

# Strukturelle Vielfalt und Flexibilität von MgO-Clustern in der Gasphase\*\*

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

*In memoriam Hans Georg von Schnering*

Magnesiumoxid, MgO, ist ein prototypisches Beispiel (einfacher) Metalloxide. Die einzige experimentell beobachtete Phase für den MgO-Festkörper ist bis zu Drücken von 227 GPa vom NaCl-Typ.<sup>[1,2]</sup> Dies verdeutlicht eine inhärente Strukturstabilität von MgO, deren Einfluss auch beim Übergang vom Festkörper zu molekularen Clustern erwartet werden kann. Tatsächlich lassen Massenspektren von  $(\text{MgO})_n^{+}$ - und  $(\text{MgO})_n\text{Mg}^{+}$ -Clusterionen sowie Modellpotential-Rechnungen mit starren oder polarisierbaren Ionenmodellen auf kompakte kubische Strukturen schließen, ähnlich den Fragmenten des MgO-Kristallgitters,<sup>[3]</sup> wobei die intensivsten Signale Clustern zugeordnet werden, die auf einer  $(\text{MgO})_3$ -Untereinheit basieren.<sup>[4]</sup> Die mit IR-resonanzverstärkter Mehrphotonenionisation ermittelten Spektren und Zusammensetzungen großer neutraler  $(\text{MgO})_n$ -Cluster ( $n \geq 15$ ) deuteten ebenfalls auf kubische Strukturen hin.<sup>[5]</sup> Bisher wurden in Rechnungen fast ausschließlich neutrale MgO-Cluster untersucht, ohne direkten Vergleich zu Experimenten,<sup>[3,6–8,10–17]</sup> obwohl die meisten Experimente an kationischen Clustern erfolgten. Die wesentliche Schlussfolgerung aus diesen Studien war, dass für einen bestimmten  $n$ -Wert die stabilsten Strukturen würfelartig sind, außer für  $(\text{MgO})_{3n}$ , für das Ringe und deren Stapel bevorzugt werden. Für die geometrischen Strukturen der kationischen MgO-Cluster wurde Übereinstimmung mit denen der neutralen angenommen (vertikale Ionisationsnäherung),<sup>[8]</sup> mit der Ausnahme von Hypermagnesium-Ionen.<sup>[9]</sup> Bisher wurden

keine systematischen theoretischen Studien der stöchiometrischen Clusterkationen veröffentlicht.

Hier zeigen wir, dass neutrale und kationische MgO-Cluster in der Gasphase, anders als im Festkörper, eine ungewöhnliche strukturelle Vielfalt und Flexibilität aufweisen. Ihre Strukturen sind in den meisten Fällen nichtkubisch und unterscheiden sich auch zwischen neutralen und geladenen Clustern. Die atomaren Strukturen der stöchiometrischen  $(\text{MgO})_n^{+}$ -Clusterkationen ( $n = 2–7$ ) wurden durch die Kombination von quantenchemischen Rechnungen mit Infrarot-Mehrphotonendissoziations(IR-MPD)-Experimenten bestimmt. Insbesondere wurden für alle Clustergrößen globale Strukturoptimierungen mithilfe der Dichtefunktionaltheorie (DFT) ausgeführt. Einige der hier gezeigten geometrischen Strukturen wurden zwar bereits früher mit verschiedenen Techniken für neutrale<sup>[3,7,10–17]</sup> und anionische Cluster<sup>[18]</sup> berechnet, unsere Rechnungen identifizieren nun jedoch eindeutig die globalen Minima für alle diesen Anordnungen. Im Experiment werden Clusterkationen und deren schwach gebundene Komplexe mit Ar und O<sub>2</sub> im Molekularstrahl untersucht. Änderungen in der Clusterverteilung nach Wechselwirkung mit durchstimmbarer Infrarotstrahlung werden analysiert, um die Clustergrößen-spezifischen IR-MPD-Spektren zu erhalten.<sup>[19]</sup>

