

Si H2

SiH_2^+ (A.P.)

8826

1963

Saalfeld F.E., Svec H.J.

Inorg.Chem., 1963, 2, N 1, 46-50

PX., 1963, 24 56

u to

orig

$\text{SiH}_2^+(\tau)$ ΔH_f

~~2613-IVTKB~~

2613-IVTKB

Мусуев В. В.

Энтальпия образования радикала-
иона $\text{SiH}_2^+(\tau)$, 4с.

$\text{SiH}_2(\text{r})$ ΔH_f

~~777~~

2612-IV ТКВ

Сусбеев Б.А.

Энтальпия образования $\text{SiH}_2(\text{r})$, кс.

BQP - 8326 - XIV

1967

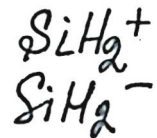
SiH₂
2

Saalfeld F. Z.
McDowel M. V.

ΔH

Morgan. Chem., 6 (1), 96.

(Cen. H₂ As SiH₃)₂!



Potzinger P.
Lampe F.W.

1970



J. Phys. Chem., 1970,
74, n 3, 587.

11X-4X1-691



SiH_2

XIV - 732

1971

SiH_3

21 Б790. Абсолютные энтропии SiH_2 и SiH_3 .
John P., Purnell J. H. The absolute entropies of SiH_2
and SiH_3 . «J. Organometal. Chem.», 1971, 29, № 2, 233—
236 (англ.)

С использованием спектроскопически определенных па-
раметров молекул в интервале т-р 200—900° К с шагом
100° вычислены и табулированы значения абс. энтропии,
свободной энергии SiH_3 и синглетного состояния SiH_2 .
Рассчитаны (при 600° К) константы равновесия р-ций,
 $\text{SiH}_3 + \text{H} \rightleftharpoons \text{SiH}_2 + \text{H}_2$ ($K = 10^{15,9}$) и $\text{SiH}_3 + \text{SiH}_3 \rightleftharpoons \text{SiH}_2 + \text{SiH}_4$
($K = 10^{11,3}$). Сделан вывод, что пиролиз силана протекает
преимущественно по р-ции: $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_3 + \text{H}$. Л. Гузей



X. 1971. 21

SiH₂

XIV - 732

1981

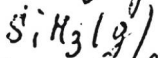
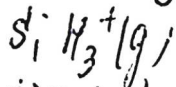
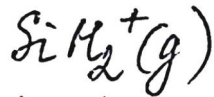
ΔS°
298

542647 Absolute entropies of SiH₂ and SiH₃. John, R.; Purnell, J. H. (Univ. Coll. Swansea, Swansea, Wales). *J. Organometal. Chem.* 1971, 29(2), 233-6 (Eng). The abs. entropies and free energy functions at 200-900°K for the singlet state of silene (SiH₂) have been calcd. using recently established mol. parameters. Similar calcns. have been performed for silyl (SiH₃) using recently measured parameters and a reasonable est. of the Si-H bond length. These data allow estn. of the equil. consts. of the reactions SiH₄ $\rightleftharpoons$ SiH₃ + H, and SiH₄ $\rightleftharpoons$ SiH₂ + H₂. The implications of the above data with respect to the mechanism of monosilane pyrolysis are outlined.

(+1)

C. A. 1981. 45. 8





m.g.c.b.-6a

amnueck 9581

1972

Peadley G.B., Fhard B.S.
CATCH tables. Silicon
Compounds Sussex,
Univ. of Sussex, Brighton,

1972

1973

SiH₂ ΔH

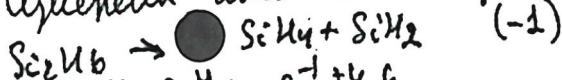
John P., Purnell G. H.

J. Chem. Soc., Faraday Trans, I, 1973, 69,

N8, 1455-61

Arrhenius Parameters for Silene
Insertion Reactions.Hydrogen cobaltocene complex
monocyclopentadiene with cyclopentadiene

Hydrogen cobaltocene complex



$$E_{-1} = 5400 \text{ J. mol}^{-1} \pm 4.6$$

80508

OM

XXX $\frac{28}{2}$

Атомный весовый коэффициент K_1 по излучению в первом
уровне ряда A_1 и E_1 . Значит, для A_1 , с
результатом $\Delta H^\circ \text{SiH}_2$ для атомов $K-1$ и

K -константа радиуса в атоме
1031/4 от 2,1 до 2,0. ~~Значит~~ радиусные значения
отличаются с кривизной, но при $\Delta H^\circ \text{SiH}_2$
 $\approx 242,4 \text{ кДж/моль}$ - для излучения Т.ч.

Ср $K_1 - 1/T$ в узкой области значения
для излучения, до 200 - если излучение

значение $\Delta H^\circ \text{SiH}_2$ ● = 242,2 (Температура
($\pm 4,6$) излучения Т.ч.)

SiH_2

Бр XIV - 6273 | 1975
Дугаков В.В.,

$\left(\begin{smallmatrix} \text{до} \\ \text{ДФ} \end{smallmatrix} \right)$

ис. орг. химии, 1975

49 NH, 1036-37

(сис. CH_2 , I)

Om. 30409

SiH₂ APH

1975

Vanderwielen A.Y., Ring M.A., O'Neal H.E.

