

Strukturelle Vielfalt und Flexibilität von MgO-Clustern in der Gasphase

Karolina Kwapien, Marek Sierka*, Jens Döbler, Joachim Sauer, Marko Haertelt, André Fielicke*, Gerard Meijer

In memoriam Hans Georg von Schnering

Magnesiumoxid, MgO, ist ein prototypisches Beispiel (einfacher) Metalloxide. Die einzige experimentell beobachtete Phase für den MgO-Festkörper bis zu Drücken von 227 GPa ist vom NaCl-Typ.^[1,2] Dieses illustriert eine inhärente strukturelle Stabilität von MgO, deren Einfluß auch beim Übergang vom Festkörper zu molekularen Clustern erwartet werden kann. Tatsächlich weisen Massenspektren von $(\text{MgO})_n^+$ und $(\text{MgO})_n\text{Mg}^+$ Clusterionen sowie Modellpotential-Rechnungen mit starren Ionen bzw. polarisierbaren Ionenmodellen auf kompakte kubische Strukturen hin, ähnlich den Fragmenten des MgO-Kristallgitters^[3], wobei die intensivsten Cluster auf einer $(\text{MgO})_3$ -Untereinheit basieren.^[4] Die Spektren und Zusammensetzungen der Cluster, untersucht durch IR resonanzverstärkte Mehrphotonenionisations-Experimente an großen neutralen $(\text{MgO})_n$ ($n \geq 15$) Clustern, deuteten ebenfalls auf kubische Strukturen.^[5] Bisher wurden in Rechnungen fast ausschließlich neutrale MgO-Cluster untersucht, ohne direkten Vergleich zu Experimenten,^[3,6-8,10-17] obwohl die meisten Experimente an kationischen Clustern erfolgten. Die wesentliche Schlußfolgerung aus diesen Studien war, daß für ein bestimmtes n die stabilsten Strukturen würfelförmig sind, außer für $(\text{MgO})_{3n}$, für welche Ringe und deren Stapel bevorzugt werden. Für die geometrischen Strukturen der kationischen MgO-Cluster wurde Übereinstimmung mit denen der neutralen angenommen (vertikale Ionisationsnäherung),^[8] mit der Ausnahme von Hypermagnesium-Ionen^[9]. Bisher sind keine systematischen theoretischen Studien der

stöchiometrischen Clusterkationen veröffentlicht.

In dieser Untersuchung zeigen wir, daß, im Gegensatz zum Festkörper, neutrale und kationische MgO-Cluster in der Gasphase eine ungewöhnliche strukturelle Vielfalt und Flexibilität aufweisen. Ihre Strukturen sind in den meisten Fällen nicht-kubisch, und unterscheiden sich auch zwischen neutralen und geladenen Clustern. Die atomaren Strukturen der stöchiometrischen $(\text{MgO})_n^+$ ($n = 2-7$) Clusterkationen wurden bestimmt durch die Kombination von quantenchemischen Rechnungen mit Infrarot-Mehrphotonendissoziations(IR-MPD)-Experimenten. Insbesondere wurden für alle Clustergrößen globale Strukturoptimierungen mittels Dichtefunktionaltheorie (DFT) ausgeführt. Obwohl einige der hier gezeigten geometrischen Strukturen (aber nicht alle) bereits früher, mittels verschiedener Techniken, für neutrale^[3,7,10-17] and anionische Cluster^[18] berechnet wurden, identifizieren unsere Rechnungen eindeutig die globalen Minima für alle diesen Anordnungen. Im Experiment werden Clusterkationen und deren schwach gebundene Komplexe mit Ar und O₂ im Molekularstrahl untersucht. Änderungen in der Clusterverteilung nach Wechselwirkung mit durchstimmbarer Infrarotstrahlung werden analysiert, um die clustergrößen-spezifischen IR-MPD-Spektren zu erhalten.^[19]