Abbildung 1 zeigt die globalen Minimumstrukturen der neutralen  $(\text{MgO})_n^{-}$  und kationischen  $(\text{MgO})_n^{+}$ -Cluster mit  $n = 2–7$ ; für andere niederenergetische Isomere siehe Abbildungen 1S und 2S in den Hintergrundinformationen. Die Abbildungen 2 und 3 zeigen einen Vergleich zwischen den experimentellen IR-MPD-Spektren und berechneten linearen IR-Spektren für die  $(\text{MgO})_n^{+}$ -Cluster. Die stabilsten Isomere der neutralen Cluster bilden, außer für  $n = 2$  und 4, käfigartige Strukturen und sind nicht Ausschnitte des MgO-Kristallgitters. Die globalen Minima sind im Allgemeinen energetisch klar von den energetisch nächstliegenden Strukturen um mindestens 30 kJ mol<sup>-1</sup> getrennt. Die  $(\text{MgO})_n^{+}$ -Clusterkationen bevorzugen offenere Strukturen als die kubischen. Wegen des ungepaarten Elektrons haben sie gewöhnlich eine niedrigere Symmetrie als die entsprechenden neutralen Cluster. Bereits für Vanadiumoxidcluster wurde gezeigt, dass durch das Hinzufügen oder Entfernen eines Elektrons die Symmetrie des Anions oder Kations gegenüber jener des neutralen Clusters verringert wird.<sup>[20]</sup>

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

[\*] K. Kwapien, Dr. M. Sierka, Dr. J. Döbler,<sup>[+]</sup> Prof. Dr. J. Sauer

Institut für Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin  
Unter den Linden 6, 10099 Berlin (Deutschland)

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

M. Haertelt, Dr. A. Fielicke, Prof. Dr. G. Meijer  
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft  
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)

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

[+] Derzeitige Anschrift: Humboldt-Universität zu Berlin,  
Computer and Media Services (Deutschland)

[\*\*] Wir danken der DFG (Cluster of Excellence UniCat und SFB 546) sowie dem FCI für finanzielle Förderung. K.K. dankt der International Max Planck Research School „Complex Surfaces in Materials Science“ für ein Stipendium. Wir bedanken uns bei der Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie (FOM), die uns Strahlzeit bei FELIX zur Verfügung stellte, und den Mitarbeitern von FELIX, insbesondere Dr. B. Redlich und Dr. A. F. G. van der Meer.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201004617> zu finden.

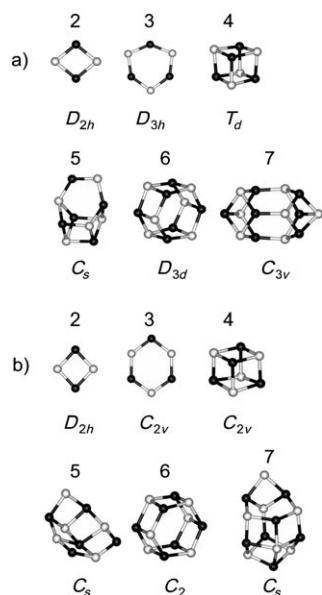


Abbildung 1. Stabilste Strukturen von a) neutralen  $(\text{MgO})_n$ - und b) kationischen  $(\text{MgO})_n^+$ -Clustern mit  $n=2-7$  (schwarz: Mg, weiß: O).