YACS, 1975, 97,

993-998

SiH_2

APH

1979

Newman C.G., O'Neal H.E., Ring M.A., Leska
F., Shipley N.
Int. J. Chem. Kinet., 1979, 11, 1167

SiH₂, SiH₃
SiCl₂, SiCl₃

ММ

1981

Bell T.W., Perkins K.A., Perkins P.G.
Y. Chem. Soc., Farad Trans. I, 1981, 77, 1779

Реноменция

AP ⁰ ₂₉₈	SiH ₂	59,3
	SiH ₃	49,1
	SiCl ₂	46,9 - 39,9
	SiCl ₃	- 75,5

Вещица при SiH₂ и
галоген не взаимодействует

При SiH₃ вещества окисляются
не взаимодействует. Y. P. Potzinger
P., Lampe F.W., Y. Ph. Ch.,
1970, 74, 719. Вещица взаимодействует
с водородом SiH₄ (298) = 8,3
ккал/моль, с водородом взаимодействует
10,5 и при взаимодействии, то же
AP и PL взаимодействует 53,7 ккал
BPP окисляется не
сильно, взаимодействует, взаимодействует

и неупроченные (ссылка на 8 статью и на работу Walsh 1981 по SiH_2 и SiH_3).

SiH₂ ΔH 1982
Dzarnowski Y., Rickborn S.F., O'Neal H.F.,
Ring M.A.,
Organometallics, 1982, 1, 1217

SiH₂, SiH₃

APH

1981

Walsh R.

Acc. Chem. Res., 1981, 14, 246-252, N^o 8

Accounts

Решение $\Delta H_{298}^{\circ} \text{SiH}_2 = 58.0$
~~59.3 kcal~~

$\Delta H_{298}^{\circ} \text{SiH}_3 = 46.4 \text{ kcal}$

$\text{SiH}_2 = -39.5$

$\text{SiH}_3 = -76.0$

SiH₂ - не обнаружено
в смеси с метаном
сигнал (John P.,

● Purnell J. H., J. Ch. Soc. Farad.
Trans. I, 1973, 69, 1455; Purnell

Walsh R., Proc. R. Soc. London, 1971, A293, 543);
ginschname (John, Purn. 1973); Bowrey M., Purnell Y.H.
Proc. R. Soc. London, 1971, A321, 341); Tynchenko u. Mest-
churina (Vanderwiltzen A.J., Ring H.A., O'Neal H.E.
JACS, 1975, 97, 993)

~~Beunuma~~ SiH_3 ~~lanceola~~ u. $\text{D}(\text{H-SiH}_3)$ u.
Doncaster A.H., Walsh R., Int. J. Chem. Kinet.,
1981, 13, 503 u. J. Chem. Soc. Chem. Commun., 1979, p. 904)

SiH₂(2) [Orñ. 2/3/4] 1982

McCullen D.F., Golden D.M.,

$\Delta_f H;$ Ann. Rev. Phys. Chem. 1982,
33: 493-532.

Engel
Kasper

SiH₄⁺ [DM-20033] 1984

Melal A.I., Fabian N.F.,
et al.,

Int. J. Mass. Spectrom.

and Ion. Process., 1984,

61, N2,

247-259

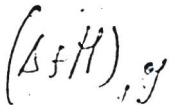
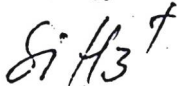
Field desorption ● and reactions of silane
on tungsten at high electron fields. ^{CCO}

AP
APM

исследования реакции адсорбции токива сд-аэро-
кремня на вольфрам и SiH_4 при сд нах
от $1,5 \text{ V} \cdot \text{\AA}^{-1}$ и температуры 300 и 850 К. Полевая иониза-
ция сд и полевая десорбция при разном сд
кремня сдс ион Si^2 , Si^+ , SiH^+ , SiH_2^+ , SiH_3^+ и Si^0 .
Энергии их появления показались, что за исключением
 SiH_2^+ все эти ионы адсорбируются при взаимодействии с
поверхностью

но SiH_2 адсорбируется в газовой фазе
 $\text{SiH}_4 \xrightarrow{F} \text{SiH}_2^+ + \text{H}_2 + e \quad A E = 12,20 \text{ eV}$

1985



(103: 169275z The photoionization spectra of effusive and supersonic molecular beams of monosilane. Ding, A.; Cassidy, R. A.; Cordis, L. S.; Lampe, F. W. (Hahn-Meitner-Inst., Kernforsch. Berlin, D-1000 Berlin, 39 Fed. Rep. Ger.). *J. Chem. Phys.* 1985, 83(7), 3426-32 (Eng). Effusive and supersonic mol. beams of SiH_4 were ionized by photons from the Berlin synchrotron light source (BESSY). Photoionization efficiency curves were taken as a function of wavelength (50-120 nm) for a no. of fragment ions. The main products obsd. were SiH_3^+ and SiH_2^+ . No appreciable SiH_4^+ was detected and <5% of the signal was due to lower fragments (SiH^+ , Si^+). The threshold energies E_{thr} , the std. enthalpy of formation $\Delta H^\circ_{\text{f}}$ of the fragment ions SiH_2^+ and SiH_3^+ and the ionization potentials I_2 of the corresponding radicals were detd. Addnl. ions (predominantly Si_2H_4^+ , Si_2H_6^+ , Si_2H_7^+) were obsd. when photoionizing a supersonic mol. beam of Si.

C.A. 1985, 103, N 20

SiH , SiH_2 , SiCl ,
 SiH_3 , SiCl_2
 SiCl_3 , SiHCl

Ум. 22055

1985

6 Б3048. Теоретическое исследование теплот образования соединений SiH_n , SiCl_n и SiH_nCl_m . A theoretical study of the heats of formation of SiH_n , SiCl_n , and SiH_nCl_m compounds. Ho P., Coltrin M. E., Binkley J. S., Melius C. F. «J. Phys. Chem.», 1985, 89, № 21, 4647—4654 (англ.)

