. Löns, and W. Hoffmann. On the Enclathration of $\text{NaB}(\text{OH})_4$ in the Beta-Cages of Sodalite: Crystallization Kinetics and Crystal Structure. *Z. Naturforsch.*, 49a:1171–1178, 1994.
- [88] T. M. Gesing and J.-C. Buhl. Kristallstrukturverfeinerung von $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{B}(\text{OH})_4)_2$ bei 350 K. *Z. Kristallogr. Suppl.*, 11:81, 1996.
- [89] A. G. Schneider, L. Schomborg, C. H. Rüscher, and T. Bredow. Identification of Intermediates During the Hydration of $\text{Na}_8[\text{AlSiO}_4]_6(\text{B}(\text{OH})_4)_2$: A Combined Theoretical and Experimental Approach. *J. Phys. Chem. A*, DOI:10.1021/acs.jpca.8b00898, 2018.
- [90] A. Sommer, D. White, M. J. Linevsky, and D. E. Mann. Infrared Absorption Spectra of B_2O_3 , B_2O_2 , and BO_2 in Solid Argon Matrices. *J. Chem. Phys.*, 38:87–98, 1963.
- [91] H. Y. Afeefy, J. F. Liebman, and S. E. Stein. *Neutral Thermochemical Data. In NIST Chemistry WebBook.* NIST Standard Reference Database Number 69; National Institute of Standards and Technology: Gaithersburg, MD, <http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=B6000451&Mask=80> (accessed on February 19, 2018).
- [92] Nils Wiberg. *Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 101. Auflage.* Walter de Gruyter, Berlin, New York, 1995.
- [93] Y. Zhou, C. Fang, Y. Fang, and F. Zhu. Polyborates in Aqueous Borate Solution: A Raman and DFT Theory Investigation. *Spectrochim. Acta, Part A*, 83:82–87, 2011.
- [94] R. E. Mesmer, C. F. Baes, and F. H. Sweeton. Acidity Measurements at Elevated Temperatures. VI. Boric Acid Equilibria. *Inorg. Chem.*, 11:537–543, 1971.
- [95] G. Henkelman, B. P. Uberuaga, and H. Jónsson. A Climbing Image Nudged Elastic Band Method for Finding Saddle Points and Minimum Energy Paths. *J. Chem. Phys.*, 113:9901–9904, 2000.
- [96] R. M. BARRER and D. E. W. VAUGHAN. Trapping of Inert Gases in Sodalite and Cancrinite Crystals. *J. Phys. Chem. Solids*, 32:731–743, 1971.
- [97] J. Mon, Y. Deng, M. Flury, and J. B. Harsh. Cesium Incorporation and Diffusion in Cancrinite, Sodalite, Zeolite and Allophane. *Microporous Mesoporous Mater.*, 86:277–286, 2005.

- [98] R. S. Kumar and A. L. Cornelius. Structural transitions in NaBH_4 under pressure. *Appl. Phys. Lett.*, 87:261916, 2005.
- [99] Zeina Assi. Structural and Chemical Investigations of the Thermal Behavior of B-H Based Materials (NaBH_4 and NH_3BH_3) and their Oxidation Metaborate By-Products. Dissertationsschrift, Leibniz Universität Hannover, 2016.
- [100] S. Ehrlich, J. Moellmann, W. Reckien, T. Bredow, and S. Grimme. System-Dependent Dispersion Coefficients for the DFT-D3 Treatment of Adsorption Processes on Ionic Surfaces. *ChemPhysChem.*, 12:3414–3420, 2011.
- [101] A. Bondi. van der waals volumes and radii. *J. Phys. Chem.*, 68(3):441–451, 1964.
- [102] M. Mantina, A. C. Chamberlin, R. Valero, C. J. Cramer, and D. G. Truhlar. Consistent van der Waals Radii for the Whole Main Group. *J. Phys. Chem. A*, 113(19):5806–5812, 2009.

A. verwendete Basissätze

Wasserstoff-CRYSTAL

1 4

0 0 5 1.0 1.0

120.0 0.000267

40.0 0.002249

12.8 0.006389

4.0 0.032906

1.2 0.095512

0 0 1 0.0 1.0

0.5 1.0

0 0 1 0.0 1.0

0.13 1.0

0 2 1 0.0 1.0

0.3 1.0

Natrium-CRYSTAL

11 4

0 0 8 2. 1.

56700. 0.000225

8060. 0.00191

1704. 0.0105

443.6 0.05006

133.1 0.1691

45.8 0.3658

17.75 0.3998

7.38 0.1494

0 1 5 8. 1.

119.0 -0.00673 0.00803

25.33 -0.0798 0.0639

7.80 -0.0793 0.2074

3.00 0.3056 0.3398

1.289 0.5639 0.3726

0 1 1 1. 1.

0.548 1. 1.

0 1 1 0. 1.

0.273 1. 1.

Kalium-CRYSTAL

19 6

0 0 8 2. 1.

172500. 0.000220

24320. 0.00192

5140. 0.01109

1343.9 0.04992

404.5 0.1702

139.4 0.3679

54.39 0.4036

22.71 0.1459

0 1 6 8. 1.

402.0 -0.00603 0.00841

93.5 -0.0805 0.0602

30.75 -0.1094 0.2117

11.91 0.258 0.3726

5.167 0.684 0.4022

1.582 0.399 0.186

0 1 5 8. 1.

17.35 -0.0074 -0.0321

7.55 -0.129 -0.062

2.939 -0.6834 0.1691

1.19 1.08 1.500

0.674 1.03 1.060

0 1 1 1. 1.

0.389 1. 1.

0 1 1 0. 1.

0.216 1. 1.

0 3 3 0. 1.

3.94 0.160

1.072 0.313

0.394 0.406

Rubidium-ECP

237 7

INPUT

9. 0 2 2 2 1 0

5.03655181 89.50019822 0

1.97084963 0.49376198 0

4.25834119 58.56897492 0

1.47070961 0.43179108 0

3.02312774 26.22489809 0

0.65038346 0.96283950 0

3.84311471 -12.31690065 0

0 0 3 2 1

4.727461 0.281329

2.930825 -0.674892

0.601849 0.458779

0 0 1 1 1

0.466244 1.0

0 0 1 0 1

0.246463 1.0

0 2 3 6 1

5.608470 0.049805

3.452727 -0.166441

0.754374 0.434834

0 2 1 0 1

0.327974 1.0

0 2 1 0 1

0.141797 1.0

0 3 1 0 1

0.0708985 1.0

Caesium-ECP

255 7

INPUT

9. 0 2 2 2 1 0

4.07975066 84.54773062 0

2.41740635 16.65417395 0

5.51408016 157.04905939 0

2.16031682 26.42330704 0

1.80741000 13.17275381 0

0.85818223 3.34283398 0

3.12326906 -28.88430917 0

0 0 3 2 1

5.800659 0.127345

4.298432 -0.349901

1.807221 0.702042

0 0 1 1 1

0.388922 1.0

0 0 1 0 1

0.175652 1.0

0 2 3 6 1

3.738376 0.070971

2.110247 -0.253057

0.558883 0.300576

0 2 1 0 1

0.281825 1.0

0 2 1 0 1

0.119991 1.0

0 3 1 0 1

0.06000 1.0

Bor-CRYSTAL

5 4
 0 0 6 2.0 1.0
 2.082E+03 1.850E-03
 3.123E+02 1.413E-02
 7.089E+01 6.927E-02
 1.985E+01 2.324E-01
 6.292E+00 4.702E-01
 2.129E+00 3.603E-01
 0 1 2 3.0 1.0
 2.282E+00 -3.687E-01 2.312E-01
 4.652E-01 1.199E+00 8.668E-01
 0 1 1 0.0 1.0
 1.243E-01 1.000E+00 1.000E+00
 0 3 1 0.0 1.0
 0.8 1.0

Sauerstoff-CRYSTAL

8 4
 0 0 6 2.0 1.0 same as gatti 1994
 .5484671660D+04 .1831074430D-02
 .8252349460D+03 .1395017220D-01
 .1880469580D+03 .6844507810D-01
 .5296450000D+02 .2327143360D+00
 .1689757040D+02 .4701928980D+00
 .5799635340D+01 .3585208530D+00
 0 1 3 6.0 1.0 same as gatti 1994
 .1553961625D+02 -.1107775490D+00 .7087426820D-01
 .3599933586D+01 -.1480262620D+00 .3397528390D+00
 .1013761750D+01 .1130767010D+01 .7271585770D+00
 0 1 1 0.0 1.0 gatti 1994 modified
 .2742D+00 .1000000000D+01 .1000000000D+01
 0 3 1 0.0 1.0 gatti 1994 modified
 .538D+00 .1000000000D+01
 0.75005942000 1.0000000000000000

Aluminium-CRYSTAL

13 5

0 0 8 2. 1.

70510.0 0.000226

10080.0 0.0019

2131.0 0.0110

547.5 0.0509

163.1 0.1697

54.48 0.3688

19.05 0.3546

5.402 0.0443

0 1 5 8. 1.

139.6 -0.01120 0.0089

32.53 -0.1136 0.0606

10.23 -0.0711 0.1974

3.810 0.5269 0.3186

1.517 0.7675 0.2995

0 1 1 3. 1.

0.59 1. 1.

0 1 1 0. 1.

0.35 1. 1.

0 3 1 0. 1.

0.51 1.

Silicium-CRYSTAL

14 6

0 0 8 2. 1.0

87645.8 0.000237

12851.8 0.00192

2786.28 0.0109

728.043 0.0496

219.516 0.1668

75.9006 0.363

29.4602 0.4051

11.9891 0.1504

0 1 6 8. 1.0

165.958 -0.00884 0.00909

39.3727 -0.0859 0.0601

12.7112 -0.0712 0.1952

4.7177 0.4147 0.3384

1.8482 0.6168 0.3006

0.7365 0.1154 0.0648

0 1 3 4 1.

4.1752 -0.0199 -0.0087

1.4472 -0.1864 -0.00438

0.5023 0.0967 0.2207

0 1 1 0. 1.

0.322 1. 1.

0 1 1 0. 1.

0.13 1. 1.

0 3 1 0. 1.

0.6 1.

Kohlenstoff-POB

6 8

0 0 6 2.0 1.0

13575.349682 0.00022245814352

2035.2333680 0.00172327382520

463.22562359 0.00892557153140

131.20019598 0.03572798450200

42.853015891 0.11076259931000

15.584185766 0.24295627626000

0 0 2 2.0 1.0

6.2067138508 0.41440263448000

2.5764896527 0.23744968655000

0 0 1 0.0 1.0

0.4941102000 1.0000000000000000

0 0 1 0.0 1.0

0.1644071000 1.0000000000000000

0 2 4 2.0 1.0

34.697232244 0.00533336578050

7.9582622826 0.03586410909200

2.3780826883 0.14215873329000

0.8143320818 0.34270471845000

0 2 1 0.0 1.0

0.5662417100 1.0000000000000000

0 2 1 0.0 1.0

0.2673545000 1.0000000000000000

0 3 1 0.0 1.0

0.8791584200 1.0000000000000000

Chlor-CRYSTAL

17 5

0 0 8 2. 1.

135320. 0.000225

19440. 0.00191

4130. 0.01110

1074. 0.04989

323.4 0.1703

111.1 0.3683

43.4 0.4036

18.18 0.1459

0 1 6 8. 1.

324.8 -0.00763 0.00820

73.00 -0.0829 0.0605

23.71 -0.1046 0.2115

9.138 0.2540 0.3765

3.930 0.695 0.3967

1.329 0.399 0.186

0 1 3 7. 1.

4.755 -0.3740 -0.0340

1.756 -0.4754 0.1617

0.785 1.3400 0.9250

0 1 1 0. 1.

0.323 1. 1.

0 1 1 0. 1.

0.125 1. 1.