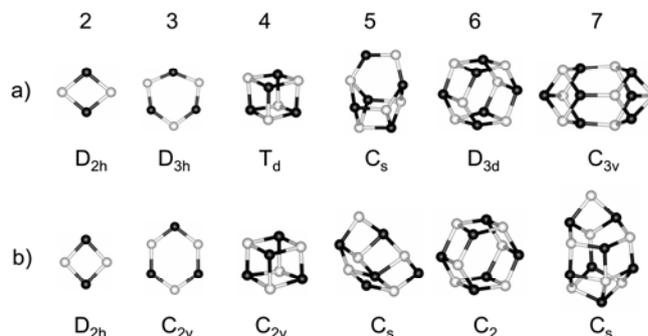


Abbildung 1. Stabilste Strukturen von a) neutralen $(\text{MgO})_n$ und b) kationischen $(\text{MgO})_n^+$ Clustern mit $n = 2-7$ (schwarz: Mg, weiß: O).

Abbildung 1 zeigt die globalen Minimumstrukturen der neutralen $(\text{MgO})_n$ und kationischen $(\text{MgO})_n^+$ Cluster mit $n = 2-7$; für andere niederenergetische Isomere siehe Abb. 1A und 2S in den elektronischen Hintergrundinformationen. Die Abbildungen 2 und 3 zeigen einen Vergleich zwischen den experimentellen IR-MPD-Spektren und berechneten linearen IR-Spektren für die $(\text{MgO})_n^+$ Cluster. Die stabilsten Isomere der neutralen Cluster bilden, außer für $n = 2$ und 4 , käfigartige Strukturen und nicht Ausschnitte des MgO Kristallgitters. Die globalen Minima sind im allgemeinen energetisch klar abgesetzt um mindestens 30 kJ/mol von den energetisch nächstliegenden Strukturen. Die $(\text{MgO})_n^+$ Clusterkationen bevorzugen offenere Strukturen als die kubischen. Sie haben gewöhnlich eine niedrigere Symmetrie als die entsprechenden neutralen, aufgrund des vorhandenen ungepaarten Elektrons. Auch für Vanadiumoxidcluster wurde gefunden, daß das

[*] K. Kwapien, Priv.-Doz. Dr. M. Sierka, Dr. J. Döbler,^[†] Prof. Dr. J. Sauer

Institut für Chemie

Humboldt-Universität zu Berlin

Unter den Linden 6, 10099 Berlin, Deutschland

E-mail: marek.sierka@chemie.hu-berlin.de

M. Haertelt, Dr. A. Fielicke, Prof. Dr. G. Meijer

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft

Faradayweg 4-6, 14195 Berlin, Deutschland

E-mail: fielicke@fhi-berlin.mpg.de

[+] Derzeitige Anschrift: Humboldt-Universität zu Berlin, Computer and Media Services, Unter den Linden 6, 10099 Berlin, Germany

[**] Wir danken für die finanzielle Förderung durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (Cluster of Excellence UniCat und Sonderforschungsbereich 546) sowie den Fonds der Chemischen Industrie. K. K. dankt der International Max Planck Research School "Complex Surfaces in Materials Science" für ein Stipendium. Wir bedanken uns für die Unterstützung durch die Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie (FOM), die uns Strahlzeit bei FELIX zur Verfügung stellte, und den Mitarbeitern von FELIX, insbesondere Dr. B. Redlich und Dr. A.F.G. van der Meer, für ihre engagierte Mithilfe.

