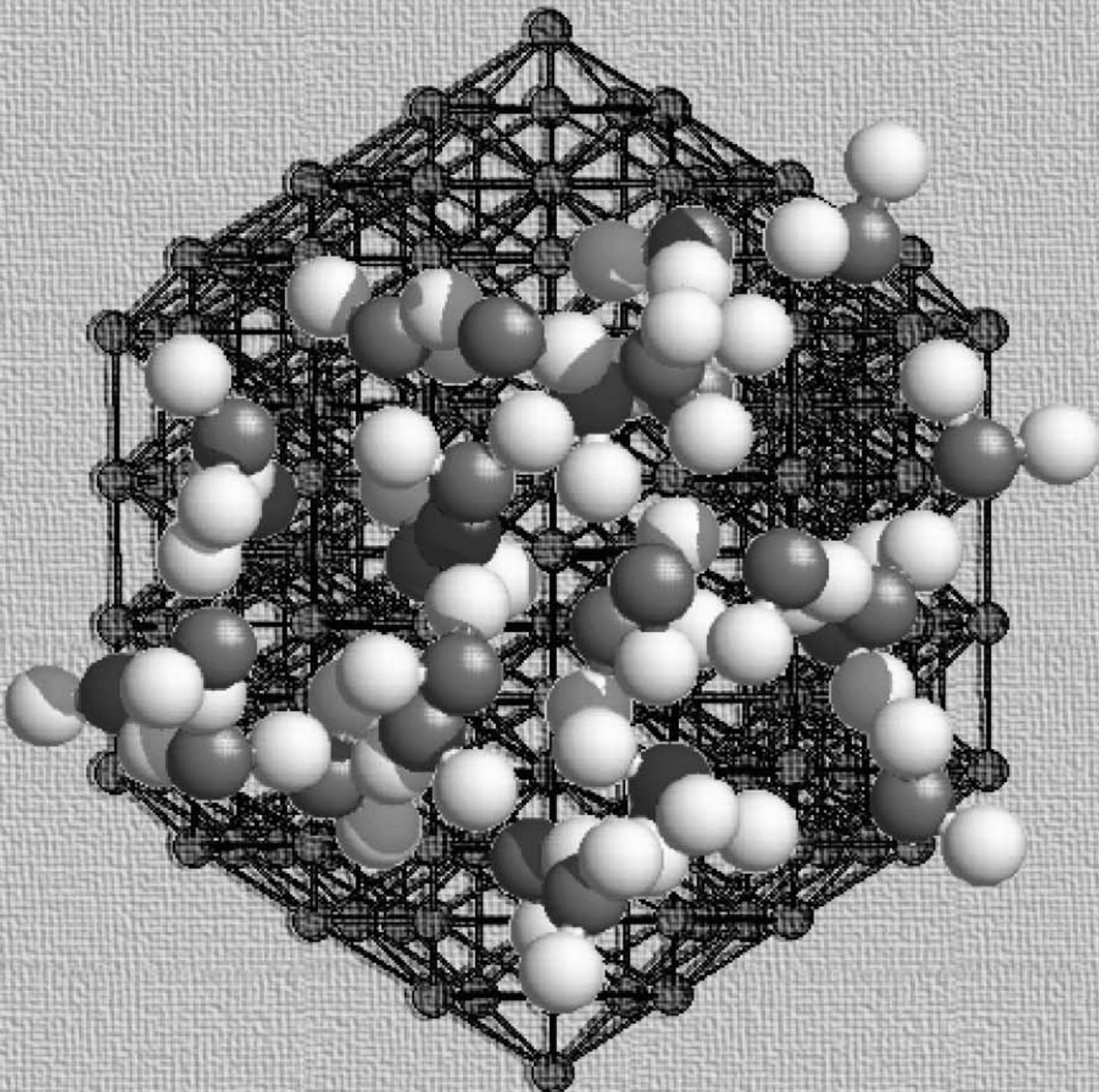


Was verbindet hochgeordnete Edelgascluster
(Hintergrund) mit scheinbar amorphen
Wasserclustern (Vordergrund)?
Ihre Strukturen ändern sich mit der Clustergröße.



Strukturübergänge in Clustern**

Bernd Hartke*

Lagert man an einen Cluster aus einzelnen Teilchen weitere Teilchen an, so bleibt die energetisch günstigste Grundstruktur weder erhalten noch ändert sie sich kontinuierlich. Stattdessen findet man Größenbereiche mit jeweils einem stark dominierenden Bauprinzip und vergleichsweise schmale Grenzen zwischen diesen Bereichen. Die Struktur des Festkörpers wird in der Regel erst nach mehreren Strukturübergängen bei relativ großen Clustern erreicht. Für das Auftreten dieser Strukturübergänge scheint es keine Rolle zu spielen, ob die Teilchen Atome oder Moleküle sind und ob der Cluster homogen oder heterogen ist. Offenbar handelt es sich um ein kol-

lektives Vielteilchenphänomen, das in rein reduktionistischer Sicht zwar prinzipiell berechnet, aber nicht einfach verstanden werden kann. Weil die tatsächliche Berechnung bei hinreichender Genauigkeit derzeit noch am viel zu hohen Rechenaufwand scheitert – auch beim Einsatz unkonventioneller evolutionärer Algorithmen zur globalen Geometrieoptimierung –, wären einfachere Strukturregeln sehr wertvoll. Denn bei diesen Strukturübergängen geht es nicht nur um die akademische Frage nach dem Zusammenhang zwischen Potentialenergiefläche und Clusterstruktur, sondern auch um wichtige Vorgänge in der Natur und in der technischen Chemie,

vom Wachstum von Kristallkeimen bis zur Nanotechnologie. Hier wird eine exemplarische Übersicht über die Untersuchung von Strukturübergängen bei Clustern gegeben – von einfachen Modellsystemen, bei denen erste qualitative Erklärungsversuche bereits Erfolge zeigen, bis zu realistischeren, komplexen Systemen, die sich unserem Verständnis noch weitestgehend entziehen.

Stichwörter: Aggregation • Clusterverbindungen • Globale Optimierung • Magische Zahlen • Strukturaufklärung

1. Einleitung

1.1. Bedeutung von Clustern

Im Folgenden geht es nicht um Cluster der Anorganischen oder Metallorganischen Chemie,^[1, 2] bei denen vergleichsweise wenige (Übergangs)(metall)atome eng benachbart und von einer mehr oder weniger großen Schar von Liganden und/oder (komplizierten) Gegenionen umgeben sind, die Bildung und Stabilität dieser Formationen erst ermöglichen. Ebenso interessieren hier weniger die neuerdings in einer Vielzahl von Experimenten generierten und untersuchten ligandenumhüllten Nanopartikel.^[3, 4] Stattdessen stehen „nackte“ Cluster im Mittelpunkt, und die experimentelle Referenz

dafür ist in der Regel der Molekülstrahl der Physikochemiker oder Moleküophysiker.^[5]

Trotzdem sind diese Cluster keine esoterischen Laborgebilde, sondern haben in einer Vielzahl von technischen und natürlichen Vorgängen unmittelbare praktische Relevanz, etwa bei der Abscheidung aus der Gasphase (Chemical Vapor Deposition)^[6] oder allen Spielarten der Nanotechnologie,^[7–10] aber auch im gesamten Gebiet der Aerosole; bei letzterem steht derzeit die Rolle von Eis-Schwefelsäure-Clustern in polaren Stratosphärenwolken beim Ozonabbau im Mittelpunkt des Interesses.^[11]

Aus der Perspektive der theoretischen Grundlagenforschung interessieren uns Cluster vor allem als Bindeglied zwischen den stark untersuchten und daher auch vielfach gut verstandenen Einzelatomen und -molekülen auf der einen Seite und der „unendlich ausgedehnten“, periodischen kondensierten Phase auf der anderen Seite, die mit den ihr eigenen Methoden wiederum vergleichsweise gut zugänglich ist. Dieses Interesse kulminiert in einigen fast schon klassischen Fragen, z.B.: Wie groß muss ein Cluster sein, um metallische Eigenschaften zu zeigen?^[12, 13] In Abschnitt 1.2 wird gezeigt, dass schon mit der primären Frage nach der Struktur weitgehend unerschlossenes Terrain betreten wird.

[*] Prof. Dr. B. Hartke

Institut für Physikalische Chemie
Christian-Albrechts-Universität
Olsenhausestraße 40, 24098 Kiel
Fax: (+49) 431-880-1758
E-mail: hartke@phc.uni-kiel.de

[**] Die in diesem Beitrag verwendeten Abkürzungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Die Hauptschwierigkeit bei der theoretischen Untersuchung solcher Cluster besteht darin, dass Rechnungen sowohl zu isolierten Einzelmolekülen als auch zum periodischen Festkörper inzwischen Standard sind, der Bereich dazwischen jedoch noch eine Herausforderung darstellt, und zwar aus mehreren Gründen. Zum einen ganz prinzipiell: Diese Cluster sind definitiv zu groß für Ab-initio-Rechnungen unter adäquater Einbeziehung der Elektronenkorrelation, aber empirische Potentiale sind in vielen Fällen nicht genau genug. Zum anderen rechentechnisch: Die Skalierung des Aufwands mit der Systemgröße ist trotz der neuesten Entwicklungen in der Ab-initio-Theorie in Richtung linearer Skalierung immer noch ein Problem;^[14] auch aufwändigere empirische Potentiale sind bei wirklich großen Clustern zu teuer. Und schließlich auch begrifflich: Ohne Modeschlagworte wie Komplexität oder emergente Phänomene zu bemühen, wird in Abschnitt 2.2 deutlich werden, dass die Untersuchung von Clustern neue Sichtweisen und neue theoretische Techniken erfordert.

1.2. Struktur von Clustern

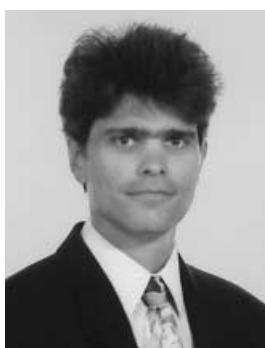
Der Begriff Cluster erwirbt sich seine Existenzberechtigung gegenüber dem traditionellen Begriff Molekül hauptsächlich dadurch, dass uns einfache Regeln für den Aufbau von Clustern fehlen. Die historische Annahme, dass Cluster schlicht kleine Ausschnitte aus dem Festkörpergitter sind, konnte für mehrere Systeme bald widerlegt werden.^[15] Die heute akzeptierte, verbesserte These lautet: Kleine Cluster haben im Allgemeinen eine völlig andere Struktur als der „unendlich“ ausgedehnte Festkörper, oft auch mit im Festkörper gar nicht erlaubten (lokalen) Symmetrien, wie fünfzähligen Drehachsen. Leider ist dies eine negative Aussage, die keinerlei Prinzip für die Konstruktion von Clustern erkennen lässt. Wie wir gleich sehen werden, führt eine einfache Begründung dieser These jedoch unmittelbar zu einem ersten Konstruktionsprinzip.

Als eine erste Begründung der These könnte man die Dominanz von Oberflächeneffekten bei kleinen Clustern anführen. Dies ist jedoch wenig konkret und konstruktiv; tatsächlich scheiterten Versuche, auf diese Art die Strukturen

von Siliciumclustern zu verstehen.^[16, 17] Stattdessen sei an einen anderen Gedanken erinnert, der seit langem in der Literatur präsent ist (siehe etwa Nelson und Spaepen^[18] und die von ihnen aufgeführten historischen Zitate): Man stelle sich harte Kugeln oder auch mit einem einfachen Paarpotential (wie dem LJ-Potential, siehe Abschnitt 3.1; alle verwendeten Abkürzungen sind in Tabelle 1 zusammengestellt) wechselwirkende Atome vor. Packt man diese in drei Dimensionen, kann man bei vier Atomen noch eine optimale Packung – im Sinne einer Maximierung der Zahl direkter

Tabelle 1. Zusammenstellung der im Beitrag verwendeten Abkürzungen und der Abschnitte, in denen sie das erste Mal verwendet werden.

| Abkürzung | Bedeutung | Abschnitt |
|-----------|--|-----------|
| CCSD(T) | Coupled-cluster-Methode unter Berücksichtigung einfacher und doppelt angeregter Konfigurationen mit störungstheoretischer Einbeziehung dreifach angeregter Konfigurationen | 3.4 |
| CPMD | Car-Parrinello-MD | 2.1 |
| DC | differential konvex | 2.2.2 |
| DFT | Dichtefunktionaltheorie | 2.1 |
| EA | evolutionäre Algorithmen | 2.2.2 |
| fcc | kubisch-flächenzentriert | 3.1 |
| GA | genetische Algorithmen | 2.2.2 |
| GVB | verallgemeinerte Valenzbindungstheorie | 2.2.3 |
| hep | hexagonal dicht gepackt | 3.1 |
| HF | Hartree-Fock | 3.5 |
| LJ | Lennard-Jones | 1.2 |
| MC | Monte-Carlo | 2.1 |
| MD | Moleküldynamik | 2.1 |
| (L)MP2 | (lokale) Møller-Plesset-Störungstheorie 2. Ordnung | 3.5 |
| NP | nichtdeterministisch polynomial | 2.2.2 |
| OPLS | optimierte Potentiale für Flüssigkeitssimulationen | 3.6 |
| QCISD | quadratische Konfigurationswechselwirkung unter Berücksichtigung einfacher und doppelt angeregter Konfigurationen | 3.3 |
| QMC | Quanten-Monte-Carlo | 3.5 |
| rcp | nach dem Zufallsprinzip dicht gepackt | 3.1 |
| SA | simulierte Temperatur | 2.2.2 |
| SCF | selbstkonsistentes Feld | 2.2.3 |
| TB | tight binding | 3.3 |
| TIP4P | transferierbares intermolekulares Vierpunktpotential | 3.5 |
| TTM2-F(R) | flexibles (starres) Modell 2 vom Thole-Typ | 3.5 |
| TPP | vierfach überdachtes trigonales Prisma | 3.3 |



Bernd Hartke, geboren 1963 in Concepción (Chile), studierte Chemie an der Universität Würzburg. Nach dem Diplom im Jahr 1988 promovierte er 1990 mit einer Arbeit zur quantenmechanischen Wellenpaketodynamik bei Professor Jörn Manz. Daran schloss sich ein zweijähriger Postdoc-Aufenthalt als Liebig-Stipendiat des Fonds der Chemischen Industrie bei Professor Emily Carter an der University of California, Los Angeles, an; dort implementierte er Methoden der direkten Ab-initio-Moleküldynamik-Berechnung. 1992 begann er Arbeiten zur Habilitation bei Professor Hans-Joachim Werner, zunächst an der Universität Bielefeld und ab 1994 an der Universität Stuttgart. Neben die bisherigen Forschungsinteressen trat dabei die globale Strukturoptimierung von Clustern mit evolutionären Algorithmen. 1998 habilitierte er sich in Theoretischer Chemie mit einer Arbeit, die neben diesen Themen auch die zeitunabhängige quantenmechanische Reaktionsdynamik umfasste. Einem im Jahr 2000 verliehenen Karl-Winnacker-Stipendium folgte schließlich 2001 ein Ruf auf eine Professur für Theoretische Chemie an der Universität Kiel.

Kontakte oder der Zahl an Atompaaren mit optimalem Paarabstand – erreichen. Fügt man weitere Atome hinzu, könnte man annehmen, durch Aufbau weiterer Tetraeder im Zustand optimaler Packung zu bleiben. Im zweidimensionalen Analogon wäre dies tatsächlich möglich, aber in drei Dimensionen kann man Tetraeder nicht raumfüllend anordnen.

Wie in Abbildung 1 gezeigt, gelangt man beim Aneinanderpacken von Tetraedern zunächst beinahe zur pentagonalen Bipyramide und danach beinahe zum Ikosaeder, aber eben jeweils nicht ganz. Je nach Terminologie sagt man: Es bleibt eine Lücke, das System ist „frustriert“, oder es können auch bei direkten Nachbarn nicht mehr alle Paarabstände gleichzeitig optimal werden. Wie ebenfalls in Abbildung 1 gezeigt, kann man diese Abweichungen vom idealen Paarabstand entweder lokalisieren oder gleichmäßig verteilen. Wie in Abschnitt 3.1 erläutert werden wird, führen diese Abweichungen zum Konzept der Spannung im Cluster, womit man einige einfache Strukturübergänge qualitativ erklären kann.

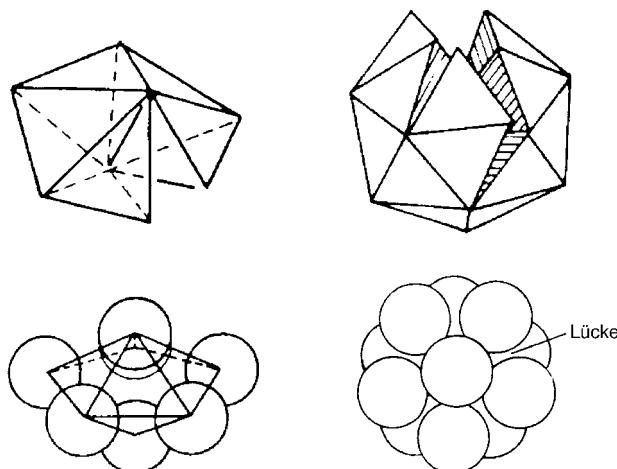


Abbildung 1. Tetraeder lassen sich so packen, dass nahezu eine pentagonale Bipyramide (linke Spalte) oder ein Ikosaeder (rechte Spalte) resultiert (aus Lit. [18]).

Bleiben wir zunächst im Bild von Teilchen, die über derart einfache Paarkräfte wechselwirken, wird mit obigem Argument klar, dass Gebilde mit fünfzähligen Achsen (der Ikosaederaufbau) eine quasinaturliche Struktur für kleine Cluster sind. Im periodischen Kristall sind jedoch solche Symmetrien prinzipiell nicht möglich. Auch ohne das Problem der Frustration kann man also die Tetraederpackung in dieser Art nicht zu einem periodischen Festkörper fortsetzen. Mithin muss es bei sukzessiver Vergrößerung eines Clusters im Allgemeinen mindestens einen Übergang im Sinne eines Wechsels des grundlegenden Clusteraufbauprinzips geben – realiter sind es oft sogar mehrere. (In nichtperiodischen Systemen kann man durchaus lokale polytetraedrische Ordnung in glasartigen oder quasikristallinen Phasen finden, die ihren eigenen faszinierenden Gesetzen gehorchen;^[18] dies ist jedoch nicht Gegenstand dieser Übersicht.)

Sind die Kräfte zwischen den Teilchen im Cluster komplizierter und mindestens ähnlich wichtig wie das schlichte sterische Packungsargument, sind offenbar wiederum andere Grundstrukturen bei kleinen Clustern zu erwarten. Inzwischen sollte jedoch klar sein, dass es sich auch in diesen Fällen nicht notwendigerweise um dieselben Strukturen wie im Kristall handeln muss. Martin et al.^[19, 20] haben eine detaillierte Beschreibung und Analyse generischer Packungsmöglichkeiten geliefert und einfache Gleichungen angegeben, die die Zahl der Teilchen mit der Zahl geometrischer Schalen im Cluster verknüpfen. Dies ermöglicht die Vorhersage prominenter magischer Zahlen als Schalenabschlüsse in den verschiedenen Aufbaumodi und ist mithin wichtig für die Interpretation von Experimenten, liefert aber per se noch keine Erklärungen für die Bevorzugung bestimmter Packungsmodi bei verschiedenen Clustergrößen.