Brom-CRYSTAL

35 16

0 0 8 2.0 1.0

565073.2525600 0.0002366

84701.7231790 0.0018348

19276.2719000 0.0095466

5456.4284576 0.0388771

1776.9503500 0.1271831

639.1939828 0.3043766

248.7882396 0.4449094

98.6783055 0.2438164

0 0 4 2.0 1.0

606.0782457 -0.0265272

188.4559848 -0.1248458

31.4971445 0.5646868

13.7360083 0.5555527

0 0 2 2.0 1.0

21.2032128 -0.2494092

3.7616420 0.7121312

0 0 1 2.0 1.0

1.7735934 1.0000000

0 0 1 0.0 1.0

0.4519741 1.0000000

0 0 1 0.0 1.0

0.1661338 1.0000000

0 2 6 6.0 1.0

3019.6955723 0.0024971

715.3548113 0.0204193

229.9832875 0.0968971

86.1678446 0.2805390

34.6678708 0.4460639

14.1138703 0.2441007

0 2 4 6.0 1.0

57.0856531 -0.0218560

8.8193846 0.3270708

3.9340303 0.5785523

1.7998830 0.3357099

0 2 1 5.0 1.0

0.6689941 1.0000000

0 2 1 0.0 1.0

0.2713624 1.0000000
0 2 1 0.0 1.0
0.1008379 1.0000000
0 3 5 10.0 1.0
168.8537026 0.0089664
49.9779499 0.0620621
18.2749133 0.2147473
7.2455695 0.4033534
2.8562315 0.4220881
0 3 1 0.0 1.0
1.0459621 1.0000000
0 3 1 0.0 1.0
0.5686566 1.0000000
0 3 1 0.0 1.0
0.2203149 1.0000000
0 4 1 0.0 1.0
0.5708331 1.0000000

Iod-ECP

253 16

INPUT

25. 4 7 8 10 0 0

19.45860900 -21.84204000 0

19.34926000 -28.46819100 0

4.82376700 -0.24371300 0

4.88431500 -0.32080400 0

40.01583500 49.99429300 0

17.42974700 281.02531700 0

9.00548400 61.57332600 0

19.45860900 21.84204000 0

19.34926000 28.46819100 0

4.82376700 0.24371300 0

4.88431500 0.32080400 0

15.35546600 67.44284100 0

14.97183300 134.88113700 0

8.96016400 14.67505100 0

8.25909600 29.37566600 0

19.45860900 21.84204000 0

19.34926000 28.46819100 0

4.82376700 0.24371300 0

4.88431500 0.32080400 0

15.06890800 35.43952900 0

14.55532200 53.17605700 0

6.71864700 9.06719500 0

6.45639300 13.20693700 0

1.19177900 0.08933500 0

1.29115700 0.05238000 0

19.45860900 21.84204000 0

19.34926000 28.46819100 0

4.82376700 0.24371300 0

4.88431500 0.32080400 0

0 0 5 2.0 1.0

5899.5791533 0.24188269271E-03

898.54238765 0.15474041742E-02

200.37237912 0.42836684457E-02

31.418053840 -0.39417936275E-01

15.645987838 0.96086691992

0 0 2 2.0 1.0

11.815741857 0.75961524091
6.4614458287 0.42495501835
0 0 1 0.0 1.0
2.3838067579 1.0000000000
0 0 1 0.0 1.0
1.1712089662 1.0000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.32115875757 1.0000000000
0 0 1 0.0 1.0
0.12387919364 1.0000000000
0 2 3 6.0 1.0
197.30030547 0.73951226905E-03
20.061411349 0.66168450008E-01
9.7631460485 -0.28554662348
0 2 4 5.0 1.0
12.984316904 -0.49096186164E-01
3.6199503008 0.38914432482
2.0232273090 0.65610817262
1.0367490559 0.31803551647
0 2 1 0.0 1.0
0.45937816000 1.0000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.19116532928 1.0000000000
0 2 1 0.0 1.0
0.074878813023 1.0000000000
0 3 6 10.0 1.0
119.12671745 0.82596039573E-03
33.404240134 0.68377675770E-02
17.805918203 -0.10308158997E-01
4.8990510353 0.22670457658
2.4516753106 0.44180113937
1.1820693432 0.36775472225
0 3 1 0.0 1.0
0.52923110068 1.0000000000
0 3 1 0.0 1.0
0.17000000000 1.0000000000
0 4 1 0.0 1.0
.44141808 1.00000000
0 4 1 0.0 1.0
2.18 1.0000000000

B. Tabellen-Strukturen

Tabelle B.1.: Experimentelle Atompositionen des NaB(OH)₄-SOD bei 295 K in fraktionellen Koordinaten.^[87]

Atom	Wyckoff Pos.	x/a	y/a	z/a	occ.
Na	8e	0.1827	0.1827	0.1827	0.499
Na	8e	0.2038	0.2038	0.2038	0.152
Na	8e	0.2274	0.2274	0.2274	0.18
Na	8e	0.1963	0.1963	0.1963	0.113
Al	6d	0.25	0	0.5	1
Si	6c	0.25	0.5	0	1
O(Käfig)	24i	0.1422	0.4523	0.1522	1
B	24i	-0.0755	0.0028	-0.0256	0.0702
O(Molekül)	24i	0.0363	0.1592	-0.0462	0.0702
O(Molekül)	24i	0.0503	-0.0868	0.8503	0.0702
O(Molekül)	24i	0.8292	0.0080	-0.0219	0.0702
O(Molekül)	24i	0.0541	-0.053	0.1154	0.0702
O(Wasser)	24i	0.431	0.423	0.395	0.0821

Tabelle B.2.: Experimentelle Atompositionen des $\text{NaB}(\text{OH})_4$ -SOD bei 350 K in fraktionellen Koordinaten.^[88]

Atom	Wyckoff Pos.	x/a	y/a	z/a	occ.
Na	8e	0.196	0.196	0.196	1
Al	6d	0.25	0	0.5	1
Si	6c	0.25	0.5	0	1
O(Käfig)	24i	0.151	0.450	0.141	1
B	2a	0	0	0	1
O(Molekül)	24i	0	0.141	0.927	0.0833
O(Molekül)	24i	0.073	0.859	0	0.0833
O(Molekül)	24i	0.073	0.897	0.103	0.0833
O(Molekül)	12f	0.832	0	0	0.167

Tabelle B.3.: Berechnete Atompositionen des optimierten NaB(OH)₄-SOD in fraktionellen Koordinaten.

Atom	x/a	y/a	z/a	Atom	x/a	y/a	z/a
Na(1)	0.1652	0.1898	0.1626	O(12)	0.4392	0.8654	0.8248
Na(2)	0.7977	0.8336	0.1656	O(13)	0.9337	0.6611	0.6286
Na(3)	0.1937	0.8132	0.8029	O(14)	0.0582	0.3607	0.6282
Na(4)	0.8117	0.1821	0.7959	O(15)	0.0617	0.6705	0.3427
Na(5)	0.6738	0.7097	0.6656	O(16)	0.9370	0.3684	0.3478
Na(6)	0.3175	0.3422	0.6626	O(17)	0.6469	0.6528	0.9279
Na(7)	0.3253	0.6956	0.2959	O(18)	0.6341	0.9633	0.6310
Na(8)	0.6942	0.3137	0.3030	O(19)	0.3444	0.3678	0.9232
Al(1)	0.2453	1.0146	0.4924	O(20)	0.6419	0.0682	0.3248
Al(2)	0.7468	0.0141	0.4804	O(21)	0.3438	0.6507	0.0420
Al(3)	0.4927	0.2620	0.9925	O(22)	0.3476	0.0803	0.6473
Al(4)	1.0003	0.5162	0.2376	O(23)	0.6441	0.3711	0.0566
Al(5)	0.4933	0.7606	0.9804	O(24)	0.3585	0.9486	0.3476
Al(6)	0.9911	0.5071	0.7376	B(1)	0.9959	0.0138	0.9919
Si(1)	0.2438	0.5078	0.9846	O(1-1)	0.1320	0.9255	0.0225
Si(2)	0.7442	0.5106	0.9880	H(1-1)	0.1155	0.8485	0.0981
Si(3)	0.9996	0.2636	0.4846	O(1-2)	0.9330	0.0612	0.1380
Si(4)	0.4905	1.0119	0.2375	H(1-2)	0.8465	0.1265	0.1252
Si(5)	0.9968	0.7632	0.4880	O(1-3)	0.0431	0.1499	0.9096
Si(6)	0.4955	1.0169	0.7375	H(1-3)	0.1266	0.1346	0.8408
O(1)	0.1467	0.4491	0.1282	O(1-4)	0.8728	0.9311	0.9156
O(2)	0.8462	0.5736	0.1286	H(1-4)	0.9029	0.8714	0.8292
O(3)	0.1389	0.5704	0.8478	B(2)	0.4935	0.5115	0.4919
O(4)	0.8369	0.4457	0.8427	O(2-1)	0.4462	0.5744	0.6381
O(5)	0.1395	0.1630	0.4232	H(2-1)	0.3809	0.6609	0.6252
O(6)	0.4271	0.1598	0.1473	O(2-2)	0.5819	0.3754	0.5225
O(7)	0.8546	0.8604	0.4279	H(2-2)	0.6589	0.3919	0.5981
O(8)	0.5587	0.1488	0.8476	O(2-3)	0.5763	0.6346	0.4156
O(9)	0.1363	0.8633	0.5566	H(2-3)	0.6360	0.6045	0.3292
O(10)	0.5441	0.8733	0.1309	O(2-4)	0.3575	0.4642	0.4096
O(11)	0.8567	0.1636	0.5420	H(2-4)	0.3729	0.3808	0.3408

Tabelle B.4.: Berechnete Atompositionen des optimierten NaOB(OH)₂-SOD in fraktionellen Koordinaten.

Atom	x/a	y/a	z/a	Atom	x/a	y/a	z/a
Na(1)	0.1923	0.1774	0.1930	O(9)	0.1420	-0.1659	-0.4394
Na(2)	-0.1879	-0.1939	0.1687	O(10)	-0.4437	-0.1600	0.1520
Na(3)	0.1911	-0.2086	-0.1926	O(11)	-0.1451	0.1422	-0.4380
Na(4)	-0.1803	0.1501	-0.1737	O(12)	0.4389	-0.1595	-0.1598
Na(5)	-0.3076	-0.3159	-0.3133	O(13)	-0.0613	-0.3607	-0.3624
Na(6)	0.3197	0.3172	-0.3409	O(14)	0.0641	0.3413	-0.3696
Na(7)	0.3119	-0.3401	0.3153	O(15)	0.0562	-0.3570	0.3489
Na(8)	-0.3091	0.2988	0.3005	O(16)	-0.0612	0.3312	0.3496
Al(1)	0.2493	-0.0139	-0.5000	O(17)	-0.3479	-0.3665	-0.0655
0Al(2)	-0.2507	-0.0090	0.4950	O(18)	-0.3638	-0.0741	-0.3598
Al(3)	0.4961	0.2347	-0.0066	O(19)	0.3378	0.3351	-0.0689
Al(4)	-0.0020	0.4862	0.2463	O(20)	-0.3580	0.0518	0.3431
Al(5)	0.4980	-0.2627	-0.0046	O(21)	0.3510	-0.3785	0.0543
Al(6)	-0.0039	0.4844	-0.2563	O(22)	0.3548	0.0529	-0.3487
Si(1)	0.2459	0.4822	-0.0037	O(23)	-0.3585	0.3506	0.0557
Si(2)	-0.2541	0.4872	-0.0088	O(24)	0.3609	-0.0766	0.3521
Si(3)	-0.0015	0.2364	0.4955	B(1)	0.0301	0.0048	-0.0128
Si(4)	0.4987	-0.0135	0.2479	O(1-1)	0.0637	0.1508	-0.0683
Si(5)	-0.0014	-0.2611	0.4954	H(1-1)	0.1688	0.1773	-0.0882
Si(6)	0.4985	-0.0136	-0.2545	O(1-2)	0.1622	-0.0675	0.0460
O(1)	0.1522	0.4254	0.1426	H(1-2)	0.1368	-0.1576	0.1029
O(2)	-0.1490	-0.4548	0.1305	O(1-3)	-0.1066	-0.0493	-0.0163
O(3)	0.1415	-0.4532	-0.1402	B(2)	-0.4699	0.4785	-0.4859
O(4)	-0.1622	0.4221	-0.1559	O(2-1)	-0.3379	-0.4627	0.4416
O(5)	0.1362	0.1313	0.4349	H(2-1)	-0.3636	-0.4053	0.3520
O(6)	0.4387	0.1286	0.1482	O(2-2)	-0.4362	0.4223	-0.3402
O(7)	-0.1392	-0.1569	0.4324	H(2-2)	-0.3310	0.4027	-0.3137
O(8)	-0.4359	0.1214	-0.1497	O(2-3)	0.3932	0.4752	0.4602

Tabelle B.5.: Berechnete Atompositionen des optimierten NaBO₂-SOD in fraktionellen Koordinaten.