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

Hinzufügen oder Entfernen eines Elektrons die Symmetrie des Anions oder Kations im Vergleich zum neutralen Cluster verringert.^[20]

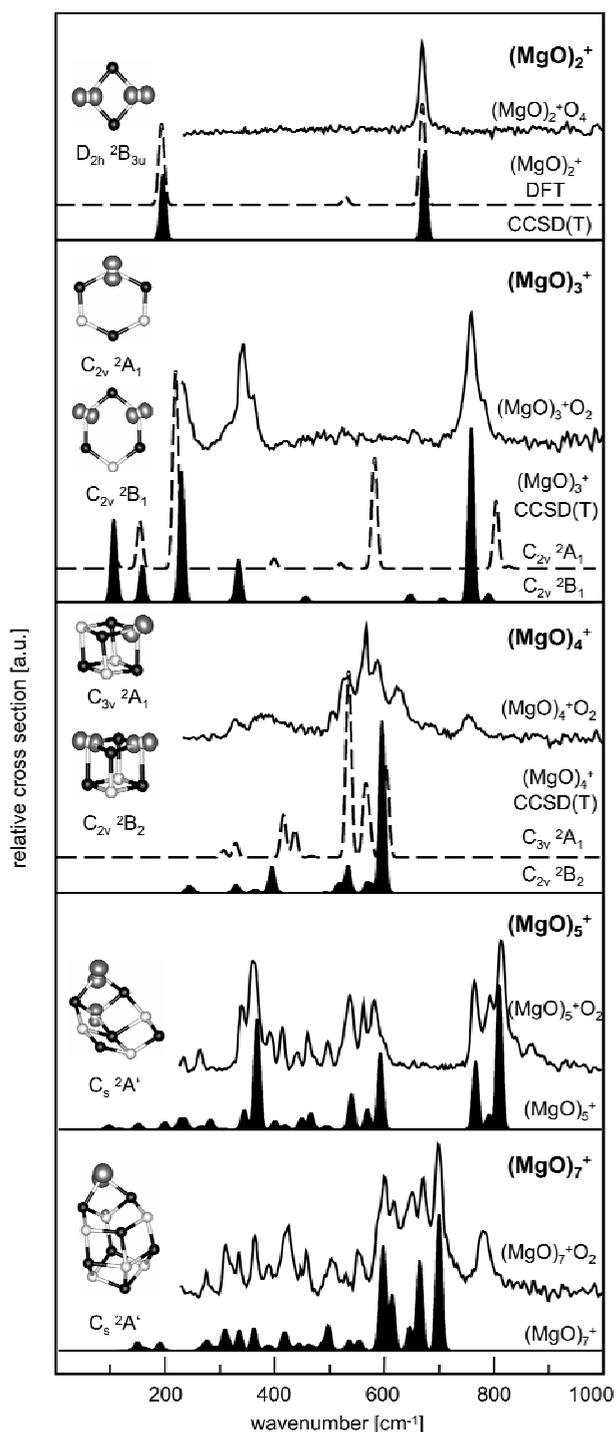


Abbildung 2. Vergleich der experimentellen IR-MPD-Spektren mit den berechneten linearen IR-Absorptionsspektren für die stabilsten $(\text{MgO})_n^+$ Cluster für $n = 2-5$ sowie 7 zusammen mit den geometrischen Strukturen. Für $n = 2-4$ sind die berechneten CCSD(T) und für $n = 2, 5, 7$ die DFT (B3LYP) Spektren dargestellt. Die berechneten Spektren sind mit Gauss-Funktionen gefaltet. (Mg: schwarz, O: weiß, Spindichte-Isofläche: grau).

In den globalen Minimumstrukturen von $(\text{MgO})_2^+$, $(\text{MgO})_5^+$ und $(\text{MgO})_7^+$ ist das ungepaarte Elektron über zwei Sauerstoffatome delokalisiert. Für $n = 3, 4$ und 6 führt das Entfernen eines Elektrons vom neutralen Cluster zu einer Jahn-Teller(JT)-Verzerrung und

