

Die SF_5O_x -Radikale, $x = 0-3^{**}$

Marc Kronberg, Stefan von Ahsen, Helge Willner* und Joseph S. Francisco*

Schwefelhexafluorid, SF_6 , hat über seinen ursprünglichen Einsatz als Isolier- und Funkenlöschgas in der Hochspannungstechnik^[1] hinaus breite Anwendung gefunden. Es wird beispielsweise beim Plasma-Ätzverfahren in der Halbleiterfertigung benötigt.^[2] SF_6 ist hierbei eine gute Fluoratomquelle und enthält keinen Kohlenstoff, der zu Ablagerungen beim Plasmaätzen führen würde.^[3-5] Besonders wichtige Eigenschaften von SF_6 sind seine Nichtbrennbarkeit und chemische Trägheit. Überraschend fanden Umweltbedenken hinsichtlich des Langzeitgebrauchs von SF_6 erst jüngst Beachtung, nachdem eine steigende SF_6 -Konzentration in der Atmosphäre nachgewiesen wurde.^[6,7] Mittlerweile wird Schwefelhexafluorid in atmosphärische und klimatische Modelle mit einbezogen, vor allem auch wegen seines hohen GWP (global warming potential), das etwa 23900fach höher ist als das von CO_2 .^[8] Die Abbauprodukte von SF_6 in elektrischen Entladungen wurden in neueren Arbeiten untersucht.^[9-12] Die Hauptprodukte sind SOF_2 , SO_2F_2 und SF_4O , jedoch blieben die Bildungsmechanismen unklar.^[13,14] Der Nachweis des noch stärkeren Treibhausgases SF_5CF_3 neben SF_6 in stratosphärischen Luftproben macht die Fragen nach den Eigenschaften und Auswirkungen dieser Verbindungen in unserer Umwelt und nach den Abbau- und Folgeprodukten noch dringlicher.^[15] Der molare Anteil von SF_5CF_3 bezogen auf SF_6 beträgt zurzeit etwa 4 %.

Gegenstand dieser Arbeit sind das SF_5 -Radikal, ein Photolyseprodukt von SF_6 oder SF_5CF_3 , und die durch Oxidation entstehenden Radikale SF_5O , SF_5OO und SF_5OOO , die erstmals spektroskopisch charakterisiert wurden.

SF_5 -Radikal: Smardzewski et al.^[16] beobachteten bei der photochemischen Zersetzung von SF_5X -Verbindungen ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{SF}_5$) und bei der Umsetzung von SF_4 mit Fluoratomen in Argonmatrix zwei neue IR-Absorptionen bei 812 und 552 cm^{-1} , die das Vorliegen von SF_5 bewiesen. Andrews et al.^[17] isolierten ebenfalls das SF_5 -Radikal in einer Argonmatrix und konnten eine weitere Bande bei 885 cm^{-1} dem SF_5 zuordnen. Danach wurden weder weitere Details des IR-Spektrums noch sein UV-Spektrum veröffentlicht.

Das SF_5 -Radikal weist C_{4v} -Symmetrie auf. Folglich sind von den neun zu erwartenden Normalschwingungen nur die drei A_1 - und drei E -Schwingungen IR-aktiv, die beiden B_1 -Schwingungen und eine B_2 -Schwingung können nicht im IR-Spektrum beobachtet werden. Um alle sechs möglichen Grundschnungen im IR-Spektrum zu finden, war eine deutlich effizientere Synthese von SF_5 notwendig. Die Synthese gelang durch Blitzthermolyse der Vorstufen S_2F_{10} .^[18]

Tabelle 1: Berechnete [B3LYP/6-311++G(3df,3pd)] und beobachtete IR-Bandenlagen und -intensitäten der matrixisolierten Radikale SF_5 und SF_5OO .