Atom	x/a	y/a	z/a	Atom	x/a	y/a	z/a
Na(1)	0.1868	0.1858	0.1946	O(6)	0.4342	0.1513	0.1622
Na(2)	-0.2107	-0.1756	0.1945	O(7)	-0.1507	-0.1457	0.4444
Na(3)	0.1868	-0.1755	-0.1765	O(8)	-0.4582	0.1513	-0.1443
Na(4)	-0.2108	0.1859	-0.1767	O(9)	0.1267	-0.1458	-0.4265
Na(5)	-0.3313	-0.2961	-0.3055	O(10)	-0.4581	-0.1411	0.1623
Na(6)	0.3074	0.3063	-0.3054	O(11)	-0.1507	0.1560	-0.4265
Na(7)	0.3074	-0.2962	0.3235	O(12)	0.4342	-0.1411	-0.1442
Na(8)	-0.3313	0.3063	0.3235	O(13)	-0.0792	-0.3472	-0.3515
Al(1)	0.2346	0.0051	-0.4910	O(14)	0.0553	0.3573	-0.3515
Al(2)	-0.2586	0.0051	-0.4910	O(15)	0.0553	-0.3471	0.3694
Al(3)	0.4880	0.2585	0.0090	O(16)	-0.0792	0.3574	0.3695
Al(4)	-0.0120	-0.4949	0.2590	O(17)	-0.3612	-0.3562	-0.0556
Al(5)	0.4880	-0.2483	0.0090	O(18)	-0.3658	-0.0487	-0.3378
Al(6)	-0.0120	-0.4949	-0.2410	O(19)	0.3372	0.3665	-0.0556
Si(1)	0.2356	-0.4949	0.0090	O(20)	-0.3658	0.0589	0.3558
Si(2)	-0.2595	-0.4949	0.0090	O(21)	0.3371	-0.3561	0.0736
Si(3)	-0.0120	0.2576	-0.4910	O(22)	0.3419	0.0589	-0.3378
Si(4)	0.4880	0.0051	0.2590	O(23)	-0.3611	0.3664	0.0736
Si(5)	-0.0120	-0.2474	-0.4910	O(24)	0.3418	-0.0487	0.3557
Si(6)	0.4880	0.0051	-0.2410	B(1)	-0.0121	0.0051	0.0089
O(1)	0.1358	0.4378	0.1485	O(1-1)	0.1308	0.0053	0.0086
O(2)	-0.1597	-0.4276	0.1485	O(1-2)	-0.1550	0.0050	0.0091
O(3)	0.1358	-0.4276	-0.1305	B(2)	0.4881	-0.4949	-0.4910
O(4)	-0.1598	0.4378	-0.1306	O(2-1)	0.4882	-0.3520	-0.4911
O(5)	0.1267	0.1560	0.4444	O(2-2)	0.4881	0.3622	-0.4909

Tabelle B.6.: Berechnete Atompositionen des optimierten $\text{NaBH}_4/\text{NaB}(\text{OH})_3 \cdot \text{OH}$ -SOD in fraktionellen Koordinaten.

Atom	x/a	y/a	z/a	Atom	x/a	y/a	z/a
NA(1)	0.1773	0.2331	0.1820	O(10)	-0.1490	-0.3909	0.1529
NA(2)	-0.1397	-0.1290	0.1884	O(11)	-0.4539	0.1962	-0.1506
NA(3)	0.2252	-0.1606	-0.2086	O(12)	0.1499	-0.3797	-0.1193
NA(4)	-0.2116	0.2492	-0.1988	O(13)	-0.3500	-0.3212	-0.0570
NA(5)	-0.3294	-0.2556	-0.3117	O(14)	0.3528	0.4175	-0.0499
NA(6)	0.3176	0.3554	-0.3180	O(15)	0.3564	-0.2986	0.0813
NA(7)	0.3193	-0.2837	0.3463	O(16)	-0.3461	0.3982	0.0728
NA(8)	-0.3229	0.3814	0.3288	O(17)	-0.3588	0.0043	-0.3527
AL(1)	0.2356	0.0387	0.4586	O(18)	-0.0634	-0.2811	-0.3261
AL(2)	-0.2384	0.0529	-0.4992	O(19)	0.3400	0.0925	-0.3440
AL(3)	0.4956	0.2972	0.0106	O(20)	-0.0679	0.3871	0.3655
AL(4)	-0.0012	-0.4589	0.2639	O(21)	0.4060	-0.0289	0.3747
AL(5)	-0.4865	-0.1986	0.0114	O(22)	0.0638	0.4170	-0.3536
AL(6)	0.0018	-0.4438	-0.2320	O(23)	-0.3312	0.1263	0.3432
SI(1)	0.2557	-0.4422	0.0186	O(24)	0.0589	-0.3216	0.3890
SI(2)	-0.2479	-0.4572	0.0113	O(25)	0.1234	-0.0052	0.2735
SI(3)	0.0132	0.3038	-0.4903	H(25-1)	0.1889	-0.0672	0.2108
SI(4)	-0.4768	0.0492	0.2565	B(1)	-0.4938	-0.4555	-0.4827
SI(5)	-0.0037	-0.2027	-0.4865	H(1-1)	0.4287	0.4651	0.4338
SI(6)	0.4951	0.0492	-0.2514	H(1-2)	-0.4169	-0.3687	0.4408
O(1)	0.1705	0.2278	0.4532	H(1-3)	0.4226	-0.3822	-0.3992
O(2)	-0.1509	-0.1148	0.4471	H(1-4)	-0.4111	0.4642	-0.4052
O(3)	0.1401	-0.1015	-0.4349	B(2)	0.0162	0.0708	-0.0708
O(4)	-0.1131	0.1857	-0.4236	O(2-1)	-0.0804	-0.0501	-0.0939
O(5)	0.4379	0.1839	0.1612	H(2-1)	-0.0607	-0.1243	-0.1754
O(6)	0.1589	0.4928	0.1611	O(2-2)	-0.0413	0.1856	0.0222
O(7)	-0.4053	-0.0812	0.1462	H(2-2)	-0.1332	0.1635	0.0786
O(8)	-0.1458	0.4812	-0.1287	O(2-3)	0.1602	0.0922	-0.1169
O(9)	0.4574	-0.1006	-0.1497	H(2-3)	0.2171	0.0928	-0.2201

Tabelle B.7.: Berechnete Atompositionen des optimierten NaAH-SOD in fraktionellen Koordinaten.

Atom	x/a	y/a	z/a	Atom	x/a	y/a	z/a
Na(1)	0.1781	0.2723	0.2171	O(11)	-0.1989	0.1962	-0.4776
Na(2)	-0.2704	-0.2033	0.1971	O(12)	0.4101	-0.1199	-0.1727
Na(3)	0.2044	-0.2374	-0.2554	O(13)	-0.1021	-0.3235	-0.3756
Na(4)	-0.3642	0.3216	-0.3120	O(14)	0.0077	0.3827	-0.3961
Na(5)	-0.3486	-0.2662	-0.3107	O(15)	0.0004	-0.3110	0.3422
Na(6)	0.2347	0.2939	-0.2795	O(16)	-0.0676	0.3485	0.3101
Na(7)	0.2597	-0.3034	0.2838	O(17)	-0.4003	-0.3375	-0.0740
Na(8)	-0.3319	0.3094	0.2616	O(18)	-0.3944	-0.0083	-0.3532
Al(9)	0.2071	0.0147	0.4817	O(19)	0.2720	0.3651	-0.0237
Al(10)	-0.2976	0.0361	0.4880	O(20)	-0.4050	0.0696	0.3338
Al(11)	0.4430	0.2782	-0.0077	O(21)	0.2967	-0.3289	0.0174
Al(12)	-0.0659	-0.4675	0.2433	O(22)	0.3148	0.0678	-0.3707
Al(13)	0.4522	-0.2255	-0.0190	O(23)	-0.3944	0.3770	0.0190
Al(14)	-0.0513	-0.4804	-0.2733	O(24)	0.3084	-0.0375	0.3264
Si(15)	0.1912	-0.4739	-0.0061	B(1)	0.4017	-0.4719	-0.4124
Si(16)	-0.2971	-0.4811	-0.0302	O(1-1)	0.3930	0.4884	-0.2568
Si(17)	-0.0431	0.2705	0.4704	H(1-1)	0.4549	-0.4496	-0.1942
Si(18)	0.4528	0.0197	0.2342	O(1-2)	0.3332	-0.3281	-0.4463
Si(19)	-0.0454	-0.2180	0.4877	H(1-2)	0.4084	-0.2664	-0.4943
Si(20)	0.4526	0.0276	-0.2644	O(1-3)	0.3178	0.4113	-0.4959
O(1)	0.1048	-0.4908	0.1487	H(1-3)	0.2149	0.4421	0.4983
O(2)	-0.1876	-0.4235	0.0981	O(Brücke)	-0.4435	-0.4767	-0.4522
O(3)	0.0897	-0.4403	-0.1516	B(2)	-0.4131	-0.4243	0.4001
O(4)	-0.2114	0.4706	-0.1813	O(2-1)	-0.2516	-0.4524	0.3780
O(5)	0.0944	0.1616	0.4364	H(2-1)	-0.2071	-0.4419	0.4761
O(6)	0.4064	0.1697	0.1468	O(2-2)	-0.4384	-0.2631	0.3893
O(7)	-0.1866	-0.1140	0.4412	H(2-2)	-0.3506	-0.2120	0.4270
O(8)	0.4783	0.1749	-0.1660	O(2-3)	0.4976	-0.4974	0.2889
O(9)	0.0912	-0.1225	-0.4509	H(2-3)	0.4228	0.4474	0.3453
O(10)	-0.4922	-0.1096	0.1215				

Tabelle B.8.: Berechnete Atompositionen des optimierten NaDAH-SOD in fraktionellen Koordinaten.

Atom	x/a	y/a	z/a	Atom	x/a	y/a	z/a
Na(1)	0.2139	0.1351	0.3088	O(9)	0.0973	-0.3122	-0.4040
Na(2)	-0.2865	-0.3825	0.2614	O(10)	-0.4915	-0.2720	0.1581
Na(3)	0.2198	-0.4243	-0.2173	O(11)	-0.2002	0.0157	-0.4356
Na(4)	-0.3699	0.1358	-0.2778	O(12)	0.4104	-0.2974	-0.1249
Na(5)	-0.3571	-0.4332	-0.2675	O(13)	-0.1085	0.4892	-0.3349
Na(6)	0.2266	0.1160	-0.2291	O(14)	0.0071	0.1967	-0.3442
Na(7)	0.2515	-0.4899	0.3189	O(15)	0.0036	-0.4906	0.3856
Na(8)	-0.3264	0.1168	0.3217	O(16)	-0.0732	0.1812	0.3642
Al(1)	0.2070	-0.1668	-0.4692	O(17)	-0.4084	0.4781	-0.0343
Al(2)	-0.2962	-0.1483	-0.4650	O(18)	-0.3963	-0.1831	-0.3068
Al(3)	0.4491	0.1000	0.0453	O(19)	0.2895	0.2003	0.0094
Al(4)	-0.0641	0.3585	0.2806	O(20)	-0.4035	-0.1158	0.3809
Al(5)	0.4522	-0.4043	0.0316	O(21)	0.2871	-0.4984	0.0541
Al(6)	-0.0582	0.3364	-0.2268	O(22)	0.3134	-0.1046	-0.3213
Si(1)	0.1919	0.3499	0.0330	O(23)	-0.3916	0.2023	0.0867
Si(2)	-0.2997	0.3417	0.0169	O(24)	0.3145	-0.2228	0.3794
Si(3)	-0.0430	0.0906	-0.4833	B(1)	0.4027	0.3440	-0.4106
Si(4)	0.4514	-0.1552	0.2812	O(1-1)	0.4084	0.2801	-0.2618
Si(5)	-0.0463	-0.4008	-0.4672	H(1-1)	0.4404	0.3504	-0.1865
Si(6)	0.4522	-0.1488	-0.2140	O(1-2)	0.4136	-0.4927	-0.3871
O(1)	0.1038	0.3240	0.1853	H(1-2)	0.4205	-0.4397	-0.4808
O(2)	-0.1809	0.4081	0.1329	O(1-3)	0.2702	0.2989	-0.4931
O(3)	0.0927	0.3764	-0.1164	H(1-3)	0.1779	0.3045	-0.4370
O(4)	-0.2198	0.2845	-0.1367	O(Brücke)	-0.4679	0.2867	-0.4919
O(5)	0.0939	-0.0197	0.4806	B(2)	-0.4200	0.3862	0.4005
O(6)	0.4034	0.0023	0.2062	O(2-1)	-0.2600	0.3949	0.4061
O(7)	-0.1861	-0.2966	0.4898	H(2-1)	-0.2245	0.3806	-0.4922
O(8)	0.4850	-0.0046	-0.1116	O(2-2)	-0.4966	0.4674	0.3082

Tabelle B.9.: Berechnete Atompositionen des optimierten NaTAH-SOD in fraktionellen Koordinaten.