damit einhergehendem Auftreten von zwei oder mehr nahezu entarteten Grundzuständen, welche sich in der Spinlokalisierung unterscheiden. Informationen über die Spinlokalisierung sind von besonderem Interesse für Reaktivitätsstudien an Gasphasen-Clustern.^[21] Das kleinste Clusterion, $(\text{MgO})_2^+$, hat eine Ringstruktur mit D_{2h} Symmetrie und das berechnete IR-Spektrum zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment (für die Schwingungsmoden siehe Abb. 3S in den Hintergrundinformationen). Für $(\text{MgO})_3^+$ führt die JT-Verzerrung zu einer C_{2v} symmetrischen Struktur mit 2B_1 und 2A_1 Zuständen, die voneinander um weniger als 2 kJ/mol getrennt sind. Eine geeignete Beschreibung dieses Clusters konnte nur auf dem CCSD(T)-Niveau erzielt werden. Nur für den niedrigstenergetischen 2B_1 Zustand, in dem die Spindichte über zwei Sauerstoffatome verteilt ist, zeigt das berechnete Spektrum zufriedenstellende Übereinstimmung mit dem IR-MPD-Spektrum (Abb. 2). Für $n = 4$ führt die JT-Verzerrung zu C_{2v} und C_{3v} symmetrischen Strukturen wobei die niedrigsten Zustände, 2B_2 (C_{2v}) und 2A_1 (C_{3v}), um nur 2.2 kJ/mol voneinander getrennt sind. Abbildung 2 zeigt, daß für beide Isomere die berechneten Spektren das experimentelle Spektrum wiedergeben, mit Ausnahme einer schwachen Bande bei etwa 750 cm^{-1} . Eine Bande bei solch einer Frequenz könnte von einer Peroxid-Species stammen. Allerdings kann die Bildung des Peroxids aus dem O_2 -Komplex ausgeschlossen werden, da diese Bande auch für den Ar-Komplex gefunden wird. (siehe die elektronischen Hintergrundinformationen). Andere mögliche Quellen für eine solche Bande könnten die Anwesenheit von Isomeren (wie $\text{Mg}_4\text{O}_2(\text{O}_2)^+$) oder einer anderen Verbindung mit dem gleichen Masse/Ladungsverhältnis sein. Für $(\text{MgO})_5^+$ läßt die hervorragende Übereinstimmung zwischen berechnetem und experimentellen Spektrum keinen Zweifel an der Strukturzuordnung. Das globale Minimum hat eine flache Form mit C_s Symmetrie und keine Ähnlichkeit zum neutralen Gegenstück.

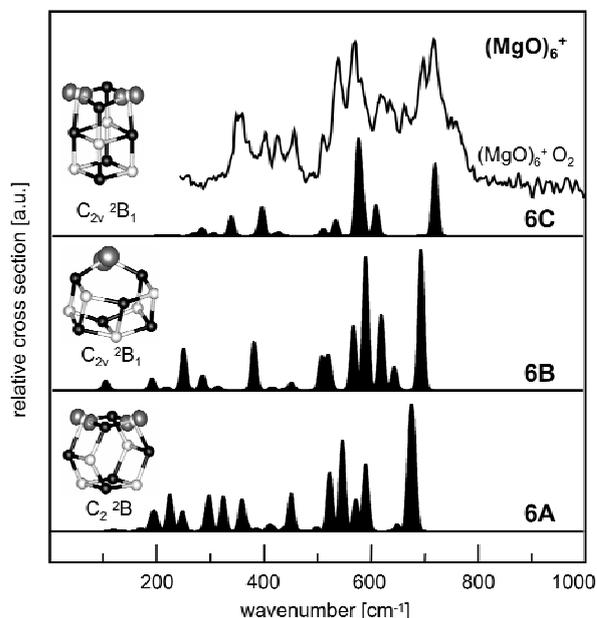


Abbildung 3. IR-MPD-Spektrum des $(\text{MgO})_6^+$ Clusterions und berechnete IR-Absorptionsspektren für dessen drei stabilste Strukturisomere. Die relativen Energien der Isomere finden sich in Tabelle 1.

