

Cluster

◆ Cluster als Erweiterung des Molekülbegriffs bis hin zum Festkörper wurden auch im Jahr 2001 in zahlreichen Arbeiten behandelt, von denen hier nur ein sehr begrenzter Teil aufgeführt werden kann. Einige zentrale Themen tauchten auch in diesem Jahr häufig auf. Bei der Suche nach Zusammenhängen zwischen dem Potential und der Clusterstruktur gelang ein kleiner Durchbruch in Richtung systemunabhängige Quantifizierung: Mit Hilfe der Katastrophentheorie wurden universelle Beziehungen zwischen der Barrierenhöhe, der Weglänge zum Minimum und den niedrigsten Schwingungsfrequenzen an diesen Punkten gefunden und an diversen konkreten Beispielen belegt.¹⁾ Bis zu umfassenderen Resultaten dieser Art ist der Weg jedoch noch sehr weit. Viele Arbeiten zeigen wiederum sowohl Übereinstimmungen mit als auch Abweichungen von traditionelleren einfachen Strukturregeln (elektronisches Schalenmodell, Wadesche Regeln, ikosaedrischer Aufbau, usw.). Aus der mittlerweile verfestigten Erkenntnis, dass Cluster keine Kristallausschnitte sind, folgt zwanglos das Auftreten größenabhängiger Strukturübergänge; auch hier fehlen jedoch noch allgemeine Regeln, und die Suche nach diesen Übergängen bleibt weitgehend empirisch.²⁾ Dies alles zeigt die Wichtigkeit globaler Strukturoptimierungsmethoden, die mittlerweile in vielen Arbeiten anerkannt wird; dennoch gibt es viele andere, die sie sträflich vernachlässigen und sich mit der gefährlichen Methode der Serien lokaler Minimierungen geratener Startgeometrien zufriedengeben.

Im Gefolge der Experimente der Haberland-Gruppe³⁾ ist das Interesse an theoretischer Modellierung von temperaturabhängigen Phasenübergängen in Clustern sehr gewachsen. Ein weiteres Zentralthema experimenteller und theoretischer Studien ist die Verwendung von Gasphasen-Solvatationsclustern als kontrollierte Mikro-Umgebungen chemischer Elementarschritte; von besonderem Interesse ist hier die Frage, ab welcher

Größe ein solcher Cluster denselben Einfluss auf die Reaktion hat wie die üblichere Solvation in flüssiger Phase.

Im Gegensatz zum Tenor der Trendberichte 2000 zur Theoretischen Chemie sind Rechnungen mit „chemischer Genauigkeit“ für Cluster noch nicht Routine, hauptsächlich aufgrund des genannten Strukturproblems. Sowohl globale Strukturoptimierungen als auch Moleküldynamik mit ausreichender statistischer Relevanz direkt auf dem eigentlich nötigen Theorieniveau sind für Cluster interessanter Größe auch heute noch unmöglich. Daher greifen viele Arbeiten auf einfachere Modelle zurück (DFT/LDA, semiempirisches tight-binding, empirische Potentiale, Modellsysteme), manchmal allerdings etwas zu unkritisch.

Im Gegensatz zum Experiment sind nicht-„nackte“ Cluster theoretisch schwerer zugänglich. Dennoch wagen sich einige Pioniere in diesen Bereich vor, zum Beispiel eine constant-pressure-CPMD-Studie zu druck-induzierten Strukturübergängen in H-gesättigten Si-Clustern⁴⁾ oder eine CPMD-Untersuchung zum Einfluss von Alkanthiol- und -thiolat-Ligandbedeckungen auf die Struktur kleiner Goldcluster.⁵⁾ Eine skalar-relativistische DFT-Untersuchung von Gold-bedeckten Nickel-Clustern⁶⁾ ergab, dass der verbleibende Magnetismus des Ni-Kerns vom Gold-Bedeckungsgrad abhängt, aber ein Restmagnetismus verbleibt selbst bei voller Monolagenbedeckung.

Methoden und grundlegende Effekte

◆ Die Methodenentwicklung auf dem Gebiet der globalen Strukturoptimierung macht weitere Fortschritte. Am Beispiel von Li_6 wurde demonstriert, dass moderne sampling-Methoden im MC-Algorithmus (wie paralleles Tempern) direkt auf MP2-Niveau durchgeführt werden können⁷⁾ Mehrere Übersichtsartikel^{8,9)} belegen, dass die Familie der evolutionären Algorithmen inzwischen gut etabliert und ausgereift ist.

