

- 1) Siehe dazu den Bericht in *Nachr. Chem.* 2001, 49, 1452.
- 2) M. Nooijen, V. Lotrich, *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* 2001, 547, 253.
- 3) J. W. Krogh, J. Olsen, *Chem. Phys. Lett.* 2001, 344, 578.
- 4) K. Kowalski, P. Piecuch, *J. Chem. Phys.* 2001, 115, 643.
- 5) S. Kucharski, M. Wloch, M. Musial, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 2001, 115, 8263.
- 6) K. Hald, C. Hättig, P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* 2000, 113, 7765; K. Hald, C. Hättig, J. Olsen, P. Jørgensen, *J. Chem. Phys.* 2001, 115, 3545.
- 7) S. Hirata, M. Nooijen, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 3919; K. Kowalski, P. Piecuch, *J. Chem. Phys.* 2001, 115, 2966.
- 8) T. Korona, H.-J. Werner, *Symposium für Theoretische Chemie, Bad Herrenalb*, 2001.
- 9) C. Hättig, F. Weigend, *J. Chem. Phys.* 2001, 113, 5154.
- 10) F. Furche, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 5982.
- 11) T. B. Pedersen, B. Fernandez, H. Koch, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 6983.
- 12) O. Christiansen, *Symposium für Theoretische Chemie, Bad Herrenalb*, 2001.
- 13) P. Cronstrand, O. Christiansen, H. Ågren, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, 3, 2567.
- 14) M. Dallos, T. Müller, H. Lischka, R. Shepard, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 746.
- 15) A. Öhrn, O. Christiansen, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, 3, 73.
- 16) C. van Caillie, R. D. Amos, *Chem. Phys. Lett.* 2000, 317, 159.
- 17) J. A. Hodges, R. J. McMahon, K. Sattelmeyer, J. F. Stanton, *Astrophys. J.* 2000, 544, 838.
- 18) C. Woywod, W. C. Livingood, J. H. Frederick, *J. Chem. Phys.* 2001, 115, 1645; *J. Chem. Phys.* 2000, 112, 626.

## Cluster

◆ Bei der Suche nach Zusammenhängen zwischen dem Potential und der Clusterstruktur konnten mit der Katastrophentheorie universelle Beziehungen zwischen der Barrierenhöhe, der Weglänge zum Minimum und den niedrigsten Schwingungsfrequenzen gefunden werden.<sup>1)</sup> Aus der mittlerweile gefestigten Erkenntnis, dass Cluster keine Kristallausschnitte sind, folgt zwanglos das Auftreten größenabhängiger Strukturübergänge; die Suche nach diesen Übergängen bleibt jedoch noch weitgehend empirisch.<sup>2)</sup>

Im Gefolge der Experimente der Haberland-Gruppe<sup>3)</sup> ist das Interesse an der theoretischen Modellierung von temperaturabhängigen Phasenübergängen in Clustern sehr gewachsen. Ein weiteres zentrales Thema experimenteller und theoretischer Studien ist die Verwendung von Gasphasen-Solvatationsclustern als kontrollierte Mikro-Umgebungen chemischer Elementarschritte.

Im Gegensatz zu den kleineren, in den letztjährigen Trendberichten zur Theoretischen Chemie [*Nachr. Chem.* 2000, 49, 337] erwähnten Systemen, sind Rechnungen mit „chemischer Genauigkeit“ für Cluster noch nicht Routine, hauptsächlich aufgrund der mindestens exponentiell mit der Clustergröße ansteigenden Zahl von Strukturen mit lokal minimaler Energie. Daher greifen viele Arbeiten auf einfachere Theorieniveaus zurück, manchmal allerdings zu unkritisch.