Atom	x/a	y/a	z/a	Atom	x/a	y/a	z/a
Na(1)	0.2472	0.2063	0.2359	O(8)	-0.4530	0.1279	-0.1749
Na(2)	-0.2194	-0.2666	0.2302	O(9)	0.1742	-0.1731	-0.4920
Na(3)	0.2945	-0.2902	-0.3009	O(10)	-0.4249	-0.1484	0.1350
Na(4)	-0.3043	0.2836	-0.3066	O(11)	-0.1526	0.1522	-0.4479
Na(5)	-0.2580	-0.2912	-0.2836	O(12)	0.4771	-0.1722	-0.1575
Na(6)	0.2739	0.2316	-0.2660	O(13)	-0.0209	-0.3577	-0.3736
Na(7)	0.3162	-0.3160	0.3067	O(14)	0.0698	0.3323	-0.3806
Na(8)	-0.3044	0.3100	0.2826	O(15)	0.0454	-0.3575	0.3301
Al(1)	0.2719	0.0054	0.4852	O(16)	-0.0499	0.3364	0.3455
Al(2)	-0.2434	-0.0059	0.4868	O(17)	-0.3359	-0.3792	-0.0578
Al(3)	-0.4834	0.2327	-0.0157	O(18)	-0.3679	-0.0650	-0.3763
Al(4)	0.0143	0.4800	0.2335	O(19)	0.3689	0.3465	-0.0649
Al(5)	-0.4843	-0.2721	0.0013	O(20)	-0.3330	0.0475	0.3258
Al(6)	0.0171	0.4854	-0.2694	O(21)	0.3574	-0.3719	0.0496
Si(1)	0.2652	0.4834	-0.0069	O(22)	0.3340	-0.0041	-0.3285
Si(2)	-0.2324	0.4779	-0.0238	O(23)	-0.3227	0.3292	0.0238
Si(3)	-0.0041	0.2300	0.4848	O(24)	0.3807	-0.0626	0.3360
Si(4)	-0.4791	-0.0090	0.2354	B(1)	0.4132	0.3440	0.4867
Si(5)	0.0189	-0.2572	0.4794	O(1-1)	0.3073	0.4609	0.4806
Si(6)	0.4988	-0.0256	-0.2581	H(1-1)	0.2082	0.4220	-0.4936
O(1)	0.1712	0.4217	0.1360	O(1-2)	0.3805	0.2011	0.4813
O(2)	-0.1211	-0.4739	0.1072	O(Brücke)	-0.4404	0.3964	-0.4988
O(3)	0.1654	-0.4727	-0.1528	B(2)	-0.4249	-0.4524	0.4483
O(4)	-0.1492	0.4415	-0.1822	O(2-1)	-0.4551	-0.3494	-0.4367
O(5)	0.1133	0.1080	0.4268	H(2-1)	-0.4397	-0.2460	-0.4680
O(6)	0.4620	0.1323	0.1372	O(2-2)	-0.3924	-0.4260	0.3096
O(7)	-0.1299	-0.1572	0.4497				

C. Tabellen-Schwingungen

Tabelle C.1.: Ergebnisse der Schwingungsberechnungen des $\text{NaBH}_4\text{-SOD}$: Wellenzahlen in cm^{-1} .

IR- $\text{NaBH}_4\text{-SOD}$			
Schwingung	Wellenzahl (berechnet)	Wellenzahl (gemessen)	exp. Zuordnung
$\delta(\text{O-T-O})$	418	436	$\delta(\text{O-T-O})$
$\delta(\text{O-T-O})$	437		
$\delta(\text{O-T-O})$	469		
$\nu_s(\text{T-O-T})$	691	666	$\nu_s(\text{T-O-T})$
$\nu_s(\text{T-O-T})$	735	709	
$\nu_s(\text{T-O-T})$	756	733	
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	960	984	$\nu_{as}(\text{T-O-T})$
	969		
	984		
ν_4	1109	1134	ν_4
$2 \cdot \nu_4$	2218	2239	$2 \cdot \nu_4$
ν_3^{anharm}	2278	2287	ν_3
$\nu_2 + \nu_4$	2398	2387	$\nu_2 + \nu_4$

Tabelle C.2.: Ergebnisse der Schwingungsberechnungen des $\text{NaB(OH)}_4\text{-SOD}$: Wellenzahlen in cm^{-1} .

IR- $\text{NaB(OH)}_4\text{-SOD}$

Schwingung	Wellenzahl (berechnet)	Wellenzahl (gemessen)	exp. Zuordnung
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	387		
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	394		
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	397		
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	405		
$\delta(\text{O-T-O})$	409		
$\delta(\text{O-T-O})$	412		
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	417		
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	426		
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	427		
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	429		
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	433		
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	436		
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	447		
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	449		
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	458		
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	460		
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	463		
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	472		
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	475		
$\delta(\text{B(OH)}_4)$	525		
$\nu_s(\text{T-O-T})$	672		
$\nu_s(\text{T-O-T})$	676		
$\nu_s(\text{T-O-T})$	685		
$\nu_s(\text{T-O-T})$	716		
		426	$\delta(\text{O-T-O})$
		457	$\delta(\text{O-T-O})$
		657	$\nu_s(\text{T-O-T})$
		699	$\nu_s(\text{T-O-T})$

$\nu_s(\text{T-O-T})$	720		
$\nu_s(\text{T-O-T})$	726		
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \nu_s(\text{B(OH)}_4)$	745		
$\nu_s(\text{T-O-T})$	747		
$\nu_s(\text{T-O-T})$	748		
$\delta(\text{B(OH)}_4)$	875		
$\delta(\text{B(OH)}_4)$	878		
$\delta(\text{B(OH)}_4)$	897		
$\delta(\text{B(OH)}_4)$	900	880	nicht zugeordnet
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	925		
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	937		
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	939		
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	944		
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	953		
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	59		
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	967		
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	973		
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	981		
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	983		
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	984	1000	$\nu_{as}(\text{T-O-T})$
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	92		
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	993		
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	995		
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	001		
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	1025		
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	1030		

$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	1052		
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	1056		
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	1062		
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	1089	1111	nicht zugeordnet
$\delta(\text{B(OH)}_4)$	1145		
$\delta(\text{B(OH)}_4)$	1149		
$\delta(\text{B(OH)}_4)$	1187		
$\delta(\text{B(OH)}_4)$	1191	1203	nicht zugeordnet
$\nu(\text{O-H})$	3655		
$\nu(\text{O-H})$	3663		
$\nu(\text{O-H})$	3671		
$\nu(\text{O-H})$	3673	3644	$\nu(\text{O-H})$
$\nu(\text{O-H})$	3677		
$\nu(\text{O-H})$	3679		
$\nu(\text{O-H})$	3694		

Raman-NaB(OH)₄-SOD

Schwingung	Wellenzahl (berechnet)
$t(\text{Na}) + t,\tau(\text{B(OH)}_4)$	44
$t(\text{Na}) + t,\tau(\text{B(OH)}_4)$	53
$t(\text{Na}) + t,\tau(\text{B(OH)}_4)$	61
$t(\text{Na}) + t,\tau(\text{B(OH)}_4)$	66
$t(\text{Na}) + t,\tau(\text{B(OH)}_4)$	72
$t(\text{Na}) + t,\tau(\text{B(OH)}_4)$	76
$t(\text{Na}) + t,\tau(\text{B(OH)}_4)$	82
$t(\text{Na}) + t,\tau(\text{B(OH)}_4)$	87
$t(\text{Na}) + t,\tau(\text{B(OH)}_4)$	90

$t(\text{Na}) + t, \tau(\text{B}(\text{OH})_4)$	96
$t(\text{Na}) + t, \tau(\text{B}(\text{OH})_4)$	105
$t(\text{Na}) + t, \tau(\text{B}(\text{OH})_4)$	115
$t(\text{Na}) + t, \tau(\text{B}(\text{OH})_4)$	116
<hr/>	
$t(\text{Na})$	123
$t(\text{Na})$	133
$t(\text{Na})$	165
<hr/>	
$\delta(\text{O-T-O}) + t(\text{Na})$	183
$\delta(\text{O-T-O})$	192
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B}(\text{OH})_4)$	205
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B}(\text{OH})_4)$	224
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B}(\text{OH})_4)$	232
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B}(\text{OH})_4)$	267
$\delta(\text{O-T-O})$	292
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B}(\text{OH})_4)$	295
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B}(\text{OH})_4)$	302
$\delta(\text{O-T-O})$	303
<hr/>	
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B}(\text{OH})_4)$	313
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B}(\text{OH})_4)$	368
$\delta(\text{B}(\text{OH})_4)$	376
$\delta(\text{B}(\text{OH})_4)$	377
$\delta(\text{B}(\text{OH})_4)$	380
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B}(\text{OH})_4)$	386
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B}(\text{OH})_4)$	394
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B}(\text{OH})_4)$	402
$\delta(\text{O-T-O})$	412

$\delta(\text{B(OH)}_4)$	417
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	426
$\delta(\text{B(OH)}_4)$	436
$\delta(\text{B(OH)}_4)$	447
$\delta(\text{B(OH)}_4)$	449
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	458
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	460
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	463
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	472
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	474
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	481
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	484
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	495
$\delta(\text{B(OH)}_4)$	509
$\delta(\text{B(OH)}_4)$	516
$\delta(\text{B(OH)}_4)$	524
$\nu_s(\text{B(OH)}_4)$	737
$\nu_s(\text{T-O-T})$	745
$\delta(\text{B(OH)}_4)$	875
$\delta(\text{B(OH)}_4)$	897
$\delta(\text{B(OH)}_4)$	900
$\delta(\text{B(OH)}_4)$	936
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	952
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	966
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	972
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	973

$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	983
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	992
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	1001
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	1055
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B(OH)}_4)$	1058
<hr/>	
$\delta(\text{B(OH)}_4)$	1145
$\delta(\text{B(OH)}_4)$	1188
<hr/>	
$\nu(\text{O-H})$	3656
$\nu(\text{O-H})$	3663
$\nu(\text{O-H})$	3672
$\nu(\text{O-H})$	3673
$\nu(\text{O-H})$	3678
$\nu(\text{O-H})$	3679
$\nu(\text{O-H})$	3680
$\nu(\text{O-H})$	3694

Tabelle C.3.: Ergebnisse der Schwingungsberechnungen des $\text{NaH}_2\text{B(OH)}_2\text{-SOD}$: Wellenzahlen in cm^{-1} .

IR- $\text{NaH}_2\text{B(OH)}_2\text{-SOD}$	
Schwingung	Wellenzahl (berechnet)
$\delta(\text{O-T-O})/\tau(\text{B-OH})$	390
$\delta(\text{O-T-O})$	401
$\delta(\text{O-T-O})$	410
$\delta(\text{O-T-O})$	412
$\delta(\text{O-T-O})$	418
$\delta(\text{O-T-O})$	427
$\delta(\text{O-T-O})$	432

$\delta(\text{O-T-O})$	435
$\delta(\text{O-T-O}) + \tau(\text{B-OH})$	447
$\delta(\text{O-T-O}) + \tau(\text{B-OH})$	456
$\delta(\text{O-T-O})$	462
$\delta(\text{O-T-O}) + \tau(\text{B-OH})$	465
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B(OH)}_2)$	466
$\delta(\text{O-T-O}) + \tau(\text{B-OH})$	468
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \tau(\text{B-OH})$	526
$\nu_s(\text{T-O-T})$	678
$\nu_s(\text{T-O-T})$	682
$\nu_s(\text{T-O-T})$	688
$\nu_s(\text{T-O-T})$	722
$\nu_s(\text{T-O-T})$	729
$\nu_s(\text{T-O-T})$	730
$\nu_s(\text{T-O-T})$	749
$\nu_s(\text{T-O-T})$	750
$\nu_s(\text{T-O-T})$	755
$\delta(\text{H}_2\text{B(OH)}_2)$	825
$\nu_s(\text{HO-B-OH})$	880
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \nu_{as}(\text{HO-B-OH})$	902
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{H}_2\text{B(OH)}_2)$	932
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{H}_2\text{B(OH)}_2)$	933
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{H}_2\text{B(OH)}_2)$	935
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{H}_2\text{B(OH)}_2)$	939
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{H}_2\text{B(OH)}_2)$	945
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	963

$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	974
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	978
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	984
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	985
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	989
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	991
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	994
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	1000
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	1022
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	1030
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	1035
<hr/>	
$\delta(\text{H}_2\text{B}(\text{OH})_2)$	1145
$\delta(\text{H}_2\text{B}(\text{OH})_2)$	1238
$\sigma(\text{BH}_2)$	1296
<hr/>	
$\nu^{anharm}(\text{B-H})$	2104
$\nu^{anharm}(\text{B-H})$	2225
$\nu^{anharm}(\text{B-H})$	2227
$\nu(\text{OH})$	3648
$\nu(\text{OH})$	3659
$\nu(\text{OH})$	3662
$\nu(\text{OH})$	3675

Tabelle C.4.: Ergebnisse der Schwingungsberechnungen des $\text{NaHB}(\text{OH})_3\text{-SOD}$: Wellenzahlen in cm^{-1} .