SF ₅						SF ₅ OO				
Ne		Ar	ber. ^[a,b]			O ₂		ber. ^[a,b]		
$\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	rel. Int.	$\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	rel. Int.		$\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	rel. Int.	$\bar{\nu}$ [cm ⁻¹]	rel. Int.	
891.7	15	887	862	16	$\nu_1 A_1$	1135	6.1	1217	14	$\nu_1 A'$
817.8	100	797	778	100	$\nu_7 E$	929	81	892	94	$\nu_2 A'$
633.0	2.4	631	601	0.90	$\nu_2 A_1$	919	100	880	100	$\nu_{13} A''$
			553	—	$\nu_5 B_2$	870	65	855	71	$\nu_3 A'$
553.4	6.6	552	522	2.9	$\nu_3 A_1$	693	2.0	653	0.88	$\nu_4 A'$
524.7	1.1	524	494	0.01	$\nu_8 E$			622	0.09	$\nu_5 A'$
			437	—	$\nu_4 B_1$			606	0.01	$\nu_6 A'$
387.2	0.6	384	339	0.01	$\nu_9 E$	602	17	582	12	$\nu_7 A'$
			226	—	$\nu_6 B_2$	555	1.6	551	3.0	$\nu_{14} A''$

[a] Eine relative Intensität von 100 entspricht für SF_5 918 km mol^{-1} und für SF_5OO 397 km mol^{-1} .
 [b] Niederfrequente Schwingungen in cm^{-1} (rel. Int.), Zuordnung: 530 (2.4), $\nu_8 A'$; 488 (0.03), $\nu_9 A'$; 426 (0.25), $\nu_{15} A''$; 408 (0.35), $\nu_{10} A'$; 329 (0.13), $\nu_{11} A'$; 315 (0.00), $\nu_{16} A''$; 282 (0.05), $\nu_{17} A''$; 218 (0.09), $\nu_{12} A'$; 82 (0.01), $\nu_{18} A''$.

[*] Dr. M. Kronberg, Dr. S. von Ahsen, Prof. Dr. H. Willner
 Fachbereich C, Anorganische Chemie
 Bergische Universität Wuppertal
 Gaußstraße 20, 42097 Wuppertal (Deutschland)
 Fax: (+49) 202-439-3053
 E-mail: willner@uni-wuppertal.de

Prof. Dr. J. S. Francisco
 Department of Chemistry, Earth and Atmospheric Sciences
 Purdue University
 1393 H.C. Brown Building, West Lafayette IN 47907 (USA)
 Fax: (+1) 765-494-0239
 E-mail: francisc@purdue.edu

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft finanziell unterstützt. J.S.F. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für die Verleihung des AvH-Forschungspreises.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

SF_5NO_2 ^[19] oder $\text{N}(\text{SF}_5)_3$,^[20,21] die jeweils hochverdünnt in einem Überschuss Ar oder Ne vorlagen, und anschließende Isolierung der Produkte in Matrix bei tiefen Temperaturen. Alle IR-Spektren der Thermolyseprodukte weisen den gleichen Satz von Banden auf, mit drei zusätzlichen, schwachen Banden des SF_5 -Radikals bei 633.0, 524.7 und 387.2 cm^{-1} (Ne-Matrix). Die beobachteten und berechneten schwingungsspektroskopischen Daten sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Das UV-Spektrum von matrixisolierten SF_5 -Radikalen wurde durch Blitzpyrolyse von SF_5NO_2 in Neon erhalten. Da in der Matrix der Thermolyseprodukte SF_5 und NO_2 im Verhältnis 1:1 auftreten, kann das UV-Spektrum von NO_2 zur Kalibrierung herangezogen und mithilfe eines separat gemessenen Referenzspektrums subtrahiert werden.^[22] Das UV-Spektrum von SF_5 in Abbildung S1 (siehe Hintergrundinformationen) zeigt eine schwache, strukturlose Absorption, die erst unterhalb von 235 nm beginnt ($\sigma < 10^{-20} \text{ cm}^2$) und bis auf etwa 1.1 \times