## Methoden und grundlegende Effekte

◆ Am Beispiel von  $\text{Li}_6$  wurde demonstriert, dass moderne Sampling-Methoden im MC-Algorithmus (wie paralleles Tempem) direkt auf MP2-Niveau durchgeführt werden können.<sup>4)</sup> Mehrere Übersichtsartikel<sup>5,6)</sup> belegen, dass die Familie der evolutionären Algorithmen zur globalen Strukturoptimierung inzwischen 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 thermodynamische Daten gewinnen. Dies wurde am Standard-benchmark-System der Lennard-Jones-Cluster ( $\text{LJ}_n$ ) bis  $n=55$  demonstriert und zur Untersuchung von Quanteneffekten auf Schmelzübergänge eingesetzt.<sup>7)</sup> Mit diesem Instrumentarium konnte für dasselbe System auch gezeigt werden, dass die Entropie (und damit die Temperatur) die Lage größenabhängiger Strukturübergänge beeinflussen kann.<sup>8)</sup>

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.<sup>9)</sup> Bis zur vollen Quantendynamik von Clustern ist der Weg jedoch noch weit, wie die aufwendigen 6D-MCTDH-Rechnungen an  $\text{I}_2\text{Ne}_2$  gezeigt haben.<sup>10)</sup>

## Atomare Cluster quer durchs Periodensystem

◆ Beim vereinfachten Edelgasmodell der LJ-Cluster gibt es weiterhin starke Diskrepanzen zwischen Theorie und Experiment bei den Strukturübergängen: Eine explizite Moleküldynamik(MD)-Simulation der Clusterbildung<sup>11)</sup> führte zu einer etwas besseren Übereinstimmung mit dem Experiment. Eine kombinierte experimentelle und theoretische Untersuchung<sup>12)</sup> belegte jedoch, dass die üblicherweise verwendeten großen Ar-Cluster Mischungen aus fcc-, hcp- und rcp-Regionen enthalten und auch bei  $n=10^5$  keine fcc-Präferenz zeigen. Damit sind sie als experimentelle Referenz für den Übergang von der ikosaedrischen Struktur kleiner Cluster bis etwa  $n=250$  zu einer fcc-Struktur bei großen Clustern anscheinend disqualifiziert.

Für  $\text{Na}_n$  konnte per Langevin-MD-Simulation auf DFT-Niveau quantitative Übereinstimmung mit experimentellen Polarisierbarkeiten bis  $n=20$  erreicht werden.<sup>13)</sup> Für die schwereren Homologen wurden die Schmelzübergänge mit MD auf DFT-Niveau untersucht;<sup>14)</sup> mit steigender Ordnungszahl wird ein zunächst teilweises Schmelzen nur der Clusteroberfläche wichtiger, und der gesamte Temperaturbereich des Schmelzens breiter. Bei solchen Untersuchungen ist allerdings Vorsicht geboten: Die Gefahr ist groß, dass die Resultate deutlich vom gewählten Pseudopotential und Dichtefunktional abhängen.<sup>15)</sup> →

In einer DFT-Studie wurde  $Mg_n$  bis  $n=309$  untersucht,<sup>16)</sup> wobei globale Geometrieoptimierung in Form von Simulated Annealing (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.<sup>17)</sup>

Zu den Clustern der schwereren Homologen der Gruppe 14 erschien ein guter Übersichtsartikel<sup>18)</sup> zum Zusammenspiel zwischen Experiment und Theorie. Interessanterweise verhält sich  $Sn_n$  ebenso nicht-metallisch wie  $Si_n$  und  $Ge_n$ . Gemessene  $Pb_n$ -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.<sup>19)</sup> Der im Gegensatz zu  $C_n$  bei  $Si_n$  beobachtete Kollaps von Käfigstrukturen kann offenbar durch Einlagerung von Gastatomen oder -molekülen verhindert werden;<sup>20,21)</sup> solche „Clathrat“-Cluster wurden auch experimentell beobachtet.<sup>22)</sup>

Bei polykationischen Wismut-Clustern wurden Bestätigungen, aber auch Ausnahmen der Wade-Regeln gefunden;<sup>23)</sup> vielfach zeigte sich auch starke „dreidimensionale Aromatizi-

tät“. Für die Absorptionsspektren von Silberclustern  $Ag_n$ ,  $n=58$ , konnten auf Ab-initio-Niveau (EOM-CCSD) Vorhersagen gemacht werden.<sup>24)</sup> Globale Strukturoptimierungen von Quecksilberclustern auf einem quantenmechanisch-empirischen Hybridniveau lieferten neue überraschende Strukturen, die Zweifel an der bisherigen Platzierung des Übergangs von Van-der-Waals- zu kovalentem Bindungscharakter bei  $n=13$  aufkommen lassen<sup>25)</sup> (Abbildung 1).

