

Unerwartete Strukturen von Aluminiumoxidclustern in der Gasphase**

Marek Sierka,* Jens Döbler, Joachim Sauer, Gabriele Santambrogio, Mathias Brümmer, Ludger Wöste, Ewald Janssens, Gerard Meijer und Knut. R. Asmis*

Festes Aluminiumoxid kommt in einer Reihe verschiedener polymorpher Formen vor,^[1] die stabilste ist das α - Al_2O_3 . Diese Korundstruktur besteht aus einer hexagonal dichtesten Packung von Sauerstoffionen mit einer symmetrischen Besetzung der Oktaederlücken durch Aluminiumkationen. In metastabilen Phasen wie γ - oder δ -Aluminiumoxid dagegen befindet sich ein Teil der Aluminiumionen in Tetraederlücken.^[2] Ultradünne Aluminiumoxidfilme enthalten tetraedrisch und quadratisch-pyramidal koordinierte Aluminiumzentren.^[3] Dies zeigt die hohe Flexibilität von Systemen mit Al_2O_3 -Zusammensetzung, die verschiedene Strukturen unter verschiedenen Bedingungen annehmen. Hier untersuchen wir die Strukturänderung beim Übergang von der festen Phase zu kleinen molekularen Clustern mit der Zusammensetzung $(\text{Al}_2\text{O}_3)_4$. Aluminiumoxide mit reduzierter Dimensionalität, z. B. kleine Partikel oder dünne Filme, sind in der Astrophysik,^[4] Atmosphärenchemie,^[5] nanostrukturierten keramischen Materialien und festen Katalysatoren oder Katalysatorträgern^[3,6,7] von Interesse. Modellsysteme wie Aluminiumoxidcluster (oder -filme), gemischte Metalloxydcluster^[8] und oxidische Cluster auf Oxidfilmen^[7] sollen dabei helfen, auch komplexe Trägerkatalysatoren zu verstehen.

Fortschritte auf dem Gebiet der Schwingungsspektroskopie haben wesentlich zur Charakterisierung der Strukturen von massenselektierten Metalloxydclustern und Clusterionen beigetragen.^[9–12] Untersuchungen mit resonanzverstärkter Multiphotonenionisierung^[9,13,14] zeigen für kleine neutrale Aluminiumoxidcluster zwei Absorptionsbanden, die

„festkörperähnlichen“ Strukturen zugeordnet wurden – aber nicht α - Al_2O_3 sondern γ - Al_2O_3 . Clusterionisierung, Dissoziation und Ionisierung gefolgt von Zerfall sind denkbare Reaktionskanäle, für die in dieser Art von System ähnliche Energien erforderlich sein sollten. Daher ist die Interpretation der Spektren kompliziert und die Zuordnung zu Clusterstrukturen schwierig. Bisher wurden die Strukturmodelle der oxidischen Cluster auf der Grundlage von chemischer Intuition vorgeschlagen, aber nur in wenigen Fällen gelangen verlässliche Strukturzuordnungen.^[12,15]

In dieser Untersuchung zeigen wir, dass die stabilsten Isomere von $[(\text{Al}_2\text{O}_3)_4]^+$ und $(\text{Al}_2\text{O}_3)_4$ Strukturelemente aufweisen, die in keiner bekannten festen Phase vorkommen. Durch eine Kombination von Dichtefunktionaltheorie (DFT) und Experiment konnten wir ihre Strukturen ermitteln, indem wir einen genetischen Algorithmus als globale Optimierungsmethode implementierten.^[16] Wir zeigen außerdem, dass sich, entgegen der mitunter geäußerten Erwartung, die Strukturen des neutralen und kationischen Clusters deutlich unterscheiden. Die für $[(\text{Al}_2\text{O}_3)_4]^+$ erhaltenen Multiphotonen-Infrarot-Dissoziationsspektren (infrared multiple-photon dissociation IR-MPD) bestätigen die mit dem genetischen Algorithmus gefundene Struktur. Das Spektrum der optimierten Struktur eines α - Al_2O_3 -Clusterausschnitts (Abbildung 1 a) aus der DFT-Simulation weist hingegen nur geringe Ähnlichkeit zum experimentellen Spektrum auf. In einer Reihe von früheren Publikationen wurde angenommen, dass dieses kompakte Isomer mit D_{3d} -Symmetrie das globale Minimum darstellt, und es wurde als Modell für den Festkörper und die Oberfläche von α -Aluminiumoxid verwendet.^[17] Tatsächlich war es dieser Widerspruch zum Experiment, der unsere Suche nach einer neuen Struktur auslöste.

