

DISS. ETH Nr. 19440

**Structure determining
interactions
in
polynuclear metal clusters**

A dissertation submitted to

ETH ZÜRICH

for the degree of

DOCTOR OF SCIENCES

presented by

Maren Podewitz

Diplom-Chemikerin, University of Jena

born 01.12.1982

citizen of Germany

accepted on the recommendation of

Prof. Dr. Markus Reiher, examiner

Prof. Dr. Hansjörg Grützmacher, co-examiner

Prof. Dr. Matthias Westerhausen, co-examiner

2010

I. Zusammenfassung

Die Identifizierung und Untersuchung strukturbestimmender Wechselwirkungen in Molekülen ermöglicht das Verständnis fundamentaler Prozesse in der Natur. Die Analyse der zu einer einzigartigen strukturellen Anordnung führenden Triebkräfte erlaubt eine exakte Beschreibung der Moleküle jenseits einer rein phänomenologischen Betrachtung.

Die Untersuchung dieser Wechselwirkungen mit quantenchemischen Methoden ist sehr vielversprechend, da sie eine Beschreibung der Moleküle hinsichtlich wechselwirkender Elektronen und Atomkerne gestatten. So ermöglichen sie nicht nur eine hohe räumliche Auflösung bei hoher Genauigkeit, sondern auch die Analyse einzelner Wechselwirkungsbeiträge zur Gesamtstruktur, eine im Experiment nur schwerlich zugängliche Information. Darüber hinaus ist es möglich die Eigenschaften eines Systems mit Hilfe eines quantenchemischen Modells zu studieren, bei dem gewisse Wechselwirkungen an und ausgeschaltet werden können. Bei der Untersuchung ist dabei zwischen intrinsischen intramolekularen Wechselwirkungen und einer Stabilisierung durch die Umgebung zu unterscheiden, die beide in unterschiedlichem Masse zur Strukturbildung beitragen.

Von besonderem Interesse ist die Analyse strukturbestimmender Wechselwirkungen in polynuklearen Metallclustern, die durch ihre strukturelle Vielfalt, viele unterschiedliche molekulare Eigenschaften von technischer Relevanz aufweisen. Im Gegensatz zu organischen Verbindungen, die meist von kovalenten Wechselwirkungen bestimmt sind, findet man in der anorganischen Clusterchemie ein Spektrum verschiedenster Wechselwirkungen.

In der vorliegenden Doktorarbeit werden, ausgehend von der fundamentalen vollrelativistischen Theorie bis hin zu Approximationen, die theoretischen Grundlagen der Wechselwirkungen in Molekülen diskutiert. Ein Schwerpunkt liegt dabei auf konzeptionellen Problemen, wie zum Beispiel der Beschreibung von lokalen Spins, die in der Quantentheorie explizit eingeführt werden muss. Das Konzept der lokalen Spins ist von besonderem Nutzen, um Metall–Metall Wechselwirkungen im Rahmen eines Eindeterminantenansatzes adäquat zu beschreiben. Gleichzeitig wird die Interpretation experimenteller Daten, wie magnetischer Suzeptibilitäten, erleichtert.

Quantenchemische Untersuchungen an grossen polynuklearen Metallclustern beschränken sich in der Praxis jedoch meist auf Dichtefunktionaltheorie (DFT). Für eine zuverlässige Bestimmung strukturbildender Wechselwirkungen ist daher eine sorgfältige Analyse der DFT Genauigkeit erforderlich. In dieser Arbeit werden die bei konkreter Untersuchung von Metallclustern entstehenden Unzulänglichkeiten der Dichtefunktionaltheorie anhand von ausgewählten Beispielen diskutiert und quantenchemische Ergebnisse mit experimentellen Daten verglichen.