Jahn-Teller(JT)-Verzerrung und damit einhergehendem Auftreten von zwei oder mehr nahezu entarteten Grundzuständen, die sich in der Spinlokalisierung unterscheiden. Informationen über die Spinlokalisierung sind von besonderem Interesse für Reaktivitätsstudien an Gasphasenclustern.<sup>[21]</sup> Das kleinste Clusterion,  $(\text{MgO})_2^+$ , hat eine Ringstruktur mit  $D_{2h}$ -Symmetrie, und das berechnete IR-Spektrum zeigt eine sehr gute Übereinstimmung mit dem Experiment (für die Schwingungsmoden siehe Abbildung 3S in den Hintergrundinformationen). Für  $(\text{MgO})_3^+$  führt die JT-Verzerrung zu einer  $C_{2v}$ -symmetrischen Struktur mit  $^2\text{B}_1$ - und  $^2\text{A}_1$ -Zuständen, die voneinander um weniger als  $2 \text{ kJ mol}^{-1}$  getrennt sind. Eine geeignete Beschreibung dieses Clusters konnte nur auf dem CCSD(T)-Niveau erzielt werden. Nur für den niedrigstenergetischen  $^2\text{B}_1$ -Zustand, in dem die Spindichte über zwei Sauerstoffatome verteilt ist, zeigt das berechnete Spektrum zufriedenstellende Übereinstimmung mit dem IR-MPD-Spektrum (Abbildung 2). Für  $n=4$  führt die JT-Verzerrung zu  $C_{2v}$ - und  $C_{3v}$ -symmetrischen Strukturen, wobei die niedrigsten Zustände,  $^2\text{B}_2$  ( $C_{2v}$ ) und  $^2\text{A}_1$  ( $C_{3v}$ ), um nur  $2.2 \text{ kJ mol}^{-1}$  voneinander getrennt sind. Abbildung 2 zeigt, dass für beide Isomere die berechneten Spektren das experimentelle Spektrum wiedergeben, mit Ausnahme einer schwachen Bande bei etwa  $750 \text{ cm}^{-1}$ . Eine Bande bei solch einer Frequenz könnte von einer Peroxidspezies stammen. Allerdings kann die Bildung des Peroxids aus dem  $\text{O}_2$ -Komplex ausgeschlossen werden, da diese Bande auch für den Ar-Komplex gefunden wird (siehe Hintergrundinformationen). Andere mögliche Quellen für eine solche Bande könnten das Auftreten von Isomeren (wie  $\text{Mg}_4\text{O}_2(\text{O}_2)^+$ ) oder einer anderen Verbindung mit dem gleichen Masse/Ladung-Verhältnis sein. Für  $(\text{MgO})_5^+$  lässt die hervorragende Übereinstimmung zwischen berechnetem und experimentellem Spektrum keinen Zweifel an der Strukturzuordnung. Das globale Mi-