Die Topologie der $(\text{Al}_2\text{O}_3)_4$ -Cluster kann auf der Grundlage von n -gliedrigen Ringen aus alternierenden Al- und O-Atomen charakterisiert werden, die als nm -Ringe bezeichnet werden. Die kompakte Struktur des neutralen $(\text{Al}_2\text{O}_3)_4$ -Korundfragments, α - $(\text{Al}_2\text{O}_3)_4$, besteht nur aus 6m- und 4m-Ringen. Der Cluster enthält sechs vierfach und zwei dreifach koordinierte Al-Atome und sechs zweifach sowie sechs dreifach koordinierende O-Atome (Al-O-Bindungslängen zwischen 1.71 und 1.91 Å). Die Symmetrie des α - $[(\text{Al}_2\text{O}_3)_4]^+$ -Kations ist durch einen Jahn-Teller-Effekt erster Ordnung zu C_s verringert. Die Verzerrung der Struktur ist jedoch klein und die wesentlichen Strukturelemente sind unverändert. Die globale Optimierung des $[(\text{Al}_2\text{O}_3)_4]^+$ -Kations ergibt eine C_s -symmetrische Struktur mit der Gestalt einer „Pfeilspitze“ (Abbildung 1 b). Diese Struktur ist etwa 125 (B3LYP) bzw. 122 kJ mol^{-1} (MP2) stabiler als der α - $[(\text{Al}_2\text{O}_3)_4]^+$ -Cluster. Die Grundfläche der „Pfeilspitze“ besteht aus fünf verbundenen

[*] Dr. M. Sierka, Dr. J. Döbler, Prof. Dr. J. Sauer
Institut für Chemie, Humboldt-Universität zu Berlin
Unter den Linden 6, 10099 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-2093-7136

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

Prof. Dr. G. Meijer, Dr. K. R. Asmis
Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft
Faradayweg 4–6, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8413-5603

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

Dipl.-Phys. G. Santambrogio, Dr. M. Brümmer, Prof. Dr. L. Wöste
Institut für Experimentalphysik, Freie Universität Berlin
Arnimallee 14, 14195 Berlin (Deutschland)

Dr. E. Janssens
Laboratorium voor Vaste-Stoffysica en Magnetisme
Katholieke Universiteit Leuven
Celestijnenlaan 200D, 3001 Leuven (Belgien)

[**] Die Autoren danken dem Fonds der Chemischen Industrie und der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) (SFB 546) für finanzielle Unterstützung, der Stichting voor Fundamenteel Onderzoek der Materie (FOM) für Messzeit am FELIX sowie dem technischen Personal am FELIX für die Unterstützung bei den Experimenten.

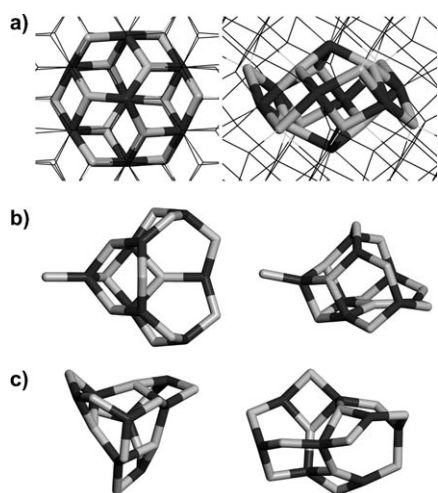


Abbildung 1. Optimierte Strukturen der Aluminiumoxidcluster: a) α - $(\text{Al}_2\text{O}_3)_4$ mit einem Ausschnitt des Korundgitters (dünne schwarze Linien); b) globales Minimum des Kations $[(\text{Al}_2\text{O}_3)_4]^+$ und c) globales Minimum von neutralem $(\text{Al}_2\text{O}_3)_4$. O hellgrau, Al dunkelgrau.