Энергии, найденные из неэмпирич. расчетов электронных структур, совместно с эмпирич. поправочными коэф. для Si—H и Si—Cl связей использованы для расчета $\Delta H(\text{обр.})$ при 0 и 298 К всего ряда соединений SiH_n , SiCl_n ($n \leq 4$) и SiH_nCl_m ($n+m \leq 4$). Точность расчетов оценивается в ± 3 ккал/моль. Величины $\Delta H(\text{обр.})$ (здесь и далее при 298 К), отсутствующие в справочной лит-ре, составили SiH_2 68,1, SiHCl 17,0, SiH_2Cl 7,8, SiHCl_2 —34,3 ккал/моль. Нек-рые из справочных величин должны быть исправлены, поскольку расчетные значения $\Delta H(\text{обр.})$ SiH_3 47,8 (в CATCH Tables принято 54,2), SiCl 37,9 (JANAF 47,4, CATCH 46,9) и SiCl_3 —76,5 ккал/моль (JANAF —93,3 ккал/моль) в пределах погрешностей согласуются с новыми лит. данными. Подчеркивается, что вычисл. величина $\Delta H(\text{обр.})$ SiH_2 выше ~ на 10 ккал/моль лит.

$\Delta_f H^\circ$
 (20)
 (76)

Х. 1986, 19, № 6

Р. Г. Сагитов

[illegible]

SiH_2

[Om. 22042]

1985

$\Delta_f H$

(per cent)

Pople J.A., Luke B.T.,
Frisch M.J., et al.,

J. Phys. Chem., 1985, 89,
N 11, 2198-2203.

$$\Delta_f H (\text{C-N}_2) = 63.9 \text{ (298 K)}$$

✓ 16/23

SiH_4^+

М 23310

1986

16 Б1123. Фотоионизационная масс-спектрометрия силана. Photoionization mass spectrometry of silane. Börlin K., Heinis T., Jungen M. «Chem. Phys.», 1986, 103, № 1, 93—100 (англ.)

Методом МС измерены кривые эффективности фотофрагментации молекулы SiH_4 в обл. энергий возбуждения 11—20 эВ. Обнаружены фрагменты SiH_m^+ с $m = 0-3$, по значениям Пт появления к-рых найдено, что теплоты образования ΔH_f° ионов SiH_2^+ и SiH_3^+ ниже 1100 ± 5 и 984 ± 5 кДж/моль и $D_0^\circ (\text{H}_2\text{Si}^+ - \text{H}) = 3,46$ эВ, $D_0^\circ (\text{HSi}^+ - \text{H}) = 2,77$ эВ. Для всех фрагментов в диапазоне 14—18 эВ обнаружена автоионизационная структура, часть линий к-рой отнесена на основе проведенных неэмпирич. расчетов в приближении замороженных остовных орбиталей с учетом конфигурац. взаимодействия к возбуждению ридберговских серий типа npt_2 , сходящихся к состоянию 2A_1 иона SiH_4^+ .

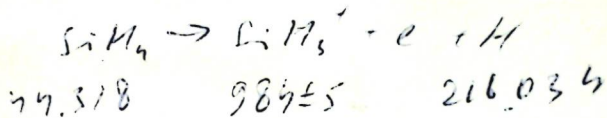
О. А. Басченко

$\Delta H_f^\circ, D_0^\circ$

(4) X

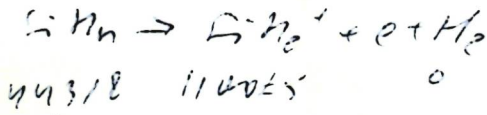
X. 1986, 19, N 16

$\text{SiH}_3^+ (\Delta H_f^\circ) (D_0^\circ)$



$$A = 1155.7 = 11.98$$

$\Delta H_f(\text{LiH}_2)$
 $\downarrow$ not
 to be used!!



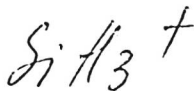
$$A = 1055.68 = 10.9428$$



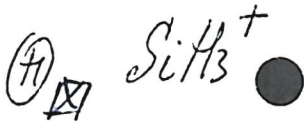
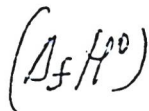


OM. 23310

1986



104: 158770b Photoionization mass spectrometry of silane. Boerlin, Kurt; Heinis, Thomas; Jungen, Martin (Inst. Phys. Chem., Univ. Basel, CH-4056 Basel, Switz.). *Chem. Phys.* 1986, 103(1), 93-100 (Eng). The photoionization cross sections for the fragments of SiH_4 were recorded between 11 and 20 eV. From the obsd. appearance energies, $\Delta H^\circ(\text{SiH}_2^+) \leq 1100 \pm 5 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H^\circ(\text{SiH}_3^+) \leq 984 \pm 5 \text{ kJ/mol}$ and $D_0^\circ(\text{H}_2\text{Si}^+ - \text{H}) = 3.46 \text{ eV}$. No SiH_4^+ was obsd. Autoionization structure due to excited states of SiH_4 were detected between 14 and 18 eV in all fragmentation channels. Ab initio calcs. were made to clarify the nature of these states.



C. A. 1986, 104, N 18.

eca

SiH₂

оп 25543

1986

2 Б4317. Кинетика реакции силилена с водородом и возможное объяснение расхождений в величине $\Delta H_f^\circ(\text{SiH}_2)$. Kinetic of the reaction of silylene with hydrogen and a possible resolution of discrepancies over $\Delta H_f^\circ(\text{SiH}_2)$. Frey H. Monty, Walsh Robin, Watts Ivy M. «J. Chem. Soc. Chem. Commun.», 1986, № 15, p. 1189—1191 (англ.)