Auf der Suche nach Erklärungen für die Größenabhängigkeit von Clusterstrukturen und -eigenschaften, die über diese einfachen Packungsargumente hinausgehen, stößt man meist auf zwei prominente Modelle:

- 1) Physiker verwenden gerne das Elektronenschalen(Jellium)-Modell.^[21] Es kann bei Dominanz von elektronischen Effekten, zum Beispiel bei Alkalimetallclustern, diverse magische Zahlen erklären. In diesem Modell gibt es jedoch keine Clusterstruktur (der Ionenrumpfe oder Atome) im direkten Sinne, sondern nur einen diffusen positiven Ladungshintergrund und ein größtenteils empirisch angenommenes äußeres Potential für die Elektronen. Damit gelingt es kaum, dieses Modell auf die hier interessierende genaue Abbildung der inneren Clusterstruktur bei weitgehend gleichbleibender äußerer Form anzuwenden.
- 2) Das Flüssigkeitstropfen(Liquid-Drop)-Modell wurde entwickelt, um von größeren auf kleinere Cluster zu extrapolieren. Jortner^[22] liefert historische Literaturstellen und erklärt dieses Modell, das letztendlich wieder auf ein einfaches geometrisches Argument zurückgeht. Das Modell bewährt sich bei größeren Clustern in der Reproduktion und Vorhersage glatter Trends und als Ursprung der in diesem Bereich üblichen Auftragung von Eigenschaften gegen $n^{-1/3}$ (wobei n die Zahl der Teilchen im Cluster ist). Es hat sich eingebürgert, magische Zahlen und Übergänge als Abweichungen von oder Brüche in solchen Trends zu diagnostizieren. Mehrere Autoren^[23–25] haben zwar in den letzten 15 Jahren Erweiterungen um Kanten- und Eckenbeiträge beigesteuert, aber letztlich berücksichtigt auch dieses Modell nicht die innere Struktur der Cluster. Daher kann es bei kleineren Clustern, bei denen es auf die innere Struktur ankommt, nicht mehr funktionieren, worauf in den Originalveröffentlichungen auch explizit hingewiesen wird.^[22]

Sobald also die innere Struktur der Cluster nur noch eine untergeordnete Rolle spielt (sei es, weil elektronische Effekte dominieren, sei es, weil die Cluster schlicht sehr groß werden), können wir Änderungen ihrer Eigenschaften gut interpretieren und verstehen. Aber gerade für den interessanten Bereich kleinerer oder nichtmetallischer Cluster (und kleine Cluster sind ja immer nichtmetallisch, auch wenn sie aus Metallelementen bestehen), bei denen die Clusterstruktur dominierend ist, fehlt offenbar noch das elementare Verständnis.

Nach dem obigen einfachen Packungsargument scheint zumindest für bestimmte Klassen von Potentialen (also Wechselwirkungen zwischen den Clusterteilchen) klar zu sein, dass es Strukturübergänge als Funktion der Clustergröße geben muss. Bisher kann jedoch niemand ohne aufwändige Rechnungen (siehe Beispiele in Abschnitt 3) vorhersagen, bei welchen Clustergrößen die Strukturübergänge auftreten werden. Es gibt also (noch?) keine qualitativen oder einfach einsichtigen Zusammenhänge zwischen dem Potential und diesen Übergängen; diese haben noch den Status eines typisch „emergenten Phänomens“ von Vielteilchensystemen.

Ebenso unklar ist, wie sich ein Strukturübergang bei sukzessiver Anlagerung weiterer Teilchen tatsächlich vollzieht. Ein allmählicher Übergang von einem Strukturtyp zum anderen ist schwer vorstellbar, da erwartet werden kann, dass gemischte Strukturen oder gar (teilweise) ungeordnete Strukturen energetisch deutlich höher liegen (siehe jedoch Lit. [26] mit einem Modell, das mehrere Strukturen vereinigt). Eine „schlagartige“ Umordnung des gesamten Clusters bei Anlagerung eines weiteren Atoms/Moleküls ist jedoch noch schwerer vorstellbar. Und in der Tat können bei hinreichend tiefen Temperaturen nur solche kleinen Cluster bis zur „richtigen“ Festkörperstruktur weiterwachsen, die bereits in dieser Struktur ihr Wachstum beginnen; die in diesem Sinne erfolgreichen Keime entsprechen damit im Ensemble der kleinen Cluster lediglich lokalen Minima, doch die globalen Minima erweisen sich als Sackgassen für das weitere Wachstum. Genauere Einsichten können nur Simulationen der Dynamik mit atomarer Auflösung bei verschiedenen Temperaturen liefern; solche Arbeiten sind jedoch noch rar.

Im Folgenden wird versucht, eine Übersicht über den momentanen Wissensstand bezüglich dieser Strukturübergänge zu bieten und die wesentlichen noch unverstandenen Probleme herauszuarbeiten. Dabei ist zu betonen, dass es sich bei diesem Problemgebiet keineswegs um eine theoretisch-akademische Spielwiese handelt. So haben alle genannten Fragen unmittelbare Relevanz für Kristallisationsvorgänge, Keimbildung und -wachstum und Fest-flüssig-Phasenübergänge in ausgedehnten Systemen.^[27, 28]

Vergleichend gegenüberzustellen sind solche Strukturübergänge aber auch Fest-flüssig-Phasenübergängen in Clustern: Letztere geschehen mit sich ändernder Temperatur, erstere mit sich ändernder Teilchenzahl. Allerdings wurden Übergänge zwischen Strukturen, wie sie für sich ändernde Teilchenzahl erwartet werden, auch schon bei sich ändernder Temperatur theoretisch vorhergesagt.^[29] Das Interesse ist hier in jüngster Zeit besonders groß, weil es inzwischen nicht nur theoretische Arbeiten zu Phasenübergängen und zur Phasenkoexistenz in Clustern gibt,^[30–33] sondern auch direkte Experimente.^[34] Trotzdem sind Fest-flüssig-Phasenübergänge in Clustern nicht das eigentliche Thema dieses Beitrags.

Ebenso gibt es Analogien und Unterschiede zwischen dem generellen Clusterstruktur-Problem und dem abstrakten dreidimensionalen geometrischen Packungsproblem: Typische Packungsprobleme werden mit starren, sich (periodisch) wiederholenden Gebilden formuliert und sind daher eher mit einer Kristallstrukturvorhersage vergleichbar. Tatsächlich gibt es mittlerweile erste Verbindungen zwischen abstrakt-geometrischer „Pflasterung“ und Kristallographie.^[35–37] Bei

Clustern haben wir es dagegen mit (in Grenzen) deformierbaren Einheiten und mit Oberflächeneffekten (also quasi anderen Randbedingungen) zu tun.

In Abschnitt 2 werden traditionelle und neue Verfahren zur Untersuchung von Clusterstrukturen kurz vorgestellt und einander gegenübergestellt; dabei wird etwas ausführlicher auf die globale Optimierung mithilfe evolutionärer Algorithmen eingegangen. In Abschnitt 3 werden exemplarische Clustersysteme mit ihren charakteristischen Strukturübergängen vorgestellt, wobei sich die Auswahl der Beispiele weitgehend an den Arbeiten unserer Gruppe orientiert. Im Schlussabschnitt 4 werden die dabei gewonnenen Erkenntnisse noch einmal zusammengefasst.

2. Theoretische Untersuchungsmethoden

2.1. Traditionelle Verfahren

Aus Platzgründen wird hier auf eine erschöpfende Methodeneinführung und/oder Übersicht über die Anwendungsliteratur verzichtet. Es interessiert nur die Eignung der verschiedenen Verfahren für die Untersuchung des vorliegenden Problems.

MD- und MC-Verfahren (Tabelle 1) mithilfe empirischer Potentiale sind lange etablierte Methoden zur Behandlung der Struktur und Dynamik von Molekülen.^[38, 39] Dazu haben sich in jüngerer Zeit Varianten gesellt, bei denen keine vorgefertigte Potentialenergiefläche vorliegen muss, weil die Energie- und Strukturinformation im Verlauf der Rechnung an den benötigten Stellen jeweils neu gewonnen wird. Am bekanntesten ist in dieser Kategorie die CPMD-Methode (Tabelle 1),^[40, 41] bei der die Atomkerne klassischen Trajektorien folgen und die Kräfte zwischen ihnen mit DFT-Methoden (Tabelle 1) berechnet werden. Entscheidende Rechenzeitsparnis entsteht dabei dadurch, dass die Lösung des in einer großen Basis ebener Wellen aufwändigen quanten-chemischen Eigenwertproblems durch eine fiktive Dynamik der Wellenfunktionskoeffizienten ersetzt wird, die eine einmal bestimmte Wellenfunktion den Kernbewegungen „nachführt“. Erweiterungen dieses Verfahrens sind die Direkte-DFT-Version^[42] der Pfadintegral-Methode^[43, 44] und die Direkte-DFT-Version^[45] der „centroid MD“,^[46] die eine quantenmechanische Behandlung der Kerne ermöglichen. Eine Erweiterung in eine andere Richtung – über das DFT-Niveau hinaus zu voller Ab-initio-Behandlung der elektronischen Struktur – wurde ebenfalls schon verschiedentlich implementiert und angewendet.^[47–49] Ein sehr guter und ausführlicher Vergleich dieser Methoden wurde kürzlich von Dominik Marx und Jürg Hutter veröffentlicht.^[50]

Für die hier anstehenden Anwendungen bieten alle diese Verfahren wenigstens im Prinzip einige Vorteile. Sie machen thermodynamische Größen und angemessen gemittelte Strukturinformationen bei experimentell relevanten Temperaturen direkt zugänglich.^[51] Insoweit es sich um tatsächliche Moleküldynamik handelt, liefern sie außerdem Einblicke in dynamische Vorgänge, im Falle von klassischer MD-Simulation auf empirischen Potentialenergieländern auch bei sehr großen biochemischen Systemen.^[52, 53] Dem stehen jedoch

auch einige Nachteile gegenüber. Pfadintegrale liefern nur (quanten)statistische Mittelwerte, keine echte Quantendynamik der Kerne (die Centroid-MD-Methode liefert immerhin eine semiklassische Dynamik der Kerne). Mit rein klassischer Mechanik ist eine näherungsweise Quantendynamik (etwa im Sinne einer quasiklassischen Behandlung wie bei typischen Reaktionsdynamik-Anwendungen) für größere Systeme ebenfalls nicht zu erreichen. Daher beschränkt sich die explizite Einsicht in dynamische Prozesse letztlich doch nur auf mehr oder weniger repräsentative Einzeltrajektorien.

Bei hinreichender statistischer Relevanz und bei Systemen nichttrivialer Größe ist der Rechenaufwand sehr hoch, auch bei Verwendung klassischer Dynamik auf der Grundlage empirischer Potentiale. Bei Ersatz der empirischen Potentiale durch Direkte-DFT- oder gar Ab-initio-Potentiale sind die behandelbaren Systemgrößen und/oder die statistische Relevanz auch heute noch sehr begrenzt. Exemplarisch sei hier die CPMD-Berechnung thermodynamischer Größen für Si_n durch Chelikowsky und Dean genannt,^[51] die trotz Supercomputereinsatz bei $n=5$ aufhören mussten. Eine Behandlung auf DFT-Niveau reicht je nach System gegebenenfalls nicht aus; bei Einsatz von Ab-initio-Verfahren mit besserer Behandlung der Elektronenkorrelation wird jedoch das Studium größerer Systeme vollends utopisch.

2.2. Alternativer Zugang und Ergänzung: die globale Strukturoptimierung

Angesichts der genannten Schwierigkeiten mit Methoden, die auf eine komplette Dynamik oder Statistik abzielen, liegt es nahe, nach Alternativen zu suchen. Eine einfache Hypothese besagt, dass die im Experiment am wahrscheinlichsten anzutreffende Clusterstruktur diejenige sein wird, die dem Minimum mit niedrigster Energie entspricht (die Berechtigung dieser Hypothese wird in Abschnitt 2.2.3 noch einmal diskutiert). Als Alternative bieten sich daher Methoden an, die in der Schar der lokalen Minima direkt nach diesem globalen Minimum suchen, also Methoden zur globalen Optimierung.

2.2.1. Bedeutung globaler Optimierung in der Chemie

Die gesamte Chemie ist eine Vielteilchenwissenschaft: Alle betrachteten Systeme bestehen aus vielen Elektronen, vielen Atomen und meist auch vielen Molekülen. Daher könnte man erwarten, dass Verfahren zur globalen Optimierung sehr häufig zum Einsatz kommen. Es gibt zwei Hauptgründe, warum dem nicht so ist:

1. Bezuglich der Elektronenkonfiguration (bei festgehaltenen Kernen) gilt nach heutigem Kenntnisstand, dass zumindest in der Nähe von Gleichgewichtsstrukturen der Kerngeometrie multiple Minima selten sind oder sich als unproblematisch erweisen. Dementsprechend wird dieser Aspekt in Lehrbüchern mit wenigen Ausnahmen^[54] nicht diskutiert oder nicht einmal erwähnt.
2. Für die üblicherweise durch die Born-Oppenheimer-Näherung von der elektronischen Struktur abgetrennte Kernstruktur lassen sich zumindest bei traditionellen Molekü-

len dank des extensiven Vorwissens über chemische Strukturen und Reaktionen hervorragende Näherungsstrukturen formulieren, die nur noch lokal optimiert werden müssen. Deshalb sind effiziente Methoden zur lokalen Optimierung in jedem (quanten)chemischen Programm Paket zu finden, solche zur globale Optimierung jedoch kaum. Dass dieses Theorie niveau für supramolekulare Strukturen, Cluster und ähnliche Gebilde nicht ausreicht, fiel lange nicht schmerzlich auf, weil solch große Systeme bis vor wenigen Jahren genaueren Rechnungen ohnehin kaum zugänglich waren.

Dennoch werden zurzeit bereits in vielen Teilgebieten der Chemie Verfahren unterschiedlicher Art zur globalen Optimierung mit Erfolg eingesetzt. Hier seien nur wenige Beispiele genannt: die reale Steuerung chemischer Reaktionen mit Lasern (nach der Grundidee „teaching lasers to control molecules“ von Judson und Rabitz;^[55] dies wurde 1998 auch experimentell realisiert^[56]), „molecular docking“ in der Entwicklung pharmazeutischer Wirkstoffe,^[57, 58] Aufklärung und Vorhersage der Proteinfaltung^[58, 59] sowie Kristallstrukturaufklärung^[58, 60] und -vorhersage.^[61, 62] Ein Übersichtsartikel von Judson^[63] zählt weitere Anwendungsbereiche auf, allerdings beschränkt auf evolutionäre Algorithmen.

2.2.2. Methoden zur globalen Optimierung

Im Gegensatz zu manchmal geäußerten Vorurteilen sind lokale und globale Optimierung zwei Aufgaben mit äußerst unterschiedlichen Charakteristika, die deswegen auch sehr unterschiedliche Lösungsmethoden erfordern. Bei der lokalen Optimierung gibt es ein allgemeines, problemunabhängiges Modell (die lokale Näherung mittels einer quadratischen Form), das bei vielen Verfahren erheblich zur Effizienzsteigerung beiträgt; derartige Modelle gibt es bei der globalen Optimierung nach heutigem Kenntnisstand nicht. Bei der lokalen Optimierung ist nähere Information über die zu optimierende Funktion in Form von ersten und zweiten Ableitungen sehr hilfreich; bei der globalen Optimierung ist diese Information wegen ihres lokalen Charakters sinnlos. Lokale Optimierung ist per Definition abhängig vom Startpunkt; globale Optimierung ist idealerweise unabhängig davon, was geradezu ein wichtiges Kriterium für ihr korrektes Funktionieren ist. Lokale Optimierung hat ein vergleichsweise einfach festzustellendes, natürliches und universelles Ende und konvergiert in den allermeisten Fällen; bei praktisch relevanten Verfahren zur globalen Optimierung gibt es dagegen typischerweise gar kein sicheres Abbruchkriterium.

Ein weiterer in der Praxis höchst relevanter Unterschied ist die Skalierung des Rechenaufwands mit der Clustergröße. Moderne Verfahren zur lokalen Optimierung skalieren lediglich noch quadratisch.^[64, 65] Allgemeine Verfahren zur globalen Optimierung (ohne Vorinformation über die Struktur der zu optimierenden Funktion), die tatsächlich das Auffinden des globalen Minimums garantieren, skalieren zumindest in der hier diskutierten Anwendung jedoch zwangsläufig exponentiell: Es wurde abstrakt (unabhängig vom verwendeten Potential) bewiesen, dass globale Clustergeometrieeoptimierung ein NP-hartes^[66] Problem (Tabelle 1) ist.^[67–69] Dies heißt

in der Praxis, dass der Suchraum und damit unter anderem auch die Zahl lokaler Minima exponentiell ansteigen, wie für kleine LJ-Cluster schon vor langer Zeit empirisch beobachtet wurde.^[67, 70] Offensichtlich ist das nicht nur ein Grundproblem globaler Optimierung, sondern auch einer der Gründe für prinzipielle Schwierigkeiten etwa mit jeglichen MD-Simulationen größerer Systeme.

Solche exakten, deterministischen Methoden (mit garantierter Auffinden des globalen Minimums) gibt es mittlerweile in größerer Zahl; sie werden in einschlägigen Monographien ausführlich behandelt.^[71, 72] Hier gehen wir nicht näher darauf ein, da ihre praktische Anwendung wegen des NP-Charakters des Problems und der impliziten Notwendigkeit bei deterministischen Methoden, den kompletten Konfigurationsraum zu untersuchen, zurzeit auf kleinste Systeme beschränkt ist. Im Standardbezugssystem der LJ-Cluster (siehe Abschnitt 3.1) konnte eine DC-Transformation (Tabelle 1) in exakter Form nur bis $n=7$ verwendet werden,^[73] während eine Homotopie-Methode wenigstens bis zur (für die weiter unten angeführten Methoden immer noch trivialen) Clustergröße $n=31$ gelangte, aber für drei kleinere Cluster erstaunlicherweise versagte.^[74]

Das sind die Gründe für die praktische Relevanz „nicht-exakter/nichtdeterministischer“ Methoden. Bei diesen Verfahren wird die Garantie zum Auffinden des globalen Minimums zugunsten höherer Effizienz und damit der Möglichkeit, größere Systeme zu behandeln, explizit geopfert. Im Folgenden wird unter globaler Optimierung immer eine dieser nichtexakten Methoden verstanden. Aus Platzgründen wird wiederum keine Übersicht über alle Methoden, sondern nur eine kurze, exemplarische Erläuterung ganz weniger prominenter Vertreter gegeben:

Sukzessive lokale Optimierungen unter exzessiver Verwendung externer Vorinformationen sind das implizite Standardverfahren in der Theoretischen Chemie. Die Startpunkte für die lokalen Optimierungen können auf vielfältige Weise automatisch gewählt werden:^[72] einfache Zufallssuche, systematische Gittersuche, „Branch-and-bound“-Zugänge oder Auswahl von Punkten auf klassischen Trajektorien. Alternativ oder zusätzlich können beliebige Mengen an Vorinformationen in die Startpunktwahl eingehen. In jedem Fall wird die Methode bei einer genügend großen Zahl an Startpunkten quasideterministisch mit effektiver Garantie der globalen Konvergenz, weil letztlich alle Minima gefunden werden. In der Praxis wird die Methode für hinreichend große Cluster jedoch immer an der exponentiellen Skalierung des Suchraums scheitern. Die Gefahr, ganze Bereiche des Konfigurationsraums unberücksichtigt zu lassen, ist aber schon für kleinste Cluster nachweislich sehr groß. Als Beispiel sei die Entdeckung offensichtlich physikalisch falscher globaler Minima durch Verwendung von EAs (Tabelle 1) auf einer ansonsten sehr guten und ausgefeilten Siliciumpotentialenergiefläche angeführt,^[75] die trotz sorgfältigstem Vorgehen von den Autoren des Potentials^[76] bei dessen Entwicklung offenbar schlicht übersehen worden waren.