6m-Ringen, die einen 10m-Ring auf der Unterseite und einen 6m-Ring auf der Oberseite bilden. Ein zusätzliches O-Atom am oberen Ende der Kette verbundener 6m-Ringe verknüpft drei 4m-Ringe zu einem Würfelfragment. An die oberste Al-Ecke dieses Würfelragments ist ein weiteres O-Atom gebunden, das die Spitze des Pfeils bildet. Der Cluster besteht aus drei vierfach und fünf dreifach koordinierten Al-Atomen und sieben zweifach, vier dreifach und einem einfach koordinierenden O-Atom. Die Al-O-Bindungslängen liegen im Bereich von 1.69–1.87 Å; im 10m-Ring, der die Grundfläche der „Pfeilspitze“ bildet, sind sie am kürzesten (1.69–1.73 Å). Die Al-O-Bindungslänge zum einfach koordinierenden O-Atom an der Spitze beträgt 1.74 Å.

Abbildung 2 zeigt das experimentelle IR-MPD-Spektrum (Abbildung 2a) und die berechneten linearen Absorptionsspektren des globalen Minimums $[(\text{Al}_2\text{O}_3)_4]^+$ und des α - $[(\text{Al}_2\text{O}_3)_4]^+$ -Clusters (Abbildung 2b bzw. c). Das berechnete Spektrum der von Korund abgeleiteten Struktur hat kaum Ähnlichkeit zum experimentellen Spektrum, während die Übereinstimmung für das Spektrum der globalen Minimumstruktur hervorragend ist. Alle beobachteten Banden werden, wenn auch mit veränderten Intensitäten, reproduziert. Abweichungen zwischen IR-MPD- und berechneten Absorptionsspektren waren zu erwarten.^[10,18] Bei ungefähr 1030 cm^{-1} befindet sich im experimentellen Spektrum eine charakteristische Bande. Da Banden mit einer so ungewöhnlich hohen Frequenz für festes Al_2O_3 unbekannt sind, wäre es naheliegend, diese Bande einer Valenzschwingung der terminalen Al-O-Bindung zuzuordnen. Die Analyse der Normalmoden für das globale Minimum von $[(\text{Al}_2\text{O}_3)_4]^+$ ergibt hingegen, dass diese charakteristische Bande auf eine gegenphasige Kopplung der asymmetrischen Al-O-Al-Streckschwingung zurückgeht (Abbildung 3a). Die Bande für die Valenzschwingung der terminalen Al-O-Bindung hingegen befindet sich bei ungefähr 870 cm^{-1} . Unter den zahlreichen berechneten Strukturen zeigt nur die globale Minimumstruktur die Schwingung bei 1030 cm^{-1} .

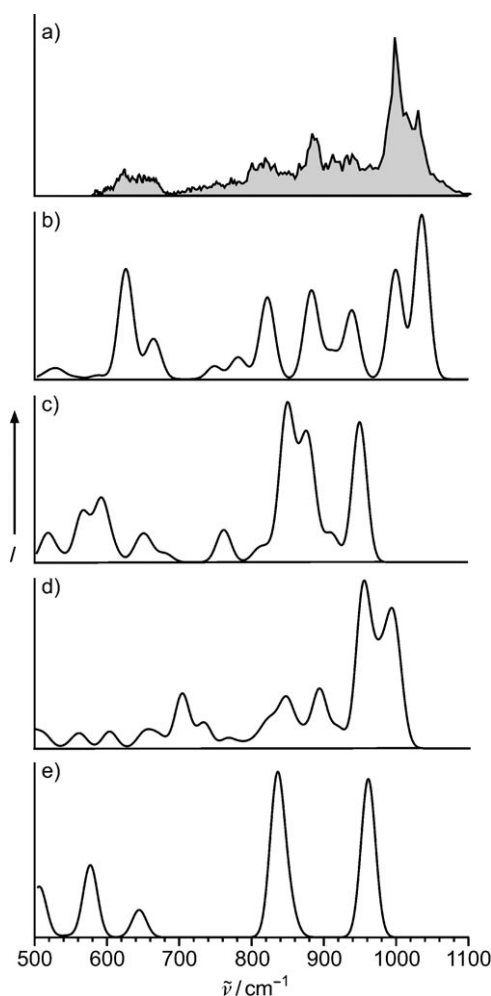


Abbildung 2. Vergleich des experimentellen IR-MPD-Spektrums ($[\text{Al}_8\text{O}_{11}]^+$ -Signal) von $[(\text{Al}_2\text{O}_3)_4]^+$ (a) mit berechneten linearen IR-Absorptionsspektren: b) globales Minimum des $[(\text{Al}_2\text{O}_3)_4]^+$ -Clusters; c) α - $[(\text{Al}_2\text{O}_3)_4]^+$ -Cluster; d) globales Minimum des $(\text{Al}_2\text{O}_3)_4$ -Clusters; e) α - $(\text{Al}_2\text{O}_3)_4$ -Cluster. Zum besseren Vergleich mit dem Experiment wurden die berechneten Bandenlagen in den Spektren b)–e) zu Gauß-Funktionen mit einer Halbwertsbreite von ca. 24 cm^{-1} verbreitert.