Mit der Superpositionsmethode kann man aus Listen globaler und lokaler Minima, wie sie in solchen Untersuchungen anfallen, und einer quantenmechanischen anharmonischen Schwingungsanalyse den üblichen vollständigen Satz thermodynamischer Daten gewinnen, in Übereinstimmung mit unabhängigen Rechnungen mit der Pfadintegral-MC-Methode. Dies wurde am Standard-benchmark-System der Lennard-Jones-Cluster $(\text{LJ})_n$ bis $n=55$ gezeigt und zur Untersuchung von Quanteneffekten auf Schmelzübergänge eingesetzt.¹⁰⁾ Mit diesem Instrumentarium konnte für dasselbe System auch gezeigt werden, dass die Entropie (und damit die Temperatur) die Lage größenabhängiger Strukturübergänge beeinflussen kann.¹¹⁾

Ein erheblicher Einfluss von Quanteneffekten auf die Struktur trat auch beim System $\text{HI}(\text{Ar})_n$ zutage, bei dem Schwingungszustände auf MP2- und CCSD(T)-Flächen quantenmechanisch in teilweise separierbarer Näherung bestimmt wurden.¹²⁾ Bis zu einer vollen Quantendynamik von Clustern ist es jedoch noch ein weiter Weg, wie die aufwendigen 6D-MCTDH-Rechnungen an I_2Ne_2 gezeigt haben.¹³⁾ Trotzdem wurde direkte Simulationen des Clusterwachstums verschiedentlich versucht, sowohl auf stark vereinfachtem Niveau¹⁴⁾ als auch detaillierter mit CPMD für die Bildung einer ersten Pt-Pt-Bindung, ausgehend von K_2PtCl_4 in Wasser.¹⁵⁾

Atomare Cluster quer durchs Periodensystem

◆ Beim vereinfachten Edelgasmodell der Lennard-Jones-Cluster gibt es weiterhin starke Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment bei den Strukturübergängen (ikosaedrisch \rightarrow dekaedrisch \rightarrow hcp/fcc): Eine explizite MD-Simulation der Clusterbildung¹⁶⁾ führte zwar zu einer etwas besseren Übereinstimmung mit dem Experiment. Gleichzeitig zeigte aber eine kombinierte experimentelle und theoretische Untersuchung,¹⁷⁾ dass die großen Ar-Cluster im üblichen Experiment Mi-

schungen von fcc-, hcp- und rcp-Regionen enthalten und auch bei $n = 10^5$ keine fcc-Präferenz zeigen. Dies wird auf die Präparationsbedingungen zurückgeführt. Damit scheinen diese Cluster als experimentelle Referenz für diesen Strukturübergang disqualifiziert zu sein.

Für Na_n konnte per Langevin-MD auf DFT-Niveau quantitative Übereinstimmung mit experimentellen Polarisierbarkeiten bis $n = 20$ erreicht werden.¹⁸⁾ Für die schwereren Homologen wurden die Schmelzübergänge mit MD auf dem Niveau von orbital-freiem DFT untersucht;¹⁹⁾ mit steigender Ordnungszahl wird premelting wichtiger und der Schmelztemperaturbereich breiter. Bei solchen Untersuchungen ist allerdings Vorsicht geboten: Die Gefahr ist groß, dass die Resultate deutlich vom gewählten Pseudopotential und Dichtefunktional abhängen.²⁰⁾

In einer DFT-Studie wurde Mg_n bis $n = 309$ untersucht,²¹⁾ wobei globale Geometrieoptimierung in Form von SA bis $n = 22$ eingesetzt wurde; dabei zeigte sich ein Einfluss elektronischer Schalenabschlüsse für kleine Cluster bis $n = 40$.

Für Al_n , $n = 13, 14$, wurde mit direkter DFT-BO-Dynamik ungewöhnliches Schmelzverhalten diagnostiziert.²²⁾

Zu den Clustern der schwereren Homologen der Gruppe 14 erschien ein guter Übersichtsartikel²³⁾ zum Zusammenspiel zwischen Experiment und Theorie. Interessanterweise verhält sich Sn_n ebenso nicht-me-

tallisch wie Si_n und Ge_n . Gemessene Pbn-Mobilitäten deuten jedoch auf sphärische Metallcluster hin. Wenn sich das bestätigen sollte, tritt bei kleinen Clustern dieser Gruppe der Übergang zum Metall eine Reihe tiefer im Periodensystem auf als im Festkörper. Auch im viel untersuchten Fall Si_n ist noch nicht alles geklärt: Die bisher angenommene Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment für die Struktur von Si_6 scheint sich bei genauerer Überprüfung als Trugschluss zu erweisen.²⁴⁾ Der im Gegensatz zu C_n bei Si_n beobachtete Kollaps von Käfigstrukturen kann offenbar durch Einlagerung von Gastatomen oder -molekülen verhindert werden;^{25,26)} solche Si-, Clathrat“-Cluster wurden auch experimentell beobachtet.²⁷⁾