ΔH_f° ;

Расчетом по методу RRKM (Rice—Ramsperger—Kassel—Marcus), проведенным с использованием некоторых новых эксперим. данных, найдено согласование кажущихся расхождений результатов двух последних исследований р-ции между SiH₂ и H₂. Расчет дал величину $\Delta H_f^\circ(\text{SiH}_2) = 65,3 \pm 1,5$ ккал/моль. В. В. Тесленко

X. 1987, 19, N2.

077 95543

SiH_2 $\Delta H = 65.3_{\text{um}}^{\pm 1.5} = \text{~~286.2 kJ/mol~~}$

1986

Frey H. ~~Marty~~, Walsh R. ~~Roberts~~
Watts I. ~~W~~ M.

J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1986;

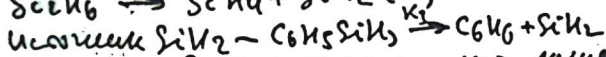
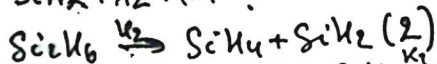
N15 (~~1183~~), 1183-1191

Kinetics of reaction of silylene with

C.A. 1987 hydrogen and a possible resolution
106:9243; of discrepancies ● over the heat of
formation of silylene

20th

Может быть. Исследованиями известны следующие (1).
 $\text{SiH}_2 + \text{H}_2 + (\text{H}) \xrightarrow{k_1} \text{SiH}_4 + (\text{H})$ (1) и термические реакции



существующей также и др. реакция для которой
 $k_{-1,1} = 1,42 \cdot 10^{-35} \text{ с}^{-1}$, $\Delta_2 G_{-1,1}^\circ = 47$, $S^\circ_{\text{SiH}_2}$ при 298. Исследовано в YANAF.

и др. реакции $\Delta S_{-1,1}^\circ = 31,3 \text{ ккал}$, значение $\Delta_2 H_{-1,1}^\circ = 57,0 \text{ ккал}$ и
значение $\Delta_2 H_{\text{SiH}_4}$ в YANAF, значение $\Delta_2 H_{298}^\circ \text{SiH}_2 = 65,2 \text{ ккал} \pm 1,5$

и (2) по др. данным значение $k_{-2,2} = 9,5 \cdot 10^{-14} \text{ с}^{-1}$,
 $\Delta_2 G_{-2,2}^\circ = 34,8$ при 585 К. Коэффициент с $\Delta S_{-2,2}^\circ$ и

включая константы $\Delta_2 H_{-2,2}^\circ = 54,5 \text{ ккал}$ при 298
показано $\Delta_2 H_{\text{Si}_2\text{H}_6}$ (O'Neil, 1981) и $\Delta_2 H_{\text{SiH}_4}$ (YANAF) значение
 $\Delta_2 H_{\text{SiH}_2}^\circ = 65,4$. Т.е. все, что указано ранее и упомянуто
в литературе 65. $3 \pm 1,5$ - погрешность.

SiH₂

011 30406

1986

16 Б4014. Абсолютная константа скорости реакции $\text{SiH}_2 + \text{D}_2$. Absolute rate constant for the reaction $\text{SiH}_2 + \text{D}_2$. Jasinski Joseph M. «J. Phys. Chem.», 1986, 90, № 4, 555—557 (англ.)

Методом лазерной импульсной кинетич. спектроскопии и резонансного поглощения выполнено прямое определение константы скорости расходования SiH_2 в бимолек. р-ции $\text{SiH}_2 + \text{D}_2 \rightarrow \text{SiH}_2\text{D}_2^* \rightarrow \text{продукты}$. Константа скорости, определенная в условиях псевдопервого порядка по SiH_2 , составляет $k = (2,6 \pm 0,7) \cdot 10^{-12} \text{ см}^3/(\text{молекула} \cdot \text{с})$ при 300 К, что на порядки величины превышает значения, полученные косвенными методами. Сравнение k с рассчитанными значениями константы показало, что энергия активации не превышает 1 ккал/моль и теплота образования SiH_2 находится в пределах 58,0—68,1 ккал/моль. Л. Ю. Русин

(ΔH_f)

Х. 1986, 19, № 16.

SiH_2^+

1986

105: 178719r Ab initio potential energy surfaces for silylenium (SiH_2^+). Hirst, David M.; Guest, Martyn F. (Dep. Chem., Univ. Warwick, Coventry, UK CV4 7AL). *Mol. Phys.* 1986, 59(1), 141-50 (Eng). Potential surfaces for SiH_2^+ were calcd. by an ab-initio CI method. Contour diagrams for the $\bar{X}^2A_1$ and $\bar{A}^2B_1$ surfaces show that in each case the entrance valley is sepd. from the equil. configuration by a substantial energy barrier. For collinear geometries however, there is only a very small activation barrier in addn. to the endothermicity for the reaction $\text{Si}^+ + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}^+ + \text{H}$. Bending and stretching potential-energy curves are presented for the $\bar{X}^2A_1$ and $\bar{A}^2B_1$ states.

meop. faciem
romeris.
no reperit.

C.A. 1986, 105, n 20

SiH₂

от. 24063

1986

17 Б3032. Сродство к протону и теплота образования силилена. Proton affinity and heat of formation of silylene. Shin S. K., Beauchamp J. L. «J. Phys. Chem.», 1986, 90, № 8, 1507—1509 (англ.)

Из измеренных методом ИЦР кинетич. и термодим. параметров р-ций переноса протона от SiH₃⁺ к основаниям с известной силой для сродства к протону силилена получено значение $201,3 \pm 3$ ккал/моль. Это значение дает $\Delta_f H^\circ$ (SiH₂, 298 K) = 69 ± 3 ккал/моль, что на 11 ккал/моль выше принятой ранее величины, но хорошо согласуется с рекомендованным на основе теорет. расчетов значением 68,1 ккал/моль. По резюме

ΔH_f° ;

X. 1986, 19, N 17

отт
24063

SiH_2 $\text{AlH}_2^0 = 69 \pm 3 \text{ км/с}$
 $= 289 \pm 12 \text{ км/с}$

1986
(числ 245,3 ± 15
интервал)

Shin S k.