Es stellt sich die Frage nach der Triebkraft, die den $[(\text{Al}_2\text{O}_3)_4]^+$ -Cluster die ungewöhnliche Struktur der „Pfeilspitze“ mit einem nur einfach koordinierenden O-Atom annehmen lässt. Die Antwort hierauf ergibt sich aus der Spindichteverteilung (Abbildung 3b) und der Differenz des elektrostatischen Potentials (Abbildung 3c). Diese zeigen, dass die ungepaarte Elektronendichte und die positive Ladung vollständig an dem einfach koordinierenden O-Atom an der Spitze lokalisiert sind. Somit ist die Bindung formal eine Al-O-Einfachbindung, und so erklärt sich auch die ungewöhnlich kleine Frequenz der zugehörigen Valenzschwingung. Hieraus schließen wir, dass elektrostatische Wechselwirkungen die Ursache für die ungewöhnliche „Pfeilspitzen“-Form des Clusters sein könnten, da eine vergleichbare Lokalisierung der positiven Ladung im α - $[(\text{Al}_2\text{O}_3)_4]^+$ -Cluster nicht möglich ist.

Wegen der guten Übereinstimmung zwischen experimentellem und berechnetem IR-Spektrum können wir unse-

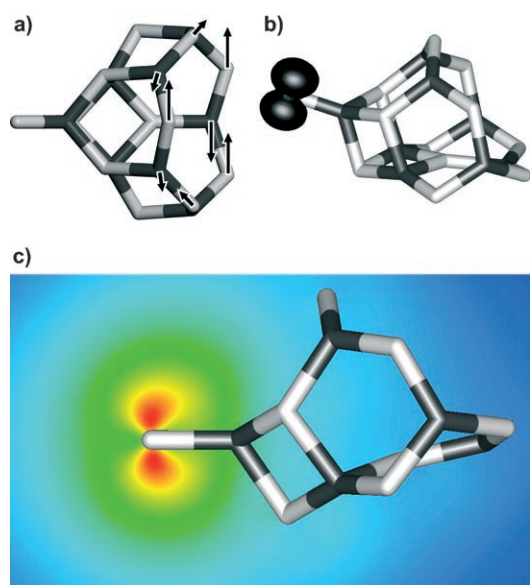


Abbildung 3. a) Schemazeichnung der Schwingungsmode, die zu dem charakteristischen Signal bei 1030 cm^{-1} führt, b) berechnete Spindichte und c) Differenz des elektrostatischen Potentials des neutralen und kationischen Zustandes für das globale Minimum von $[(Al_2O_3)_4]^+$.

rer GA-Implementierung und der Fähigkeit von B3LYP, die Al_2O_3 -Strukturen richtig zu beschreiben, vertrauen. Daher haben wir für den neutralen $(Al_2O_3)_4$ -Cluster, für den experimentelle Daten nur schwer zu erhalten sind, ebenfalls eine globale Minimierung durchgeführt. Die Topologie und Atompositionen der globalen Minimumstruktur (Abbildung 1c) unterscheiden sich auch in diesem Fall erheblich von der α - $(Al_2O_3)_4$ -Struktur. Der Cluster besteht aus 8m-, 6m- und 4m-Ringen; das Zentrum bilden die 4m-Ringe, die durch eine Al- und eine O-Ecke verbunden sind. Zwei dreifach koordinierte Al-Atome sind über zweifach koordinierende O-Atome mit den Al-Ecken der drei 4m-Ringe auf der gegenüberliegenden Seite verbunden. Die durchschnittliche Koordination der Al- und O-Atome ist geringer als im α - $(Al_2O_3)_4$ -Korundfragment. Es liegen drei fünffach und fünf dreifach koordinierte Al-Atome sowie neun zweifach und drei dreifach koordinierende O-Atome vor. Der Bereich der Al-O-Bindungslängen ist mit $1.70\text{--}1.94\text{ \AA}$ ebenfalls etwas größer. Die auf dem B3LYP-Niveau berechnete Energiedifferenz zwischen dem globalen Minimum für neutrales $(Al_2O_3)_4$ und dem α - $(Al_2O_3)_4$ -Cluster beträgt 47 (B3LYP) bzw. 20 kJ mol^{-1} (MP2). Als Referenz für zukünftige Experimente zeigen wir in Abbildung 2d das berechnete IR-Spektrum, das sich deutlich vom Spektrum des α - $(Al_2O_3)_4$ -Clusters (Abbildung 2e) unterscheidet.