Bei polykationischen Wismut-Clustern wurden Bestätigungen aber auch Ausnahmen der Wadeschen Regeln gefunden;²⁸⁾ vielfach zeigte sich auch starke „dreidimensionale Aromatizität“. Globale Strukturoptimierungen von Quecksilberclustern auf einem quantenmechanisch-empirischen Hybridniveau lieferten neue überraschende Strukturen, die Zweifel an der bisher üblichen Platzierung des Übergangs von van-der-Waals- zu kovalentem Bindungscharakter bei $n = 13$ aufkommen lassen;²⁹⁾ die sehr aufwendige Überprüfung dieser Resultate auf besserem Theorieniveau steht jedoch noch aus. (Abbildung 1).

Untersuchungen an gemischt atomaren Clustern sind vergleichsweise selten. Eine GA-Studie von $(\text{MgO})_n$

bis $n = 70$ auf einem empirischen Potential ergab interessanterweise, dass die formalen Ladungen auf Mg und O von $+/-2$ auf $+/-1$ reduziert werden müssen, um bessere Übereinstimmung mit experimentellen und anderen theoretischen Resultaten zu erzielen; dies hat einen deutlichen Einfluss auf die gefundenen Strukturen. Bei DFT- und MP2-Rechnungen am $\text{Bi}_4\text{Te}_4^{4+}$ ergab sich erstmals eine würfelförmige Struktur für einen 40-Valenzelektronen-Cluster.³⁰⁾ Ti_mC_n^- „metcars“ wurden mit GA auf DFT/TB-Hybridniveau untersucht;³¹⁾ die experimentell besonders hervorsteckende Spezies $m = 8$, $n = 12$ erwies sich dabei nicht als besonders stabil.

DFT-Nachoptimierung von SA-optimierten PM3-Strukturen für $(\text{ZnSe})_n, (\text{ZnTe})_n$ bis $n = 9$ deuten auf einen Strukturübergang von Ringen zu 3D-Gebilden bei $n = 6-8$ hin.³²⁾ Eine zusätzliche Spezialität von gemischten Clustern, nämlich die relative Anordnung der Spezies im Cluster, wurde für $(\text{FeAl})_n$ wiederum mit DFT betrachtet;³³⁾ im Gegensatz zum Festkörper bevorzugten Fe-Atome andere Fe-Atome als Nachbarn, wodurch starker Magnetismus entsteht.

Molekulare Cluster

◆ Mit Hilfe von Graph-Invarianten ist eine erheblich beschleunigte Erzeugung aller H-Bindungsisomere eines Wasserclusters möglich,³⁴⁾ ausserdem reichen genaue Untersuchungen eines kleinen Satzes dieser Isomere, um mit Hilfe dieser Graph-In-