г. Phys, Chem., 1986, 30, №, 1502

Углеродистый резонанс

Углеродистый резонанс SiH_2 и H^+

Послеопыт

бонне

но сближает с теорет, расчет



Величина не 11 км/с

РСА

отт
24063

SiH_2

ОМ 30411

1986

22 Б4054. Механизм и кинетика распада силана в ударных волнах. Вотинцев В. Н., Заслонко И. С., Михеев В. С., Смирнов В. Н. «Кинет. и катал.», 1986, 27, № 4, 972—976

Атомно-абсорбционным и хемилюминесцентным методами изучена кинетика распада SiH_4 за ударными волнами в области т-р. 1400—1800 К, со смесями, содержащими 0,0004—0,001% SiH_4 в Ar с добавками 0—5% N_2O . Распад SiH_4 протекает в две стадии: $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{H}_2$ (1), $\text{SiH}_2 \rightarrow \text{Si} + \text{H}_2$ (2). Путем сопоставления эксперим. данных с расчетами по теории РРКМ получены значения энергетич. барьеров $E_1 = 270$, $E_2 = 167$ кДж/моль, на основе которых сделаны, оценки энтальпии образования радикала SiH_2 и прочности связей $\text{H}_2\text{Si}-\text{H}$ и $\text{HSi}-\text{H}$. Автореферат.

ΔH_f°

Х. 1986, 19, № 22.

SiH_2^+

Om 30407

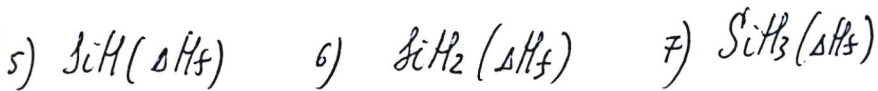
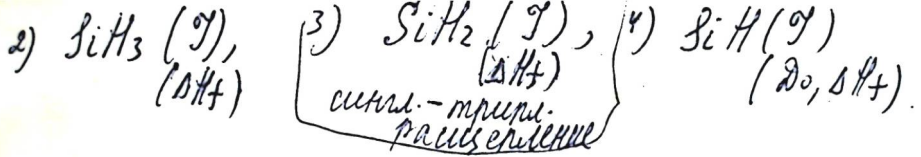
1987

(AP)
(77)
106: 128479n Photoionization mass spectrometric studies of silyldiyne, silylene, silyl, and silane (SiH_n ($n = 1-4$)). Berkowitz, J.; Greene, J. P.; Cho, H.; Ruscic, B. (Phys. Div., Argonne Natl. Lab., Argonne, IL USA). *J. Chem. Phys.* 1987, 86(3), 1235-48 (Eng). A photoionization mass spectrometric study of SiH_4 at 150 K reveals the presence of SiH_4^+ with an adiabatic threshold at 11.00 ± 0.02 eV. The implications for the structure of this Jahn-Teller split state are discussed. The appearance potentials of SiH_2^+ and SiH_3^+ are 11.54 ± 0.01 eV and ≤ 12.086 eV, resp. The reaction of F atoms with SiH_4 generates SiH_3 (X^2A_1), SiH_2 (X^1A_1 and a^3B_1), and SiH ($X^2\Pi$) in sufficient abundance for photoionization studies. The measured adiabatic ionization potentials (eV) are: SiH_3 , 8.01 ± 0.02 ; SiH_2 (X^1A_1), 9.15 ± 0.02 or 9.02 ± 0.02 ; SiH_2 (a^3B_1), 8.24 ± 0.02 ; SiH , 7.91 ± 0.01 . The singlet-triplet splitting in SiH_2 is either 0.78 ± 0.03 or 0.91 ± 0.03 eV. The dissociation energy of SiH is 2.98 ± 0.03 eV. A Rydberg series is obsd., converging to SiH^+ ($a^3\Pi$) at 10.21 ± 0.01 eV. Heats of formation of the various neutral and ionic species are presented, as are the stepwise bond energies of SiH_4 .

SiH_3^+ (AP)
C. A. 1987, 106, N 16.

III

cell. 12
EF.





(DM-28968) 1987
Boo Bong Hyun,
Armentrout P.B.

(ΔH_f)

J. Amer. Chem. Soc.,
1987, 109, N12, 3549-
-3559.

(cur. SiH_n ; I)

SiH₂

27310, OM - 27380

1987

5 Б4087. Кинетика разложения дисилана и теплота образования силилена. The decomposition kinetics of disilane and the heat of formation of silylene. Martin J. G., Ring M. A., O'Neal H. E. «Int. J. Chem. Kinet.», 1987, 19, № 8, 715—725 (англ.)

В статических условиях с использованием метода ГХ изучена кинетика р-ции $\text{Si}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{SiH}_4$ (1) при 538—587 К и общем давл. 10 (чистый Si_2H_6), 150 и 500 Торр (Si_2H_6 14,3% в пропане или 2,08% в Ar). Обнаружено, что константа скорости р-ции при увеличении общего давл. в 50 раз возрастает на 40%. Наилучшее теорет. описание эксперим. данных в рамках метода РРКМ достигнуто с использованием аррениусовских параметров: $\lg A_{1\infty} = 15,75$ и $E_{1\infty} = 52\,200$ кал., что дает для теплоты образования силилена $\Delta H_f^\circ (\text{SiH}_2)_{298}$ величину, равную $63,5 - E_{b,c}$ ккал/моль, где $E_{b,c}$ — энергия активации р-ции (—1). Из ранее опубли-