IR- $\text{NaHB}(\text{OH})_3\text{-SOD}$	
Schwingung	Wellenzahl (berechnet)
$\delta(\text{O-T-O})$	396

$\tau(\text{B-O}) + \delta(\text{O-T-O})$	410
$\delta(\text{O-T-O}) + \tau(\text{B-O})$	413
$\delta(\text{O-T-O})$	417
$\delta(\text{O-T-O})$	429
$\delta(\text{O-T-O})$	430
$\delta(\text{O-T-O})$	434
$\tau(\text{B-O}) + \delta(\text{O-T-O})$	456
$\tau(\text{B-O}) + \delta(\text{O-T-O})$	459
$\tau(\text{B-O}) + \delta(\text{O-T-O})$	463
$\delta(\text{O-T-O})$	466
$\tau(\text{B-O}) + \delta(\text{O-T-O})$	469
$\tau(\text{B-O}) + \delta(\text{O-T-O})$	472
$\delta(\text{O-T-O}) + \tau(\text{B-O})$	488
$\tau(\text{B-O}) + \delta(\text{O-T-O})$	506
$\tau(\text{B-O}) + \delta(\text{O-T-O})$	565
$\delta(\text{O-T-O}) + \tau(\text{B-O})$	572
$\tau(\text{B-O})$	597
<hr/>	
$\nu_s(\text{T-O-T})$	678
$\nu_s(\text{T-O-T})$	679
$\nu_s(\text{T-O-T})$	686
$\nu_s(\text{T-O-T})$	720
$\nu_s(\text{T-O-T})$	727
$\nu_s(\text{T-O-T})$	730
$\nu_s(\text{T-O-T})$	748
$\nu_s(\text{T-O-T})$	749
$\nu_s(\text{T-O-T})$	749

$\nu_s(\text{T-O-T})$	752
$\delta(\text{B-OH})$	834
$\nu_{as}(\text{HO-B-OH})$	904
$\nu_{as}(\text{HO-B-OH})$	905
$\nu_{as}(\text{HO-B-OH})$	906
$\nu_{as}(\text{HO-B-OH})$	906
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	925
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	936
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	941
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{H-B(O-H)}_2)$	959
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	961
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	967
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	978
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	979
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{H-B(O-H)}_2)$	983
$\delta(\text{BO-H}) + \nu_{as}(\text{T-O-T})$	985
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	987
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{H-B(O-H)}_2)$	992
$\delta(\text{H-B(O-H)}_2) + \nu_{as}(\text{T-O-T})$	994
$\delta(\text{H-B(O-H)}_2) + \nu_{as}(\text{T-O-T})$	995
$\delta(\text{H-B(O-H)}_2)$	997
$\delta(\text{H-B(O-H)}_2) + \nu_{as}(\text{T-O-T})$	1000
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{H-B(O-H)}_2)$	1019
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	1031
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{H-B(O-H)}_2)$	1041
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	1079

$\delta(\text{H-B(O-H)}_2)$	1116
$\delta(\text{H-B(O-H)}_3)$	1165
$\delta(\text{H-B(O-H)}_2)$	1226
$\nu(\text{B-H})$	2267
$\nu^{\text{anharm}}(\text{B-H})$	2176
$\nu(\text{O-H})$	3625
$\nu(\text{O-H})$	3627
$\nu(\text{O-H})$	3635
$\nu(\text{O-H})$	3638

Tabelle C.5.: Ergebnisse der Schwingungsberechnungen des $\text{NaOB(OH)}_2\text{-SOD}$: Wellenzahlen in cm^{-1} .

IR- $\text{NaOB(OH)}_2\text{-SOD}$	
Schwingung	Wellenzahl (berechnet)
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B-O-H})$	399
$\delta(\text{O-T-O})$	410
$\delta(\text{O-T-O})$	412
$\delta(\text{O-T-O})$	418
$\delta(\text{O-T-O})$	430
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{O=B-(O-H)}_2)$	431
$\delta(\text{O-T-O})$	435
$\delta(\text{O=B-(O-H)}_2)$	444
$\delta(\text{O-T-O})$	457
$\delta(\text{O-T-O})$	464
$\delta(\text{O-T-O})$	468
$\delta(\text{O=B-(O-H)}_2)$	525

$\nu_s(\text{T-O-T}) + \delta(\text{O=B-(O-H)}_2)$	568
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B-O-H})$	594
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B-O-H})$	608
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \delta(\text{O=B-(O-H)}_2)$	645
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \delta(\text{O=B-(O-H)}_2)$	670
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B-O-H})$	679
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B-O-H})$	691
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B-O-H})$	693
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B-O-H})$	722
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B-O-H})$	729
$\nu_s(\text{T-O-T})$	733
$\nu_s(\text{T-O-T})$	743
$\nu_s(\text{T-O-T})$	756
$\nu_s(\text{T-O-T})$	760
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B-O-H})$	765
$\nu_{as}(\text{O=B-O}_2) + \delta(\text{B-O-H})$	942
$\nu_{as}(\text{O=B-O}_2) + \delta(\text{B-O-H})$	947
$\nu_{as}(\text{O=B-O}_2) + \delta(\text{B-O-H})$	948
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	961
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	964
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B-O-H})$	969
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	972
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	976
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	984
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	986
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	994

$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	999
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B-O-H})$	1010
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B-O-H})$	1011
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B-O-H})$	1038
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B-O-H})$	1047
$\nu_{as}(\text{O=B-O}_2) + \delta(\text{B-O-H})$	1192
$\nu_{as}(\text{O=B-O}_2) + \delta(\text{B-O-H})$	1198
$\nu_{as}(\text{O=B-O}_2) + \delta(\text{B-O-H})$	1559
$\nu_{as}(\text{O=B-O}_2) + \delta(\text{B-O-H})$	1563
$\nu(\text{O-H})$	3501
$\nu(\text{O-H})$	3504
$\nu(\text{O-H})$	3672
$\nu(\text{O-H})$	3673

Tabelle C.6.: Ergebnisse der Schwingungsberechnungen des NaBO₂-SOD: Wellenzahlen in cm⁻¹.

IR-NaBO ₂ -SOD	
Schwingung	Wellenzahl (berechnet)
$\delta(\text{O-T-O})$	420
$\delta(\text{O-T-O})$	421
$\delta(\text{O-T-O})$	435
$\delta(\text{O-T-O})$	436
$\delta(\text{O-T-O})$	468
$\delta(\text{O-T-O})$	469
$\delta(\text{BO}_2)$	559
$\nu_s(\text{T-O-T})$	683
$\nu_s(\text{T-O-T})$	691

ν_s (T-O-T)	730
ν_s (T-O-T)	734
ν_s (T-O-T)	750
ν_s (T-O-T)	753
ν_s (T-O-T)	763
ν_{as} (T-O-T)	960
ν_{as} (T-O-T)	962
ν_{as} (T-O-T)	977
ν_{as} (T-O-T)	985
ν_{as} (T-O-T)	995
ν_{as} (T-O-T)	1097
ν_{as} ($^{11}\text{BO}_2$)	1996
	1997
ν_{as} ($^{10}\text{BO}_2$)	2069
	2070

Tabelle C.7.: Ergebnisse der Schwingungsberechnungen des $\text{NaBH}_4/\text{NaB}(\text{OH})_3 \cdot \text{OH-SOD}$: Wellenzahlen in cm^{-1} .

IR- $\text{NaBH}_4/\text{NaB}(\text{OH})_3 \cdot \text{OH-SOD}$	
Schwingung	Wellenzahl (berechnet)
$\delta(\text{O-T-O})$	375
$\delta(\text{O-T-O})$	396
$\delta(\text{O-T-O})$	401
$\delta(\text{O-T-O})$	404
$\delta(\text{O-T-O})$	408
$\delta(\text{O-T-O})$	413
$\delta(\text{O-T-O})$	415

$\delta(\text{O-T-O})$	418
$\delta(\text{O-T-O})$	425
$\delta(\text{O-T-O})$	430
$\delta(\text{O-T-O})$	432
$\delta(\text{O-T-O})$	439
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B(OH)}_3)$	447
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B(OH)}_3)$	458
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B(OH)}_3)$	462
$\delta(\text{O-T-O})$	468
$\delta(\text{O-T-O})$	472
$\delta(\text{O-T-O})$	508
$\delta(\text{O-T-O})$	531
$\tau (\text{Al-OH})$	540
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B(OH)}_3)$	589
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B(OH)}_3)$	602
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B(OH)}_3)$	611
$\nu_s(\text{T-O-T})$	627
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \tau(\text{B-OH})$	667
$\nu_s(\text{T-O-T})$	679
$\nu_s(\text{T-O-T})$	684
$\nu_s(\text{T-O-T})$	697
$\nu_s(\text{T-O-T})$	708
$\nu_s(\text{T-O-T})$	721
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \tau(\text{B-OH})$	727
$\nu_s(\text{T-O-T})$	741
$\nu_s(\text{T-O-T})$	747

$\nu_s(\text{T-O-T})$	752
$\nu_s(\text{T-O-T})$	755
$\nu_s(\text{T-O-T})$	761
$\nu_s(\text{T-O-T})$	768
$\nu_s(\text{B(OH)}_3)$	848
$\delta(\text{AlOH})$	867
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \nu_s(\text{B(OH)}_3)$	895
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	910
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{BOH})$	933
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	939
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	956
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{BOH})$	960
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{BOH})$	966
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{BOH})$	969
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	973
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	976
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	979
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	982
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	988
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	995
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B(OH)}_3)$	1000
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	1002
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	1016
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	1019
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{BOH})$	1028
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{BOH})$	1032

$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{BOH})$	1044
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{BOH})$	1052
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B(OH)}_3)$	1076
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{BOH})$	1085
ν_4	1107
$\tau (\text{B-OH})$	1123
$\nu_{as} (\text{B(OH)}_3) + \delta (\text{BOH})$	1309
$\nu_{as} (\text{B(OH)}_3)$	1458
$2\nu_4$	2214
ν_3^{anharm}	2258
	2269
	2276
$\nu_2 + \nu_4$	2388
$\nu (\text{OH})$	2385
	3306
	3651

Tabelle C.8.: Ergebnisse der Schwingungsberechnungen des NaAH-SOD: Wellenzahlen in cm^{-1} .

IR-NaAH-SOD	
Schwingung	Wellenzahl (berechnet)
$\delta(\text{O-T-O})$	377
$\delta(\text{O-T-O})$	381
$\delta(\text{O-T-O})$	382
$\delta(\text{O-T-O})$	388
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B}_2\text{O(OH)}_6)$	390
$\delta(\text{O-T-O})$	395

$\delta(\text{O-T-O})$	400
$\delta(\text{O-T-O})$	407
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6)$	412
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6)$	413
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6)$	418
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6)$	427
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6)$	431
$\delta(\text{O-T-O})$	434
$\delta(\text{O-T-O})$	443
$\delta(\text{O-T-O})$	445
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6)$	448
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6)$	451
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6)$	461
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6)$	501
$\delta(\text{O-T-O})$	529
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6)$	537
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6)$	553
$\nu_s(\text{T-O-T})$	580
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \tau(\text{B-OH})$	595
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6)$	626
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6)$	626
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \tau(\text{B-OH})$	628
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \tau(\text{B-OH})$	649
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \tau(\text{B-OH})$	659
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \tau(\text{B-OH})$	665
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \tau(\text{B-OH})$	681

$\nu_s(\text{T-O-T}) + \tau(\text{B-OH})$	688
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \tau(\text{B-OH})$	693
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \tau(\text{B-OH})$	714
$\nu_s(\text{T-O-T})$	720
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6)$	726
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \tau(\text{B-OH})$	734
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \tau(\text{B-OH})$	743
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \tau(\text{B-OH})$	747
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \nu_s(\text{B}(\text{OH})_3) + \delta(\text{BO-H})$	775
$\tau(\text{B-OH})$	838
$\delta(\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6)$	899
$\delta(\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6)$	917
$\nu_{as}(\text{T-O-T})/\delta(\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6)$	927
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	933
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	942
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6)$	956
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6)$	960
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6)$	965
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6)$	970
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6)$	971
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6)$	977
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6)$	980
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6)$	984
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_6)$	989
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	990
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	998

$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	1001
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	1006
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	1007
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	1015
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	1022
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	1034
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	1042
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	1045
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	1049
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	1053
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	1061
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	1076
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	1089
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	1111
$\delta(\text{B(OH)}_3)$	1141
$\delta(\text{B(OH)}_3)$	1151
$\delta(\text{B(OH)}_3)$	1201
$\delta(\text{B}_2\text{O(OH)}_6)$	1244
$\delta(\text{B}_2\text{O(OH)}_6)$	1295
$\delta(\text{B}_2\text{O(OH)}_6)$	1335
	3335
	3354
$\nu_s(\text{O-H})$	3389
	3429
	3530
	3584

Tabelle C.9.: Ergebnisse der Schwingungsberechnungen des NaDAH-SOD: Wellenzahlen in cm^{-1} .