Zusammenfassend haben wir gezeigt, dass ein Ausschnitt aus der Korundstruktur weder für den neutralen noch für den kationischen $(Al_2O_3)_4$ -Cluster in der Gasphase dem globalen Minimum entspricht. Stattdessen wurden globale Minimumstrukturen für die $(Al_2O_3)_4$ - und $[(Al_2O_3)_4]^+$ -Cluster ermittelt, die keine aus Al_2O_3 -Festkörpern bekannten Strukturelemente aufweisen. Die Ergebnisse von Rechnungen für das Kation stimmen vollständig mit experimentellen Multiphotonendissoziations-IR-Spektren überein. Unsere Ergebnisse

zeigen, dass die Ladung, entgegen der verbreiteten Meinung, einen drastischen Effekt auf die Struktur von oxidischen Clustern in der Gasphase hat: Die Strukturen von $(Al_2O_3)_4$ und $[(Al_2O_3)_4]^+$ sind völlig verschieden.

Experimentelles

Alle Rechnungen wurden mit dem Turbomole-Programmpaket^[19] durchgeführt. Globale Optimierungen der Clusterstrukturen auf DFT-Niveau wurden mit dem B3LYP^[20]-Austauschkorrelationsfunktional und dem Split-Valence-Plus-Polarization(SVP)^[21]-Basissatz durchgeführt. Wir verwendeten eine eigene Implementierung des genetischen Algorithmus nach der ursprünglichen Idee von Deaven und Ho.^[16c] Für die abschließenden Strukturoptimierungen und Frequenzrechnungen wurde das B3LYP-Funktional zusammen mit dem „triple zeta valence plus polarization“ (TZVP)^[21]-Basissatz für alle Atome eingesetzt. MP2-Einzelpunktrechnungen wurden an den DFT-optimierten Strukturen mit der „resolution of identity“-Methode^[22] mit TZVP-Basis^[21] und Auxiliärbasis^[23] durchgeführt.

Die Experimente wurden an einem bereits beschriebenen Tandem-Massenspektrometer-Ionenfallen-System^[24] ausgeführt. Aluminiumoxidcluster wurden durch Verdampfen von Aluminium mithilfe eines gepulsten Laserstrahls in Gegenwart von 1 % O_2 in He erzeugt. Der Strahl aus positiven Ionen wurde durch einen Quadrupolmassenfilter selektiert. Masseselektierte Clusterionen wurden in einer linearen Radiofrequenz-Ionenfalle eingefangen und auf 16 K abgekühlt. IR-Photodissoziationspektren wurden durch Photoanregung der gefangenen kalten Ionen mit gepulster Strahlung von FELIX^[25] und anschließender Detektion des masseselektierten $[Al_8O_{11}]^+$ -Ionenstroms aufgenommen (Verlust eines O-Atoms). Eine FELIX-Bandbreite (RMS) von weniger als 0.3% der mittleren Wellenlänge und Pulsenergien bis 50 mJ wurden verwendet.