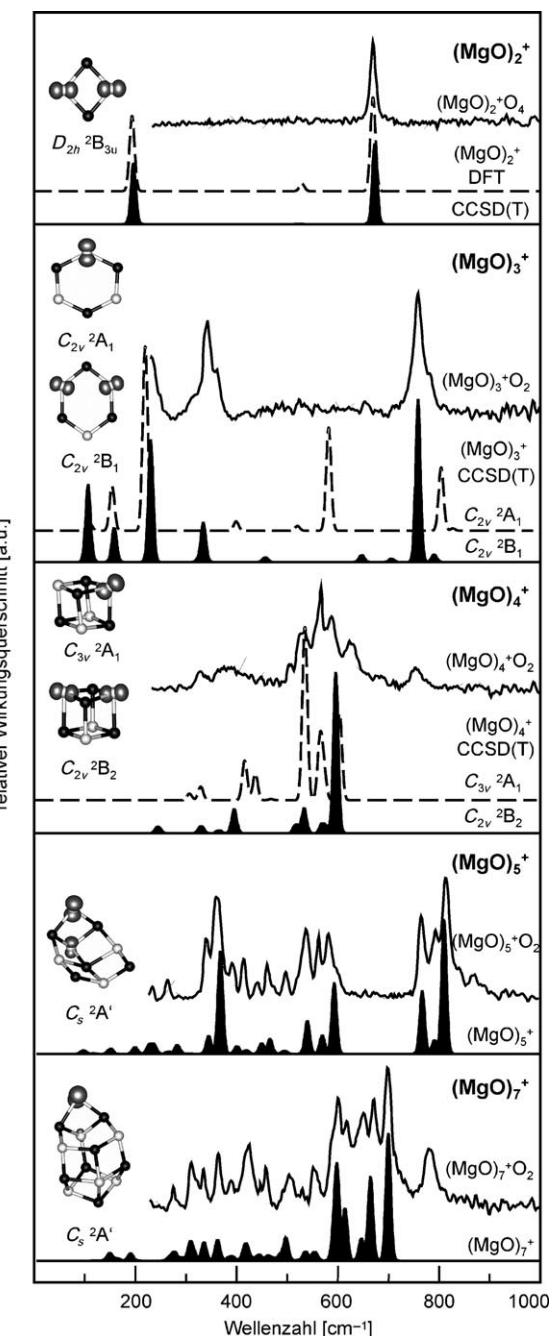
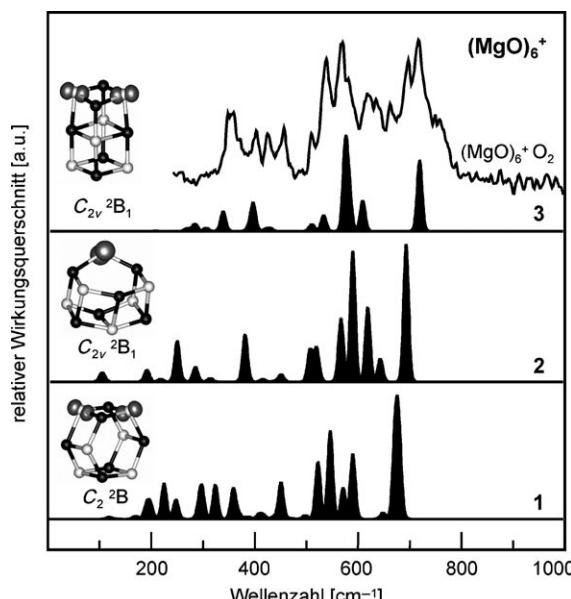


Abbildung 2. Vergleich der experimentellen IR-MPD-Spektren mit den berechneten linearen IR-Absorptionsspektren für die stabilsten  $(\text{MgO})_n^+$ -Cluster für  $n=2-5$  und 7 zusammen mit den geometrischen Strukturen. Für  $n=2-4$  sind die berechneten CCSD(T)- und für  $n=2, 5, 7$  die DFT(B3LYP)-Spektren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

nimum hat eine flache Form mit  $C_s$ -Symmetrie und keine Ähnlichkeit zum neutralen Gegenstück.

Für das  $(\text{MgO})_6^+$ -Clusterion erweist sich eine Strukturzuordnung als schwieriger. Die globale Optimierung liefert drei niedrigerenergetische Strukturen ähnlicher Energie (Abbildung 3 und Tabelle 1, die Nullpunkts-Energiekorrektur (ZPVE) ist vernachlässigbar). Die quantenchemischen Me-



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

**Tabelle 1:** Relative Energien [ $\text{kJ mol}^{-1}$ ] von Isomeren des  $(\text{MgO})_6^+$ -Clusterions (Abbildung 3) für verschiedene quantenchemische Methoden (TZVP-Basisatz).

Methode	1	2	3
B3LYP	0.0	25.1	11.8
ZPVE (B3LYP)	0.0	-0.2	1.3
MP2	9.2	0.0	8.2
CCSD(T)	1.8	3.3	0.0

thoden sagen unterschiedliche energetische Reihenfolgen für die drei Strukturen voraus. Abbildung 3 zeigt, dass die berechneten Spektren aller drei Isomere das experimentelle Spektrum in Teilen wiedergeben. Dies könnte darauf hinweisen, dass das IR-MPD-Spektrum des  $(\text{MgO})_6^+$ -Clusterions das Vorhandensein einer Mischung der drei Isomere wider spiegelt. Da das Experiment bei Raumtemperatur durchgeführt wurde (ca. 30 °C), können das Vorliegen höher liegender Isomere sowie eine Isomerisierung auf der Zeitskala des Experiments nicht ausgeschlossen werden. Für das nächstgrößere Clusterion,  $(\text{MgO})_7^+$ , stimmen berechnetes und experimentelles Spektrum wieder gut überein. Mit Ausnahme einer Bande bei  $780 \text{ cm}^{-1}$  werden alle Einzelheiten durch das berechnete Spektrum wiedergegeben, was darauf schließen lässt, dass der Grundzustand identifiziert wurde. Allerdings könnte auch noch ein zusätzliches Isomer vorliegen, siehe die vorstehende Diskussion für  $(\text{MgO})_4^+$ .