OT. 27310
OT. 27380

SiH₂⁰

X. 1988, 19, N5

ликованных кинетич. данных для р-ций $\text{MeSi}_2\text{H}_5 \rightarrow$
 $\rightarrow \text{MeSiH}_3 + \text{SiH}_2$ (2), $\text{Si}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{Si}_2\text{H}_6 + \text{SiH}_2$ (3) и $\text{SiH}_2 +$
 $+ \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_4$ (4) получены для $\Delta H_f^\circ(\text{SiH}_2)_{298}$ величины
 от $63,9 - E_{b,c}$ до $66 - E_{b,c}$ ккал/моль. В связи с тем,
 что для р-ций (—2) — (—4) $E_{b,c} \approx 0$, полученное сред-
 нее значение $\Delta H_f^\circ(\text{SiH}_2)_{298}$ составляет $64,3 \pm 0,3$ ккал/
 /моль. Библ. 22. ~~А. М. Сахаров~~



SiH₂ (2) NPH 05N25869

1987

Walsh R.,

Pure Appl. Chem., 1987, 59, N1, 69-72
Derivation of thermodynamic quantities
from kinetic measurements

eia

SiH₂

pm. 288901

1988

SiH₂⁺ Curtiss L.A., Pople J.A.,

ΔfH,
meop-
racem

Chem. Phys. Lett.,
1988, 144, N1, 38-42.

SiH₂

(Am. 29399)

1988

Si(¹D) + H₂(¹Σ_g) Francisco J. S., Bar-
res R., et al.,

ΔfH₂₉₈; J. Chem. Phys., 1988,
88, N 4, 2384 - 2391.

ΣH_2

07-29054

1988.

Horowitz D.S., *Radford N.A.*
J. mol. Spectr. Theorchem.,
1988, 163, 207-237.

D₂

Opt

SiH₂

Om 30410

1988

4 Б4448. Образование Si(¹D₂) из электронно-возбужденного SiH₂. Production of Si(¹D₂) from electronically excited SiH₂ / Van Zoeren C. M., Thoman J. W., Jr., Steinfeld J. I., Rainbird M. W. // J. Phys. Chem.— 1988. — 92, № 1.— С. 9—11.— Англ.

Методом лазеро-индуцированной Фл наблюдали образование атомов Si(¹D₂) при фотодиссоциации (ФД) SiH₂ светом с длинами волн от 542 до <445 нм. Генерацию SiH₂ производили путем ИК-многофотонной диссоциации н-бутилсилапа при давл. ≤ 7 мТорр в проточных условиях сфокусированным излучением 944 см⁻¹ импульсного лазера на СО₂ (флюенс в фокальном пятне 5 Дж/см²). Фотовозбуждение SiH₂ в переходе $\tilde{A}^1B_1 \leftarrow \tilde{X}^1A_1$ производили перестраиваемым широкополосным

ΔH_f^0 ;

X. 1989, № 4

лазером на красителе (спектральная ширина 2—4 нм).
ФД SiH_2 на $\text{Si}(^1D_2) + \text{H}_2$ происходит при возбуждении
высоких деф. кол. уровней SiH_2 ($\tilde{A}^1B_1$). Порог процесса
соответствует промежутку между уровнями $v_2' = 6$ и 7.
Получена теплота образования $\Delta H_f^\circ = 65,4 \pm 1,6$ ккал/
/моль. Скорее всего, SiH_2 диссоциирует преимущественно
но с высоких вращат. уровней состояний SiH_2 ($\tilde{A}^1B_1$,
 $v_2' > 6$).

В. Е. Скурат

SiH₂

Am. 30410

1988

108:46224c Production of silicon(¹D₂) from electronically excited silylene. Van Zoeren, Carol M.; Thoman, J. W., Jr.; Steinfeld, J. I.; Rainbird, Mark (Dep. Chem., Massachusetts Inst. Technol., Cambridge, MA 02139 USA). *J. Phys. Chem.* 1988, 92(1), 9-11 (Eng). Si(¹D₂) was detected by at. laser-induced fluorescence following photoexcitation of SiH₂ into high bending vibrational levels of the A¹B₁ state. The Si(¹D₂) + H₂ channel appears to open between $v_2' = 6$ and 7, establishing $\Delta H_f^\circ(\text{SiH}_2) = 65.4 \pm 1.6 \text{ kcal mol}^{-1}$. SiH₂ apparently dissocs. preferentially from high rotational levels of the A. $v_2' > 6$ states.

$\Delta_f H^\circ$

C. A. 1988, 108, N6

SiH₂

1989

23 Б4035. Множественность путей прямого образования SiH₂ при фотодиссоциации этилсилана. Multiple pathways for direct formation of SiH₂ from the photodissociation of ethylsilane / Gonzales C., Schlegel H. B., Francisco J. S. // Mol. Phys.— 1989.— 66, № 4.— С. 859—862.— Англ.

Квантовохимические расчеты с использованием метода слежения по координате р-ции показывают, что перв. фотодиссоциация этилсилана $C_2H_5SiH_3 \rightarrow C_2H_6 + SiH_2$ (1) может протекать по двум каналам с высотами барьеров 395,7 кДж/моль для одной структуры переходного состояния и на ~42 кДж/моль меньшей для др. структуры. Различие в каналах фотохим. р-ции (1) состоит в ориентации, в к-рой отщепляется SiH₂. Обсуждается значение полученных результатов для выяснения динамики р-ций ИК-многофотонной диссоциации алкилсиланов.