Das SA-Verfahren (Tabelle 1) – seit seiner Einführung^[77] als quasi-universelles Instrument für globale Optimierungen sehr beliebt – wird inzwischen etwas kritischer betrachtet: Der Rechenaufwand ist angesichts des letztlich erhaltenen

Results (idealerweise lediglich das globale Minimum) relativ hoch, die während der Rechnung permanent generierte Zwischeninformation über den momentanen Zustand des Systems wird weder im späteren Verlauf des Verfahrens noch an anderer Stelle genutzt, und die Ermittlung der optimalen Abkühlungskurve ist in der Praxis problematisch. Nach meiner Meinung ist dieses Verfahren zumindest in seinen ursprünglichen Varianten für globale Clustergeometrieeoptimierung nicht konkurrenzfähig zu den unten angeführten EAs.

In letzter Zeit beliebter als das SA sind sehr entfernte Verwandte davon, etwa das „Basin Hopping“. Es wurde von Li und Scheraga^[78] zur Untersuchung der Proteinfaltung eingeführt und von Wales and Doye^[79] für das Clusterstrukturproblem adaptiert; inzwischen existieren auch Anwendungen in weiteren Bereichen.^[80] Das Verfahren führt im Wesentlichen eine Reihe von MC-Schritten durch, an die jeweils lokale Minimierungen angeschlossen werden; dies entspricht einem MC-Verfahren auf einer modifizierten Potentialenergiefläche, die zu einer Serie von Plateaus und Stufen entartet ist und deutlich weniger und niedrigere Potentialbarrieren aufweist, was die Autoren als Hauptgrund für den Erfolg und die Effizienz ihrer Methode diagnostizieren. Aufgrund der hohen Zahl lokaler Minimierungen ist der Aufwand des Verfahrens jedoch beträchtlich. Dennoch erwies es sich für kleinere LJ-Cluster bis etwa $n=100$ ^[79] als die vermutlich zurzeit effizienteste Methode. Die Größenskalierung liegt jedoch bei etwa n^5 , was Anwendungen auf größere Systeme erheblich einschränkt.

Während für die bisher genannten Verfahren die iterative Verbesserung einzelner Punkte im Konfigurationsraum (hier also Clustergeometrien) ohne weiteren Informationsaustausch typisch ist, beruhen EAs auf wesentlich anderen Prinzipien: Eine ganze „Population“ verschiedener Clustergeometrien wird quasi gleichzeitig bearbeitet (was auch einer effizienten grobkörnigen Parallelisierung sehr entgegenkommt). Durch zum Teil an die natürliche Evolution angelehnte Operatoren werden diese Geometrien verändert („Mutation“), und es wird Information zwischen ihnen ausgetauscht („Crossover“). Dadurch wird aus der ursprünglichen Population eine neue „Generation“ von Clustergeometrien erzeugt. Durch Iteration über viele Generationen ergibt sich ein im Prinzip universelles Optimierungsverfahren. Als Resultat liefert es nicht nur (bei Konvergenz) das globale Minimum, sondern auch gute lokale Minima. EAs sind keine neue Idee; sie kamen bereits in den 1950er Jahren auf und wurden danach mindestens zehnmal unabhängig neu erfunden (Fogel^[81] gibt eine historische Übersicht), zum Teil unter verschiedenen Namen wie GA (Tabelle 1); diese technischen Unterscheidungen sind heute jedoch kaum noch gerechtfertigt. Eine gute Einführung für Anfänger liefern Michalewicz und Fogel.^[82] Anwendungen speziell in der Chemie wurden von Judson zusammengestellt^[63] und Anwendungen auf Cluster von Johnston und Roberts^[83] (siehe auch die Dokumentation neuester Entwicklungen und Anwendungen in Lit. [84]). Pionierarbeit in der Anwendung von EAs auf die globale Clustergeometrieeoptimierung ist in Lit. [85] beschrieben. Unter Hinzunahme wichtiger Beiträge anderer Gruppen^[86, 87] haben wir das Verfahren zu einer effizienten

Methode weiterentwickelt,^[88] die im LJ-Bezugstest für kleine Cluster mit „Basin Hopping“ in Zuverlässigkeit und Effizienz gleichzieht, aber dank lediglich kubischer Größenskalierung auch auf größere Cluster anwendbar ist (bis $n = 150$ bereits in Lit. [88], bis $n = 250$ in Lit. [89]).

Systematische und faire Vergleiche derartiger Verfahren sind in der Literatur leider sehr selten und oft beschränkt auf wenig aussagekräftige kleine Systeme.^[90] Zumindest im mit extrem vielen Methoden^[67] bearbeiteten Bezugssystem der LJ-Cluster sind jedoch nach meinen Informationen „Basin Hopping“^[79] und EA^s^[88, 89] die einzigen Verfahren, die ohne Vorinformationen auch die notorisch schwierigen Fälle $n = 75 - 77$ und $n = 102 - 104$ bewältigen können.

2.2.3. Status der globalen Optimierung im Vergleich zu traditionellen Zugängen

Für die Ermittlung von Minimumsstrukturen ist der Aufwand dieser alternativen Methoden geringer als der einer vollen MD-Simulation, weil der Ballast der Erzeugung statistisch relevanter Trajektorien wegfällt. Man erhält direkt die Struktur des globalen Minimums und die energetisch tief liegender lokaler Minima. Dadurch sind wesentlich schneller und direkter als bei MD- oder MC-Untersuchungen Aussagen über den Zusammenhang zwischen bestimmten Termen der Potentialfunktion und davon induzierten Strukturbvorzugsungen möglich; dies macht die Konstruktion und Verbesserung empirischer Potentiale für Cluster wesentlich einfacher. Wie MD- und MC-Verfahren lassen sich auch SA- und EA-Verfahren auf DFT-Ebene in einfacher oder reduzierter Form für kleine Systeme direkt anwenden, was schon vor mehreren Jahren begonnen wurde.^[91-94] Eine direkte Anwendung in Kombination mit besseren Ab-initio-Niveaus ist jedoch nicht praktikabel, da der rechnerische Aufwand immens ist. In unserer Gruppe konnten wir immerhin den Nachweis führen, dass MD-SA auf GVB-Niveau (Tabelle 1) mit einem „Großen-Rumpf“-Pseudopotential für Ni₅ tatsächlich funktioniert – in dem Sinne, dass zwei Trajektorien von völlig unterschiedlichen Startpunkten am Ende dasselbe Minimum liefern.^[95] Dieses Niveau der Behandlung der elektronischen Struktur war jedoch bei weitem nicht ausreichend: Die gefundene planare W-Struktur erwies sich bei Behandlung auf höherem Niveau als falsch, die richtige Struktur ist wohl die einer deformierten trigonalen Bipyramide;^[96a] experimentelle Hinweise^[96b] deuten in dieselbe Richtung.

Ein von unserer Gruppe entwickelter indirekter Zugang war erfolgreicher: In einem SCF-artigen Zyklus (Tabelle 1) wechseln globale Geometrieeoptimierungen auf einer empirischen Potentialenergiefläche mit sukzessive besseren Anpassungen des empirischen Potentials an die Ergebnisse von Ab-initio-Einzelpunktberechnungen (bei eben diesen Minimumsstrukturen) durch globale Optimierung der Parameter des empirischen Potentials ab. Diese Strategie konnte kurz nach ihrer Einführung^[75] erfolgreich für die Berechnung von Silicium-^[97] und Quecksilberclustern^[98] sowie von Wasserclustern^[99] eingesetzt werden. Sie liefert zuverlässig die Strukturen der globalen Minima auf der DFT- oder Ab-initio-Potentialenergiefläche und außerdem ein verbessertes empirisches Potential.

Im Gegensatz zu den MD- und MC-Methoden sind globale Minimierungen rein statisch, in dem Sinne, dass sie lediglich die (klassischen) Minima der Energie (Enthalpie) liefern. Durch Schwingungsanalysen an den ohnehin anfallenden Kollektionen globaler und lokaler Minima sind die Resultate aber bis zu einer vollen Thermodynamik ausbaubar,^[100, 101] bei Vorliegen genügend großer Datensätze von Minimums- und Übergangszustandsgeometrien per Master-Gleichung sogar bis zu einer approximativen Relaxationsdynamik.^[102, 103] Trotz dieser möglichen Verfeinerungen werden dadurch MD- und MC-Verfahren nicht überflüssig; meiner Auffassung nach sind diese Verfahren vielmehr komplementär. Für gewisse Untersuchungsziele, etwa die hier interessierenden Clusterstrukturübergänge und den Zusammenhang zwischen Clusterstruktur und Potential, ist die Frage nach dem globalen Minimum die logische und legitime Frage nullter Ordnung. Effekte durch die Nullpunktsenergie, endliche Temperaturen und Cluster-auf/abbaudynamik sind demgegenüber zunächst sekundär. Bei vielen der in Abschnitt 3 genannten Systeme finden Experimente tatsächlich die Strukturen der globalen Minima. Es gibt aber auch Gegenbeispiele, etwa das notorische Wasser-Hexamer (siehe Abschnitt 3.5). Um solche Fälle als Gegenbeispiele zu identifizieren, genügt die globale Optimierung, aber weitere Untersuchungen müssen dann die genannten traditionellen Verfahren einbeziehen.

3. Exemplarische Systeme

3.1. LJ-Cluster als Modellierung von Edelgasclustern

Cluster aus Edelgasatomen werden typischerweise durch die LJ-Paarwechselwirkung modelliert. Stones Buch^[104] gibt eine Einführung in die Grundlagen dieses Potentials, inklusive seiner zum Teil fehlenden physikalischen Begründung, und zeigt verbesserte Alternativen.^[105, 106] Wegen seiner analytischen Einfachheit ist das LJ-Potential historisch wichtig, zugleich aber auch heute noch relevant, etwa als obligatorisches Bezugssystem für Methoden zur globalen Optimierung von Clustern. Extensive Struktur- und Energielisten globaler und lokaler Minima von LJ-Clustern sind im Internet frei verfügbar.^[107, 108] Die Fülle der Literatur zu diesem Thema lässt vermuten, dass nahezu jedes denkbare generelle Verfahren zur globalen Optimierung irgendwann auch einmal an LJ-Clustern getestet wurde.^[67, 70, 79, 87-89, 109] (Demgegenüber fehlen derartige Arbeiten zu verbesserten Edelgaspotentialen fast völlig.)

Angesichts dieser Fülle lange bekannter Daten war es eine große Überraschung, als 1999 ein völlig neuer (vierter) Strukturtyp für LJ-Cluster entdeckt wurde,^[110] als neues globales Minimum für LJ₉₈ – die Tetraederstruktur. Bereits aus dieser schlichten Tatsache wird klar, dass das LJ-System trotz seiner einfachst möglichen Potentialform durchaus als nichttrivial zu betrachten ist.

Abbildung 2 zeigt die inzwischen bekannten vier grundlegenden Strukturklassen von LJ-Clustern, die auf verschiedenen Grundkörpern basieren: Ikosaederstrukturen sind die logische Fortsetzung des bereits in Abschnitt 1.2 eingeführten Ikosaederaufbaus ausgehend von der pentagonalen Bipyra-

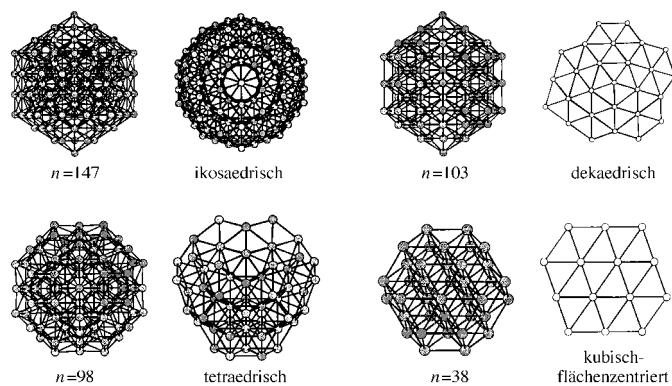


Abbildung 2. Die vier grundlegenden Strukturtypen von LJ-Clustern. Links jeweils eine Projektion, die die näherungsweise sphärische äußere Form betont, rechts eine, die charakteristische Strukturmerkmale sichtbar macht (dabei werden unterschiedlich viele Atome aufeinander projiziert). Unter anderem bei den jeweils links angegebenen Werten für n (Zahl der Atome) entsprechen diese Strukturen dem globalen Minimum; siehe Text.

mide, wobei an das Ikosaeder weitere Atomlagen angelagert werden können (und das streng genommen auf unterschiedliche Arten);^[108, 109] fcc-Strukturen (Tabelle 1) sind Ausschnitte aus dem fcc-Festkörperritter; Dekaederstrukturen können als Ikosaederkerne umlagert von fcc-Einheiten angesehen werden; und die Tetraederstrukturen haben tatsächlich eine Tetraederanordnung von Atomen als innersten Kern.

Wie in Abschnitt 1.2 bereits angedeutet, sind Ikosaederartige Strukturen als günstigste Strukturen zu erwarten, da sie sich zwanglos aus Tetraederpackungen ergeben und mithin die Zahl nächster Nachbarn maximieren. Da solche Packungen in drei Dimensionen aber nicht exakt raumfüllend sind, entstehen Abweichungen vom idealen Atomaarabstand, die als Spannung interpretiert werden können.^[111, 112] Diese Spannung wächst mit steigender Clustergröße. Die anderen Packungsarten sind weniger gespannt; dafür ist die Zahl nächster Nachbarn reduziert. Daher überrascht es nicht, dass bei kleineren LJ-Clustern fast allen globalen Minima Strukturen mit Ikosaederaufbau entsprechen. Bis zu Cluster mit $n = 80$ wurde dies von Doye, Miller und Wales^[113] im Detail analysiert (Abbildung 3; damals noch ohne Kenntnis des tetraedrischen Strukturtyps): Aus diesen und anderen Untersuchungen ergibt sich, dass fcc- und Dekaederstrukturen nur bei ganz wenigen Clustergrößen um $n = 38$ bzw. $n = 75 - 77$ sowie $n = 102 - 104$ energetisch mit der Ikosaederstruktur konkurrieren können und tatsächlich nur bei diesen Clustergrößen dem globalen Minimum entsprechen. Diese Clustergrößen liegen zwischen den ikosaedrischen Schalenabschlüssen $n = 13, 55, 149, \dots$, aber nicht genau in der Mitte; noch gibt es keine einfache Begründung für ihr Auftreten an genau diesen Stellen. Aber auch bei diesen besonderen LJ-Clustergrößen dominieren im gesamten Suchraum Ikosaederstrukturen, was diese Cluster zu besonders schwierigen Testfällen für Methoden zur globalen Optimierung macht.

Ikosaederclustergeometrien wurden im Argon-Moleküstrahl experimentell beobachtet.^[114] Über ihre Rolle in anderen Situationen, insbesondere bei der Kristallkeimbildung,^[28] gibt es widersprüchliche Spekulationen. Eine verführerische, aber provokante These besagt, dass der

Ikosaederaufbau eigentlich eine für das Kristallwachstum hinderliche Sackgasse sei.

Das Bild der letztlich beinahe umfassenden Dominanz der Ikosaederstrukturen scheint sich bis mindestens $n = 250$ ^[89] (vielleicht sogar bis $n = 309$ ^[108]) fortzusetzen – aber der LJ-Festkörper kann keine fünfzählige Symmetrie haben! Im Experiment ist er *de facto* fcc. Dabei zeigt sich übrigens die Unzulänglichkeit des LJ-Potentials, denn theoretische Vorhersagen der Festkörperstruktur unter Verwendung dieses Potentials führen auf eine hcp-Form (Tabelle 1).^[115] Nicht nur die im LJ-Potential nicht enthaltenen Drei-Körper-Terme, sondern insbesondere auch Nullpunktsenergieunterschiede machen im Festkörper offenbar letztlich fcc günstiger als hcp^[116] (auch diese Rechnungen haben jedoch noch Modellcharakter, da sie keine reinen Ab-initio-Rechnungen sind, sondern teilweise Näherungen machen).

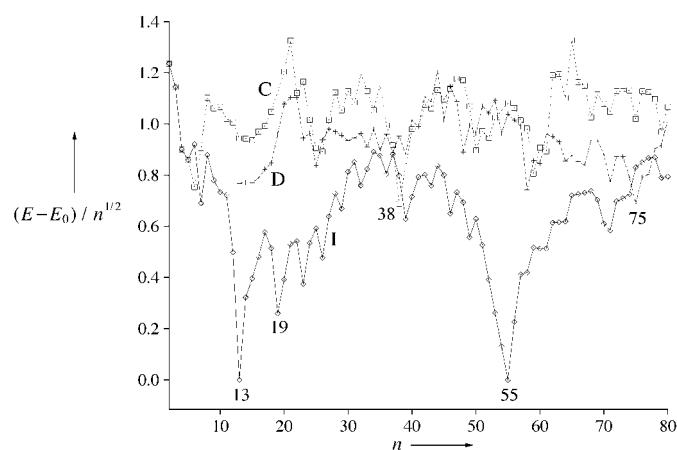


Abbildung 3. Wettbewerb zwischen drei der vier Strukturtypen von LJ-Clustern im Größenbereich bis $n = 80$. I = Ikosaeder, D = Dekaeder, C = fcc. Die Energieachse ist so skaliert, dass ikosaedrische Cluster mit abgeschlossener Schale (bei $n = 13$ und $n = 55$) den Wert null ($E_{13} = E_0$; $E_{55} = E_0$) erhalten (aus Lit. [113]).

Mithin muss es irgendwo einen Übergang von den Ikosaederstrukturen zu fcc-Strukturen geben, vermutlich mit Dekaederstrukturen als Zwischenstufe. Aber damit endet auch schon die Klarheit, und es beginnen Spekulationen und Widersprüche: Im Experiment meint man den Übergang bei $n = 750 - 800$ ausgemacht zu haben,^[114] die Theorie scheint jedoch auf $n = 1500 - 10000$ hinzudeuten^[117] ($n = 10179$ entspricht einem ikosaedrischen Cluster mit immerhin schon 14 vollständig gefüllten Schalen^[19, 20]). Jüngste MD-Untersuchungen^[118] versuchen, den Übergang explizit dynamisch zu modellieren, und behaupten, mit einem dynamischen Nebeneinander mehrerer Strukturen zu einer besseren Übereinstimmung mit dem Experiment zu gelangen.

Doye und Calvo^[119] haben darauf hingewiesen, dass die genaue Lage dieser Strukturübergänge auch von der Entropie abhängt, da sie die Gibbs-Energie der verschiedenen Strukturtypen unterschiedlich beeinflusst. Mithin könnte ein Teil der experimentell beobachteten Diskrepanzen auf verschiedene Temperaturen zurückzuführen sein.