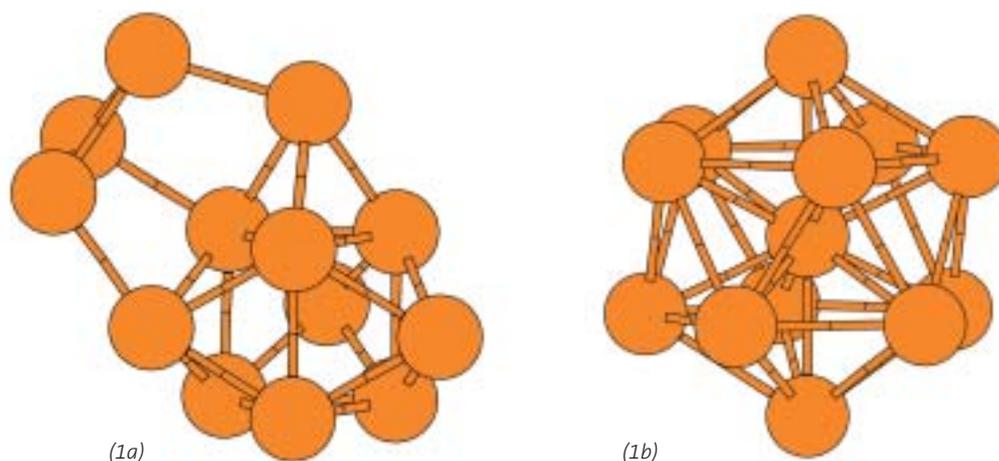
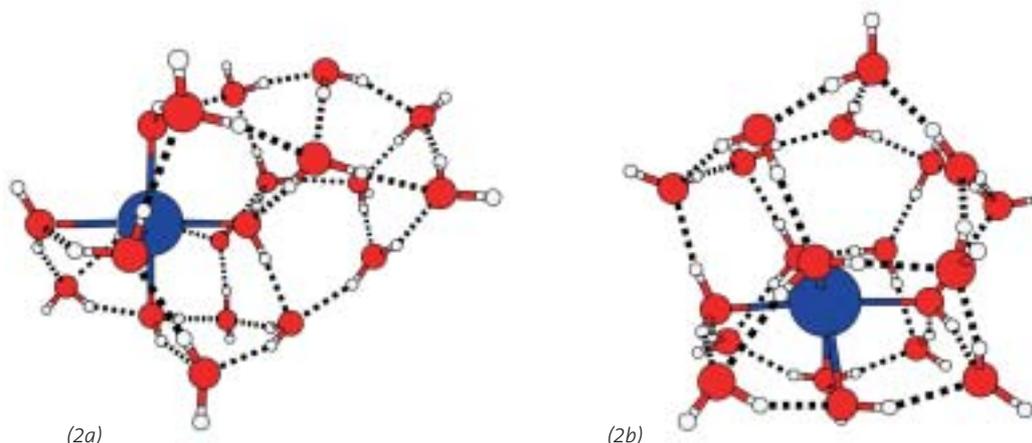


Abb. 1. Die Van-der-Waals-typische ikosaedrische Struktur (1a) ist für Hg_{13} energetisch ungünstiger als Struktur (1b), ein vierfach überlappendes trigonales Prisma mit drei weiteren, angelaagerten Atomen.²⁵⁾

Abb. 2.
Die unerwartete,
Nicht-Kation-zen-
trierte Struktur (2a)
ist für $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_{20}$
energetisch güns-
tiger als die ver-
zerrt-dodekaedri-
sche Käfigstruktur
(2b).³³⁾



varianten physikalische Eigenschaften aller anderen Isomere und damit unter anderem auch Phasenübergänge vorherzusagen. Die erste direkte Beobachtung einer H-Bindungsstrettschwingung eines Wasserclusters mit hochauflösender THz-VRT-Technik gelang am Trimer;³⁵⁾ dabei zeigen sich erhebliche Defizite der bisher erfolgreichen theoretischen Modellierung solcher Experimente: Es fehlen Anharmonizitäten und die Kopplung zwischen Streck- und Torsionsschwingungen; hier sind offenbar volle 6D-Dynamikrechnungen aller Streck- und Torsionsmoden nötig. Das Experiment direkt begleitende Berechnungen von Spektren ganz großer Cluster (100–64 000 Moleküle) ist nur mit stark vereinfachten Modellen möglich, dies lieferte aber bereits neue Interpretationen dieser Spektren.³⁶⁾

Mikrosolvatationscluster von Alkalimetall-Kationen in der Gasphase wurden auf einfachem TIP4P/OPLS-Niveau mit GA-Varianten global optimiert; dabei wurde die bekannte Dodekaeder-„Clathrat“-Hypothese unvoreingenommen überprüft und erheblich verfeinert,³⁷⁾ während ein mit dem Experiment korrelierender neuer Strukturübergang das Fehlen magischer Zahlen bei den entsprechenden Clustern um Na^+ erklären könnte (Abbildung 2).³⁸⁾ Die im Gegensatz zu solchen Kationen bei Anionen häufigere Neigung zur Solvation an der Oberfläche wurde für Cl^- und sechs Wassermoleküle mit CPMD und MD auf empirischen Potentialen untersucht;³⁹⁾ dabei konnte auch halbquan-