Untersuchungen an gemischt atomaren Clustern sind vergleichsweise selten. Mit Hilfe der Elektronenlokalisierungsfunktion (ELF) konnte gezeigt werden, dass sukzessive Anlagerung von Wasserstoffatomen an Lithiumcluster zu einer sukzessiven Lokalisierung der Valenzelektronen des Clusters führt, wobei sich Cluster mit teilweise metallischem und teilweise lokalisiert-ionischem Charakter ergeben können.<sup>26)</sup> Eine GA-Studie von  $(MgO)_n$  bis  $n=70$  auf einem empirischen Potential<sup>27)</sup> ergab, dass die formalen Ladungen erniedrigt werden müssen, um bessere Übereinstimmung mit experimentellen und anderen theoretischen Resultaten zu erzielen. In einer DFT-Studie an  $(MX)_n$ -Clustern,  $M=Cd, Zn$ ;  $X=S, Se$ , bis  $n=7$  (für  $(CdSe)_n$  bis  $n=99$ ) wurde ein Strukturübergang bei  $n=6$  von zweidimensionalen Ringstrukturen zu dreidimensionalen Strukturen gefunden.<sup>28)</sup> Bei DFT- und MP2-Rechnungen am Kation  $Bi_4Te_4^{4+}$  fand man erstmals eine würfelförmige Struktur für einen 40-Valenzelektronen-Cluster.<sup>29)</sup> Eine zusätzliche Spezialität von gemischten Clustern, die relative An-

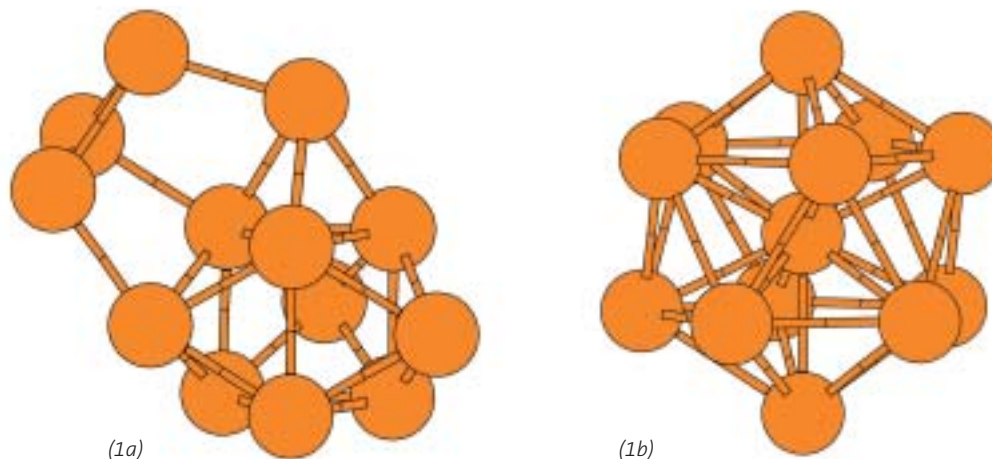
ordnung der Spezies im Cluster, wurde für  $(FeAl)_n$  wiederum mit DFT betrachtet;<sup>30)</sup> im Gegensatz zum Festkörper bevorzugten Fe-Atome andere Fe-Atome als Nachbarn, wodurch starker Magnetismus entsteht.

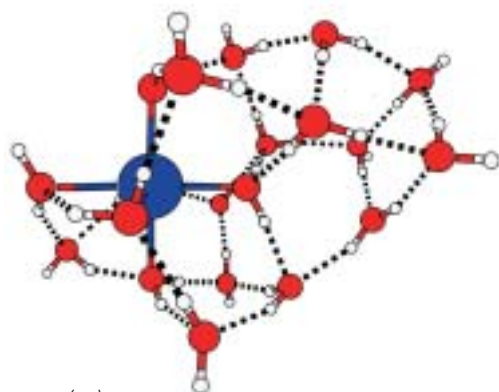
## Molekulare Cluster

◆ Mit Hilfe von Graph-Invarianten ist eine erheblich beschleunigte Erzeugung aller H-Bindungsisomere eines Wasserclusters möglich;<sup>31)</sup> außerdem reichen genaue Untersuchungen eines kleinen Satzes dieser Isomere, um physikalische Eigenschaften aller anderen Isomere vorherzusagen. Das Experiment direkt begleitende Berechnungen von Spektren ganz großer Wassercluster (100–64 000 Moleküle) sind nur mit stark vereinfachten Modellen möglich, dies lieferte aber bereits neue Interpretationen dieser Spektren.<sup>32)</sup>