Alternative Erklärungsversuche über fehlgeordnete Clustermodelle^[26] schienen zunächst eine erfolgreiche Synthese von fünfzähligen Zentren und dem fcc-Festkörper zu erbrin-

gen, womit auch eine Bevorzugung des letzteren gegenüber der hcp-Struktur durch Steuerung des Kristallwachstums in diese Richtung erklärbar gewesen wäre. Dies konnte jedoch nicht erhärtet werden, im Gegenteil: Neueste Modellierungen der experimentellen Daten^[120] werden als Beleg dafür interpretiert, dass die großen Cluster im Experiment durch ein Nebeneinander von fcc-, hcp- und rcp-Bereichen (Tabelle 1) etwa im Verhältnis 1:1:1 charakterisiert sind. Daraus wird der Schluss gezogen, dass sich diese experimentellen Systeme vermutlich aufgrund der Bedingungen bei ihrer Präparation gar nicht zur Untersuchung des Übergangs von Ikosaeder- zu fcc-Strukturen eignen.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die LJ-Cluster auf den ersten Blick vermeintlich ein triviales System sind, das sich bei genauerer Betrachtung dann aber doch als sehr kompliziert und spannend erweist. Der Größenbereich, in dem die strukturellen Übergänge stattfinden, liegt bei sehr großen Werten für n und ist daher zurzeit mit allen Methoden sehr schwer zu behandeln. Selbst die scheinbar einfachsten Fragen (Welche Struktur dominiert warum im Festkörper? Wie entwickeln sich die kleinen Cluster zu dieser Struktur?) sind trotz massiven Einsatzes verschiedenster moderner Verfahren letztlich noch nicht beantwortet. Dieses vom Grundprinzip her einfachst mögliche System hat für viele Chemiker eher akademischen Charakter. Gerade deshalb zeigen die eklatanten Verständnislücken, wie gering die Tragweite unserer theoretischen und experimentellen Methoden auf diesem Gebiet auch heute noch ist und wie niedrig man daher seine Ansprüche bei komplizierteren Fällen in „echten Anwendungen“ ansetzen sollte.

3.2. Weitere einfache Systeme

3.2.1. Nicht-Edelgas-van-der-Waals-Systeme

Der Übergang zur fcc-Struktur erfolgt bei anderen Systemen mit Van-der-Waals-Wechselwirkung (N_2 , CO_2 usw.^[121–123]) offenbar bereits bei viel kleineren Clustern (z.B. um $n=30$). Als Grund wird die in molekularen Systemen wegen der Anisotropie der intermolekularen Wechselwirkung generell höhere Spannung angeführt. Da nach Analysen von Berry, Doye und Wales^[111, 112] die Spannung in Ikosaedergeometrien generell mit der Größe des Clusters ansteigt und eine höhere Anisotropie dicht gepackte Geometrien bevorzugt,^[124] wird klar, dass der Übergang von Ikosaeder- zu fcc-Geometrien dadurch stark zu kleineren Clustern verschoben werden kann. Daher sind solche Systeme im Prinzip deutlich besser theoretisch zugänglich; bisher wurden sie aber sehr viel weniger untersucht als die isotropen LJ-Systeme.

3.2.2. Morse-Cluster

Variation eines einzigen weiteren Parameters – der Breite des Potential „topfs“ im Paarpotential – führt qualitativ vom LJ-Potential zum Morse-Potential (Abbildung 4). Globale Optimierung an Morse-Clustern^[125] ergab dieselben Strukturtypen wie bei den LJ-Clustern, förderte aber auch eine

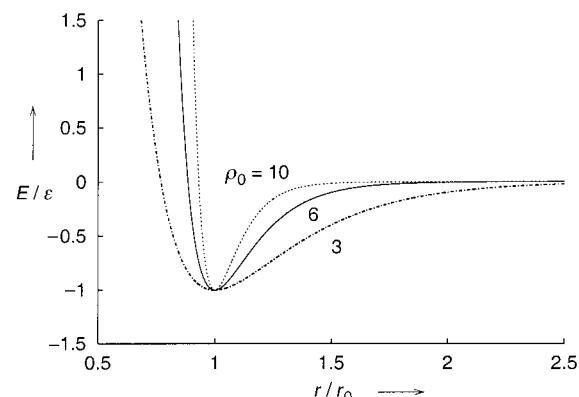


Abbildung 4. Variation der Breite ρ_0 des Morse-Potentials (Energie E in Einheiten der Potentialtiefe ϵ) als Funktion des Abstands r in Einheiten des Gleichgewichtsabstands r_0 ; für $\rho_0 \approx 6$ sind Morse-Potential und LJ-Potential am ähnlichsten.

weitere Verkomplizierung zutage: Der Strukturtyp des globalen Minimums hängt nicht mehr allein von der Clustergröße ab, sondern kann bei vielen der kleineren Cluster durch Variation der Potentialtopfbreite zu jedem anderen Strukturtyp verändert werden (Abbildung 5). Diese Tatsache kann wiederum anhand des Spannungsarguments qualitativ verstanden werden: Die Variation der Topfbreite verändert direkt die Energiekosten für eine gegebene Abweichung vom optimalen Paarabstand, mithin also auch die Größe des Spannungsbeitrags in der energetischen Gesamtbilanz. Da die Strukturtypen unterschiedlich gespannt sind, wird durch die Topfbreite letztlich der energetische Wettbewerb zwischen ihnen beeinflusst.

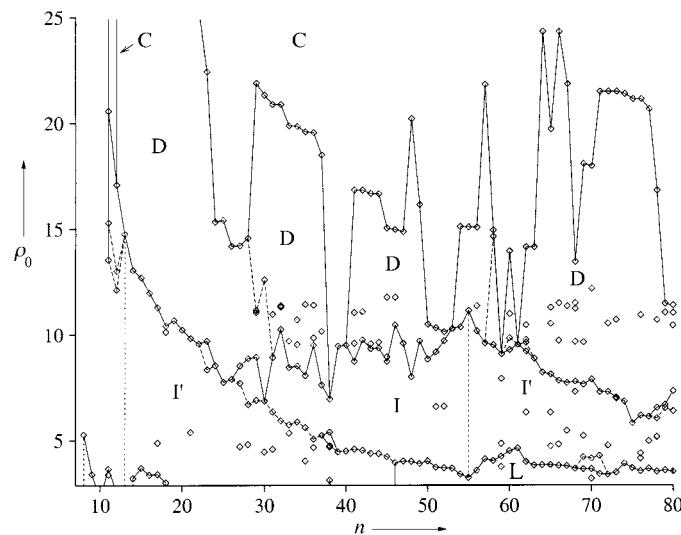


Abbildung 5. „Phasendiagramm“ der Morse-Cluster: Änderung des Strukturtyps des globalen Minimums mit der Clustergröße n und der Breite ρ_0 des Morse-Potentials (vgl. Abbildung 4). Abkürzungen wie in Abbildung 3 (aus Lit. [125]).

3.3. Siliciumcluster

Alle bisher besprochenen Systeme sind Modellsysteme mit ausschließlich einfachen Paarwechselwirkungen zwischen den Teilchen. Die Vielfalt der Chemie entsteht jedoch gerade

durch kompliziertere Wechselwirkungen, die modellhaft durch Mehrkörperterme beschrieben werden können, die zur Bevorzugung bestimmter Bindungs- und Diederwinkel führen. Daher könnten Cluster realistischerer Systeme möglicherweise andere charakteristische Strukturen und damit auch andere Strukturübergänge aufweisen. Dies sei hier exemplarisch an Siliciumclustern gezeigt. Experimentelles und theoretisches Interesse an Siliciumclustern besteht schon seit längerer Zeit; neben anderen bieten Jarrold^[126] und Smalley et al.^[127] Übersichtsartikel zu diesem Thema. Zunächst war man der Auffassung, kleine Siliciumcluster seien einfach Ausschnitte der Siliciumkristallstruktur. Dies wurde jedoch bald durch die verblüffend niedrige Reaktivität kleiner Siliciumcluster widerlegt,^[17] die so gar nicht der üblichen Regel (kleinere Teilchen haben eine größere Oberfläche und sind deshalb reaktiver) entsprach. Daher sind Versuche, Strukturen für Siliciumcluster zu konstruieren, deren Oberfläche ähnliche Umordnungseffekte zeigt wie die Festkörperoberfläche,^[16] konzeptionell verfehlt, da damit die gegenüber dem Festkörper deutlich erniedrigte Reaktivität nicht erklärt werden kann.

Nach leichten Wirrungen in der Vergangenheit gibt es inzwischen eine gute Übereinstimmung zwischen Theorie (QCISD/6-31G*-Niveau, Tabelle 1) und Experiment (IR- oder Raman-Spektren) für kleinste Cluster ($n \leq 7$).^[128–131] Hier stimmen die Strukturen der globalen Minima mit den im Experiment gefundenen überein. Wenigstens theoretisch sind diese Strukturen auch für etwas größere Cluster bis $n = 10$ inzwischen unstrittig. Bei $n = 10$ selbst wird inzwischen einhellig die TTP-Struktur (Tabelle 1) favorisiert (Abbildung 6).^[97, 132] Diese Struktur ist im Ikosaederaufbau der LJ-Cluster unbekannt, und auch die Strukturen der kleineren Siliciumcluster weichen häufig davon ab, mit wenigen Ausnahmen wie etwa der pentagonalen Bipyramide bei $n = 7$.

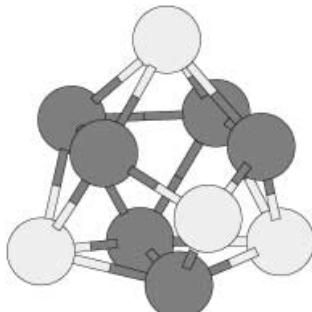


Abbildung 6. Struktur des globalen Minimums von Si_{10} : vierfach überdachtes trigonales Prisma. Die Atome an den Eckpunkten des trigonalen Prismas sind dunkel dargestellt, die überdachenden Atome hell.

Bei noch größeren Clustern beginnen jedoch Diskrepanzen. Es gibt eine große Zahl von DFT-Studien mit lokaler Minimierung von ad hoc geratenen Startgeometrien,^[16, 133] ein prinzipiell gefährliches Vorgehen bei Clustern dieser Größe (siehe Abschnitt 2.2). Vermutlich verlässlicher sind demgegenüber CPMD-SA-Untersuchungen,^[134] die jedoch nur für $n < 10$ und $n = 33,45$ durchgeführt wurden. Andere Arbeiten verwenden noch schwächere Behandlungen der elektronischen Struktur (semiempirische Verfahren wie AM1^[135] oder

TB (Tabelle 1)),^[136–140] zum Teil allerdings auch kombiniert mit globaler Optimierung.^[139] Der Gesamteindruck der genannten und vieler weiterer Studien ist jedoch von Widersprüchen untereinander und zum Experiment^[141] geprägt.

Das bisher prominenteste Experiment mit nahezu direkter Strukturinformation für $n > 12$ sind Messungen der Mobilität von Siliciumclustern in Heliumgas.^[142, 143] Durch Vergleich der erhaltenen Daten mit den Ergebnissen von Trajektorienrechnungen^[144] oder einer Projektionsapproximation harter Kugeln kann man die äußere Form der Cluster bestimmen (jedoch nicht ihre innere Struktur). Danach sind Cluster im Bereich $10 \leq n \leq 20$ nicht kugelförmig, sondern deutlich länglich („prolate“), bei $24 \leq n \leq 28$ findet ein Strukturübergang mit mehreren, koexistenten Formen statt, und noch größere Cluster sind vorwiegend nahezu sphärisch („near-spherical oblate“).

Diese Strukturübergänge werden bestätigt durch eine ganze Kollektion experimenteller Bindungsenergien, indirekt ermittelt durch Experimente im Bereich $5 \leq n \leq 75$ ^[145, 146] sowie direkt kalorimetrisch gemessen^[147, 148] im Bereich $65 \leq n \leq 890$. Diese Daten fügen sich zu einem einzigen, konsistenten Bild zusammen (Abbildung 7), in dem der Strukturübergang im selben Größenbereich sichtbar wird.

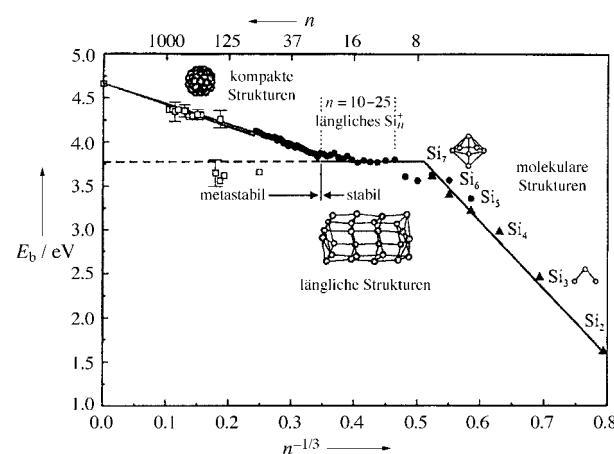


Abbildung 7. Bindungsenergie pro Atom (E_b) von Si_n als Funktion der Clustergröße (inverser Clusterradius = $n^{-1/3}$). In dieser üblichen Auftragung^[22] werden Trendwechsel als Wechsel in der Steigung von Ausgleichsgeraden sichtbar; abgebildet sind Daten aus mehreren Experimenten^[145–148] (aus Lit. [148]).

Kürzlich haben Jarrold et al.^[141] mit einem einfachen EA-Verfahren direkt auf DFT-Niveau im Bereich $10 \leq n \leq 20$ längliche Clusterstrukturen gefunden, die TTP als Grundbaustein aufweisen und mit den Mobilitätsdaten in Einklang sind. Abbildung 8 zeigt einen exemplarischen Cluster dieser

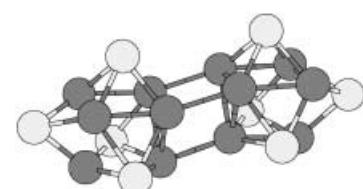


Abbildung 8. Strukturvorschlag^[141] für Si_{20} , zusammengesetzt aus zwei Si_{10} -Einheiten in TTP-Form; Färbung der Atome wie in Abbildung 6.

Strukturklasse. Die Strukturen wurden auf mehrere Arten bestätigt: Jarrolds Gruppe selbst untersuchte die Energetik verschiedener Dissoziationswege^[149, 150] und erreichte Konsistenz nur mit den neuen Strukturen. Frauenheim et al.^[94] wandten ein DFT-basiertes TB-Verfahren in einer vereinfachten evolutionären Strukturoptimierung an und erreichten qualitativ ähnliche Strukturen, zum Teil mit quantitativer Verbesserung, aber immer noch in Einklang mit den Mobilitätsdaten. Neuerdings gibt es auch spektroskopische Messungen, die die Strukturen weiter untermauern.^[151] Vieles deutet also darauf hin, dass nun auch der Größenbereich $10 \leq n \leq 20$ „verstanden“ ist.

Dennoch bleiben einige ungeklärte Punkte: Das meistens verwendete Theorienniveau (DFT oder DFT-TB) ist eventuell nicht ausreichend; bei einigen kleinen Clustern versagt die DFT, und die energetischen Abstände zwischen Isomeren werden bei größeren Clustern kleiner, sodass kleinere Fehler stärker ins Gewicht fallen. Weiterhin ist man offenbar von einem umfassenden Verständnis, das über eine Übereinstimmung zwischen experimentellen Daten und Black-Box-Rechnungen hinausgeht, noch weit entfernt. Unerklärt bleibt zum Beispiel, warum gerade die TTP-Struktur ein guter Baustein für größere Cluster sein soll. Das TTP ist zwar eine der „Bernal-Lücken“ in dichten Zufallspackungen harter Kugeln^[18] und könnte auch beim scheinbar völlig verschiedenen System Hg_n wichtig sein (siehe Abschnitt 3.4); was aber das TTP hier (und gegebenenfalls bei Hg_n) zu einem besonders stabilen oder bevorzugten Baustein macht, ist noch ungeklärt. Doch selbst wenn man den Bereich $10 \leq n \leq 20$ damit als aufgeklärt akzeptiert, bleibt noch der Bereich $24 \leq n \leq 28$ mit dem eigentlich interessierenden Strukturübergang offen. Es gibt zwar erste Arbeiten in diesem Größenbereich,^[152] aber nur auf DFT-TB-Niveau, nur für einige ausgewählte Clustergrößen ($n=25, 29, 35$) und ohne direkten Vergleich mit den experimentellen Mobilitätsdaten; genauere und umfassendere Arbeiten stehen noch aus. Solche Arbeiten werden insbesondere erklären müssen, warum jenseits dieses Strukturübergangs offenbar weitere metastabile Isomere reproduzierbar beobachtet werden^[147, 148] und welche neuen Strukturprinzipien nach dem Übergang wirksam sind: Wenn das TTP immer noch ein wichtiger Baustein ist, wie kann es dann zum beobachteten Übergang in der äußeren Clusterform kommen? Wenn das TTP aber in den größeren Clustern nicht mehr auftritt, warum hört es bei diesen Clustergrößen auf, ein guter Baustein zu sein?

Abschließend sei betont, dass es enorme Unterschiede zwischen Silicium- und Kohlenstoffclustern^[86, 137, 153, 154] gibt (Anorganiker wird das kaum überraschen): Kohlenstoffcluster sind für kleinere n -Werte linear oder ringförmig – Strukturen, die es bei Si_n nicht gibt. Ebenso ist die Existenz und Stabilität von Fulleren-artigen Strukturen bei Si_n trotz vieler Arbeiten dazu^[155] noch immer umstritten; Indizien sprechen eher dagegen.

3.4. Quecksilbercluster

Kleinste Cluster metallischer Elemente zeigen keinerlei metallische Eigenschaften; diese setzen erst ab einer gewissen

Clustergröße ein, die vom Element und von der untersuchten Eigenschaft abhängt.^[12, 22, 156] Ein wichtiges Beispiel dafür ist Quecksilber.^[157] Bei Quecksilberclustern deuten verschiedene Experimente^[158–166] darauf hin, dass es einen Übergang zwischen Nichtmetall und Metall gibt, allerdings besteht noch Uneinigkeit darüber, wo er genau zu finden ist: Theoretische Abschätzungen und experimentelle Hinweise reichen von $20 \leq n \leq 70$ ^[159] über $n \geq 100$ ^[160] bis zu $n = 400$.^[161]

Nicht nur einfache theoretische Überlegungen, sondern auch die sehr geringe Bindungsenergie und der große Atomabstand in Hg₂, die in hochgenauen CCSD(T)-Rechnungen (Tabelle 1)^[167] in Übereinstimmung mit dem Experiment erhalten werden, belegen dessen Van-der-Waals-Charakter. Mehrere experimentelle und theoretische Details^[160, 168] lassen erwarten, dass dies bis ca. $n=13$ gilt. Nach üblicher Auffassung soll anschließend der kovalente Charakter überwiegen, bis schließlich der Übergang zum Metall erfolgt. Hier sollen also gleich zwei Bindungstypübergänge vorliegen, und es ist zu erwarten, dass sich diese auch in Strukturübergängen niederschlagen.