Eingegangen am 28. November 2006

Online veröffentlicht am 27. März 2007

Stichwörter: Clusterverbindungen · Dichtefunktionalrechnungen · Genetische Algorithmen · IR-Photodissoziationspektroskopie · Strukturaufklärung

- [1] I. Levin, D. Brandon, *J. Am. Ceram. Soc.* **1998**, *81*, 1995–2012.
- [2] X. Krokidis, P. Raybaud, A.-E. Gobichon, B. Rebours, P. Euzen, H. Toulhoat, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 5121–5130.
- [3] G. Kresse, M. Schmid, E. Napetschnig, M. Shishkin, L. Köhler, P. Varga, *Science* **2005**, *308*, 1440–1442.
- [4] T. Posch, F. Kerschbaum, H. Mutschke, D. Fabian, J. Dorschner, J. Horn, *Astron. Astrophys.* **1999**, *352*, 609–618.
- [5] a) K. M. Dill, R. A. Reed, V. S. Calia, R. J. Schulz, *J. Propul. Power* **1990**, *6*, 668–671; b) R. P. Turco, O. B. Toon, R. C. Whitten, R. J. Cicerone, *Nature* **1982**, *298*, 830–832.
- [6] G. E. Brown, Jr., V. E. Henrich, W. H. Casey, D. L. Clark, C. Eggleston, A. Felmy, D. W. Goodman, M. Grätzel, G. Maciel, M. I. McCarthy, K. H. Nealson, D. A. Sverjensky, M. F. Toney, J. M. Zachara, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 77–174.
- [7] N. Magg, J. B. Giorgi, T. Schroeder, M. Bäumer, H.-J. Freund, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 8756–8761.
- [8] E. Janssens, G. Santambrogio, M. Brümmer, L. Wöste, P. Lievens, J. Sauer, G. Meijer, K. R. Asmis, *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *96*, 233401.
- [9] G. von Helden, A. Kirilyuk, D. van Heijnsbergen, B. Sartakov, M. A. Duncan, G. Meijer, *Chem. Phys.* **2000**, *262*, 31–39.
- [10] G. von Helden, D. van Heijnsbergen, G. Meijer, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 1671–1688.

- [11] K. R. Asmis, A. Fielicke, G. von Helden, G. Meijer in *The Chemical Physics of Solid Surfaces. Atomic Clusters: From Gas Phase to Deposited*, Vol. 12 (Hrsg.: P. Woodruff), Elsevier, **2007**, im Druck.
- [12] K. R. Asmis, J. Sauer, *Mass. Spectrom. Rev.* **2007**, im Druck.
- [13] D. van Heijnsbergen, K. Demyk, M. A. Duncan, G. Meijer, G. von Helden, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 2515–2519.
- [14] K. Demyk, D. van Heijnsbergen, G. von Helden, G. Meijer, *Astron. Astrophys.* **2004**, *420*, 547–552.
- [15] K. R. Asmis, G. Santambrogio, M. Brümmer, J. Sauer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3182–3185; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3122–3125.
- [16] Ausgewählte Übersichten und Originalarbeiten: a) R. L. Johnston, *Dalton Trans.* **2003**, 4193–4207; b) B. Hartke, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1534–1554; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1468–1487; c) D. M. Deaven, K. M. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, *75*, 288–291.
- [17] Ausgewählte Arbeiten: a) E. M. Fernandez, R. Eglitis, G. Borstel, L. C. Balbás, *Phys. Status Solidi B* **2005**, *242*, 807–809; b) A. K. Gianotto, J. W. Rawlinson, K. C. Cossel, J. E. Olson, A. D. Appelhans, G. S. Groenewold, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8275–8283; c) M. Casarin, C. Maccato, A. Vittadini, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5232–5237; d) E. F. Sawilowsky, O. Meroueh, H. B. Schlegel, W. L. Hase, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 4920–4927; e) J. M. Wittbrodt, W. L. Hase, H. B. Schlegel, *J. Phys. Chem. B* **1998**, *102*, 6539–6548.
- [18] J. Oomens, B. G. Sartakov, G. Meijer, G. von Helden, *Int. J. Mass Spectrom.* **2006**, *254*, 1–19.
- [19] a) R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169; b) O. Treutler, R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354.
- [20] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [21] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [22] F. Weigend, M. Häser, *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 331–340.
- [23] a) F. Weigend, M. Häser, H. Patzelt, R. Ahlrichs, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *294*, 143–152; b) A. Hellweg, C. Hättig, S. Höfener, W. Klopper, *Theor. Chem. Acc.* **2007**, im Druck.
- [24] K. R. Asmis, M. Brümmer, C. Kaposta, G. Santambrogio, G. von Helden, G. Meijer, K. Rademann, L. Wöste, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1101–1104.
- [25] D. Oepts, A. F. G. van der Meer, P. W. van Amersfoort, *Infrared Phys. Technol.* **1995**, *36*, 297–308.