titative Übereinstimmung mit experimentellen IR-Spektren erzielt werden. π -H-Brücken erwiesen sich erwartungsgemäß wieder als wichtig bei MP2-Berechnungen von Strukturen, Energien und Spektren von Assoziaten zwischen (Fluor)Benzol und $(\text{H}_2\text{O})_4$.⁴⁰⁾ Mehrere Studien^{41,42)} zum System $\text{HCl}-(\text{H}_2\text{O})_n$ bis $n=5$ auf CCSD(T)//B3LYP-bzw. MP2-Niveau zeigten, dass zumindest ab $n=4$ Geometrien mit heterolytisch dissoziiertem HCl energetisch günstiger sind. Wichtig sind dabei nicht nur anharmonische Effekte, sondern auch Kooperativität: Mehrere benachbarte HCl-Moleküle dissoziieren leichter. DFT- und MP2-Rechnungen zu $\text{BrNO}_3-(\text{H}_2\text{O})_n$ bis $n=6$ zeigen, dass die Barriere der freien Energie für die Dissoziation zu BrOH und HNO_3 bei $n=6$ praktisch Null wird, mit offensichtlichen Implikationen für die BrOH -Bildung in polaren Stratosphärenwolken und das Ozonloch.⁴³⁾ Auf ähnlichem Niveau wurde auch die Systeme $\text{HClO}_4-(\text{H}_2\text{O})_n$, $n=1,2,3$, und $\text{HClO}_4-\text{NH}_3$ sowie $\text{HClO}_4-\text{NH}_3-\text{H}_2\text{O}$ untersucht.⁴⁴⁾ Hier brauchte HClO_4 mindestens ein Wasser, um ein Ammoniakmolekül zu protonieren, und drei Wasser für die Dissoziation. Als „echte“ chemische Reaktion wurde ausserdem die SN_2 -Reaktion $\text{MeCl} + \text{OH}^- \rightarrow \text{MeOH} + \text{Cl}^-$ in Wasser betrachtet⁴⁵⁾, mit der Anwesenheit von lediglich maximal zwei Wassermolekülen handelt es sich hier jedoch eher um eine Machbarkeits- und Genauigkeitsstudie der dabei vorgestellten MP2/DFT- und CCSD(T)/MP2-ONIOM-Rechnungen.

Neben Wasser interessierte auch Ammoniak in Form von reinen Clustern und Mikrosolvatationsclustern: Clusterstrukturen⁴⁶⁾ bis $n=18$ mit einem empirischen Potential (aber ohne explizit globale Optimierung) und dafür berechnete anharmonische Spektren⁴⁷⁾ führten zu semiquantitativer Übereinstimmung mit dem Experiment. Eine Behandlung von 7-Hydroxychinolin- $(\text{NH}_3)_n$ auf HF-SCF-Niveau bis $n=6$ lieferte einen statischen Blick auf den Protontransfer in einer Ammoniak-Kette;⁴⁸⁾ dieser scheint mit thermischer Aktivierung ab $n=6$ möglich zu sein. Im System $(\text{NH}_3-\text{HX})_n$, $n=1,2,4$, $\text{X}=\text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$, wurde mit DFT und MP2 gefunden,⁴⁹⁾ dass Dissoziation zu Ionenpaaren für $\text{X}=\text{F}$ bei $n=4$ und für $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}$ bei $n=2$ erfolgt, in Übereinstimmung mit Lit.⁴²⁾

Bernd Hartke
Institut für Physikalische Chemie
der Universität Kiel
hartke@phc.uni-kiel.de

- 1) D. J. Wales, *Science* 2001, 293, 2067.
- 2) B. Hartke, *Angew. Chem.*, im Druck.
- 3) M. Schmidt, R. Kusche, T. Hippler, J. Donges, W. Kronmüller, B. von Issendorff, H. Haberland, *Phys. Rev. Lett.* 2001, 86, 1191; M. Schmidt, T. Hippler, J. Donges, W. Kronmüller, B. von Issendorff, H. Haberland, P. Labastie, *Phys. Rev. Lett.* 2001, 87, 203402.
- 4) C. Molteni, R. Martonak, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 5358.
- 5) D. Krüger, H. Fuchs, R. Rousseau, D. Marx, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* 2001, 115, 4776.
- 6) S. Krüger, M. Stener, N. Rösch, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 5207.