Aus experimentellen Daten mehr oder weniger direkt ableitbare Strukturinformation fehlt allerdings noch weitgehend. Einige aufwändige theoretische Arbeiten verwendeten auf den angenommenen Bindungstypen basierende Strukturhypothesen; die Vergleiche mit experimentellen Daten waren jedoch mäßig erfolgreich.^[169–171] Rechnerisch weniger aufwändige Studien mit Modell-Hamilton-Operatoren^[172] oder auf DFT-Niveau^[173] könnten Strukturhypothesen vermeiden, sind aber nicht ausreichend genau, da Modell-Hamilton-Operatoren auf Annahmen über den Bindungstyp beruhen und die DFT bekanntlich bei weitreichenden Wechselwirkungen vom Van-der-Waals-Typ problematisch ist.

Da globale Minimierungen auf hochgenauem Ab-initio-Niveau bereits für kleinste Quecksilbercluster viel zu teuer sind, wurden in unserer Gruppe mithilfe eines Hybridmodells aus Ab-initio- und empirischen Verfahren^[171] mit den in Abschnitt 2.2 erläuterten EA-Verfahren die Strukturen der globalen Minima für Hg_n, $n=7–14$, ermittelt.^[98] Diese weichen sogar qualitativ unerwartet stark von dem für reine Van-der-Waals-Systeme in diesem Größenbereich zu erwartenden Ikosaederaufbau ab; Ikosaederstrukturen finden sich nur bei vereinzelten Clustergrößen als energetisch hoch liegende lokale Minima, alle globalen Minima haben völlig andere Strukturen (Abbildung 9). Bei $n=7$ und $n=10$ ergeben sich strukturell und energetisch besonders prominente Cluster: Hg₇ hat die völlig unerwartete Form zweier Tetraeder mit gemeinsamer Spitze; Hg₁₀ hat qualitativ dieselbe TTP-Struktur wie Si₁₀. Eine direkte Verknüpfung mit dem Experiment (etwa durch Berechnung von Ionisierungspotentialen) steht noch aus. Doch sind die Sonderrollen von $n=7$ und $n=10$ offenbar durchaus mit experimentellen Beobachtungen in Einklang.^[98] Der aufgrund der Ikosaederhypothese auf $n=13$ gelegte Übergang von der Van-der-Waals- zur kovalenten Bindung scheint bei genauerer Betrachtung der experimentellen Daten^[158, 174] bei $n=11$ aufzutreten (Abbildung 10), was besser zu den neuen Strukturen passt, da nach einer weiteren Überdachung der TTP-Struktur bei $n=11$ beim Übergang zu $n=12$ eine neue geometrische Schale eröffnet werden muss. Ob das für kleinste Cluster geprüfte

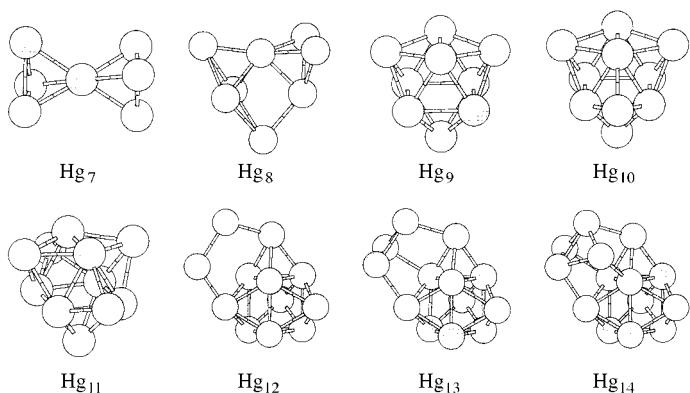


Abbildung 9. Mit einem quantenmechanisch-empirischen Hybridmodell ermittelte Strukturen der globalen Minima für Hg_n, n = 7–14. Der für Van-der-Waals-Cluster typische Ikosaederaufbau fehlt völlig, entsprechende Strukturen sind bestenfalls energetisch hoch liegende lokale Minima (hier nicht gezeigt).^[98]

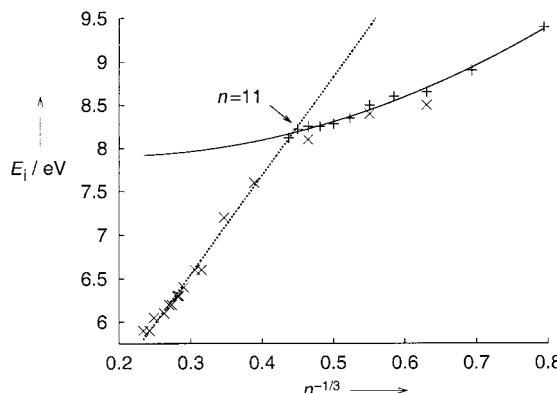


Abbildung 10. Trends in den experimentellen Ionisierungsenergien E_i von Hg_n. Es sind Daten aus zwei Experimenten (+: Cabaud et al.,^[158] x: Rademann^[174]) gegen die Clustergröße (inverse Clusterradius = $n^{-1/3}$) aufgetragen sowie eine Ausgleichsgerade für das Limit großer Cluster und eine quadratische Ausgleichsfunktion für kleine Cluster. Der Trendwechsel liegt offenbar bei $n = 11$.

Hybridmodell jedoch auch für diese etwas größeren Cluster genau genug ist, ist nicht sicher; dies wird zurzeit durch Einzelpunktberechnungen mit besseren Methoden überprüft. In jedem Fall deuten unsere Befunde darauf hin, dass das einfache und naheliegende Bild eines Übergangs von der Van-der-Waals- zur kovalenten Bindung beim ersten Ikosaederschalenabschluss $n = 13$ doch etwas zu stark vereinfacht sein könnte. Wenn die gezeigten Strukturen auch nur teilweise richtig sind, kann man entweder keine direkte Verbindung zwischen Bindungstyp und Clusterstruktur herstellen oder der reine Van-der-Waals-Charakter geht bereits bei sehr kleinen Clustern verloren. Außerdem wird klar, dass noch viel theoretische Entwicklungsarbeit geleistet werden muss, bevor man an eine genauere Untersuchung des bei noch größeren Clustern erfolgenden Übergangs zum Metall denken kann.

3.5. Reine Wassercluster

Reine Wassercluster wurden bereits in einem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel von Ludwig^[175] ausführlich

behandelt. Aus der anderen Perspektive meines Beitrags, als Übergang zu Abschnitt 3.6 und zur Anführung einiger Ergänzungen soll hier dennoch kurz auf diese Systeme eingegangen werden.

Kleinste Cluster (H₂O)_n, $n = 2, 3$, wurden sowohl mit Rechnungen zur elektronischen Struktur^[176–178] als auch mit Simulationen der Kerndynamik^[179] extrem genau behandelt, und die Ergebnisse stimmen hervorragend mit experimentellen Befunden überein (siehe Lit. [180]). Dabei zeigte sich, dass das Theoriehöheniveau für die Behandlung der elektronischen Struktur mindestens MP2 sein sollte, reine HF-Rechnungen reichen nicht aus (Tabelle 1): Die Dimer-Wechselwirkungsenergie beträgt auf dem HF-Niveau lediglich $-14.85 \text{ kJ mol}^{-1}$, auf dem MP2-Niveau kommen substanzelle $-6.276 \text{ kJ mol}^{-1}$ hinzu, während Korrelationsbeiträge höherer Niveaus lediglich $-0.21 \text{ kJ mol}^{-1}$ liefern.

Außerdem lehren diese jüngeren Arbeiten (ebenso wie viele frühere), dass es sehr schwierig ist (einige Stimmen behaupten sogar, es sei unmöglich^[181]), ein empirisches Potential zu finden, das die Eigenschaften von Wasser in so verschiedenen Umgebungen wie Clustern und der flüssigen Phase hinreichend gut reproduziert. Die Anpassung der hochgenauen Ab-initio-Resultate an eine geeignete funktionale Form liefert zwar ein Potential, das unter anderem die Tunnelaufspaltungen in den spektroskopischen Experimenten hervorragend wiedergibt,^[182] diese Genauigkeit erweist sich bei Betrachtung eines breiteren Konfigurationsraums jedoch als begrenzt: So werden bei Simulationen von flüssigem Wasser mit diesem Potential experimentelle Paarverteilungsfunktionen schlechter reproduziert als mit wesentlich schlichteren Potentialen wie TIP4P (Tabelle 1).^[183] Vielversprechender scheinen daher Versuche, ein Potential von vornherein auf eine breitere Basis an Ab-initio-Daten zu stützen.^[184]

Für so verschiedene Potentiale wie TIP4P^[185, 186] und Ab-initio-MP2^[99, 187] scheint jedoch zu gelten: Bis $n = 5$ dominieren planare Ringe, bei $n \geq 7$ dagegen dreidimensionale Strukturen. Der zwangsläufige Strukturübergang dazwischen liegt offenbar bei $n = 6$, weshalb wir dort eine große Strukturvielfalt mit nur geringsten Energiedifferenzen zwischen qualitativ verschiedenen Isomeren vorfinden, die im folgenden Absatz kurz vorgestellt werden.

Am absoluten Nullpunkt der Temperatur und ohne Nullpunktsenergie ist das Prisma nach Ab-initio-Rechnungen energetisch zweifelsfrei am günstigsten,^[99, 187] gefolgt von verschiedenen Varianten des Käfigs. Quasiplanare Strukturen wie das Buch und der Sechsring liegen energetisch noch höher (Abbildung 11). Im begrenzten Spektralbereich der Experimente von Saykally et al.^[188] findet sich ebenso zweifelsfrei aber nur der Käfig. Auch wenn nicht ausgeschlossen werden kann, dass sich in anderen Spektralbereichen noch Signaturen anderer Isomere finden, ist zumindest die abgeschätzte Temperatur dieses Experiments (etwa 5 K) trotz der niedrigen Energiedifferenzen in Einklang mit dem Vorliegen nur eines Isomers. Diese Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment lässt sich zwar durch Addition einer Nullpunktsenergiokorrektur beseitigen;^[189] abgesehen von der dabei für die QMC-Rechnung (Tabelle 1) benötigten Verwendung einer empirischen Potentialenergiefläche (anstelle

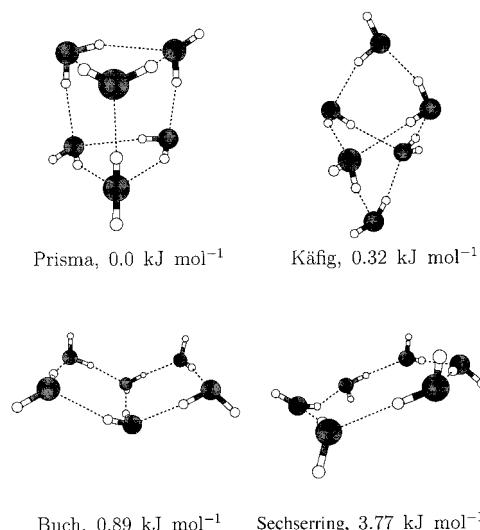


Abbildung 11. Strukturen globaler und lokaler Minima von $(\text{H}_2\text{O})_6$ auf LMP2-Niveau (Tabelle 1) mit aug-cc-pVTZ-Basisatz.^[99] Die Energien sind relativ zu der des Prismas angegeben (ohne Korrekturen für Nullpunktsenergie und endliche Temperaturen).

einer genaueren Ab-initio-Fläche) verbleiben schon deshalb Zweifel, weil der Fehler in der Nullpunktsenergiokorrektur möglicherweise größer ist als der kleine Energieunterschied der Isomere vor und der noch kleinere nach Anbringung der Korrektur. Kim und Kim^[187] gelang ebenfalls eine Beseitigung dieser Diskrepanz durch Korrekturen für Nullpunktsenergie und endliche Temperaturen, aber auch hier gibt es methodische Probleme, da die für die Korrekturen nötigen Frequenzen lediglich in harmonischer Näherung eingingen, was bei diesem System nicht unproblematisch ist. Nauta und Miller^[190] fanden in Heliumtröpfchen zweifelsfrei den planaren Sechsring und keine Spur von Prisma oder Käfig. Daraus lässt sich folgern, dass die Clustergeometrie zumindest bei $n=6$ stark von den Präparationsbedingungen abhängt, was mithin auch für Saykallys Experiment gilt, und dass die spannende Frage nach der Struktur des Wasser-Hexamers daher nicht als beantwortet angesehen werden sollte.

Bei etwas größeren Clustern ($n=7$ – 10) gibt es immer noch eine recht gute Übereinstimmung zwischen Theorie (MP2 und empirische Potentiale, empirische, aber anharmonische Spektrensimulation) und experimentellen OH-Streckschwingungsspektren.^[191] Bis $n=11,12$ liegen harmonische Spektrensimulationen auf MP2-Niveau vor.^[192] Danach werden theoretische Zugänge dieser Art zu aufwändig.

Dagegen sind auf dem einfachen empirischen TIP4P-Niveau die Strukturen globaler Minima bis $n=20$ mit großer Sicherheit^[185, 186] und bis $n=22$ mit hoher Wahrscheinlichkeit^[186] bekannt. Dabei fällt auf, dass fast keine systematischen Aufbauprinzipien erkennbar sind. Aus den Strukturen der globalen Minima lässt sich bestenfalls eine für die chemische Intuition etwas ungewöhnlich anmutende Präferenz für Kuben und fünfeckige Prismen und daraus zusammengesetzte Gebilde ablesen.

Daraus wird klar, dass bei den globalen Minima (außer vom Cluster mit $n=19$) alle Wassermoleküle an der Oberfläche der Cluster liegen (Abbildung 12). Ein Übergang zu Struktu-

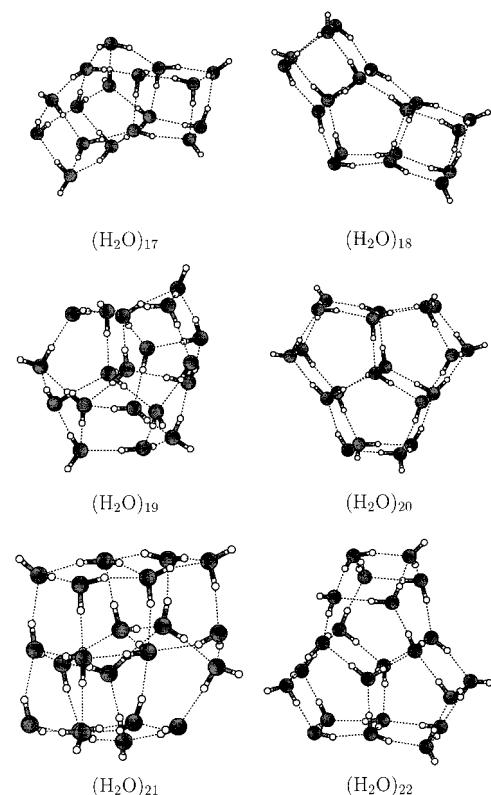


Abbildung 12. Strukturen der globalen Minima^[185, 186] von $(\text{H}_2\text{O})_n$, $n=17$ – 22 , im empirischen TIP4P-Potential. Für $n=21$ wird nicht etwa ein zentriertes Dodekaeder gefunden (vgl. Abbildung 13), sondern wiederum eine aus (verzerrten) Kuben und fünfeckigen Prismen zusammengesetzte Struktur mit allen Wassermolekülen an der Oberfläche.

ren mit inneren Wassermolekülen muss selbstverständlich mit wachsender Clustergröße irgendwann erfolgen, er ist aber noch nicht zuverlässig lokalisiert.

TIP4P ist ein extrem vereinfachtes Modell. Globale Geometrieeoptimierungen (eigene Arbeiten,^[193] massiv parallel auf einem CrayT3E-Rechner) auf der sehr guten TTM2-F-Potentialenergiefläche^[194] (eine Weiterentwicklung des TTM2-R-Potentials (Tabelle 1),^[184] mit flexiblen Wassermomen, unter Einbeziehung eines sehr guten internen Wasserpotentials mit nichtlinearer Dipolfläche von Partridge und Schwenke^[195]) bestätigen diese TIP4P-Minimumsstrukturen nur teilweise. Abweichende globale Minima sind interessanterweise durch ein zentrales Wassermolekül gekennzeichnet. Dies tritt zum ersten Mal bei $n=17$ auf (Abbildung 13); außerdem finden wir wiederum im Gegensatz zum TIP4P-Resultat jetzt bei $n=21$ eine (deformierte) Dodekaeder-artige Käfigstruktur mit einem zentralen Wassermolekül. Beides passt besser zur chemischen Intuition und zu entsprechenden Befunden bei Ionen-Mikrosolvatisierungsclustern (siehe Abschnitt 3.6). In jedem Fall hängt die genaue Lage dieses Strukturübergangs offenbar stark vom verwendeten Potential ab. DFT- und MP2-Berechnungen sowie Ab-initio- und empirische MD-Simulationen zu dieser Frage werden zurzeit in unserer Gruppe durchgeführt.

Wegen energetisch sehr ähnlicher Minima, die mit leicht erfolgenden Umlagerungen des Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerks in Einklang sind, wird bei größeren Wasser-

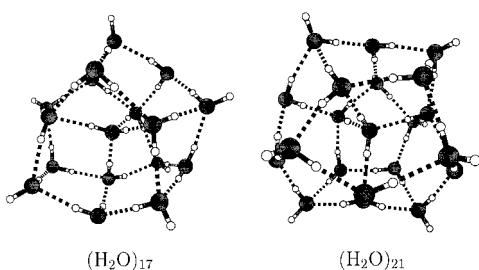


Abbildung 13. Strukturen der globalen Minima^[193] von $(\text{H}_2\text{O})_{17}$ und $(\text{H}_2\text{O})_{21}$ im mit Ab-initio-Methoden angepassten TTM2-F-Potential.^[194] Bereits bei $n=17$ weist die beste Struktur ein zentrales Wassermolekül auf, und für $n=21$ wird ein zentriertes (verzerrtes) Dodekaeder gefunden, beides im Gegensatz zu den Befunden mit dem TIP4P-Potential (vgl. Abbildung 12).

clustern bereits der Strukturbegriff selbst etwas fragwürdig, und bestenfalls dynamische Mittelwerte aus MD- oder MC-Rechnungen scheinen noch sinnvoll. Dies steht jedoch nicht völlig im Widerspruch zum hier beworbenen Zugang durch quasistatische globale Geometrieeoptimierungen. Wie bereits in Abschnitt 2.2.3 diskutiert, betrachten wir beide Zugänge als komplementär. Die globale Geometrieeoptimierung liefert die gewünschte Information über die zugrunde liegende Potentialenergiefläche schneller und direkter, und dies ermöglicht eine bessere Einschätzung der tatsächlichen Auswirkungen verschiedener Modellpotentialfunktionsterme. Außerdem ist selbst bei nichtklassisch über ganze Bereiche des Konfigurationsraums „verschmierten“ Strukturverteilungen die Kenntnis der dahinter stehenden Minima der Potentialenergiefläche immer noch interessant, und sei es nur zur Diagnose und Analyse einer solchen Situation.