Für das $(\text{MgO})_6^+$ Clusterion erweist sich eine Strukturzuordnung schwieriger. Die globale Optimierung liefert drei niederenergetische Strukturen ähnlicher Energie (Abb. 3 und Tabelle 1, die Nullpunkts-

Energiekorrektur (ZPVE) ist vernachlässigbar). Tatsächlich sagen die verschiedenen quantenchemischen Methoden unterschiedliche energetische Reihenfolgen für die drei Strukturen voraus. Abbildung 3 zeigt, daß die berechneten Spektren aller drei Isomere das experimentelle Spektrum in Teilen wiedergeben. Dieses könnte darauf hinweisen, daß das IR-MPD-Spektrum des $(\text{MgO})_6^+$ Clusterions die Anwesenheit einer Mischung der drei Isomere reflektiert. Da das Experiment bei Raumtemperatur durchgeführt wurde ($\sim 30^\circ\text{C}$), kann das Vorliegen höherliegender Isomere, sowie eine Isomerisation auf der Zeitskala des Experimentes nicht ausgeschlossen werden. Für das nächst größere Clusterion, $(\text{MgO})_7^+$, stimmen berechnetes und experimentelles Spektrum wieder gut überein. Mit Ausnahme einer Bande bei 780 cm^{-1} werden alle Einzelheiten durch das berechnete Spektrum wiedergegeben, was darauf hinweist, daß der Grundzustand identifiziert wurde. Allerdings könnte auch noch ein zusätzliches Isomer vorliegen, siehe vorstehende die Diskussion für $(\text{MgO})_4^+$.

Table 1. Relative Energien [kJ/mol] von Isomeren des $(\text{MgO})_6^+$ Clusterions (vergleiche Abb. 3) für verschiedene quantenchemische Methoden (TZVP Basissatz).

Methode	6A	6B	6C
B3LYP	0.0	25.1	11.8
ZPVE (B3LYP)	0.0	-0.2	1.3
MP2	9.2	0.0	8.2
CCSD(T)	1.8	3.3	0.0

Zusammenfassend wurden die geometrischen Strukturen von neutralen und kationischen $(\text{MgO})_n$ ($n = 2-7$) Clustern vorhergesagt. Im Fall der Kationen wurden diese Vorhersagen durch einen Vergleich mit experimentellen Gasphasen-IR-Spektren bestätigt. Nur für die $(\text{MgO})_4^+$ und $(\text{MgO})_6^+$ Clusterionen verhindern die geringen Energieunterschiede zwischen den niederenergetischen Isomeren sowie die großen Ähnlichkeiten der berechneten IR-Spektren eine eindeutige Strukturfestlegung. Makroskopisches MgO bildet einen sehr stabilen Festkörper für den nur ein einziger Strukturtyp bekannt ist. Unsere Ergebnisse zeigen dagegen, daß kleine neutrale und kationische MgO-Cluster in der Gasphase eine ungewöhnliche strukturelle Vielfalt und Flexibilität besitzen, worin sie den Clustern der Alkalihalogeniden ähneln.^[22] Weiterhin können sich sogar für ein prototypisches Oxid wie MgO die Strukturen der Clusterkationen deutlich von denen der entsprechenden neutralen Cluster unterscheiden. Daher erscheint für Metalloxidcluster die vertikale Ionisationsnäherung nicht generell anwendbar.