А. М. Сахаров

Х. 1989, № 23

SiH₂

1989

112: 241094v Kinetic and thermodynamic theoretical study on reaction $(^1\Delta_1)\text{SiH}_2 + \text{H}_2 \rightarrow \text{SiH}_4$. Ju, Guanzhi; Yang, Yuwei; Ma, Wanyong (Theor. Chem. Lab., Shangdon Univ., Jinan, Peop. Rep. China). *Huaxue Wuli Xuchao* 1989, 2(1), 7-13 (Ch). The SCF ab initio method was used to treat the reactants, product, and transition state of the title insertion reaction. The configurations of each species were optimized with 3-21G basis set, and the vibrational frequencies for the configuration were calcd. The transition state entropy change $\Delta S^\ddagger$ and reaction rate const. wa calcd. with the Eyring transition state theory. The neg. $\Delta S^\ddagger$ means the reaction passes through a tight transition state. The rate const. $k(298\text{K}) = 6.2357 \times 10^{-15} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ agrees with the exptl. result by Inoue (1935). The enthalpy, free energy, equil. const. were calcd. This reaction is exothermic and spontaneous.

($\Delta H, \Delta G, K_p$)

C.A. 1990, 112, N 26

SiH_2

1989

O'Neal H.E., Ring M.A.
et al.

Organometallics. 1989.

($\Delta_f H$)

8, N.S.C. 1968-1973.

(cell. Me_6Si_2 ; I)

Si H_2 (OM 34479) 1990
Ignacio E.W., Schlegel H.B.

ΔH_f J. Chem. Phys. 1990, 92,
N.G. C. 5404-5416.

(cell  Si H; I)



1992

Grev R. S., Schaefer H. F., IIIJ. Chem. Phys. 1992, 97(11),(Δ₅H) 8389 - 406:(all. CH_n; n = 0 ÷ 4 ; I)

SiH₂

OM 36903

1992

117: 158416j Determination of the Arrhenius parameters for disilane = silane + silicon dihydride and ΔH° ; (SiH₂) by RRKM analysis for forward and reverse reaction rate data. Moffat, Harry K.; Jensen, Klavs F.; Carr, Robert W. (Dep. Chem. Eng. Mater. Sci., Univ. Minnesota, Minneapolis, MN 55455 USA). *J. Phys. Chem.* 1992, 96(19), 7683-95 (Eng). Arrhenius parameters for disilane disocn. are estd. by direct regression of RRKM-derived predictions of exptl. data for both the forward unimol. and reverse assocn. reaction. Lab. kinetic data at 300-1005 K and 1-2500 Torr were employed to find a predictive RRKM model. The model was further fit by the empirical F_{cent} method to yield a facile computational model for accurate prediction of the rate coeff. over a wide range of exptl. conditions. The high-pressure Arrhenius expression, $\log k(T) = (15.73 \pm 0.30) - (52.07 \pm 0.75) \text{ kcal mol}^{-1}/2.3RT$ at 500 K, is recommended. The best fit value of $\Delta H^\circ_{f,298}(\text{SiH}_2)$, which was treated as a parameter in the regression procedure based on the disilane reaction alone, was $64.4 \pm 1.0 \text{ kcal mol}^{-1}$, with the major source of uncertainty being in the temp. extrapolation of the high-pressure rate consts.

($\Delta_f H^\circ$)

C.A. 1992, 117, N 16

SiH₂

1992

1 3 E417. Измерение плотности SiH₂ в силановой плазме ВЧ-разряда, используемого при химическом осаждении из паров аморфных пленок гидрогенизированного кремния. Measurement of SiH₂ densities in an RF-discharge silane plasma used in the chemical vapor deposition of hydrogenated amorphous silicon film / Tachibana Kumihide, Shirafuji Tatsuru, Matsui Yasuji // Jap. J. Appl. Phys. Pt 1 .— 1992 .— 31 , № 8 .— С. 2588—2591 .— Англ.

Методом лазерной абсорбционной спектроскопии измерены плотности силиленовых радикалов (SiH₂) в типичной системе для усиленного радиочастотной (13,56 МГц) плазмой химич. осаждения с парал. электродами, которая используется для получения аморфных пленок гидрогенизированного Si. С использованием двух разных способов калибровки получены абс. конц-ии, меняющиеся в зависимости от вводимой мощности и парциального

Sp

ср. 1993, № 3

давления силана (SiH_4) в диапазоне $2 \cdot 10^8$ — $6 \cdot 10^9$ см^{-3} . Измерением пространств. распределения SiH_2 в межэлектродном пространстве найдено, что поток SiH_2 на заземленный электрод меньше 10^{13} см^{-2} с^{-1} и, следовательно, его прямой вклад в процесс осаждения пленки мал, хотя радикалы SiH_2 играют важную роль в газофазных реакциях. Библ. 24.

В. И. Т.

SiH₂

Om. 37950

1995

Rosa Becerra, H. Monty Frey,
Ben P. Mason et al.

(45H)