Trotz dieses Einwands halte ich auch Versuche, Eigenschaften von Eis und Wasser durch spezielle Clustermodelle^[196] für Teile des (dynamischen) Wasserstoffbrückennetzwerks zu erfassen, nicht für völlig verfehlt. Interessant dabei ist das Auftreten clathratähnlicher Strukturen (siehe Abschnitt 3.6), auch wenn dies von einigen Autoren etwas kritisch gesehen wird.^[197, 198] Mindestens ebenso sinnvoll sind die auf dem Niveau empirischer Potentiale und modellhafter IR-Spektrensimulation schon jetzt beginnenden direkten Kontakte zwischen MD-Studien an sehr großen Clustern von 1000 Molekülen und experimentellen Untersuchungen an Eis-Aerosolen.^[199]

3.6. Ionen-Mikrosolvatisierungscluster

Aus diesem fast beliebig weiten Feld wollen wir hier im Wesentlichen nur einfache Ionen wie Alkalimetall-Kationen und Halogenid-Ionen mit Wasser als Lösungsmittel betrachten und einen Schwerpunkt auf größere Cluster aus Alkalimetall-Kationen und Wasser setzen.

Ebenso soll hier nicht einmal im Ansatz versucht werden, eine Übersicht über die extrem zahlreichen experimentellen und theoretischen Untersuchungen zur Solvatisierung in flüssiger Phase zu geben. Dennoch seien einige wenige relevante Punkte erwähnt: Kürzlich wurde ein experimen-

teller Nachweis verringriger Wasserstoffbrückendynamik in Solvationshüllen von Anionen^[200] erbracht; dies stützt die unten angeführte Auffassung von Mikrosolvatisierungsclustern in der Gasphase als Modellsystemen für die Solvatisierung in flüssiger Phase ganz erheblich. In verschiedenen Studien (Ab-initio- und DFT-Rechnungen,^[201–203] Modellpotentialstudien^[204, 205] sowie MD-Rechnungen^[206]) wurde übereinstimmend festgestellt, dass beispielsweise Na^+ in solchen Clustern eher im inneren Bereich, Cl^- dagegen an der Oberfläche zu finden ist (Oberflächensolvatisierung). Eine konsistente Begründung dieser Beobachtung erfordert offenbar die Berücksichtigung einer Kombination aus Größen- und Polarisationseffekten.^[204–206] Auch bei deutlich enger verwandten Ionen wie Na^+ und K^+ sind klare Unterschiede im Einfluss auf die Wasserumgebung schon länger bekannt („structure making“ bzw. „structure breaking“^[207]). Schließlich steht auch die biologische Relevanz solcher Systeme außer Frage: Da seit wenigen Jahren die Röntgenstrukturanalyse eines $\text{Na}^+ \text{-} \text{K}^+$ -differenzierenden Ionenkanals in der Zellmembran vorliegt,^[208] wird vermehrt versucht, den Selektivitätsmechanismus solcher Kanäle zu verstehen. Es überrascht nicht, dass dabei neben der unterschiedlichen Größe der Ionen auch Unterschiede in ihrem Solvatisierungsverhalten eine Rolle spielen könnten.^[209–213]

Mikrosolvatisierungscluster in der Gasphase (Übersichtsartikel sind unter anderem Lit. [214–217]) werden gerne als Modellsysteme für die Solvatisierung in der flüssigen Phase gehandelt. Bei kritischer Betrachtung gibt es natürlich erhebliche Unterschiede zwischen diesen beiden Situationen: So gibt es in Solvatisierungsclustern sicherlich Oberflächenartefakte, die in Lösung nicht auftreten können; ebenso verläuft der Austausch von Lösungsmittelmolekülen in Clustern sicherlich anders als in Lösung. Aufgrund der experimentellen Präparation ist der untersuchte Temperaturbereich bei Clustern vermutlich auch deutlich anders (wahrscheinlich unter 150 K^[218]). Dennoch sind Mikrosolvatisierungscluster in der Gasphase zumindest ein wichtiger Zwischenschritt auf dem Weg zu einem besseren Verständnis der Solvatisierung in flüssiger Phase, allein aus dem Grund, dass sie deutlich präziser einstellbare und weniger „ausgemittelte“ Bedingungen bieten, was sowohl für das Experiment als auch für die Theorie sehr vorteilhaft ist.

Experimentell sind Mikrosolvatisierungscluster mittlerweile mit verschiedenen Methoden gut zugänglich.^[219–221] Auf theoretischer Seite gibt es für kleinste Cluster schon einige Ab-initio-Rechnungen^[222, 223] für Systeme wie $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $n \leq 10$, und $\text{K}^+(\text{OH})_n$, $n \leq 6$, ebenso auch Vergleiche zwischen Ab-initio-Rechnungen, Rechnungen mit empirischen Potentialen mit und ohne Polarisation und dem Experiment.^[224]

Natürlich gibt es daneben auch zahlreiche Untersuchungen dieser Mikrosolvatisierungscluster mit empirischen Potentialen^[225–227] (siehe auch in diesen Veröffentlichungen zitierte Literatur), aber das soll angesichts der Flut verschiedenster Wasserpotentiale hier nicht vertieft werden. Die weiter unten näher besprochenen Arbeiten mit TIP4P/OPLS-Modellierung (Tabelle 1) sind natürlich sehr grob, aber zumindest teilweise gerechtfertigt durch verblüffend gute qualitative Übereinstimmung mit den genannten Ab-initio-Resultaten

für kleinste Cluster und mit MC-Resultaten mit aufwändigen Potentialen.^[228, 229]

Experimente zu Solvatisierungsclustern einfacher Kationen (siehe die oben genannten Übersichtsartikel) weisen unter anderem auf einige magische Zahlen hin. Besonders auffällig ist dabei die Hypothese einer dodekaederförmigen Clathrat-Käfighülle mit zwanzig Wassermolekülen um das zentrale Kation, unabhängig von der Art des Kations. Diese Hypothese wird häufig Castleman und Holland zugeschrieben,^[230] aber sie hat offenbar noch ältere Wurzeln.^[231] Käfigstrukturen dieser Art, allerdings um hydrophobe Gastmoleküle, sind als Clathrat-Hydrate im festen Zustand lange bekannt. Sie kommen in vielen natürlichen und technischen Situationen vor^[232, 233] und werden theoretisch (z.B. Lit. [234]) wie experimentell (z.B. Lit. [235, 236]) untersucht. Die Verbrennung von Methan aus Methanhydraten in der Tiefsee wird sogar als neue Energiequelle gehandelt.^[237, 238]

Diese zwanglose Natürlichkeit der Clathrathypothese hat offenbar dazu geführt, dass sie nicht nur recht unkritisch als Ad-hoc-Strukturhypothese bei der Mikrosolvatisierung (von Ab-initio-Rechnungen^[239] bis zu Experimenten^[219, 220, 240, 241]), sondern auch als eine Art Universalhypothese bei der „hydrophoben Solvatisierung“ in flüssiger Phase verwendet wurde, mit durchaus zweifelhaftem Erfolg.^[197, 198, 242] Für das Folgende interessiert jedoch hauptsächlich die experimentelle Beobachtung, dass $n=20$ für K^+ und Cs^+ eine magische Zahl ist, nicht jedoch für Na^+ , was aus der Clathrathypothese nicht unmittelbar klar wird.

Eine globale Geometrieeoptimierung von Hodges und Wales^[243] auf verschiedenen empirischen Potentialenergieflächen belegt die Clathrathypothese für H_3O^+ als Kation – allerdings mit dem Kation nicht im Zentrum, sondern in der Peripherie. Ab-initio-Rechnungen^[244] bestätigten dies – kürzlich auch für NH_4^+ , wiederum mit leichten Modifikationen.^[245]

Systematische globale Geometrieeoptimierungen^[221, 246] auf TIP4P/OPLS-Niveau bestätigten das Ion-zentrierte Clathrat (mit einigen Modifikationen und Vorbehalten) auch für K^+ und Cs^+ und lieferten zugleich eine Erklärung dafür, warum Na^+ aus diesem Trend herausfällt:^[221] Beim Na^+ -Clathrat wurde ein unerwarteter Strukturübergang zwischen $n=17$ und $n=18$ gefunden, und zwar von Kation-zentrierten Strukturen zu einem Strukturtyp mit dem Kation erheblich außerhalb des Zentrums (Abbildung 14). Eine detaillierte Analyse der verschiedenen Paarwechselwirkungsbeiträge und verschiedene Gesamtenergiepartitionierungen können diesen

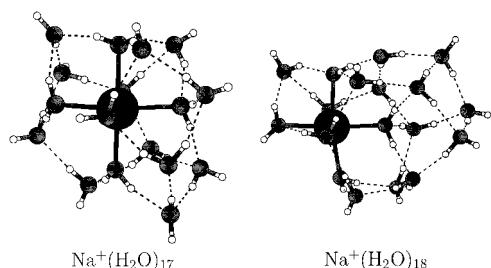


Abbildung 14. Strukturen der globalen Minima^[221] von $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$, $n=17,18$, in empirischer TIP4P/OPLS-Modellierung. Für $n \leq 17$ befindet sich das Na^+ -Ion im Zentrum des Clusters, für $n \geq 18$ erheblich außerhalb des Zentrums; dies ist mit experimentellen Beobachtungen in Einklang.^[221]

Übergang zumindest qualitativ verständlich machen.^[221] Der „exzentrische“ Strukturtyp dominiert auch bei $n=20$ und ist nicht mit einem Dodekaeder vereinbar – auch nicht mit einem Dodekaeder mit dem Na^+ -Ion in der Peripherie, weil die Na^+ -Wasser-Paarwechselwirkung gegenüber der Wasser-Wasser-Wechselwirkung viel zu stark ist, um eine Teil-Entblößung des Na^+ -Ions zuzulassen (vgl. Abbildung 15). Dieser Strukturübergang scheint mit experimentellen Resultaten in Einklang zu sein.^[221] Ebenso stimmt der theoretische Befund, dass $n=20$ bei $\text{Na}^+(\text{H}_2\text{O})_n$ strukturell keine besondere Rolle spielt, mit dem experimentellen Befund überein,^[219] dass anders als bei den K^+ - und Cs^+ -Clustern beim Na^+ -Cluster $n=20$ keine magische Zahl ist.

Aber auch für K^+ und Cs^+ ist nach diesen Resultaten das Bild einer idealen Dodekaeder-Clathrathülle für $n=20$ zu stark vereinfacht^[246] (Abbildung 15). In beiden Fällen ist die Hülle gegenüber dem idealen Dodekaeder stark verzerrt und uneben, bei K^+ gibt es energetisch eng benachbarte Nicht-Käfigstrukturen, und bei Cs^+ liegen zumindest Käfige, die auch Vierer- und Sechserringe enthalten, energetisch in der Nähe der reinen Fünferringstruktur. Eine Untersuchung des Strukturübergangs bei Na^+ sowie der Clathrate der Alkalimetall-Kationen auf besserem Theorieniveau (auch unter Einbeziehung von Temperatureffekten (Entropie)) ist Gegenstand aktueller Arbeiten in unserer Gruppe.

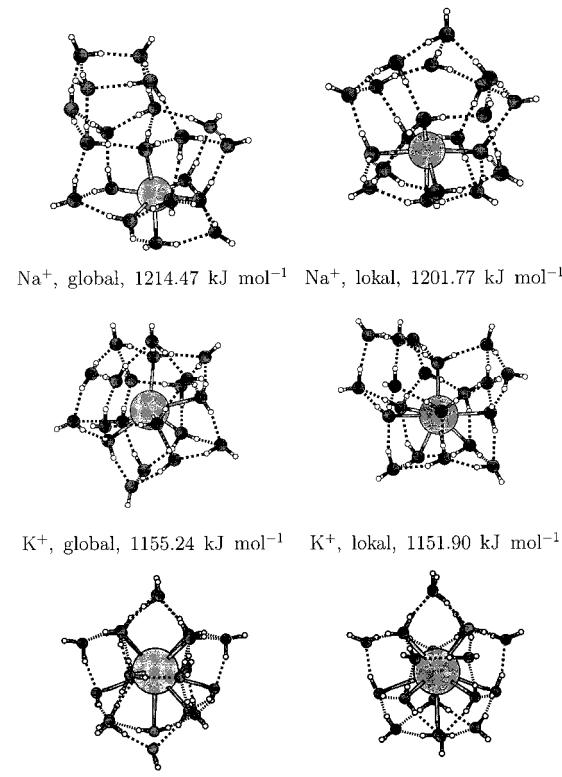


Abbildung 15. Strukturen globaler und lokaler Minima^[246] von $\text{M}^+(\text{H}_2\text{O})_{20}$, $\text{M}=\text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$, in empirischer TIP4P/OPLS-Modellierung. Bei $\text{M}=\text{Na}$ entspricht das globale Minimum keiner Käfigstruktur und ist nicht Ion-zentriert, die beste (verzerrt)-dodekaedrische Käfigstruktur ist ebenfalls nicht Ion-zentriert und energetisch klar benachteiligt. Bei $\text{M}=\text{K}, \text{Cs}$ sind verzerrte Dodekaederkäfige formal globale Minima, aber abweichende Strukturen (kein Käfig bei $\text{M}=\text{K}$, nicht ausschließlich Fünferringe bei $\text{M}=\text{Cs}$) entsprechen nahezu isoenergetischen lokalen Minima.

Die angesprochene Tendenz zur Oberflächensolvatisierung bei Anionen wie Cl^- und großen Kationen wie Cs^+ ist schon bei kleinsten Clustern in Theorie und Experiment sichtbar, andere Cluster wie die von Na^+ sind eindeutig zentriert.^[222] Dabei scheint die Größe des Ions eine Rolle zu spielen: Bei den Alkalimetall-Kationen,^[221, 246] bei denen die Polarisierbarkeit nicht wichtig ist,^[224] ergibt bereits die TIP4P/OPLS-Modellierung (ohne explizite Polarisierbarkeit) für Na^+ keine echten Oberflächensolvatisierungsstrukturen. Einige K^+ -Cluster zeigen aber bereits Verwandtschaft mit Cs^+ -Clustern. Cs^+ liegt bereits bei sehr kleinen Clustern an der Oberfläche und wird erst bei $n=18$, kurz vor dem Auftreten des verzerrt-dodekaedrischen „Clathrat“-Käfigs bei $n=20$, komplett umhüllt. Abbildung 16 zeigt exemplarisch einen Vergleich der

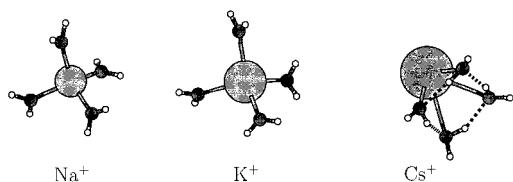


Abbildung 16. Strukturen der globalen Minima^[246] von $\text{M}^+(\text{H}_2\text{O})_4$, $\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cs}$, in empirischer TIP4P/OPLS-Modellierung. Bei $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ sind die Cluster Ion-zentriert, bei $\text{M} = \text{Cs}$ entspricht die Struktur einer Oberflächensolvatisierung. Bei größeren Clustern ähneln die besten Strukturen für $\text{M} = \text{K}$ teilweise eher den Strukturen für $\text{M} = \text{Cs}$.

Strukturen der globalen Minima dieser Mikrohydratisierungscluster für den Fall $n=4$, aus dem ein Strukturübergang bei wachsender Ionengröße von Ion-zentrierten Formen zu Oberflächenformen folgt. Bei den Halogenid-Ionen^[201, 203, 204, 247–250] scheinen die Verhältnisse ähnlich zu sein, da Cl^- und größere Anionen eindeutig Oberflächensolvatisierung bevorzugen und zentrierte Strukturen nur für F^- konkurrenzfähig sind. Nach übereinstimmender Meinung der Forscher ist hier jedoch nicht nur die Größe, sondern auch die (davon mitbestimmte) Polarisierbarkeit entscheidend.

4. Zusammenfassung und Ausblick

Für die in diesem Beitrag vorgestellten Clustersysteme wurden charakteristische Übergänge in der Struktur (und anderen Eigenschaften) als Funktion der Clustergröße (und zum Teil auch als Funktion anderer Faktoren) diagnostiziert: Bereits beim einfachst möglichen System der LJ-Cluster erleben wir eine verblüffende Strukturvielfalt mit (wenigstens?) vier grundlegend verschiedenen Strukturtypen, die in engem Wettbewerb stehen. Im Bereich kleinerer Cluster, die globaler Geometrieoptimierung und MD/MC-Methoden zugänglich sind, gewinnt meist (bis auf wenige Clustergrößen, zwischen strukturellen Schalenabschlüssen) die vom Packungsargument her erwartete Ikosaederform. Daraus kann man vorsichtig folgern, dass die durch das LJ-Potential beschriebene Abweichung vom Verhalten starrer Kugeln hier noch eine relativ kleine Störung ist. Bis zum LJ-Kristall kann die Ikosaederpackung jedoch nicht erhalten bleiben; dies lässt

sich nicht nur mit der Unmöglichkeit fünfzähliger Symmetriearchsen im Kristall, sondern auch mit dem Argument unterschiedlicher Spannungen der unterschiedlichen Strukturtypen begründen (also mit den Abweichungen der Paarabstände von denen im Minimum des Paarpotentials, bedingt durch die im dreidimensionalen Raum zwangsläufige „Frustration“ des Systems). Dies ist jedoch eine lediglich qualitative Beschreibung, die (noch?) keine Vorhersagen ermöglicht, wann Strukturübergänge bei diesem System zu erwarten sind. Da die Spannungen beim klassischen atomaren LJ-System recht gering sind, wird die Ikosaederpackung erst bei derart großen Clustern verlassen, dass der Übergang bisher weder durch globale Geometrieoptimierung noch durch MD/MC-Simulationen lokalisiert werden konnte. Die höheren Spannungen in molekularen LJ-Clustern verlagern dagegen den Übergang zu deutlich kleineren Clustergrößen, die derartigen Untersuchungsmethoden zugänglich sind. Verändert man die „Topfbreite“ des LJ-Potentials (etwa durch Übergang zu einem Morse-Potential), bleibt jedoch bei den einfachen Paarpotentialen, ändern sich die grundlegenden Strukturtypen nicht, aber die Dominanz der Ikosaederpackung kann bei geeigneter Wahl der Topfbreite völlig verloren gehen. Auch dies lässt sich mit dem Spannungsargument verstehen: Variation der Topfbreite bedeutet nichts anderes als Variation der Energiedifferenz (zum Paarpotentialminimum) bei gegebener Abweichung vom optimalen Paarabstand. Dies entspricht einer Variation der Größe des Spannungsbeitrags in der Gesamtbilanz, was zu einer unterschiedlichen Bevorzugung der unterschiedlich gespannten Strukturtypen führt.

Geht man weg von diesen Prototyp-Clustern zu mehr „chemischen“ Systemen, etwa dem erwähnten Silicium, sind ungerichtete Paarwechselwirkungen keine gute Näherung mehr. Es kommen Mehrkörperterme hinzu, die zu gerichteten kovalenten Bindungen führen oder die Neigung zu planaren Strukturen beschreiben. Dies führt offenbar zu neuen Strukturen, die mit schlanken Packungs- und Spannungsargumenten nicht mehr fassbar sind. Trotzdem gibt es auch hier nicht eine einzige dominierende Clusterstruktur, sondern wiederum Strukturübergänge in Abhängigkeit von der Clustergröße. Bei einigen wenigen Systemen ist es bereits gelungen, zu einem wohl begründeten Satz einfacher Regeln zu gelangen, mit deren Hilfe man den Aufbau verschiedener Clusterstrukturen beschreiben und gegebenfalls sogar verstehen kann, wie am Beispiel des Phosphor von Marco Häser und Stephan Böcker demonstriert wurde.^[251] Dies sind jedoch noch isolierte Inseln des Verständnisses; weitere werden mit der Zeit hinzukommen, aber interessanter wäre ein Durchbruch zu systemübergreifenden Grundprinzipien, der allerdings noch nicht in Sicht ist.