Experimentelles

IR-MPD-Spektren der Komplexe von $(\text{MgO})_n^+$ mit Ar und O_2 in der Gasphase wurden mittels des "Free Electron Laser for Infrared eXperiments" (FELIX) gemessen.^[23] Die Magnesiumoxid-Clusterkationen wurden produziert durch gepulste Laserverdampfung aus einem isopenangereicherten ^{26}Mg -Target (Reinheit $>98\%$) in einer Mischung von 1 % Sauerstoff und 5 % Argon in Helium. Die Verteilung der reinen Clusterkationen sowie deren Komplexe mit Ar und O_2 wird in der Quelle bei Raumtemperatur (30°C) erzeugt, expandiert ins Vakuum unter Bildung eines Molekularstrahls und wird dann in einem Reflectron-Flugzeitmassenspektrometer analysiert. Der Molekularstrahl kann mit dem IR-Licht von FELIX gegenläufig überlagert werden. Dissoziationsspektren werden aus den relativen Intensitäten (mit und ohne IR Licht) der Komplexe in Abhängigkeit von der IR-Wellenlänge erhalten.^[19] Diese werden in Absorptionsspektren umgewandelt und mit dem Photonenfluß normiert. Für die schwach gebundenen Ar und O_2 -Komplexe wurden sehr ähnliche IR-

Spektren gemessen. Die O_2 -Komplexe werden gezeigt, da sie intensiver im Massenspektrum erscheinen und deren Spektren daher ein besseres Signal/Rauschen-Verhältnis aufweisen (siehe elektronische Hintergrundinformationen).

Alle DFT-Rechnungen nutzten das TURBOMOLE Programmpaket.^[24] Die globalen Optimierungen der Clusterstrukturen verwenden das B3-LYP Hybrid-Austausch-Korrelationsfunktional^[25,26] und triple-zeta-Valenz plus Polarization (TZVP)-Basissätze.^[27-29] Wir nutzen eine eigene Implementierung eines hybrid-ab-initio genetischen Algorithmus (HAGA).^[30] Zur Beschleunigung der DFT-Rechnungen verwenden wir die „multipole accelerated resolution of identity“ (MARI-J) Methode^[31] zusammen mit TZVP Hilfs-Basissätzen.^[28] Alle Minima wurden durch Schwingungsanalysen bestätigt, sowie durch das Testen der Stabilität ihrer Wellenfunktionen. MP2- und CCSD(T)-Rechnungen erfolgten für $(\text{MgO})_n^+$, $n = 2-4$ und 6, mit dem gleichen TZVP-Basissatz wie die B3LYP Rechnungen. Zunächst wurden MP2-Optimierungen in TURBOMOLE durchgeführt, nachfolgend die CCSD(T)-Rechnungen mit MOLPRO.^[32] Für $n = 6$ erfolgten Einzelpunkt-Rechnungen basierend auf den MP2-Strukturen. Für $n = 2-4$ wurden CCSD(T)-Strukturoptimierungen und nachfolgend numerische Frequenzberechnungen ausgeführt.

Received: ((will be filled in by the editorial staff))

Published online on ((will be filled in by the editorial staff))

Stichworte: Gasphasen-Cluster · genetischer Algorithmus · Photodissoziations-Spektroskopie · Magnesiumoxid · Strukturbestimmung