IR-NaDAH-SOD	
Schwingung	Wellenzahl (berechnet)
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{O}_2\text{B}_2(\text{OH})_4)$	378
$\delta(\text{O-T-O})$	387
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{O}_2\text{B}_2(\text{OH})_4)$	388
$\delta(\text{O-T-O})$	389
$\delta(\text{O-T-O})$	393
$\delta(\text{O-T-O})$	398
$\delta(\text{O-T-O})$	401
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{O}_2\text{B}_2(\text{OH})_4)$	408
$\delta(\text{O-T-O})$	410
$\delta(\text{O-T-O})$	416
$\delta(\text{O-T-O})$	427
$\delta(\text{O-T-O})$	440
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{O}_2\text{B}_2(\text{OH})_4)$	443
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{O}_2\text{B}_2(\text{OH})_4)$	448
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{O}_2\text{B}_2(\text{OH})_4)$	454
$\delta(\text{O-T-O})$	458
$\delta(\text{O-T-O})$	460
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{O}_2\text{B}_2(\text{OH})_4)$	562
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{O}_2\text{B}_2(\text{OH})_4)$	583
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \tau(\text{B-OH})$	629
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \tau(\text{B-OH})$	642
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \tau(\text{B-OH})$	647

$\nu_s(\text{T-O-T}) + \tau(\text{B-OH})$	656
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \tau(\text{B-OH})$	669
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \tau(\text{B-OH})$	683
$\nu_s(\text{T-O-T})$	686
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \tau(\text{B-OH})$	698
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \tau(\text{B-OH})$	702
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \tau(\text{B-OH})$	716
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \tau(\text{B-OH})$	720
$\nu_s(\text{T-O-T})$	725
$\nu_s(\text{T-O-T})$	732
$\nu_s(\text{T-O-T})$	737
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \tau(\text{B-OH})$	740
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \tau(\text{B-OH})$	742
$\nu_s(\text{OBO}_2)$	854
$\delta(\text{O}_2\text{B}_2(\text{OH})_4)$	915
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	928
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{O}_2\text{B}_2(\text{OH})_4)$	942
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{O}_2\text{B}_2(\text{OH})_4)$	946
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{O}_2\text{B}_2(\text{OH})_4)$	952
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	960
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	965
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	971
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	973
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	978
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{O}_2\text{B}_2(\text{OH})_4)$	981
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	985

$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	989
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{O}_2\text{B}_2(\text{OH})_4)$	996
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	1005
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	1012
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	1014
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	1028
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	1045
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{O}_2\text{B}_2(\text{OH})_4)$	1052
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B}(\text{OH})_3)$	1086
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B}(\text{OH})_3)$	1091
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B}(\text{OH})_3)$	1112
$\nu_{as}(\text{BO-B-R}) + \delta(\text{B-O-H})$	1145
$\delta(\text{O}_2\text{B}_2(\text{OH})_4)$	1188
$\delta(\text{O}_2\text{B}_2(\text{OH})_4)$	1209
$\nu_{as}(\text{O=B-R}) + \delta(\text{B-O-H})$	1544
$\nu(\text{O-H})$	3435
$\nu(\text{O-H})$	3531
$\nu(\text{O-H})$	3561
$\nu(\text{O-H})$	3596

Tabelle C.10.: Ergebnisse der Schwingungsberechnungen des NaTAH-SOD: Wellenzahlen in cm^{-1} .

IR-NaTAH-SOD	
Schwingung	Wellenzahl (berechnet)
$\delta(\text{O-T-O})$	380
$\delta(\text{O-T-O})$	391
$\delta(\text{O-T-O})$	393

$\delta(\text{O-T-O})$	399
$\delta(\text{O-T-O})$	403
$\delta(\text{O-T-O})$	407
$\delta(\text{O-T-O})$	415
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{O}_2\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_2)$	417
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{O}_2\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_2)$	425
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{O}_2\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_2)$	434
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{O}_2\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_2)$	442
$\delta(\text{O-T-O})$	448
$\delta(\text{O-T-O})$	454
$\delta(\text{O-T-O})$	457
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{O}_2\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_2)$	462
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{O}_2\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_2)$	464
$\delta(\text{O-T-O}) + \delta(\text{O}_2\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_2)$	515
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \delta(\text{O}_2\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_2)$	613
$\nu_s(\text{T-O-T})$	628
$\nu_s(\text{T-O-T})$	657
$\nu_s(\text{T-O-T})$	673
$\nu_s(\text{T-O-T})$	681
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \delta(\text{O}_2\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_2)$	688
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \delta(\text{O}_2\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_2)$	697
$\nu_s(\text{T-O-T})$	713
$\nu_s(\text{T-O-T})$	717
$\nu_s(\text{T-O-T})$	722
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \delta(\text{O}_2\text{B}_2\text{O}(\text{OH})_2)$	730
$\nu_s(\text{T-O-T})$	744

$\nu_s(\text{T-O-T})$	748
$\nu_s(\text{T-O-T})$	756
$\nu_s(\text{T-O-T}) + \tau (\text{B-OH})$	775
$\tau(\text{B-OH})$	842
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	917
$\nu_s(\text{HO-B-O}_2)$	923
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	944
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	959
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	963
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	965
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	971
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	984
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta (\text{B-O-H})$	987
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	990
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta (\text{B-O-H})$	992
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	997
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta (\text{B-O-H})$	1003
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	1014
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	1017
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	1025
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta (\text{B-O-H})$	1030
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta (\text{B-O-H})$	1035
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	1041
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B-O-H})$	1060
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B-O-H})$	1068
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B-O-H})$	1076

$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B-O-H})$	1094
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B-O-H})$	1114
$\nu_{as}(\text{T-O-T}) + \delta(\text{B-O-H})$	1123
$\nu_{as}(\text{BO}_3) + \delta(\text{B-O-H})$	1128
$\nu_{as}(\text{BO}_3) + \delta(\text{B-O-H})$	1187
$\nu_{as}(\text{BO}_3) + \delta(\text{B-O-H})$	1241
	1490
$\nu_{as}(\text{O=B-R}) + \delta(\text{B-O-H})$	1543
	3349
$\nu(\text{O-H})$	3425

Tabelle C.11.: Ergebnisse der Schwingungsberechnungen des NaTAH-SOD: Wellenzahlen in cm^{-1} .

IR-NaCO ₃ -SOD	
Schwingung	Wellenzahl (berechnet)
$\delta(\text{O-T-O})$	402
$\delta(\text{O-T-O})$	402
$\delta(\text{O-T-O})$	402
$\delta(\text{O-T-O})$	405
$\delta(\text{O-T-O})$	406
$\delta(\text{O-T-O})$	416
$\delta(\text{O-T-O})$	429
$\delta(\text{O-T-O})$	432
$\delta(\text{O-T-O})$	432
$\delta(\text{O-T-O})$	468
$\delta(\text{O-T-O})$	471
$\delta(\text{O-T-O})$	471

$\nu_s(\text{T-O-T})$	685
$\nu_s(\text{T-O-T})$	687
$\nu_s(\text{T-O-T})$	687
$\nu_s(\text{T-O-T})$	729
$\nu_s(\text{T-O-T})$	733
$\nu_s(\text{T-O-T})$	733
$\nu_s(\text{T-O-T})$	747
$\nu_s(\text{T-O-T})$	747
$\nu_s(\text{T-O-T})$	748
$\nu_s(\text{T-O-T})$	759
$\nu_s(\text{T-O-T})$	759
$\nu_s(\text{T-O-T})$	763
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	965
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	969
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	969
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	981
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	981
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	982
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	992
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	993
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	994
$\nu_{as}(\text{T-O-T})$	1000
$\nu_{as}(\text{CO}_3)$	1462
	1463

Tabelle C.12.: Ergebnisse der Schwingungsberechnungen des NaBO_2 : Wellenzahlen in cm^{-1} .

IR- NaBO_2	
Schwingung	Wellenzahl (berechnet)
$\delta(\text{O}_3\text{B})$	663
$\nu_{as}(\text{B}_3\text{O}_9)$	938
$\nu_{as}(\text{BO}_2)$	1222
$\nu_{as}(\text{BO}^-)/\delta(\text{BO}_2)$	1448

Tabelle C.13.: Ergebnisse der Schwingungsberechnungen des B_2O_3 : Wellenzahlen in cm^{-1} .

IR- B_2O_3	
Schwingung	Wellenzahl (berechnet)
$\delta(\text{O}_3\text{B})$	560
$\delta(\text{O}_3\text{B})$	581
$\delta(\text{O}_3\text{B})$	606
$\delta(\text{O}_3\text{B})$	663
$\delta(\text{BO}_2)$	665
$\nu_{as}(\text{BO}_3)$	1159
$\nu_{as}(\text{BO}_3)$	1256
$\nu_{as}(\text{BO}_3)$	1292
$\nu_{as}(\text{BO}_3)$	1376
$\nu_{as}(\text{BO}_3)$	1471

D. Abbildungen

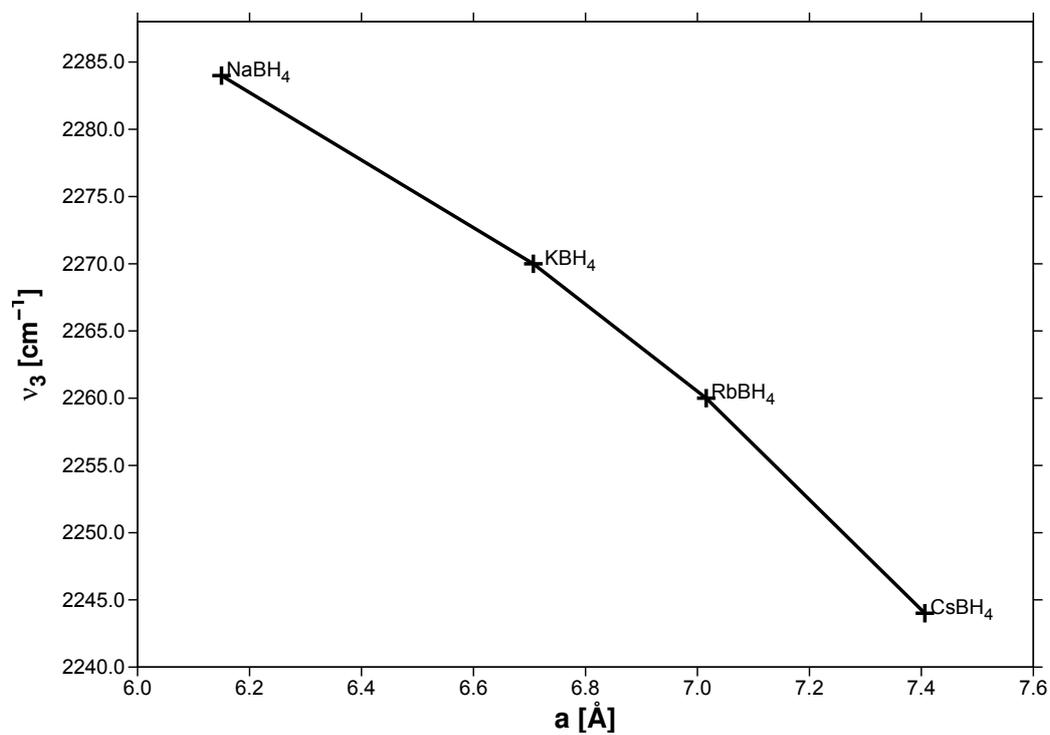


Abbildung D.1.: Gemessene antisymmetrische Streckschwingungen (ν_3) der verschiedenen MBH₄ gegen den Gitterparameter a .^[16]

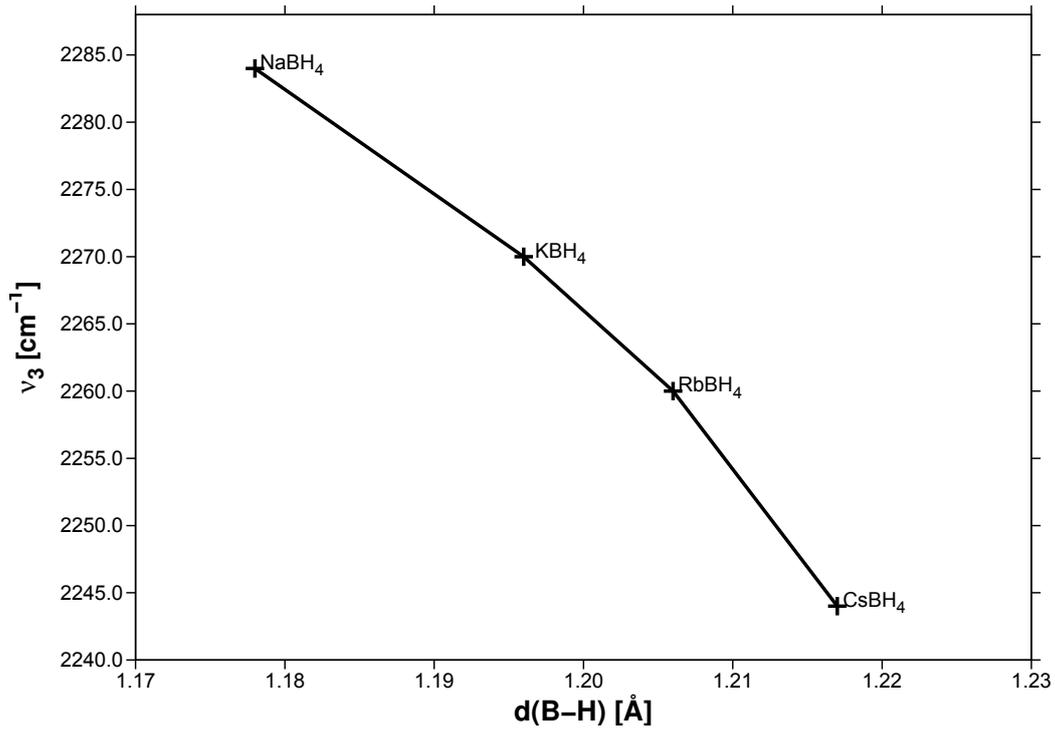


Abbildung D.2.: Gemessene antisymmetrische Streckschwingungen (ν_3) der verschiedenen MBH_4 gegen den B-H-Abstand $d(\text{B-H})$.^[16]