10^{-18} cm^2 bei 200 nm ansteigt. Demnach sollte SF_5 unter atmosphärischen Bedingungen weitgehend photostabil sein und die Reaktion mit molekularem Sauerstoff dominieren. Ein ähnliches Verhalten zeigt auch das CF_3 -Radikal, das in Gegenwart von O_2 sehr schnell in das Peroxyradikal CF_3OO überführt wird.^[23]

SF₅O-Radikal: Merill und Cady postulierten die Bildung des SF₅O-Radikals bei der photochemischen Zersetzung von Bis(pentafluorschwefel)peroxid, F_5SOOSF_5 .^[24] Später schlugen Czarnowski und Schumacher die Bildung des SF₅O-Radikals auch bei der thermischen Zersetzung dieses Peroxids vor.^[25,26] Allerdings wurde in keiner dieser Arbeiten ein Nachweis des Radikals erbracht. Einen indirekten Hinweis auf die Existenz von SF₅O lieferten Feliz und Schumacher mit ihren Experimenten zur photolytischen Oxidation von CO zu CO₂ in Gegenwart von F_5SOOSF_5 .^[27]

Quantenchemische Rechnungen sagen für SF₅O C_{2v}-Symmetrie voraus (und nicht C_{4v}), da das SOMO (singly occupied molecular orbital) durch ein Orbital zu beschreiben ist, das zum einen hauptsächlich am Sauerstoff lokalisiert ist und zum anderen im Wesentlichen p-Charakter hat. Diese Orbitalsymmetrie ist nicht mit einer vierzähligen Drehachse vereinbar. Das beobachtete IR-Spektrum von matrixisolier-tem SF₅O aus der Thermolyse von SF_5OOSF_5 und $\text{SF}_5\text{OOOSF}_5$ ist mit der niedrigeren Symmetrie kompatibel. In Tabelle 2 und Abbildung 1 sind die beobachteten und die

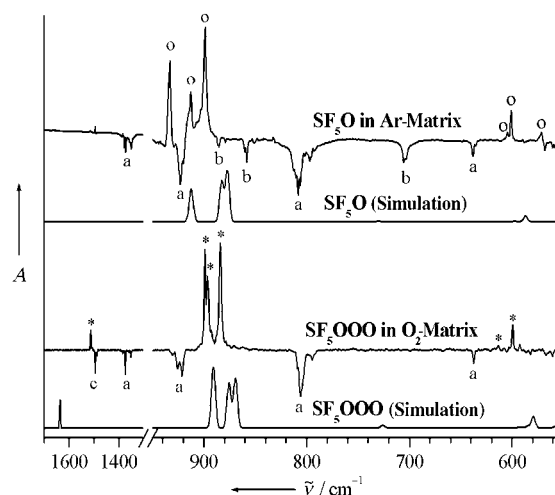


Abbildung 1. Obere Hälfte: IR-Spektrum von SF₅O-Radikalen, isoliert in Argonmatrix; die Banden des SF₅O-Radikals sind mit (o) markiert. Zum Vergleich ist darunter das simulierte IR-Spektrum von SF₅O gezeigt. Untere Hälfte: IR-Spektrum von SF₅O-Radikalen, isoliert in Sauerstoffmatrix; die Banden des Produkts SF₅OOO sind mit (*) markiert. Zum Vergleich ist darunter das simulierte IR-Spektrum von SF₅OOO gezeigt. Beide experimentellen Spektren sind Differenz-IR-Spektren („vor minus nach“ der Photolyse der matrixisolierten Thermolyseprodukte). Die bei der Photolyse abgebauten Stoffe zeigen positive, die Photolyseprodukte negative IR-Banden. Die zugeordneten Produkte sind SF₄O (a), SF₄ (b) und FOO (c).

Tabelle 2: Berechnete [B3LYP/6-311++G(3df,3pd)] und beobachtete IR-Bandenlagen und -intensitäten der matrixisolierten Radikale SF₅O und SF₅OOO.