Ein weiterer möglicher Variationsparameter ist die Art der chemischen Bindung. Wie am Beispiel der Quecksilbercluster demonstriert, gibt es wiederum einen Zusammenhang zwischen der Clustergröße und dem Bindungscharakter einerseits und den Clusterstrukturen andererseits. Die Strukturverhältnisse scheinen jedoch deutlich komplizierter zu sein, als man aus einfachen Argumenten zum großenabhängigen Übergang zwischen den Bindungstypen erwarten könnte. Die für ein besseres theoretisches Verständnis nötigen hoch

genauen Ab-initio-Rechnungen sind in Kombination mit den ebenfalls nötigen globalen Geometrieeoptimierungen oder MD/MC-Simulationen für Systeme relevanter Größe auch heute noch zu teuer.

Der Übergang von atomaren zu molekularen Clustern ist durchaus nicht trivial, da man dabei zum ohnehin schon schwierigen Problem eines exponentiell mit der Clustergröße wachsenden Konfigurationsraums für die Positionen der Teilchen im Cluster die ebenfalls exponentiell anwachsenden Orientierungsmöglichkeiten dieser Teilchen hinzufügt. Dabei beeinflussen sich „Schritte“ (in einer iterativen Optimierung oder in einer Simulation) in diesen beiden Räumen offenbar stark gegenseitig, also sind diese beiden Teilprobleme nicht separierbar. Daher verwundert es nicht, dass der theoretischen Untersuchungen zugängliche Bereich der Clustergrößen bei molekularen Clustern etwa eine Größenordnung kleiner ist als bei atomaren. Dennoch ist es in einigen Fällen gelungen, auch in diesem beschränkten Größenbereich bereits charakteristische Strukturübergänge zu entdecken, wie etwa im System der reinen, neutralen Wassercluster den theoretisch und experimentell bereits sehr gut untersuchten Übergang von quasi-planaren Strukturen zu dreidimensionalen Netzwerken bei $n=6$ oder den zurzeit weder theoretisch noch experimentell festlegbaren Übergang von Clustern mit allen Wassermolekülen an der Oberfläche zu Strukturen mit wenigstens einem Wassermolekül im Innern des Clusters. In noch größerem Maße als bei den oben erwähnten Übergängen ist hier sofort einsichtig, dass es diese beiden Übergänge geben muss; ein darüber hinausgehendes Verständnis der tatsächlichen Gründe für das Auftreten dieser Übergänge bei bestimmten Clustergrößen fehlt jedoch noch völlig.

Als letzte Möglichkeit der Verkomplizierung wurden heterogene Cluster erwähnt, die sich aus mehr als einer Spezies zusammensetzen. Offensichtlich gewinnt man dadurch weitere Variationsparameter, nämlich die relativen Verteilungen der Spezies im Cluster und ihre relativen Eigenschaften (Größe, Ladung, Polarisierbarkeit usw.). Dass dadurch wiederum charakteristische Clusterstrukturübergänge induziert werden können, wurde hier exemplarisch an Mikrohydratisierungsclustern einfacher Ionen vorgestellt. Auch hier stecken die Untersuchungen jedoch noch ganz in den Anfängen.

Auch wenn Strukturübergänge in Clustern anscheinend eher die Regel als die Ausnahme sind (und gegebenenfalls sogar auftreten müssen) und auch wenn einige Strukturen bei scheinbar verschiedenen Systemen auftreten (wie der Ikosaederaufbau bei Van-der-Waals-Clustern bis zu Metallen oder das überdachte trigonale Prisma bei Si_n und Hg_n), sind die in der Einleitung benannten grundlegenden Probleme immer noch nicht gelöst: Erfolgen Strukturübergänge nach universellen Gesetzen oder rein system- oder potentialabhängig? Eine Art universelles Gesetz ist mit reinen Packungsargumenten (also auf dem Niveau harter Kugeln) schon lange bekannt, und die Spannungsargumentation bei LJ-Clustern könnte sich als universelles Gesetz bei Van-der-Waals-Systemen erweisen. Aber wie sich das Wechselspiel zwischen Packung, Spannung und Potential bei komplizierteren Potentialformen (z.B. mit gerichteten kovalenten Termen) und anderen Balancen des relativen Einflusses von Packung,

Spannung und Potential auswirkt und welchen Einfluss die gerade genannten weiteren Faktoren dann nehmen (können), ist noch nicht einmal in Ansätzen verstanden. Offenbar befinden wir uns immer noch in einer Phase des empirischen Zusammentragens verschiedenster Detailbeobachtungen an unterschiedlichen Systemen, so wie in diesem Beitrag schlaglichtartig vorgestellt.

Damit bleiben auch viele alte grundlegende Fragen unbeantwortet, etwa: Welche Potentialformen führen zu welchen Clusterformen und -formübergängen? Wie kann man umgekehrt aus experimentell beobachteten Strukturen und Strukturübergängen (etwa verbunden mit „magischen Zahlen“) auf vermutlich vorliegende Typen von Teilchen-Teilchen-Wechselwirkungen rückschließen? In neuesten Arbeiten^[252] wurden zwar mithilfe der Katastrophentheorie neue universelle Verknüpfungen von Potentialenergieläche und Potentialfunktion entdeckt, aber bis zur Beantwortung dieser Fragen für Cluster ist es noch ein weiter Weg.

Ebenso ungeklärt bleiben auch noch die Verknüpfungen dieses Gebiets mit den unmittelbaren Nachbarn: Was bedeuten die weitgehend statisch getroffenen Übergangsdiagnosen für die Clusteraufbaudynamik und damit für die Kristallisationskeimbildung? Bauen sich Cluster (=Kristallisationskeime) bei Strukturübergängen entsprechenden Größen etwa komplett um, oder enden scheinbar optimale Kleinstkeime wegen ihrer falschen Struktur immer in Sackgassen und die erfolgreichen Keime sind diejenigen, die schon in der richtigen Festkörperstruktur starten? Oder ist das alles zu idealisiert und falsch strukturierte Keime enden als Festkörper-Fehlstellen?

Wachsende Rechnerleistung und immer effizientere Theorieimplementierungen werden Simulationen von Clusterstrukturübergängen in immer genauerer Detailbeschreibung möglich machen, aber ich befürchte, dass dabei nicht notwendigerweise Verständnis erzeugt wird. Dieses wissenschaftstheoretische Phänomen tritt derzeit auch in vielen anderen Vielteilchen-Problembereichen der Naturwissenschaften auf, zum Beispiel bei der Wettervorhersage, der Verkehrsdynamik oder bei künstlichen und natürlichen neuronalen Netzen (Gehirnen): Eine Beschreibung auf mikroskopischem Niveau ist möglich geworden, aber die Vielteilchenphänomene entziehen sich dennoch unserem Verständnis, das notwendigerweise auf einer weniger detaillierten Ebene stattfinden muss. Daraus folgere ich, dass mehr Verständnis erzeugt werden könnte, wenn es gelänge, vermittelnde Beschreibungsebenen auf weniger detailliertem Niveau einzuführen. Ein möglicher Kandidat dafür könnte beim hier behandelten Clusterproblem eine Beschreibung mit einer Art erweiterter dreidimensionaler Packung sein, mit größeren, teilweise flexiblen Bausteinen, deren innere Eigenschaften vorher durch (Ab-initio-)Rechnungen bestimmt werden, von denen dann aber im Folgenden abstrahiert wird.

Ich danke der Aventis Foundation für ein Karl-Winnacker-Stipendium und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sowie dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

Eingegangen am 29. Oktober 2001 [A 498]

- [1] *Metal Clusters in Chemistry* (Hrsg.: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby), Wiley-VCH, Weinheim, **1999**.
- [2] P. Reiss, F. Weigend, R. Ahlrichs, D. Fenske, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4085; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3925; R. Ahlrichs, J. Besinger, A. Eichhöfer, D. Fenske, A. Gbureck, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4089; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3929.
- [3] G. Schmid, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1709; G. Schmid, M. Baumle, N. Beyer, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 187; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 181.
- [4] G. Pacchioni, N. Rösch in *Large Clusters of Atoms and Molecules* (Hrsg.: T. P. Martin), Kluwer, Dordrecht, **1996**, S. 355.
- [5] *Clusters of Atoms and Molecules, Vol. I* (Hrsg.: H. Haberland), Springer, Berlin, **1994**.
- [6] M. Masi, V. Bertani, C. Cavallotti, S. Carra, *Mater. Chem. Phys.* **2000**, *66*, 229.
- [7] P. Jensen, *Rev. Mod. Phys.* **1999**, *71*, 1695.
- [8] M. Frank, M. Baumer, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2000**, *2*, 3723.
- [9] A. Eychmüller, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6514.
- [10] U. Heiz, W. D. Schneider, *J. Phys. D* **2000**, *33*, R85.
- [11] M. A. Zondlo, P. K. Hudson, A. J. Prenni, M. A. Tolbert, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2000**, *51*, 473.
- [12] R. L. Johnston, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **1998**, *356*, 211.
- [13] O. Echt in *Large Clusters of Atoms and Molecules* (Hrsg.: T. P. Martin), Kluwer, Dordrecht, **1996**, S. 221.
- [14] A. El Azhary, G. Rauhut, P. Pulay, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **1998**, *108*, 5185; M. Schütz, G. Hetzer, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 5691; M. Schütz, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 661; A. van der Vaart, V. Gogonea, S. L. Dixon, K. M. Merz, Jr., *J. Comput. Chem.* **2000**, *21*, 1494; C. Ochsenfeld, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *327*, 216.
- [15] M. F. Jarrold, *Science* **1991**, *252*, 1085.
- [16] E. Kaxiras, K. Jackson, *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 727.
- [17] T. Stace, *Nature* **1990**, *346*, 697.
- [18] D. R. Nelson, F. Spaepen, *Solid State Phys.* **1989**, *42*, 1.
- [19] T. P. Martin, T. Bergmann, H. Göhlich, T. Lange, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 6421.
- [20] T. P. Martin, *Phys. Rep.* **1996**, *273*, 199.
- [21] S. Björnholm in *Clusters of Atoms and Molecules, Vol. I* (Hrsg.: H. Haberland), Springer, Berlin, **1994**, S. 141.
- [22] J. Jortner, *Z. Phys. D* **1992**, *24*, 247.
- [23] J. W. Lee, G. D. Stein, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 2450.
- [24] J. A. Northby, J. Xie, D. L. Freeman, J. D. Doll, *Z. Phys. D* **1989**, *12*, 69; J. Xie, J. A. Northby, D. L. Freeman, J. D. Doll, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 612.
- [25] J. E. Hearn, R. L. Johnston, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 4674.
- [26] B. W. van de Waal, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *76*, 1083.
- [27] P. A. Monson, D. A. Kofke, *Adv. Chem. Phys.* **2000**, *115*, 113.
- [28] W. C. Swope, H. C. Andersen, *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 7042.
- [29] J. P. K. Doye, D. J. Wales, M. A. Miller, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 8143.
- [30] D. J. Wales, R. S. Berry, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *73*, 2875; R. M. Lynden-Bell, D. J. Wales, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 1460.
- [31] R. S. Berry in *Large Clusters of Atoms and Molecules* (Hrsg.: T. P. Martin), Kluwer, Dordrecht, **1996**, S. 281.
- [32] J. P. Neirotti, F. Calvo, D. L. Freeman, J. D. Doll, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 10340, 10350.
- [33] P. Borrman, O. Mühlen, J. Harting, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 3511.
- [34] M. Schmidt, R. Kusche, T. Hippel, J. Donges, W. Kronmüller, B. von Issendorff, H. Haberland, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 1191; R. S. Berry, *Nature* **1998**, *393*, 212; M. Schmidt, R. Kusche, B. von Issendorff, H. Haberland, *Nature* **1998**, *393*, 238; M. Schmidt, R. Kusche, W. Kronmüller, B. von Issendorff, H. Haberland, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *79*, 99.
- [35] U. Müller, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 513; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 502.
- [36] R. Nesper, S. Leoni, *ChemPhysChem* **2001**, *2*, 413.
- [37] P. Kramer, *J. Phys. A* **2001**, *34*, 1885.
- [38] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids*, Clarendon, Oxford, **1987**.
- [39] J. J. de Pablo, Q. Yan, F. A. Escobedo, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1999**, *50*, 377.
- [40] R. Car, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **1985**, *55*, 2471.
- [41] D. K. Remler, P. A. Madden, *Mol. Phys.* **1990**, *70*, 921; M. J. Gillan, *Contemp. Phys.* **1997**, *38*, 115.
- [42] D. Marx, M. Parrinello, *Z. Phys. B* **1994**, *95*, 143; D. Marx, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 4077; M. E. Tuckerman, D. Marx, M. L. Klein, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **1996**, *104*, 5579.
- [43] D. M. Ceperley, *Rev. Mod. Phys.* **1995**, *67*, 279.
- [44] M. E. Tuckerman, A. Hughes in *Classical and Quantum Dynamics in Condensed-Phase Simulations* (Hrsg.: B. J. Berne, G. Ciccotti, D. F. Coker), World Scientific, Singapore, **1998**, Kap. 14, S. 311.
- [45] M. Pavese, D. R. Berard, G. A. Voth, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *300*, 93; D. Marx, M. E. Tuckerman, G. J. Martyna, *Comput. Phys. Commun.* **1999**, *118*, 166.
- [46] J. Cao, G. A. Voth, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 10070; G. A. Voth, *Adv. Chem. Phys.* **1996**, *93*, 135.
- [47] B. Hartke, E. A. Carter, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *189*, 358; B. Hartke, E. A. Carter, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 6569.
- [48] K. Thompson, T. J. Martínez, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 1376.
- [49] K. Bolton, W. L. Hase, G. H. Peslherbe in *Modern Methods for Multidimensional Dynamics Computations in Chemistry* (Hrsg.: D. L. Thompson), World Scientific, Singapore, **1998**.
- [50] D. Marx, J. Hutter in *Modern Methods and Algorithms of Quantum Chemistry* (Hrsg.: J. Grotendorst), John von Neumann Institute for Computing (NIC Series), Forschungszentrum Jülich, **2000**, S. 329.
- [51] D. W. Dean, J. R. Chelikowsky, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 18.
- [52] T. Ritz, S. Park, K. Schulten, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 8259; X. Hu, T. Ritz, A. Damjanovic, F. Autenrieth, K. Schulten, *Q. Rev. Biophys.* **2001**, im Druck.
- [53] B. Heymann, H. Grubmüller, *Biophys. J.* **2001**, *81*, 1295; M. Rief, H. Grubmüller, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 255.
- [54] T. Helgaker, P. Jørgensen, J. Olsen, *Molecular Electronic Structure Theory*, Wiley, Chichester, **2000**, S. 504.
- [55] R. S. Judson, H. Rabitz, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *68*, 1500.
- [56] A. Assion, T. Baumert, M. Bergt, T. Brixner, B. Kiefer, V. Seyfried, M. Strehle, G. Gerber, *Science* **1998**, *282*, 919.
- [57] D. J. Diller, C. L. M. J. Verlinde, *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 1740.
- [58] *Evolutionary Algorithms in Molecular Design* (Hrsg.: D. E. Clark), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**.
- [59] P. Derreumaux, *Theor. Chem. Acc.* **2000**, *104*, 1.
- [60] B. M. Kariuki, H. Serrano-Gonzalez, R. L. Johnston, K. D. M. Harris, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *280*, 189; K. D. M. Harris, M. Tremayne, B. M. Kariuki, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1674; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2001**, *40*, 1626.
- [61] R. J. Gdanitz, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *190*, 391; H. R. Karfunkel, R. J. Gdanitz, *J. Comput. Chem.* **1992**, *13*, 1171.
- [62] J. C. Schön, M. Jansen, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1358; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1286.
- [63] R. S. Judson, *Rev. Comput. Chem.* **1997**, *10*, 1.
- [64] J. Baker, D. Kinghorn, P. Pulay, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 4986.
- [65] Ö. Farkas, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 7100; Ö. Farkas, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 10806.
- [66] J. C. Culberson, *Evol. Comp. J.* **1998**, *6*, 109.
- [67] L. T. Wille in *Annual Reviews of Computational Physics VII* (Hrsg.: D. Stauffer), World Scientific, Singapore, **2000**, S. 25.
- [68] L. T. Wille, J. Vennik, *J. Phys. A* **1985**, *18*, L419.
- [69] G. W. Greenwood, *Z. Phys. Chem.* **1999**, *211*, 105.
- [70] M. R. Hoare, P. Pal, *Adv. Phys.* **1971**, *20*, 161; M. R. Hoare, *Adv. Chem. Phys.* **1979**, *40*, 49.
- [71] R. Horst, P. M. Pardalos, N. V. Thoai, *Introduction to Global Optimization*, 2. Aufl., Kluwer, Dordrecht, **2000**.
- [72] J. D. Pintér, *Global Optimization in Action*, Kluwer, Dordrecht, **1996**.
- [73] C. D. Maranas, C. A. Floudas, *J. Chem. Phys.* **1992**, *97*, 7667.
- [74] J. Pillard, L. Piela, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 11805.
- [75] B. Hartke, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *258*, 144.
- [76] B. C. Bolding, H. C. Andersen, *Phys. Rev. B* **1990**, *41*, 10568.
- [77] S. Kirkpatrick, C. D. Gelatt, Jr., M. P. Vecchi, *Science* **1983**, *220*, 671.
- [78] Z. Li, H. A. Scheraga, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, *84*, 6611.
- [79] D. J. Wales, J. P. K. Doye, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 5111.
- [80] D. J. Wales, H. A. Scheraga, *Science* **1999**, *285*, 1368.
- [81] *Evolutionary Computation: The Fossil Record* (Hrsg.: D. B. Fogel), IEEE Press, Piscataway, **1998**.
- [82] Z. Michalewicz, D. B. Fogel, *How to Solve It: Modern Heuristics*, Springer, Berlin, **2000**.