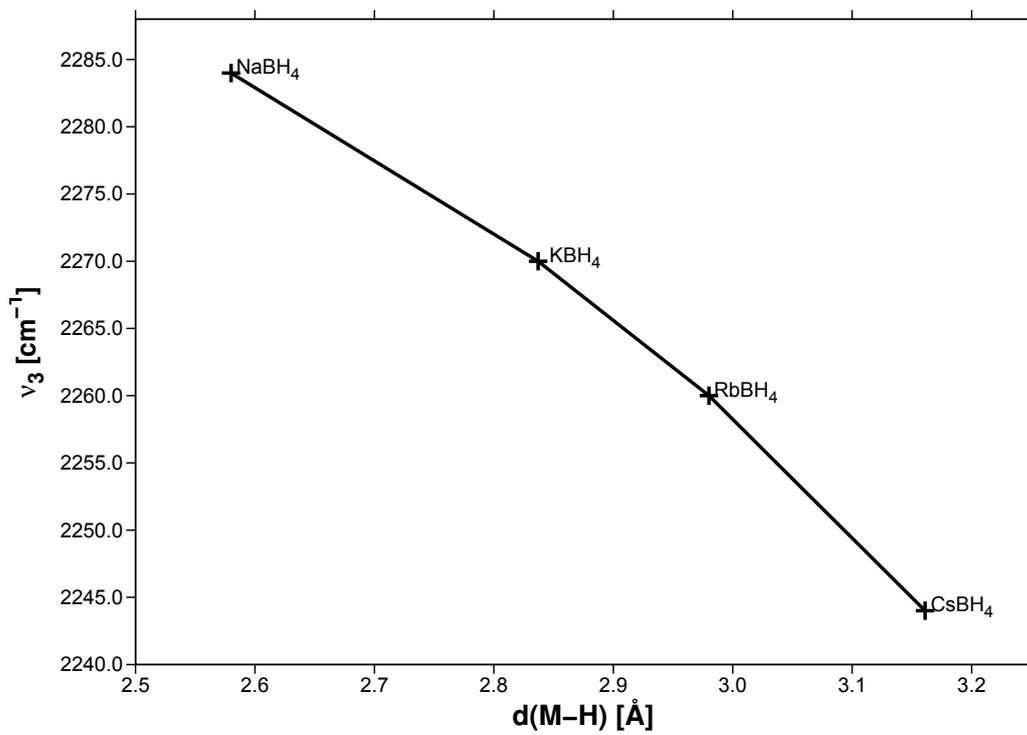


Abbildung D.3.: Gemessene antisymmetrische Streckschwingungen (ν_3) der verschiedenen MBH_4 gegen den M-H-Abstand $d(\text{M-H})$.^[16]

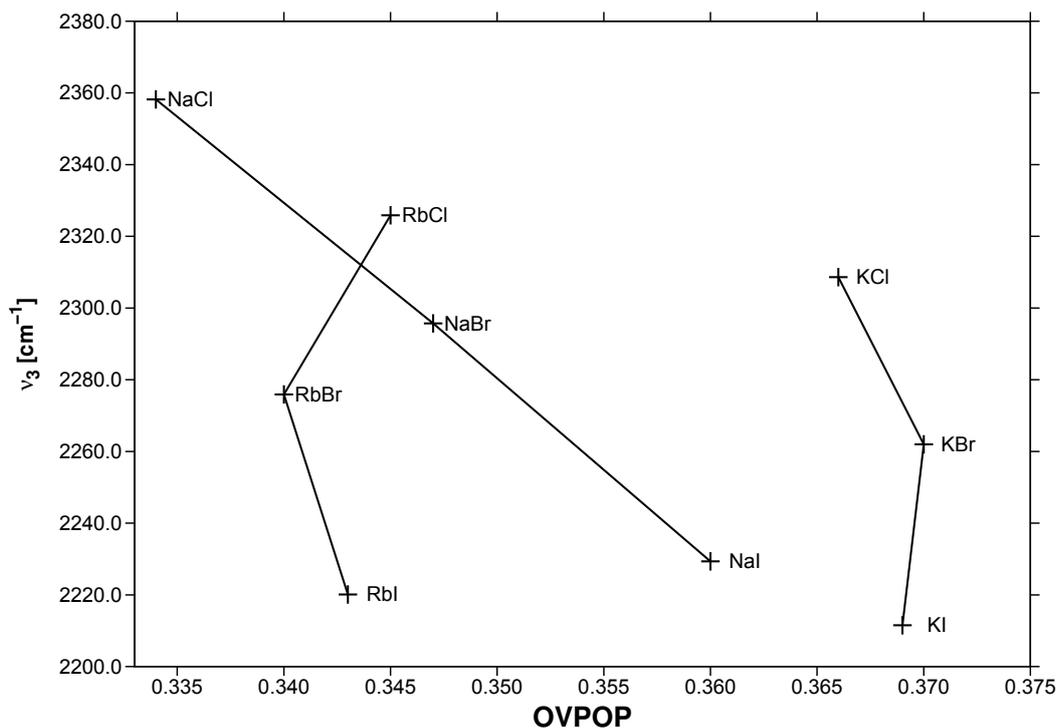


Abbildung D.4.: Berechnete anharmonisch korrigierte Frequenzen der antisymmetrischen Streckerschwingungen (ν_3) der verschiedenen BH_4^- in MX ($\text{M}(\text{BH}_4)_{0,25}\text{X}_{0,75}$) gegen die Mulliken-Überlappungspopulation OVPOP.

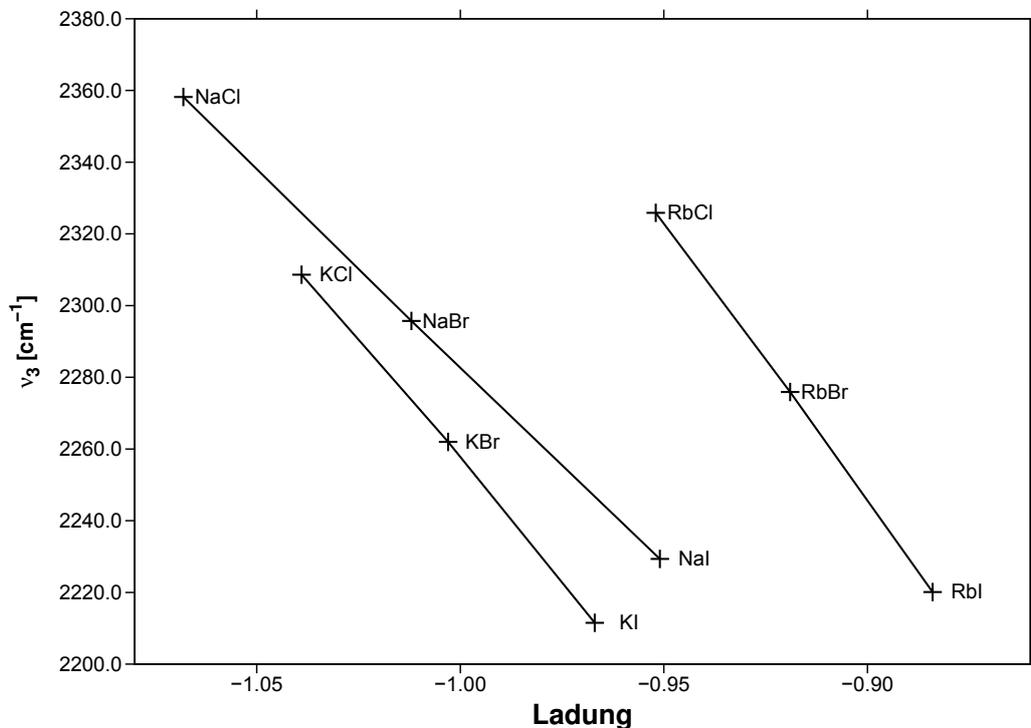


Abbildung D.5.: Berechnete anharmonisch korrigierte Frequenzen der antisymmetrischen Streckerschwingungen (ν_3) der verschiedenen BH_4^- in MX ($\text{M}(\text{BH}_4)_{0,25}\text{X}_{0,75}$) gegen die Mulliken-Gesamtladung der BH_4^- -Einheit.

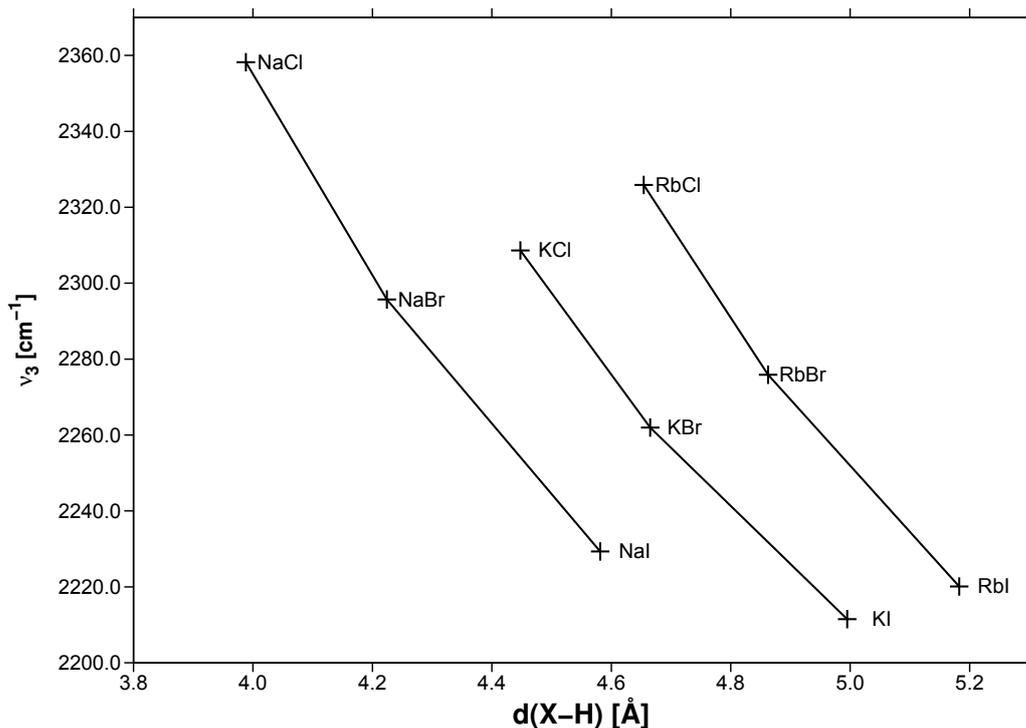


Abbildung D.6.: Berechnete anharmonisch korrigierte Frequenzen der antisymmetrischen Streckerschwingungen (ν_3) der verschiedenen BH_4^- in MX ($\text{M}(\text{BH}_4)_{0.25}\text{X}_{0.75}$) gegen den X-H-Abstand $d(\text{X-H})$.

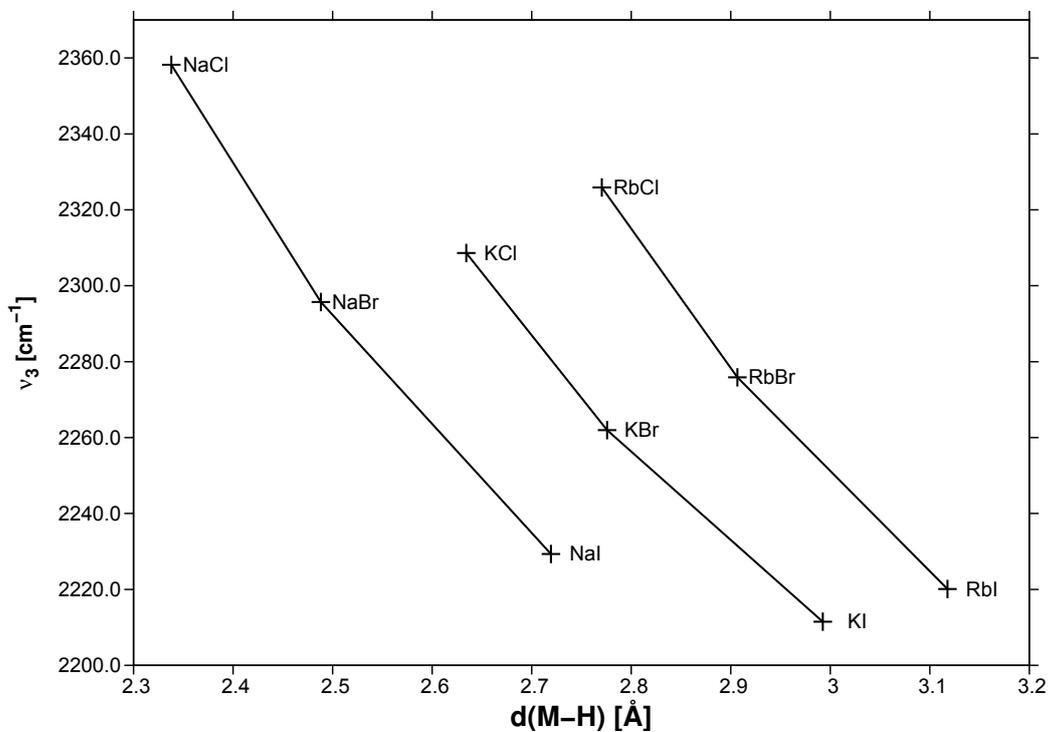


Abbildung D.7.: Berechnete anharmonisch korrigierte Frequenzen der antisymmetrischen Streckerschwingungen (ν_3) der verschiedenen BH_4^- in MX ($\text{M}(\text{BH}_4)_{0.25}\text{X}_{0.75}$) gegen den M-H-Abstand $d(\text{M-H})$.