SF ₅ O					SF ₅ OOO				
Ne	Ar	ber. ^[a,b]	ber. ^[a,b]		O ₂	ber. ^[a,b]	ber. ^[a,b]		
$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	rel. Int.	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	rel. Int.	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	rel. Int.	$\tilde{\nu}$ [cm ⁻¹]	rel. Int.	
937.7	47	933	912	66	1513	18	1637	46	ν_1
915.6	30 ^[d]	912	883	81	899	88	891	100	ν_2
905.9	100	899	877	100	897	48	876	74	ν_3
			730	1.1	884	100	869	81	ν_4
			621	0.42	755	1.9	726	4.8	ν_5
			597	0.84			612	0.42	ν_6
609.0	1.0	604	587	4.4	614	3.9	592	1.7	ν_7
602.3	12	601	587	7.9			585	3.2	ν_8
575.1	5.4	571	550	4.4	600	16	579	19	ν_9
			520	0.05	592	1.6	558	2.8	ν_{10}

[a] Eine relative Intensität von 100 entspricht für SF₅O 407 km mol⁻¹ und für SF₅OOO 499 km mol⁻¹. [b] Niederfrequente Schwingungen von SF₅O in cm⁻¹, (rel. Int.), Zuordnung: 475 (inaktiv), $\nu_7\text{A}_2$; 416 (0.74), $\nu_{10}\text{B}_1$; 350 (0.00), $\nu_{15}\text{B}_2$; 324 (0.00), $\nu_6\text{A}_1$; 289 (0.09), $\nu_{11}\text{B}_1$. [c] Niederfrequente Schwingungen von SF₅OOO in cm⁻¹ (rel. Int.): 518 (0.04), 477 (0.00), 458 (0.81), 346 (0.00), 328 (0.42), 320 (1.0), 193 (1.3), 67 (1.6), 63 (0.30), 44 (0.02), 22 (0.01). [d] Intensität durch Überlagerung mit SF₄O-Banden verfälscht.

damit gut übereinstimmenden berechneten Bandenlagen und -intensitäten zusammengefasst. Von den 15 Grundschiwingungen (sechs A₁, vier B₁, vier B₂, eine A₂) ist lediglich eine Schwingung der Rasse A₂ IR-inaktiv. Wir konnten sechs der 14 Banden beobachten, die fehlenden Fundamentalschwingungen liegen unterhalb unseres Messbereichs und/oder haben sehr geringe berechnete Intensitäten. Eine Photolyse der in Neon matrixisolierten SF₅O-Radikale mit ungefiltertem Licht einer Xe- oder Hg-Hochdrucklampe führte unter

sehr langsamer Abnahme der SF₅O-Banden zur Bildung von SF₄O und Fluoratomen sowie in geringem Maße von SF₄ + OF (Abbildung 1). SF₅O ist also ein schwacher UV-Absorber; das UV-Spektrum (SF₅O isoliert in Ne-Matrix) ist in Abbildung S2 (siehe Hintergrundinformationen) wiedergegeben.

SF₅OO-Radikal: Die Existenz von SF₅OO wurde zuerst von Czarnowski und Schumacher postuliert,^[25,26] um die Bildung des Trioxids SF₅OOOSF₅ erklären zu können. Das Trioxid ist durch Photolyse von SF₅Cl in großem Sauerstoffüberschuss bei tiefen Temperaturen zugänglich. Feliz und Schumacher^[27] vermuteten, dass die primär gebildeten SF₅-Radikale mit O₂ schnell zum Peroxyradikal

reagieren, konnten aber keinen direkten Nachweis von SF₅OO liefern. Sie nahmen an, dass das SF₅OO-Radikal instabil ist und die bimolekulare Selbstreaktion sehr schnell zu den Produkten SF₅O und O₂ führt.