- 7) Y. Ishikawa, Y. Sugita, T. Nishikawa, Y. Okamoto, *Chem. Phys. Lett.* 2001, 333, 199.
- 8) R. L. Johnston, C. Roberts in *Soft Computing Approaches in Chemistry* (Hrsg.: H. Cartwright, L. Sztandera), Physica-Verlag, Heidelberg, 2001.
- 9) B. Hartke in *Nonconvex optimization and its applications* (Hrsg.: J. D. Pintér), Kluwer, Dordrecht, 2001.
- 10) F. Calvo, J. P. K. Doye, D. J. Wales, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 7312.
- 11) J. P. K. Doye, F. Calvo, *Phys. Rev. Lett.* 2001, 86, 3570.
- 12) P. Slavíček, M. Roeselová, P. Jungwirth, B. Schmidt, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 1539.
- 13) C. Meier, U. Manthe, *J. Chem. Phys.* 2001, 115, 5477.
- 14) H. Mizuseki, Y. Jin, Y. Kawazō, L. T. Wille, *App. Phys. A: Mater. Sci. Proc.* 2001, 73, 731.
- 15) L. C. Ciacchi, W. Pompe, A. De Vita, *J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 7371.
- 16) T. Ikeshoji, G. Torchet, M.-F. de Feraudy, K. Koga, *Phys. Rev. E* 2001, 63, 031101.
- 17) B. W. van de Waal, G. Torchet, M.-F. de Feraudy, *Chem. Phys. Lett.* 2000, 331, 57.
- 18) L. Kronik, I. Vasiliev, M. Jain, J. R. Chelikowsky, *J. Chem. Phys.* 2001, 115, 4322.
- 19) A. Aguado, *Phys. Rev. B* 2001, 63, 115404.
- 20) A. Vichare, D. G. Kanhere, S. A. Blundell, *Phys. Rev. B* 2001, 64, 045408.
- 21) A. Köhn, F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, 3, 711.
- 22) J. Akola, M. Manninen, *Phys. Rev. B* 2001, 63, 193410.
- 23) A. A. Shvartsburg, R. R. Hudgins, P. Dugourd, M. F. Jarrold, *Chem. Soc. Rev.* 2001, 30, 26.
- 24) A. Zdetsis, *Phys. Rev. A* 2001, 64, 023202.
- 25) T. Nagano, K. Tsumuraya, H. Eguchi, D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 2001, 64, 155403.
- 26) V. Kumar, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. Lett.* 2001, 87, 045503.
- 27) H. Hiura, T. Miyazaki, T. Kanayama, *Phys. Rev. Lett.* 2001, 86, 1733.
- 28) A. N. Kuznetsov, L. Kloo, M. Lindsjö, J. Rosdahl, H. Stoll, *Chem. Eur. J.* 2001, 7, 2821.
- 29) B. Hartke, H.-J. Flad, M. Dolg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, 3, 5121.
- 30) J. Beck, M. Dolg, S. Schlüter, *Angew. Chem.* 2001, 113, 2347.
- 31) J.-O. Joswig, M. Springborg, G. Seifert, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, 3, DOI: 10.1039/b105841j.
- 32) J. M. Matxain, J. M. Mercero, J. E. Fowler, J. M. Ugalde, *Phys. Rev. A* 2001, 64, 053201.
- 33) B. V. Reddy, S. N. Khanna, S. C. Deevi, *Chem. Phys. Lett.* 2001, 333, 465.
- 34) J.-L. Kuo, J. V. Cö, S. J. Singer, Y. B. Band, L. Ojamäe, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 2527.
- 35) F. N. Keutsch, M. G. Brown, P. B. Petersen, R. J. Saykally, M. Geleijns, A. van der Avoird, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 3994.
- 36) J. P. Devlin, J. Sadlej, V. Buch, *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 974.
- 37) F. Schulz, B. Hartke, *Chem. Phys. Chem.* 2002, 3, 98.
- 38) B. Hartke, A. Charvat, M. Reich, B. Abel, *J. Chem. Phys., im Druck.*
- 39) D. J. Tobias, P. Jungwirth, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 7036.
- 40) P. Tarakeshwar, K. S. Kim, S. Djafari, K. Buchhold, B. Reimann, H.-D. Barth, B. Brutschy, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 4016.
- 41) A. Milet, C. Struniewicz, R. Moszynski, P. E. S. Wormer, *J. Chem. Phys.* 2001, 115, 349.
- 42) G. M. Chaban, R. B. Gerber, K. C. Janda, *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 8323.
- 43) J. P. McNamara, I. H. Hillier, *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 7011.
- 44) K. H. Weber, F.-M. Tao, *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 1208.
- 45) S. Re, K. Morokuma, *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 7185.
- 46) T. A. Beu, U. Buck, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 7848.
- 47) T. A. Beu, U. Buck, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 7853.
- 48) S. Coussan, M. Meuwly, S. Leutwyler, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 3524.
- 49) B. Cherng, F.-M. Tao, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 1720.