- [83] R. L. Johnston, C. Roberts in *Soft Computing Approaches in Chemistry* (Hrsg.: H. Cartwright, L. Sztandera), Physica-Verlag, Heidelberg, **2001**.
- [84] GECCO-2001: *Proceedings of the Genetic and Evolutionary Computation Conference* (Hrsg.: L. Spector, E. D. Goodman, A. Wu, W. B. Langdon, H.-M. Voigt, M. Gen, S. Sen, M. Dorigo, S. Pezeshk, M. H. Garzon, E. Burke), Morgan Kaufmann, San Francisco, **2001**.
- [85] B. Hartke, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 9973.
- [86] D. M. Deaven, K. M. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 288.
- [87] D. M. Deaven, N. Tit, J. R. Morris, K. M. Ho, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 195.
- [88] B. Hartke, *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 1752.
- [89] B. Hartke in *Nonconvex Optimization and Its Applications* (Hrsg.: J. D. Pintér), Kluwer, Dordrecht, **2001**.
- [90] K. W. Foreman, A. T. Phillips, J. B. Rosen, K. A. Dill, *J. Comput. Chem.* **1999**, *20*, 1527.
- [91] D. Hohl, R. O. Jones, R. Car, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 6823.
- [92] U. Röthlisberger, W. Andreoni, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 8129.
- [93] K.-M. Ho, A. A. Shvartsburg, B. Pan, Z.-Y. Lu, C.-Z. Wang, J. G. Wacker, J. L. Fye, M. F. Jarrold, *Nature* **1998**, *392*, 582.
- [94] I. Rata, A. A. Shvartsburg, M. Horoi, T. Frauenheim, K. W. M. Siu, K. A. Jackson, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 546.
- [95] B. Hartke, E. A. Carter, *Chem. Phys. Lett.* **1993**, *216*, 324.
- [96] a) G. L. Estiu, M. C. Zerner, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16874; b) E. K. Parks, L. Zhu, J. Ho, S. J. Riley, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7206.
- [97] B. Hartke, *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 241.
- [98] B. Hartke, H.-J. Flad, M. Dolg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 5121.
- [99] B. Hartke, M. Schütz, H.-J. Werner, *Chem. Phys.* **1998**, *239*, 561.
- [100] G. Franke, E. R. Hilf, P. Borrman, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 3496.
- [101] D. J. Wales, *Mol. Phys.* **1993**, *78*, 151; J. P. K. Doye, D. J. Wales, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 9659, 9673.
- [102] K. D. Ball, R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 2060.
- [103] M. A. Miller, J. P. K. Doye, D. J. Wales, *Phys. Rev. E* **1999**, *60*, 3701.
- [104] A. J. Stone, *The Theory of Intermolecular Forces*, Clarendon Press, Oxford, **1996**.
- [105] C. Nyeland, J. P. Toennies, *Chem. Phys.* **1994**, *188*, 205.
- [106] A. K. Dham, W. J. Meath, A. R. Allnatt, R. A. Aziz, M. J. Slaman, *Chem. Phys.* **1990**, *142*, 173.
- [107] D. J. Wales, J. P. K. Doye, A. Dullweber, F. Y. Naumkin, *The Cambridge Cluster Database*, <http://brian.ch.cam.ac.uk/CCD.html>, **1997**.
- [108] D. Romero, C. Barrón, S. Gómez, *Comput. Phys. Commun.* **1999**, *123*, 87; siehe auch http://www.vetl.uh.edu/~cbarron/LJ_cluster/LJpottable.html.
- [109] J. A. Northby, *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 6166.
- [110] R. H. Leary, J. P. K. Doye, *Phys. Rev. E* **1999**, *60*, R6320.
- [111] J. P. K. Doye, D. J. Wales, R. S. Berry, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 4234.
- [112] D. J. Wales, *Science* **1996**, *271*, 925.
- [113] J. P. K. Doye, M. A. Miller, D. J. Wales, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 8417.
- [114] J. Farges, M.-F. de Feraudy, B. Raoult, G. Torchet, *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 3491; J. Farges, M.-F. de Feraudy, B. Raoult, G. Torchet, *Adv. Chem. Phys.* **1988**, *70*, 45.
- [115] M. L. Klein, J. A. Venables, *Rare Gas Solids*, Academic Press, London, **1976**.
- [116] K. Rościszewski, B. Paulus, P. Fulde, H. Stoll, *Phys. Rev. B* **2000**, *62*, 5482.
- [117] B. W. van de Waal, *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 3407.
- [118] T. Ikeshoji, G. Torchet, M.-F. de Feraudy, K. Koga, *Phys. Rev. E* **2001**, *63*, 031101.
- [119] J. P. K. Doye, F. Calvo, *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 3570.
- [120] B. W. van de Waal, G. Torchet, M.-F. de Feraudy, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *331*, 57.
- [121] J.-B. Maillet, A. Boutin, S. Buttefey, F. Calvo, A. H. Fuchs, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 329.
- [122] J.-B. Maillet, A. Boutin, A. H. Fuchs, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 2095.
- [123] F. Calvo, A. Boutin, P. Labastie, *Eur. Phys. J. D* **1999**, *9*, 189.
- [124] D. J. Wales, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 3505.
- [125] J. P. K. Doye, D. J. Wales, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 4233.
- [126] M. F. Jarrold, *Science* **1991**, *252*, 1085.
- [127] J. M. Alford, R. T. Laaksonen, R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 2618.
- [128] E. C. Honea, A. Ogura, C. A. Murray, K. Raghavachari, W. O. Sprenger, M. F. Jarrold, W. L. Brown, *Nature* **1993**, *366*, 42.
- [129] E. C. Honea, A. Ogura, D. R. Peale, C. Felix, C. A. Murray, K. Raghavachari, W. O. Sprenger, M. F. Jarrold, W. L. Brown, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 12161.
- [130] S. Li, R. J. Van Zee, W. Weltner, Jr., K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *243*, 275.
- [131] K. Raghavachari, C. M. Rohlfing, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 2219; C. M. Rohlfing, K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, *167*, 559.
- [132] K. Raghavachari, C. M. Rohlfing, *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *198*, 521.
- [133] J. C. Grossman, L. Mitas, *Phys. Rev. B* **1995**, *52*, 16735.
- [134] W. Andreoni, P. Ballone, *Phys. Scr.* **1987**, *T19*, 290; U. Röthlisberger, W. Andreoni, *Z. Phys. D* **1991**, *20*, 243; U. Röthlisberger, W. Andreoni, M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 665.
- [135] K. Kobayashi, S. Nagase, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1993**, *66*, 3334.
- [136] A. Bahel, J. Pan, M. V. Ramakrishna, *Mod. Phys. Lett.* **1995**, *9*, 811; A. Bahel, M. V. Ramakrishna, *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 13849; J. Pan, M. V. Ramakrishna, *Phys. Rev. B* **1994**, *50*, 15431.
- [137] M. Menon, K. R. Subbaswamy, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *219*, 219.
- [138] T. T. Rantala, D. A. Jelski, T. F. George, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *232*, 215.
- [139] C. R. Zacharias, M. R. Lemes, A. Dal Pino, Jr., *J. Mol. Struct. (THEOCHEM)* **1998**, *430*, 29.
- [140] C. S. Jayanthi, S. Y. Wu, J. Cocks, N. S. Luo, Z. L. Xie, M. Menon, G. Yang, *Phys. Rev. B* **1998**, *57*, 3799.
- [141] K.-M. Ho, A. A. Shvartsburg, B. Pan, Z.-Y. Lu, C.-Z. Wang, J. G. Wacker, J. L. Fye, M. F. Jarrold, *Nature* **1998**, *392*, 582.
- [142] M. F. Jarrold, V. A. Constant, *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*, 2994.
- [143] R. R. Hudgins, M. Imai, M. F. Jarrold, P. Dugourd, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 7865.
- [144] M. F. Mesleh, J. M. Hunter, A. A. Shvartsburg, G. C. Schatz, M. F. Jarrold, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16082.
- [145] M. F. Jarrold, E. C. Honea, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9181.
- [146] K. A. Gingerich, Q. Ran, R. W. Schmude, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *256*, 274.
- [147] T. Bachels, F. Tiefenbacher, R. Schäfer, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 10008; Y. Nakagawa, R. Schäfer, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 1152; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1083.
- [148] T. Bachels, R. Schäfer, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *300*, 177; T. Bachels, R. Schäfer, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *324*, 365.
- [149] A. A. Shvartsburg, M. F. Jarrold, B. Liu, Z.-Y. Lu, C.-Z. Wang, K.-M. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **1998**, *81*, 4616.
- [150] B. Liu, Z.-Y. Lu, C.-Z. Wang, K.-M. Ho, A. A. Shvartsburg, M. F. Jarrold, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 9401.
- [151] J. Müller, B. Liu, A. A. Shvartsburg, S. Ogut, J. R. Chelikowsky, K. W. M. Siu, K.-M. Ho, G. Gantefor, *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 1666.
- [152] A. Sieck, Dissertation, Universität Paderborn, **2000**.
- [153] S. Hobday, R. Smith, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1997**, *93*, 3919; S. Hobday, R. Smith, *Mol. Simul.* **2000**, *25*, 93.
- [154] C. Roberts, R. L. Johnston, F. R. Manby, *J. Phys. Chem. A* **2001**, eingereicht.
- [155] J. Leszcynski, I. Yanov, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 396.
- [156] N. F. Mott, *Metal–Insulator Transitions*, 2. Aufl., Taylor and Francis, London, **1990**.
- [157] F. Hensel, W. W. Warren, Jr., *Fluid Metals: the Liquid–Vapor Transition of Metals*, Princeton University Press, Princeton, **1999**, S. 152.
- [158] B. Cabaud, A. Horeau, P. Melinon, *J. Phys. D* **1980**, *13*, 1831.
- [159] K. Rademann, B. Kaiser, U. Even, F. Hensel, *Phys. Rev. Lett.* **1987**, *59*, 2319.
- [160] H. Haberland, H. Kornmeier, H. Langosch, M. Oschwald, G. Tanner, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 2473.
- [161] R. Busani, M. Folkers, O. Cheshnovsky, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *81*, 3836.
- [162] B. Kaiser, K. Rademann, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 3204.
- [163] C. Bréchignac, M. Broyer, P. Cahuzac, G. Delacretaz, P. Labastie, L. Wöste, *Chem. Phys. Lett.* **1985**, *120*, 559.
- [164] C. Bréchignac, M. Broyer, P. Cahuzac, G. Delacretaz, P. Labastie, J. P. Wolf, L. Wöste, *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *60*, 275.

- [165] K. Rademann, O. Dimopoulou-Rademann, M. Schlauf, U. Even, F. Hensel, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 3208.
- [166] H. Haberland, B. von Issendorff, J. Yufeng, T. Kolar, *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 3212.
- [167] M. Dolg, H.-J. Flad, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6147.
- [168] G. M. Pastor, P. Stampfli, K. H. Bennemann, *Phys. Scr.* **1988**, *38*, 623; G. M. Pastor, P. Stampfli, K. H. Bennemann, *Europhys. Lett.* **1988**, *7*, 419.
- [169] H.-J. Flad, F. Schautz, Y. Wang, M. Dolg, A. Savin, *Eur. Phys. J. D* **1999**, *6*, 243.
- [170] M. Dolg, H.-J. Flad, *Mol. Phys.* **1997**, *91*, 815.
- [171] Y. Wang, H.-J. Flad, M. Dolg, *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 2362.
- [172] G. M. Pastor, K. H. Bennemann, *Clusters of Atoms and Molecules, Vol. I* (Hrsg.: H. Haberland), Springer, Berlin, **1994**, S. 86.
- [173] G. Kresse, J. Hafner, *Phys. Rev. B* **1997**, *55*, 7539.
- [174] K. Rademann, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 653.
- [175] R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 1856; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1808.
- [176] A. Halkier, H. Koch, P. Jørgensen, O. Christiansen, I. M. Beck Nielsen, T. Helgaker, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 150.
- [177] E. M. Mas, K. Szalewicz, R. Bukowski, B. Jeziorski, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 4207.
- [178] W. Klopper, H. P. Lüthi, *Mol. Phys.* **1999**, *96*, 559.
- [179] C. Leforestier, L. B. Braly, K. Liu, M. J. Elrod, R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 8527.
- [180] L. B. Braly, K. Liu, M. G. Brown, F. N. Keutsch, R. S. Fellers, R. J. Saykally, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 10314, zit. Lit.; J. D. Cruzan, M. R. Viant, M. G. Brown, R. J. Saykally, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 9022, zit. Lit.
- [181] C. H. Cho, S. Singh, G. W. Robinson, *Faraday Discuss.* **1996**, *103*, 19.
- [182] E. M. Mas, R. Bukowski, K. Szalewicz, G. C. Groenboom, P. E. S. Wormer, A. van der Avoird, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 6678, 6702.
- [183] W. L. Jorgensen, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 4156; W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 926.
- [184] C. J. Burnham, J. Li, S. S. Xantheas, M. Leslie, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 4566.
- [185] D. J. Wales, M. P. Hodges, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *286*, 65.
- [186] B. Hartke, *Z. Phys. Chem.* **2000**, *214*, 1251.
- [187] J. Kim, K. S. Kim, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 5886.
- [188] K. Liu, M. G. Brown, R. J. Saykally, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 8995.
- [189] J. K. Gregory, D. C. Clary, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18014; K. Liu, M. G. Brown, C. Carter, R. J. Saykally, J. K. Gregory, D. C. Clary, *Nature* **1996**, *381*, 501.
- [190] K. Nauta, R. E. Miller, *Science* **2000**, *287*, 293.
- [191] J. Sadlej, V. Buch, J. K. Kazimirski, U. Buck, *J. Phys. Chem. A* **1999**, *103*, 4933.
- [192] J. Sadlej, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *333*, 485.
- [193] C. J. Burnham, B. Hartke, noch unveröffentlicht.
- [194] C. J. Burnham, S. S. Xantheas, *J. Chem. Phys.* **2001**, im Druck.
- [195] H. Partridge, D. W. Schwenke, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 4618.
- [196] M. F. Chaplin, *Biophys. Chem.* **2000**, *83*, 211.
- [197] W. Blokzijl, J. B. F. N. Engberts, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 1610; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 1545.
- [198] L. R. Pratt, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **2001**, eingereicht (preprint arXiv:physics/0110021).
- [199] J. P. Devlin, C. Joyce, V. Buch, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1974.
- [200] M. F. Kropman, H. J. Bakker, *Science* **2001**, *291*, 2119.
- [201] G. Markovich, S. Pollack, R. Giniger, O. Cheshnovsky, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 9344.
- [202] H. M. Lee, K. S. Kim, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 4461.
- [203] D. J. Tobias, P. Jungwirth, M. Parrinello, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 7036.
- [204] S. J. Stuart, B. J. Berne, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11934.
- [205] G. H. Peslherbe, B. M. Ladanyi, J. T. Hynes, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4533; G. H. Peslherbe, B. M. Ladanyi, J. T. Hynes, *Chem. Phys.* **2000**, *258*, 201.
- [206] E. M. Knipping, M. J. Lakin, K. L. Foster, P. Jungwirth, D. J. Tobias, R. B. Gerber, D. Dabdub, B. J. Finlayson-Pitts, *Science* **2000**, *288*, 301.
- [207] A. Tongraar, K. R. Liedl, B. M. Rode, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 10340.
- [208] D. A. Doyle, J. M. Chabral, R. A. Pfuetzner, A. L. Kuo, J. M. Gulbis, S. L. Cohe, B. T. Chait, R. MacKinnon, *Science* **1998**, *280*, 69.
- [209] O. M. Cabarcos, C. J. Weinheimer, J. M. Lisicki, *J. Chem. Phys.* **1999**, *110*, 8429.
- [210] T. W. Allen, M. Hoyles, S. Kuyucak, S. H. Chung, *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *313*, 358.
- [211] B. Roux, R. MacKinnon, *Science* **1999**, *285*, 100.
- [212] Z. Qi, M. Sokabe, *Biophys. Chem.* **1999**, *82*, 183.
- [213] C. L. Murray, H. Shabany, G. W. Gokel, *Chem. Commun.* **2000**, *23*, 2371.
- [214] M. A. Duncan, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1997**, *48*, 69.
- [215] J. M. Lisicki, *Int. Rev. Phys. Chem.* **1997**, *16*, 267.
- [216] U. Buck, F. Huiskens, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 3863.
- [217] G. Niedner-Schatteburg, V. E. Bondybey, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 4059.
- [218] M. Svanberg, J. B. C. Pettersson, *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 1865.
- [219] F. Sobott, A. Wattenberg, H.-D. Barth, B. Brutschy, *Int. J. Mass Spectrom.* **1999**, *185–187*, 271.
- [220] S.-W. Lee, P. Freivogel, T. Schindler, J. L. Beauchamp, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 11758.
- [221] B. Hartke, A. Charvat, M. Reich, B. Abel, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 3588.
- [222] J. Kim, S. Lee, S. J. Cho, B. J. Mhin, K. S. Kim, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 839.
- [223] H. M. Lee, J. Kim, S. Lee, B. J. Mhin, K. S. Kim, *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 3995.
- [224] O. Borodin, R. L. Bell, Y. Li, D. Bedrov, G. D. Smith, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *336*, 292.
- [225] T. P. Lybrand, P. A. Kollman, *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 2923; P. Cieplak, T. P. Lybrand, P. A. Kollman, *J. Chem. Phys.* **1987**, *86*, 6393.
- [226] S.-S. Sung, P. C. Jordan, *J. Chem. Phys.* **1986**, *85*, 4045; S. Lin, P. C. Jordan, *J. Chem. Phys.* **1988**, *89*, 7492.
- [227] P. B. Balbuena, L. Wang, T. Li, P. A. Derosa in *Molecular Dynamics. From Classical to Quantum Methods (Theoretical and Computational Chemistry, Vol. 7)* (Hrsg.: P. B. Balbuena, J. M. Seminario), Elsevier, Amsterdam, **1999**, S. 431.
- [228] G. H. Peslherbe, B. M. Ladanyi, J. T. Hynes, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4533.
- [229] G. H. Peslherbe, B. M. Ladanyi, J. T. Hynes, *Chem. Phys.* **2000**, *258*, 201.
- [230] P. M. Holland, A. W. Castleman, Jr., *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5984.
- [231] J. L. Kassner, Jr., D. E. Hagen, *J. Chem. Phys.* **1976**, *64*, 1860.
- [232] G. A. Jeffrey, *Inclusion Compounds, Vol. 1* (Hrsg.: J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNiel), Academic Press, New York, **1984**, Kap. 5.
- [233] J. Lipkowski, *Annu. Rep. Progr. Chem. Sect. C* **1996**, *96*, Kap. 10.
- [234] O. K. Førriisdahl, B. Kvamme, A. D. J. Haymet, *Mol. Phys.* **1996**, *89*, 819, zit. Lit.
- [235] C. A. Koh, R. P. Wisbey, X. Wu, R. E. Westacott, A. K. Soper, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 6390, zit. Lit.
- [236] C. Gutt, B. Asmussen, W. Press, J. S. Tse, Y. P. Handa, M. R. Johnson, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 4713, zit. Lit.
- [237] E. D. Sloan, *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, Marcel Dekker, New York, **1990**.
- [238] E. Suess, J. Thiede, *Gashydrate im Geosystem*, BMBF-Projekt, **1999**.
- [239] A. Khan, *Chem. Phys. Lett.* **1994**, *217*, 443.
- [240] S. Wei, Z. Shi, A. W. Castleman, Jr., *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 3268.
- [241] G. Hulthe, G. Stenhammar, O. Wennerström, C.-H. Ottosson, *J. Chromatogr. A* **1997**, *777*, 155.
- [242] T. Head-Gordon, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1995**, *92*, 8308.
- [243] M. P. Hodges, D. J. Wales, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *324*, 279.
- [244] A. Khan, *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *319*, 440.
- [245] A. Khan, *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *338*, 201.
- [246] F. Schulz, B. Hartke, *ChemPhysChem* **2002**, *3*, 101.
- [247] P. Chaudhury, R. Saha, S. P. Bhattacharyya, *Chem. Phys.* **2001**, *270*, 277.
- [248] J. Kim, H. M. Lee, S. B. Suh, D. Majumdar, K. S. Kim, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 5259.
- [249] C. J. Weinheimer, J. M. Lisicki, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 2938.
- [250] R. A. Bryce, M. A. Vincent, N. O. J. Malcolm, I. A. Hillier, N. A. Burton, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 3077.
- [251] S. Böcker, M. Häser, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, *621*, 258.
- [252] D. J. Wales, *Science* **2001**, *293*, 2067.