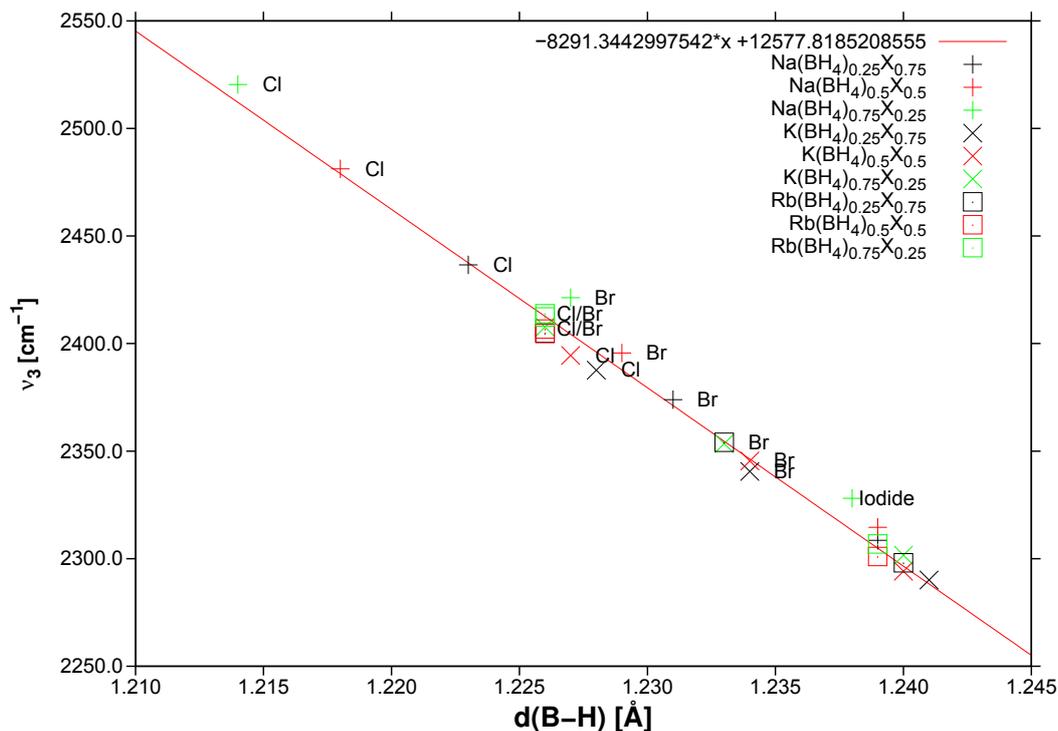


Abbildung D.8.: Berechnete gemittelte Frequenz der antisymmetrischen Streck-schwingungen (ν_3) der verschiedenen BH_4^- in MX unterschiedlicher Zusammensetzung gegen den B-H-Abstand $d(\text{B-H})$; Regression (rot): $\nu_3 = -8291,34 \frac{\text{cm}^{-1}}{\text{\AA}} \cdot d(\text{B-H}) + 12577,82 \text{ cm}^{-1}$.

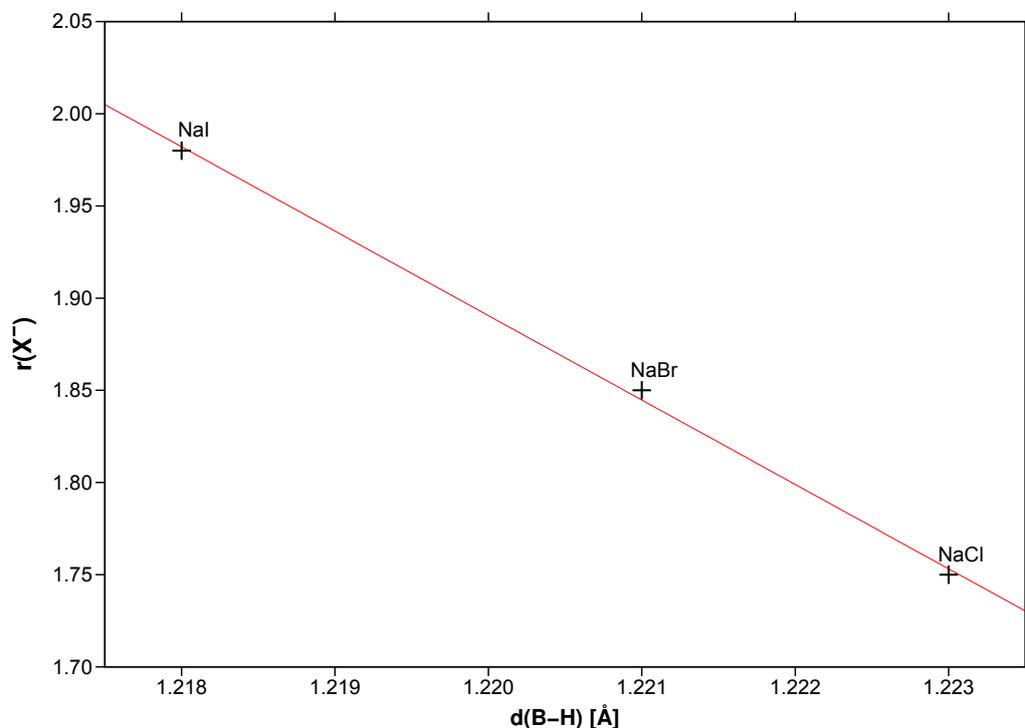


Abbildung D.9.: *van-der-Waals*-Radien der Halogene ($r(\text{X}^-)$)^[101] gegen den berechneten B-H-Abstand $d(\text{B-H})$ der verschiedenen BH_4^- in MX ($\text{M}(\text{BH}_4)_{0,25}\text{X}_{0,75}$); Regression (rot): $r(\text{X}^-) = -45,79 \cdot d(\text{B-H}) + 57,75 \text{ \AA}$.

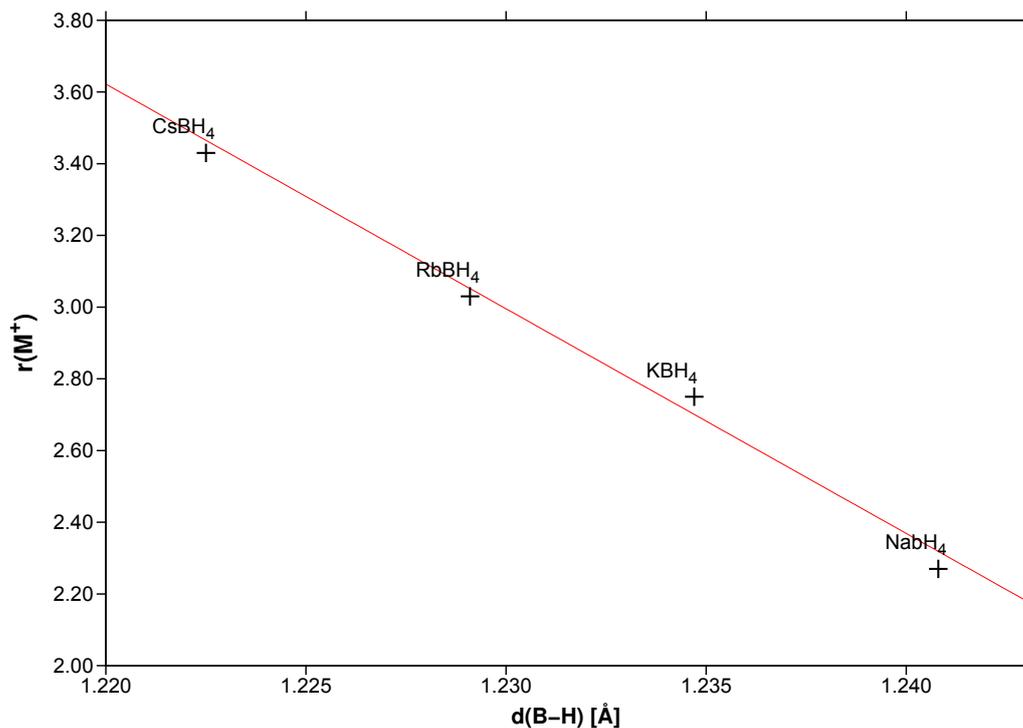


Abbildung D.10.: *van-der-Waals*-Radien der Alkalimetalle $(r(M^+))^{[101,102]}$ gegen den berechneten B-H-Abstand $d(B-H)$ der verschiedenen BH_4^- in MX ($M(BH_4)_{0.25}X_{0.75}$); Regression (rot): $r(M^+) = -62.67 \cdot d(B-H) + 80.08 \text{ \AA}$.

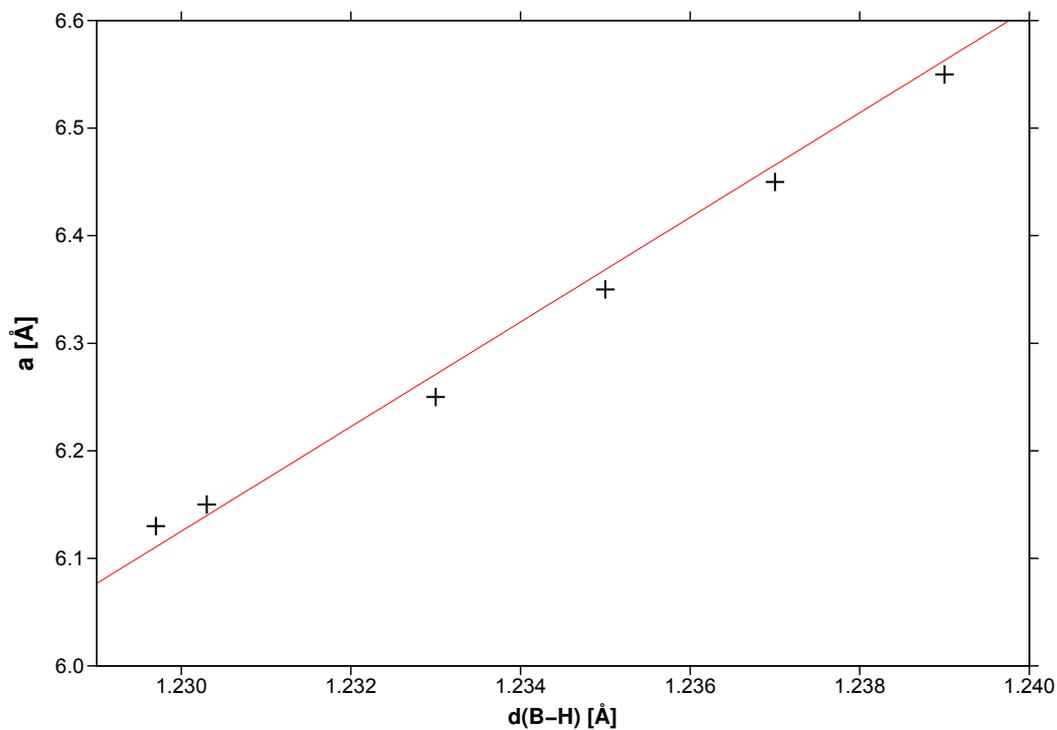


Abbildung D.11.: Gitterparameter a gegen den berechneten B-H-Abstand $d(B-H)$ von $NaBH_4$; Regression (rot): $a = 48.64 \cdot d(B-H) - 53.71 \text{ \AA}$.

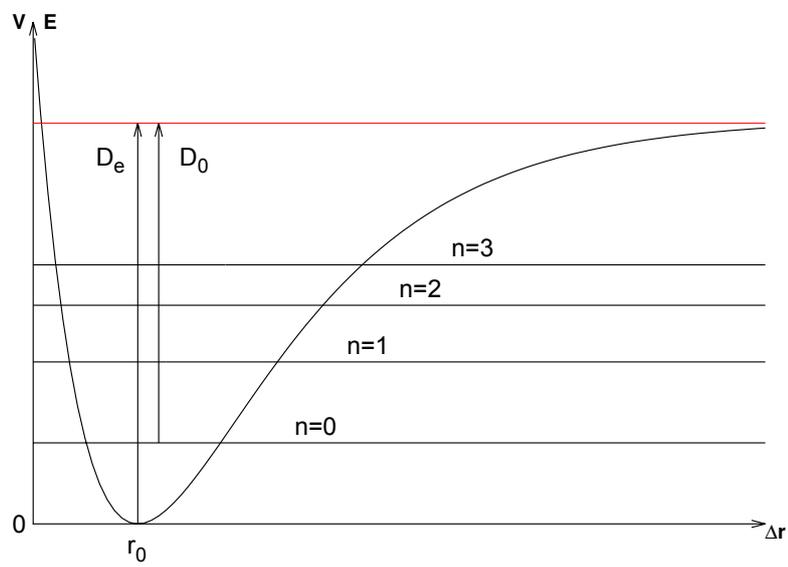


Abbildung D.12.: Schematische Darstellung des anharmonischen Oszillators; Potentielle Energie V gegen Auslenkung Δr .