Unsere Experimente bestätigen die Bildung von SF₅OO aus SF₅ im großen O₂-Überschuss, sodass die Matrixisolierung in reinem O₂ möglich ist. Die Blitzthermolyse von SF₅OOOSF₅ liefert dagegen SF₅O + SF₅ + O₂ (in Edelgasmatrix), obwohl SF₅O + SF₅OO zu erwarten wäre. Folglich ist im

SF₅OO-Radikal die F₅S-O₂-Bindung schwächer als die O-O-Bindungen im Trioxid. Die Bindungsenergien werden für das Trioxid mit 106 kJ mol⁻¹ und für F₅S-OO mit 55 kJ mol⁻¹ angegeben.^[25,26] Unsere Experimente bestätigen diese Werte, und DFT-Rechnungen [B3LYP/6-311++G(3df,3pd)] sagen eine Dissoziationsenergie für F₅S-OO von nur 19.1 kJ mol⁻¹ voraus. Die Bindungsenergien schwacher Bindungen fallen allerdings in diesen Rechnungen meist zu gering aus, sodass der Wert als untere Grenze zu sehen ist.

Für SF₅OO wird C_s-Symmetrie erwartet, und folglich sind alle 18 Fundamentalschwingungen (zwölf A' und sechs A'') IR-aktiv. Die charakteristische O-O-Streckschwingung wird im IR-Spektrum bei 1135 cm⁻¹ beobachtet. Insgesamt ließen sich die sieben intensivsten Banden vermessen, die elf fehlenden Banden sind außerhalb unseres Messbereichs und/oder zu schwach. Die experimentellen Bandenlagen und -intensitäten werden durch die Rechnungen gut reproduziert (siehe Tabelle 1).

SF₅OOO-Radikal: Trioxyradikale werden gebildet, wenn ein stark elektronegatives Oxyradikal mit molekularem Sauerstoff wechselwirkt. In Analogie zu CF₃OOO^[28] wird SF₅OOO in Sauerstoffmatrix beobachtet. Das IR-Spektrum des matrixisolierten Radikals weist einige Besonderheiten auf, die eine Unterscheidung des SF₅OOO-Radikals vom SF₅O-Radikal zulassen (siehe Tabelle 2 und Abbildung 1): 1) eine starke Bande bei 1513 cm⁻¹, die der O-O-Streckschwingung der terminalen OO-Einheit zugeschrieben wird; 2) die Rotverschiebung aller Valenzschwingungen der SF₅O-Einheit; 3) erhebliche Intensitätsunterschiede der SF₅O-Banden zwischen SF₅O in O₂- oder Ar-Matrix; 4) die um über eine Größenordnung schneller verlaufende UV-Photolyse des in Sauerstoffmatrix isolierten SF₅OOO-Radikals gegenüber der SF₅O-Photolyse in Neonmatrix. Als Photoproducte von SF₅OOO treten SF₄O und FOO auf.

Aus quantenchemischen Rechnungen ergibt sich für die Struktur des SF₅OOO-Radikals C₁-Symmetrie (nahe an C_s) sowie eine Bindungslänge F₅SO-OO von 2.36 Å. Tabelle 3 gibt eine Übersicht über die berechneten Strukturen und einige Eigenschaften der SF₅O_x-Radikale, x = 0–3. Die berechneten Strukturen sind in den Hintergrundinformationen in Abbildung S3 dargestellt.

Mit der Charakterisierung der SF₅O_x-Radikale (x = 0–3) ist nun ihre Existenz bewiesen, es stellt sich jedoch die Frage nach ihrer Bedeutung in der Chemie der Atmosphäre. Wichtige Oxidationsreaktionen von SF₅O_x sind in Abbildung 2 illustriert. Durch Photolyse von SF₆ mit energiereichem UV-Licht oberhalb der Ozonschicht der Stratosphäre entsteht SF₅, das mit überschüssigem atmosphärischem Sauerstoff im Gleichgewicht mit SF₅OO vorliegt. Dieses Gleichgewicht liegt wegen der relativ schwachen F₅S-OO-Bindung nicht vollständig auf der Seite des Peroxyradikals. Dessen wahrscheinlichste Reaktion ist die Reduktion zum Oxyradikal durch atmosphärische Spurengase wie NO, CO oder Ozon. Auch das Oxyradikal ist photostabil, eine Photolyse ist aber denkbar, wenn SF₅O mit dem überschüssigen O₂ einen nennenswerten Anteil SF₅OOO bildet. Weiterhin ist zu erwarten, dass SF₅O Spurengase wie NO oxidiert. Unabhängig vom Abbauprozess – ob nun photochemisch oder thermisch – entsteht inertes SF₄O, das weitgehend durch Diffu-