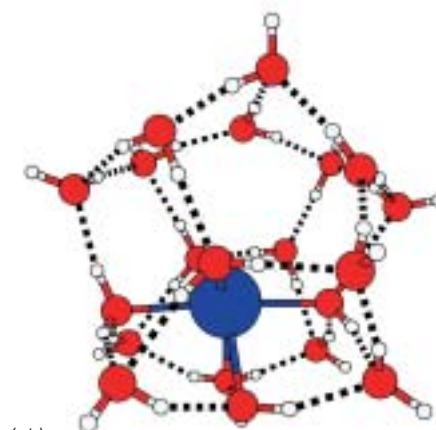
Bei Mikrosolvatationsclustern von Alkalimetall-Kationen in der Gasphase wurde die Dodekaeder-Hypothese mit globaler Optimierung überprüft und erheblich verfeinert,<sup>33)</sup> während ein mit dem Experiment korrelierender neuer Strukturübergang das Fehlen magischer Zahlen bei den entsprechenden Clustern um  $Na^+$  erklären könnte<sup>34)</sup> (Abbildung 2). 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,<sup>35)</sup> dabei konnte auch halbquantitative Übereinstimmung mit experimentellen IR-Spektren erzielt werden.

Abb. 1.  
Die Van-der-Waals-typische ikosaedrische Struktur (1b) ist für  $Hg_{33}$  energetisch ungünstiger als Struktur (1a), ein vierfach überkapptes trigonales Prisma mit drei weiteren, angelaagerten Atomen.<sup>25)</sup>





(2a)



(2b)

Mehrere Studien<sup>36,37</sup> zum System  $\text{HCl}-(\text{H}_2\text{O})_n$  bis  $n=5$  auf CCSD(T)//B3LYP- und 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  $\text{BrOH}$  und  $\text{HNO}_3$  bei  $n=6$  praktisch Null wird, mit offensichtlichen Implikationen für die  $\text{BrOH}$ -Bildung in polaren Stratosphärenwolken und für das Ozonloch.<sup>38</sup> Auf ähnlichem Niveau wurden 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.<sup>39</sup> Hier brauchte  $\text{HClO}_4$  mindestens ein Wassermolekül, um ein Ammoniakmolekül zu protonieren, und drei Wassermoleküle für die Dissoziation.

Neben Wasser interessierte auch Ammoniak in Form von reinen Clustern und Mikrosolvatationsclustern: Clusterstrukturen<sup>40</sup>  $(\text{NH}_3)_n$  bis  $n=18$  mit einem empirischen Potential (aber ohne explizit globale Optimierung) und dafür berechnete anharmonische Spektren<sup>41</sup> führten zu semiquantitativer Übereinstimmung mit dem Experiment. 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,<sup>42</sup> 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 den in Lit.<sup>37</sup> vorgestellten Ergebnissen.

Eine erweiterte Fassung dieses Artikels finden Sie im Internet ([www.gdch.de/nch/index.htm](http://www.gdch.de/nch/index.htm)) unter „Trendberichte 2002“:

Bernd Hartke

Institut für Physikalische Chemie  
der Universität Kiel

[hartke@phc.uni-kiel.de](mailto:hartke@phc.uni-kiel.de)