Zusammenfassend wurden die geometrischen Strukturen von neutralen und kationischen  $(\text{MgO})_n$ -Clustern ( $n = 2-7$ ) vorhergesagt. Im Fall der Kationen wurden diese Vorhersagen durch einen Vergleich mit experimentellen Gasphasen-IR-Spektren bestätigt. Nur für die  $(\text{MgO})_4^+$ - und  $(\text{MgO})_6^+$ -Clusterionen verhindern die geringen Energieunterschiede

zwischen den niedrigerenergetischen Isomeren sowie die großen Ähnlichkeiten der berechneten IR-Spektren eine eindeutige Strukturfestlegung. Makroskopisches MgO bildet einen sehr stabilen Festkörper, für den nur ein einziger Strukturtyp bekannt ist. Unsere Ergebnisse zeigen dagegen, dass kleine neutrale und kationische  $\text{MgO}$ -Cluster in der Gasphase eine ungewöhnliche strukturelle Vielfalt und Flexibilität aufweisen, worin sie den Clustern der Alkalimetallhalogeniden ähneln.<sup>[22]</sup> Weiterhin können sich sogar für ein prototypisches Oxid wie MgO die Strukturen der Clusterkationen deutlich von denen der entsprechenden neutralen Cluster unterscheiden. Daher scheint für Metalloxidcluster die vertikale Ionisationsnäherung nicht generell anwendbar zu sein.

## Experimentelles

IR-MPD-Spektren der Komplexe von  $(\text{MgO})_n^+$  mit Ar und  $\text{O}_2$  in der Gasphase wurden mithilfe des „Free Electron Laser for Infrared eXperiments“ (FELIX) gemessen.<sup>[23]</sup> Die Magnesiumoxid-Clusterkationen wurden durch gepulste Laserverdampfung aus einem isotoopenangereicherten  $^{26}\text{Mg}$ -Target (Reinheit > 98 %) in einer Mischung von 1 % Sauerstoff und 5 % Argon in Helium produziert. Die Verteilung der reinen Clusterkationen sowie deren Komplexe mit Ar und  $\text{O}_2$  werden in der Quelle bei Raumtemperatur (30 °C) erzeugt, ins Vakuum unter Bildung eines Molekularstrahls expandiert und anschließend in einem Reflektoren-Flugzeitmassenspektrometer analysiert. Der Molekularstrahl kann mit dem IR-Licht von FELIX gelegentlich überlagert werden. Dissoziationspektren werden aus den relativen Intensitäten (mit und ohne IR-Licht) der Komplexe in Abhängigkeit von der IR-Wellenlänge ermittelt.<sup>[19]</sup> Diese Spektren werden in Absorptionsspektren umgewandelt und mit dem Photonenfluss normiert. Für die schwach gebundenen Ar- und  $\text{O}_2$ -Komplexe wurden sehr ähnliche IR-Spektren gemessen. Die  $\text{O}_2$ -Komplexe werden gezeigt, da sie intensiver im Massenspektrum erscheinen und ihre Spektren daher ein besseres Signal/Rausch-Verhältnis aufweisen (siehe Hintergrundinformationen).