Tabelle 3: Berechnete [B3LYP/6-311++G(3df,3pd)] Strukturen, Partialladungen und Dipolmomente der SF₅O_x-Radikale (x = 0–3).^[a]

	SF ₅	SF ₅ O	SF ₅ OO	SF ₅ OOO
Symmetrie	C _{4v}	C _{2v}	C _s	C ₁
r(SF) ^[b]	1.623 1.554	1.585 1.591 1.580	1.585 1.588 1.567	1.591 (avg) 1.585
r(SO)		1.612	1.805	1.605
r(OO) ^[c]			1.276	2.362 1.192
α(FSF) ^[d]	91.8	87.6 92.0	90.8 90.8	87.4 (avg) 91.1 (avg)
α(OSF) ^[e]		92.4 90.1	91.2 87.2	92.6 (avg) 90.5 (avg)
α(OOS)			114.5	120.4
α(OOO)				107.4
τ			45.0	180.0 180.0
q(S)	+1.20	+1.05	+1.17	+0.88
q(F) _{eq,avg}	-0.26	-0.18	-0.16	-0.17
q(F) _{ax}	-0.17	-0.26	-0.29	-0.25
q(O) ^[f]		-0.05	-0.10 -0.12	-0.05 +0.08
μ	0.28	0.05	0.63	0.00 1.56

[a] Bindungslängen r in Å, Bindungswinkel α und Diederwinkel τ in °, Ladungen q in Einheiten von e, Dipolmomente μ in Debye, avg = Mittelwert. [b] F_{eqs}, F_{ax}: unterster Wert. [c] SO-OO und OO-O. [d] F_{ax}SF_{eq}. [e] OSF_{eq}. [f] In der Reihenfolge SF₅O⁺O⁻O⁰.

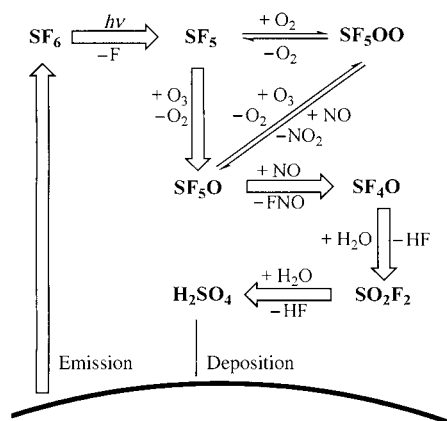


Abbildung 2. Reaktionsschema für SF₅O_x-Spezies in der Atmosphäre.

sion in tiefere, wasserhaltigere Atmosphärenschichten gelangt und durch Hydrolyse SO₂F₂ bildet. SO₂F₂ wiederum hydrolysiert nur sehr langsam (zu Schwefelsäure und HF) und sollte demnach als Tracer für den atmosphärischen Abbau von SF₆ und SF₅CF₃ geeignet sein.

Experimentelles

Vorstufen für die thermische Erzeugung von Radikalen: SF₅-Radikale erhält man aus S₂F₁₀, N(SF₅)₃ oder SF₅NO₂, wobei S₂F₁₀^[29] und N(SF₅)₃^[20] nach Literaturangaben synthetisiert wurden. SF₅NO₂ wurde uns von N. Lu (Arbeitsgruppe J. S. Thrasher) zur Verfügung

gestellt.^[19] SF₅O-Radikale wurden durch Pyrolyse von SF₅OOSF₅^[25] oder SF₅OOSF₅^[26] erzeugt.