Für die Identifizierung strukturbestimmender Wechselwirkungen werden zudem verallgemeinernde Konzepte untersucht. Darunter stellen Korrelationsdiagramme ein wertvolles Hilfsmittel dar, um Strukturen und molekulare Eigenschaften zueinander in Beziehung zu setzen. Das Abtasten relevanter Strukturen, gleichbedeutend mit der Betrachtung eines Ausschnitts der Potentialhyperfläche, ermöglicht die Identifizierung der zu Grunde liegenden, zu einer spezifischen strukturellen Anordnung führenden Triebkräfte. Diese Erkenntnisse können nur sehr schwerlich durch das Studium ausschliesslich energieminimierter Strukturen gewonnen werden.

Im letzten Teil dieser Arbeit werden zwei quantenchemische Studien an polynuklearen Metallclustern vorgestellt. Beleuchtet werden exemplarisch die unterschiedlichen Wechselwirkungen in dem wasserspaltenden Übergangsmetallkomplex, $[(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})\text{Ru}(\text{bpp})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]^{3+}$, und in den käfigartigen Hauptgruppenmetallclustern bestehend aus $[\text{Na}_{12}]$ und $[\text{Na}_{13}]$. Dabei zeigt sich, dass die relevanten Intermediate des zweikernigen Ru-Clusters sowohl von intrinsischen Wechselwirkungen als auch von Wechselwirkungen mit der Umgebung, nämlich mit Lösungsmittelmolekülen, bestimmt werden, während elektrostatische Wechselwirkungen in den Natriumkäfigen strukturbestimmend sind.

II. Abstract

The identification of structure determining interactions in molecules offers a direct means to understand most fundamental processes in nature. The analysis of the driving forces that lead to a unique structural arrangement of atoms allows for a profound interpretation of molecules beyond a mere phenomenological description.

Quantum chemical methods are most promising to describe such interactions because they facilitate a description of molecules in terms of interacting electrons and nuclei. Moreover, these methods not only provide high spatial resolution at high accuracy but also enable a study of individual contributions to the overall structure of a molecule—information that can seldom be assessed in experiment. Quantum chemical protocols may be set up where certain interactions may be switched on or off during the investigation. Thus, it is possible to study the properties of a system and explore what kind of interactions are structure determining. Here, one has to distinguish between the intrinsic intramolecular interactions and the stabilization by the environment, both of which can contribute to varying degrees to yield the observed structure.

Structure determining interactions are particularly interesting in the study of polynuclear metal clusters that exhibit a diverse range of structures with many different molecular properties of technological relevance. In contrast to organic compounds that are often dominated by covalent interactions, inorganic cluster chemistry exhibits a variety of different interaction types.

In this thesis, the foundations of interactions in molecules from the most fundamental 4-component relativistic theory to approximations to this are discussed. A special focus is placed on conceptual problems such as the description of local spins, which have to be explicitly introduced in quantum theory. The concept of local spin is required to accurately describe metal–metal interactions in a single determinant framework. At the same time, it facilitates the comparison to experimental data, e.g., to magnetic susceptibilities.

As large polynuclear metal clusters may often only be described by density functional theory (DFT), an evaluation of the DFT performance is a mandatory step en route to the investigation of structure determining interactions. Challenges of DFT are presented in view of practical problems that arise from the study of metal clusters and quantum chemical results are compared to experimental data.

For the identification of structure determining interactions, concepts are presented that allow for more substantial investigations. Correlation diagrams are shown to be a useful means to relate structures and molecular properties. By sampling the relevant structures, i.e., by a scan of the potential energy surface,

correlation diagrams help to study the underlying driving forces that lead to a specific structural arrangement. This information can not be obtained from the investigation of minimum energy structures only.

In the last part of this work, two quantum chemical studies on polynuclear metal clusters are presented including the water splitting transition-metal catalyst, $[(\text{terpy})(\text{H}_2\text{O})\text{Ru}(\text{bpp})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{terpy})]^{3+}$, and cage-like main group metal clusters composed of sodium atoms. These studies exemplify the different interactions that contribute to the structure formation in polynuclear metal clusters. For the dinuclear Ru-cluster, the structures of relevant intermediates are determined by both intrinsic interactions and interactions with the environment—in this case with explicit solvent molecules—whereas the structures of the sodium cages are found to be dominated by electrostatic interactions.