J. Chem. Soc. Faraday
Trans., 1995, 91 (17), 2723-
2732.

SiH₂

1996

124: 213010u Evaluation of the kinetic and thermochemical parameters of the $\text{SiH}_4 \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{H}_2$ and $\text{Si}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{SiH}_2 + \text{SiH}_4$ reactions from the results of shock-tube measurements. Mick, H. J.; Roth, P.; Smirnov, V. N. (Inst. Combustion Gas Dynamics Duisburg Univ., 47057 Duisburg, Germany). *Kinet. Catal. (Transl. of Kinet. Katal.)* 1996, 37(1), 1-12 (Eng). The rate const. for disilane decompn. is measured behind reflected shock waves over the temp. range 1070-1390 K at pressures of 0.3-1.3 atm by means of absorption spectrophotometry of SiH_2 radicals at $\lambda = 579.35$ nm. RRKM anal. is used to examine the results of silane and disilane decompn. behind shock waves in highly dild. mixts. The state counts for the $[\text{SiH}_2\text{-H}_2]^*$ and $[\text{SiH}_4\text{-SiH}_2]^*$ transition states and the state densities for reacting SiH_4^* and Si_2H_6^* mols. are calcd. employing the inverse Laplace transform and represented by fifth order polynomials. These values, in conjunction with the weak-collision efficiencies $\beta_c(\text{SiH}_4\text{-Ar}) = 0.04(1000/T)$ and $\beta_c(\text{Si}_2\text{H}_6\text{-Ar}) = 0.051(1000/T)^{1.5}$, permit the calcn. of the decompn. rate consts. for SiH_4^* and Si_2H_6^* over a wide range of conditions. The RRKM model developed in this work satisfactorily describes our exptl. results and the majority of the literature data. The changes of enthalpy in the reactions of silane and disilane decompn. are used to evaluate the enthalpy of the formation of the SiH_2 radical: $\Delta H^\circ_{f,0}(\text{SiH}_2) = 287.6$ kJ/mol and $\Delta H^\circ_{f,0}(\text{SiH}_2) = 274.71$ kJ/mol are found from silane and disilane decompn. data, resp.; possible reasons for the discrepancy between these values are discussed.

$\Delta_f H^\circ$

C. A. 1996,
124, N16

SiH₂

1997

(ΔfH)

memo-
randa

128:286944u Quantum chemistry: a review of AB initio methods and their use in predicting thermochemical data for CVD processes. Melius, C. F.; Allendorf, M. D.; Colvin, M. E. (Sandia National Laboratories, Livermore, CA 94551-0969 USA). *Proc. - Electrochem. Soc.* 1997, 97-25(Chemical Vapor Deposition), 1-14 (Eng), Electrochemical Society. A review with 50 refs. Thermochem. and kinetic data for gas-phase compds. present in CVD processes are essential for developing useful computational models. Quantum-chem. methods can be used to predict accurate heats of formation and activation energies when exptl. data are not available. This paper reviews the primary quantum-chem. techniques currently used to predict these energies, including electron-correlation methods (such as Moller-Plesset perturbation theory, coupled-cluster theory, and d.-functional theory) and composite methods (such as the G2, bond-additivity correction (BAC), and complete basis set methods). The capabilities of these methods are illustrated by calcns. of the heats of formation for SiH₄, SiH₃, and SiH₂ and by a discussion of the potential-energy diagram predicted for the reaction of SiH₂ with NH₃.



(+2)

C.A. 1998, 128, N23

SiH₂

[Om 40051]

1999

David Feller and David A. Dixon,

J. Phys. Chem. A 1999,
103, 6413-6419

ΔH_f
meap.
parent

F: SiH2

P: 1

131:175764 Theoretical Study of the Heats of
Formation of Small Silicon-Containing Compounds.

Feller, David; Dixon, David A.

(Environmental Molec Sciences Laboratory, Pacific
Northwest National Laboratory, Richland, WA USA).

J. Phys. Chem. A, 103(32), 6413-6419 (English) 1999

Heats of formation for nine small silicon-contg.
mols. were obtained from large basis set ab initio
calcns. using coupled cluster theory with a
perturbative treatment of triple excitations.
After adjusting the atomiz energies for the finite
basis set truncation error, core/valence correlat
scalar relativistic, higher order correlation, and
at. spin-orbit effects theor. and exptl. 0 K values
of .DELTA.Hf values were in good agreement. 106.6

1999

kcal/mol as the heat of formation of silicon, we obtain ΔH_f of $\text{SiH} = 87.7 \pm 0.4$ vs 89.5 ± 0.7 (expt); $\text{SiH}_2(1A1) = 64.1 \pm 0.4$ vs 65.5 ± 0.7 (expt); $\text{SiH}_2(3B1) = 85.4 \pm 0.4$ vs 86.5 ± 0.7 (expt); 47.3 ± 0.5 vs 47.7 ± 1.2 (expt); $\text{SiH}_4 = 8.7 \pm 0.6$ vs 9.5 ± 0 (expt); $\text{Si}_2 = 138.8 \pm 0.4$ vs 139.2 (expt); $\text{Si}_2\text{H}_6 = 19.7 \pm 0.5$ vs 20.3 (expt); $\text{SiF} = -14.8 \pm 0.4$ vs -5.2 ± 3 (expt); $\text{SiF}_2 = -151.7 \pm$ vs -140.3 ± 3 (expt); and $\text{SiF}_4 = -384.5 \pm 0.9$ vs -384.9 ± 0.2 (e). Based on the present work, we suggest a no. of revisions in the interpretation of the experimental data. Although a revision in $\Delta H_f(\text{Si})$ to 107.06 kcal/mol at 0 K leads to improved agreement between theory and experiment for six hydride compounds, it worsens agreement for SiF_4 . Given the remaining uncertainty in the theoretical approach, more definitive conclusions do not appear to be warranted.

Si_2H_2

1999

F: H_2Si_2

Si_2H_2

P: 3 01.05-19B1.70. Поверхность потенциальной энергии для изомеров $\text{H}[2]\text{Si}[2]$, исследованная неэмпирическим методом полного базиса. Potential energy surface for $\text{H}[2]\text{Si}[2]$ isomer explored with complete basis set ab initio method / Jursic Branko S. // J. Mol. Struct. Theochem. - 1999. - 459, N 1-3. - С. 221-228. - Англ.

Синглетная и триплетная поверхности потенциальной энергии для изомеров $\text{H}[2]\text{Si}[2]$ исследованы с использованием неэмпирической схемы полного базиса в варианте CBSQ. Локализованы минимумы на обеих поверхностях, определены относительная устойчивость соответствующих им структур и барьеры активации изомерных взаимопревращений. Показано, что наиболее устойчивыми изомерами являются структуры с мостиковым водородом.