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

Eingegangen am 27. Juli 2010,  
veränderte Fassung am 9. November 2010  
Online veröffentlicht am 7. Januar 2011

**Stichwörter:** Gasphasen-Cluster · Genetische Algorithmen · Magnesium · Photodissoziations-Spektroskopie · Strukturaufklärung

- 
- [1] A. B. Belonoshko, S. Arapan, R. Martonak, A. Rosengren, *Phys. Rev. B* **2010**, *81*, 054110.
- [2] T. S. Duffy, R. J. Hemley, H.-K. Mao, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *74*, 1371–1374.
- [3] P. J. Ziemann, A. W. Castleman, *Z. Phys. D* **1991**, *20*, 97–99; P. J. Ziemann, A. W. Castleman, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 718–728.
- [4] W. A. Saunders, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 6583–6586; W. A. Saunders, *Z. Phys. D* **1989**, *12*, 601–603.
- [5] D. van Heijnsbergen, G. von Helden, G. Meijer, M. A. Duncan, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 2400–2406.
- [6] A. I. Boldyrev, J. Simons, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 8023–8030.
- [7] S. Moukouri, C. Noguera, *Z. Phys. D* **1992**, *24*, 71–79; S. Moukouri, C. Noguera, *Z. Phys. D* **1993**, *27*, 79–88.
- [8] J. M. Recio, A. Ayuela, R. Pandey, A. B. Kunz, *Z. Phys. D* **1993**, *26, Suppl. 1*, 237–239.
- [9] A. I. Boldyrev, J. Simons, P. v. R. Schleyer, *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *233*, 266–272.
- [10] J. M. Recio, A. Ayuela, R. Pandey, A. B. Kunz, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 4783–4792.
- [11] E. de La Puente, A. Aguado, A. Ayuela, J. M. Lopez, *Phys. Rev. B* **1997**, *56*, 7607–7614.
- [12] M. J. Malliavin, C. Courday, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 2323–2330.
- [13] X. Lü, X. Xu, N. Wang, Q. Zhang, *Int. J. Quantum Chem.* **1999**, *73*, 377–386.
- [14] F. Bawa, I. Panas, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 3042–3047.
- [15] M. Srnec, R. Zahradnik, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 1529–1543.
- [16] C. Roberts, R. L. Johnston, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 5024–5034.
- [17] R. Dong, X. Chen, X. Wang, W. Lu, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 044705.
- [18] G. D. Geske, A. I. Boldyrev, X. Li, L. S. Wang, *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 5130–5133.
- [19] Details der experimentelle Methoden finden sich in: A. Fielicke, G. von Helden, G. Meijer, *Eur. Phys. J. D* **2005**, *34*, 83–88.
- [20] a) K. R. Asmis, G. Santambrogio, M. Brümmer, J. Sauer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3182–3185; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3122–3125; b) H. J. Zhai, J. Dobler, J. Sauer, L. S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 13270–13276; c) G. Santambrogio, M. Brümmer, L. Wöste, J. Döbler, M. Sierka, J. Sauer, G. Meijer, K. Asmis, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 3992–4005.
- [21] K. Kwapien, M. Sierka, J. Döbler, J. Sauer, *ChemCatChem* **2010**, *2*, 819–826.
- [22] T. P. Martin, *Phys. Rep.* **1983**, *95*, 167–170; N. G. Phillips, C. W. S. Conover, L. A. Bloomfield, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 4980–4987.
- [23] D. Oepts, A. F. G. van der Meer, P. W. van Amersfoort, *Infrared Phys. Technol.* **1995**, *36*, 297–308.
- [24] TURBOMOLE 5.10, eine Entwicklung der Universität Karlsruhe und des Forschungszentrums Karlsruhe GmbH, 1989–2007, TURBOMOLE GmbH, 2007–2008; <http://www.turbomole.com>.
- [25] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [26] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [27] A. Schäfer, C. Huber, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 5829–5835.
- [28] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.
- [29] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [30] M. Sierka, *Prog. Surf. Sci.* **2010**, *85*, 398–434.
- [31] M. Sierka, A. Hogeckamp, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 9136–9148.
- [32] MOLPRO, version 2008.1, a package of ab initio programs, H.-J. Werner, P. J. Knowles, R. Lindh, F. R. Manby, M. Schütz et al., siehe <http://www.molpro.net>.