Erzeugung der Radikale in Matrix: Zur Erzeugung von SF₅ und SF₅O wurden die Vorstufen S₂F₁₀ oder SF₅NO₂ im Matrixmaterial Ne oder Ar 1:1000 verdünnt, oder es wurden die labilen Vorstufen N(SF₅)₃, SF₅OOSF₅ und SF₅OOSF₅ in einer U-Falle bei –65, –125 bzw. –120°C gehalten und reines Matrixgas übergeleitet. Bei diesen Temperaturen haben die Verbindungen einen Dampfdruck von etwa 10^{–3} mbar, und beim Überleiten des Matrixgases stellt sich ein Mischungsverhältnis von etwa 1:1000 ein. Die Gasmischung durchströmte dann die unmittelbar vor dem Matrixträger befindliche Thermolysevorrichtung, die auf folgende Temperaturen geheizt wurde: 400°C für N(SF₅)₃, 420°C für SF₅OOSF₅, 200°C für SF₅OOSF₅ und 340°C für SF₅NO₂. Der Matrixträger (Cu-Block) wurde im Hochvakuum auf 16 K (Ar) oder 6 K (Ne) gekühlt. In einem typischen Experiment wurde ungefähr 1 mmol Gasmischung innerhalb von 10–20 Minuten als Matrix abgeschieden.

Zur Erzeugung von SF₅OO und SF₅OOO wurden SF₅- bzw. SF₅O-Radikale in Sauerstoffmatrix bei 16 K isoliert. Zur Photolyse der matrixisolierten Radikale wurden eine Xe- (AMKO, 150 W) oder Hg-Hochdrucklampe (TQ150, Heraeus) oder eine Hg-Niederdrucklampe (TK15, Heraeus) verwendet, in einigen Fällen mit 235 nm Kantenfilter (Schott). Details der Matrixisoliationsanlage sind an anderer Stelle beschrieben.^[30]

Die IR-Spektren matrixisolierter Verbindungen wurden mit einem FT-Spektrometer (IFS 66 v/S, Bruker) mit einer Auflösung von 1 cm^{–1} (Ar-, O₂-Matrix) oder 0.25 cm^{–1} (Ne-Matrix) in Reflexion aufgenommen. Es wurden ein KBr-Strahlteiler (6-µm-Mylar/Ge für F-IR von SF₅) und ein DTGS-Detektor eingesetzt sowie 64 Scans addiert. UV-Spektren der Spezies in Ne-Matrix wurden mit einem Lambda-900-Spektrometer (Perkin Elmer) in Reflexion durch Quarzfaserkabel (Hellma) registriert. Die Integrationszeit betrug 1 s, das Datenpunktintervall 1 nm und die optische Spaltbreite 0.5 nm.

Quantenchemische Rechnungen wurden mit dem Programm Gaussian98 durchgeführt.^[31] Energien, Strukturen und harmonische Frequenzen wurden unter Verwendung der Dichtefunktionaltheorie^[32] (DFT) mit der B3LYP-Methode^[33,34] und einem 6-311++G(3df,3pd)-Basissatz erhalten. Zur Simulation der IR-Spektren wird jede Absorption durch eine Gauß-Funktion beschrieben, die durch drei Parameter definiert ist: Position, Amplitude (beides als Ergebnis der Rechnungen) und eine auf 4 cm^{–1} festgelegte Halbwertsbreite. Da Gauß-Profile verwendet wurden, entsprechen sich Amplitude (integrierte Intensität) und Extinktion (Absorption bei einer Wellenlänge) bis auf einen konstanten Faktor.

Eingegangen am 8. Juli 2004

Stichwörter: Atmosphärenchemie · Matrixisolation · Radikale · Schwefelfluoride · Schwingungsspektroskopie