- [1] A. B. Belonoshko, S. Arapan, R. Martonak, A. Rosengren, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 054110-9.
- [2] T. S. Duffy, R. J. Hemley, H.-K. Mao, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 1371-1374.
- [3] P. J. Ziemann, A. W. Castleman, *Z. Phys. D* **1991**, *20*, 97-99; *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 718-728.
- [4] W. A. Saunders, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 6583-6586; *Z. Phys. D* **1989**, *12*, 601-603.
- [5] D. van Heijnsbergen, G. von Helden, G. Meijer, M.A. Duncan, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 2400-2406.
- [6] A. I. Boldyrev, J. Simons, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8023-8030.
- [7] S. Moukouri, C. Noguera, *Z. Phys. D* **1992**, *24*, 71-79; **1993**, *27*, 79-88.
- [8] J. M. Recio, A. Ayuela, R. Pandey, A. B. Kunz, *Supplement to Z. Phys. D* **1993**, *26*, 237-239.
- [9] A. I. Boldyrev, J. Simons, P. von R. Schleyer, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *233*, 266-272.
- [10] J. M. Recio, A. Ayuela, R. Pandey, A. B. Kunz, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 4783-4792.
- [11] E. de la Puente, A. Aguado, A. Ayuela, J. M. Lopez, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 7607-7614.
- [12] M. J. Malliavin, C. Courday, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 2323-2330.
- [13] X. Lu, X. Xu, N. Wang, Q. Zhang, *Int. J. Quan. Chem.* **1999**, *73*, 377-386.
- [14] F. Bawa, I. Panas, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 3042-3047.
- [15] M. Srncic, R. Zahradnik, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1529-1543.
- [16] C. Roberts, R. L. Johnston, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 5024-5034.
- [17] R. Dong, X. Chen, X. Wang, W. Lu, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 044705-5.
- [18] G. D. Geske, A. I. Boldyrev, X. Li, L. S. Wang, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 5130-5133.
- [19] Details der experimentelle Methoden finden sich in: A. Fielicke, G. von Helden, G. Meijer, *Eur. Phys. J. D*, **2005**, *34*, 83-88.
- [20] (a) K. R. Asmis, G. Santambrogio, M. Brümmer, J. Sauer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3182-3185; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 3122-3125. (b) H. J. Zhai, J. Dobler, J. Sauer, L. S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13270-13276. (c) G. Santambrogio, M. Brümmer, L. Wöste, J. Döbler, M. Sierka, J. Sauer, G. Meijer, K. Asmis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 3992-4005.

-
- [21] K. Kwapien, M. Sierka, J. Döbler, J. Sauer, *Chem. Cat. Chem.* **2010**, *2*, 819-826.
- [22] T. P. Martin, *Phys. Rep.* **1983**, *95*, 167-170; N. G. Phillips, C. W. S. Conover, L. A. Bloomfield, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 4980-4987.
- [23] D. Oepts, A.F.G. van der Meer, P.W. van Amersfoort, *Infrared Phys. Technol.* **1995**, *36*, 297-308.
- [24] TURBOMOLE 5.10, eine Entwicklung der Universität Karlsruhe und des Forschungszentrums Karlsruhe GmbH, 1989-2007, TURBOMOLE GmbH, 2007-2008; <http://www.turbomole.com>
- [25] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648-5652.
- [26] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785-789.
- [27] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829-5835.
- [28] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119-124.
- [29] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297-3305.
- [30] M. Sierka, *Prog. Surf. Sci.* **2011**, *85*, 398-434.
- [31] M. Sierka, A. Hogekamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136-9148.
- [32] MOLPRO, version 2008.1, a package of ab initio programs, H.-J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, F. R. Manby, M. Schütz und andere, see <http://www.molpro.net>
-

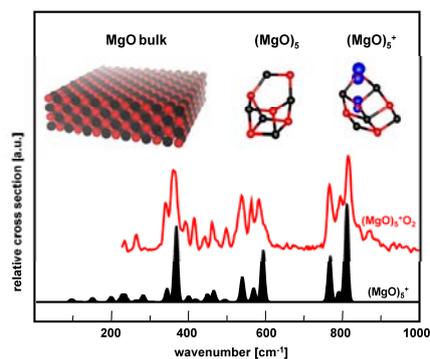
Entry for the Table of Contents

Gasphasen-MgO-Cluster

Karolina Kwapien, Marek Sierka*, Jens Döbler, Joachim Sauer, Marko Haertelt, André Fielicke*, Gerard Meijer

Page – Page

Strukturelle Vielfalt und Flexibilität von MgO-Clustern in der Gasphase



Für den MgO-Festkörper gibt es nur einen bekannten Strukturtyp. Im Gegensatz dazu zeigen quantenchemische Rechnungen in Kombination mit Infrarot-Mehrphotonen-Dissoziationsexperimenten, daß neutrale und kationische MgO-Cluster in der Gasphase eine ungewöhnliche strukturelle Vielfalt und Flexibilität aufweisen.