[hartke@theochem.uni-stuttgart.de](mailto:hartke@theochem.uni-stuttgart.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) Y. Ishikawa, Y. Sugita, T. Nishikawa, Y. Okamoto, *Chem. Phys. Lett.* 2001, 333, 199.
- 5) R. L. Johnston, C. Roberts in *Soft Computing Approaches in Chemistry (Hrsg.: H. Cartwright, L. Sztandera)*, Physica-Verlag, Heidelberg, 2001.
- 6) B. Hartke in *Nonconvex optimization and its applications (Hrsg.: J. D. Pintér)*, Kluwer, Dordrecht, 2001.
- 7) F. Calvo, J. P. K. Doye, D. J. Wales, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 7312.
- 8) J. P. K. Doye, F. Calvo, *Phys. Rev. Lett.* 2001, 86, 3570.
- 9) P. Slavicek, M. Roeselová, P. Jungwirth, B. Schmidt, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 1539.
- 10) C. Meier, U. Manthe, *J. Chem. Phys.* 2001, 115, 5477.
- 11) T. Ikeshoji, G. Torchet, M.-F. de Feraudy, K. Koga, *Phys. Rev. E* 2001, 63, 031101.
- 12) B. W. van de Waal, G. Torchet, M.-F. de Feraudy, *Chem. Phys. Lett.* 2000, 331, 57.
- 13) L. Kronik, I. Vasiliev, M. Jain, J. R. Chelikowsky, *J. Chem. Phys.* 2001, 115, 4322.
- 14) A. Aguado, *Phys. Rev. B* 2001, 63, 115404.
- 15) A. Vichare, D. G. Kanhere, S. A. Blundell, *Phys. Rev. B* 2001, 64, 045408.
- 16) A. Köhn, F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, 3, 711.
- 17) J. Akola, M. Manninen, *Phys. Rev. B* 2001, 63, 193410.
- 18) A. A. Shvartsburg, R. R. Hudgins, P. Dugourd, M. F. Jarrold, *Chem. Soc. Rev.* 2001, 30, 26.
- 19) A. Zdetsis, *Phys. Rev. A* 2001, 64, 023202.
- 20) T. Nagano, K. Tsumuraya, H. Eguchi, D. J. Singh, *Phys. Rev. B* 2001, 64, 155403.
- 21) V. Kumar, Y. Kawazoe, *Phys. Rev. Lett.* 2001, 87, 045503.
- 22) H. Hiura, T. Miyazaki, T. Kanayama, *Phys. Rev. Lett.* 2001, 86, 1733.
- 23) A. N. Kuznetsov, L. Kloo, M. Lindsjö, J. Rosdahl, H. Stoll, *Chem. Eur. J.* 2001, 7, 2821.
- 24) V. Bonacic-Koutecky, V. Veyret, R. Mitric, *J. Chem. Phys.* 2001, 115, 10450.
- 25) B. Hartke, H.-J. Flad, M. Dolg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, 3, 5121.
- 26) P. Fuentealba, A. Savin, *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 11531.
- 27) C. Roberts, R. L. Johnston, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2001, im Druck.
- 28) P. Denglmann, R. Ahlrichs, K. Tsereteli, *J. Chem. Phys.* 2002, 116, 1585.
- 29) J. Beck, M. Dolg, S. Schlüter, *Angew. Chem.* 2001, 113, 2347.
- 30) B. V. Reddy, S. N. Khanna, S. C. Deevi, *Chem. Phys. Lett.* 2001, 333, 465.
- 31) J.-L. Kuo, J. V. Cö, S. J. Singer, Y. B. Band, L. Ojamäe, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 2527.
- 32) J. P. Devlin, J. Sadlej, V. Buch, *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 974.
- 33) F. Schulz, B. Hartke, *Chem. Phys. Chem.* 2002, 3, 98.
- 34) B. Hartke, A. Charvat, M. Reich, B. Abel, *J. Chem. Phys.*, im Druck.
- 35) D. J. Tobias, P. Jungwirth, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 7036.
- 36) A. Milet, C. Struniewicz, R. Moszynski, P. E. S. Wormer, *J. Chem. Phys.* 2001, 115, 349.
- 37) G. M. Chaban, R. B. Gerber, K. C. Janda, *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 8323.
- 38) J. P. McNamara, I. H. Hillier, *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 7011.
- 39) K. H. Weber, F.-M. Tao, *J. Phys. Chem. A* 2001, 105, 1208.
- 40) T. A. Beu, U. Buck, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 7848.
- 41) T. A. Beu, U. Buck, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 7853.
- 42) B. Cherng, F.-M. Tao, *J. Chem. Phys.* 2001, 114, 1720.

Abb. 2.

Die unerwartete, Nicht-Kation-zentrierte Struktur (2a) ist für  $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_{20}$  energetisch günstiger als die verzerrt-dodekaedrische Käfigstruktur (2b).<sup>33</sup>