- [1] V. N. Maller, M. S. Naidu, *High Voltage Insulation and Arc Interruption in SF₆ and Vacuum*, Pergamon, Oxford, **1981**.
- [2] D. M. Manos, D. L. Flamm, *Plasma Etching: An Introduction*, Academic Press, Boston, **1989**.
- [3] A. Picard, G. Turban, B. Grolleau, *J. Phys. D* **1986**, *19*, 991.
- [4] R. Pinto, K. W. Ramonathan, R. S. Baba, *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 165.
- [5] K. R. Ryan, I. C. Plumb, *Plasma Chem. Plasma Process.* **1988**, *8*, 263.
- [6] M. Maiss, C. A. M. Brenninkmeijer, *Environ. Sci. Technol.* **1998**, *32*, 3077.
- [7] J. W. L. Goodwin, A. G. Salway, T. P. Murrels, C. J. Dove, H. S. Eggleston, *UK Emissions of Air Pollutants 1970–1997: A Report of the National Atmospheric Emissions Inventory*, AEA Technology, Harwell, **1999**.
- [8] *Scientific Assessment of Ozone Depletion: 1998, Global Ozone Research and Monitoring Project, Rep. 44*, World Meteorological Organization, Genf, **1999**.
- [9] G. D. Griffin, C. E. Easterly, I. Sauers, H. W. Elles, L. G. Christopherous, *Toxicol. Environ. Chem.* **1984**, *9*, 139.
- [10] F. Y. Chu, *IEEE Trans. Electr. Insul.* **1986**, *E1-21*, 693.
- [11] A. Derodouri, J. Casanovas, R. Grob, J. Mathieu, *IEEE Trans. Electr. Insul.* **1989**, *24*, 1147.
- [12] R. J. van Brunt, J. T. Herron, *IEEE Trans. Electr. Insul.* **1990**, *25*, 75.
- [13] O. Toubert, J. Pelletiev, C. Fiori, T. A. N. Tan, *J. Appl. Phys.* **1990**, *67*, 4291.
- [14] K. R. Ryan, I. C. Plumb, *Plasma Chem. Plasma Process.* **1990**, *10*, 207.
- [15] W. T. Sturges, T. J. Wallington, M. D. Hurley, K. P. Shine, K. Sihra, A. Engel, D. E. Oram, S. A. Penkett, R. Mulvaney, C. A. M. Brenninkmeijer, *Science* **2000**, *289*, 611.
- [16] R. R. Smardzewski, W. B. Fox, *J. Chem. Phys.* **1977**, *67*, 2309.
- [17] P. Hassanzadeh, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 79.
- [18] H. L. Roberts, *J. Chem. Soc.* **1962**, 3183.
- [19] N. Lu, J. S. Thrasher, S. von Ahsen, H. Willner, D. Hnyk, H. Oberhammer, D. Lentz, *224th ACS Fluorine Division National Meeting*, ACS Meeting Abstracts 224:044-FLUO Part1, Boston, USA, **2002**.
- [20] J. S. Thrasher, J. B. Nielsen, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1108.
- [21] M. R. Choudhury, J. W. J. Harrell, J. B. Nielson, J. S. Thrasher, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 5353.
- [22] S. Sander, H. Pernice, H. Willner, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 3645.
- [23] M. K. W. Ko, N. D. Sze, J. M. Rodriguez, D. K. Weistenstein, C. W. Heisey, R. P. Wayne, P. Biggs, C. E. Canosa-Mas, H. W. Sidebottom, J. Treacy, *Geophys. Res. Lett.* **1994**, *21*, 101.
- [24] C. I. Merrill, G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 298.
- [25] J. Czarnowski, H. J. Schumacher, *J. Fluorine Chem.* **1978**, *12*, 497.
- [26] J. Czarnowski, H. J. Schumacher, *Int. J. Chem. Kinet.* **1978**, *10*, 111.
- [27] M. Feliz, H. J. Schumacher, *J. Photochem.* **1981**, *15*, 109.
- [28] S. von Ahsen, H. Willner, J. S. Francisco, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 4838; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 4690.
- [29] G. Brauer, *Handbuch der präparativen Anorganischen Chemie*, 3. Aufl., Ferdinand Enke, Stuttgart, **1975/1981**.
- [30] H. Schnöckel, H. Willner in *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications* (Hrsg.: B. Schrader), VCH, Weinheim, **1994**, S. 297.
- [31] Gaussian98 (Revision A.7), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1998**.
- [32] W. Kohn, L. J. Sham, *Phys. Rev.* **1965**, *140*, 1133.
- [33] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098.
- [34] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.