
Das Wechselspiel von geometrischer und elektronischer Struktur in (dotierten) Tetrelclustern

Eine Studie zur optischen Spektroskopie und magnetischen Ablenkung im Molekularstrahl

Zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)

Genehmigte Dissertation von Andreas Lehr aus Darmstadt

Tag der Einreichung: 17. Mai 2023, Tag der Prüfung: 17. Juli 2023

1. Gutachten: Prof. Dr. Rolf Schäfer
 2. Gutachten: Prof. Dr. Vera Krewald
 3. Gutachten: Prof. Dr. Graham Worth
- Darmstadt, Technische Universität Darmstadt



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Chemie
Eduard-Zintl-Institut
Arbeitsgruppe Rolf Schäfer

Das Wechselspiel von geometrischer und elektronischer Struktur in (dotierten) Tetrelclustern
Eine Studie zur optischen Spektroskopie und magnetischen Ablenkung im Molekularstrahl

Genehmigte Dissertation von Andreas Lehr

Tag der Einreichung: 17. Mai 2023

Tag der Prüfung: 17. Juli 2023

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Bitte zitieren Sie dieses Dokument als:
URN: urn:nbn:de:tuda-tuprints-243524
URL: <http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de/24352>
Jahr der Veröffentlichung auf TUprints: 2023

Dieses Dokument wird bereitgestellt von tuprints,
E-Publishing-Service der TU Darmstadt
<http://tuprints.ulb.tu-darmstadt.de>
tuprints@ulb.tu-darmstadt.de

Urheberrechtlich geschützt / In Copyright:

<https://rightsstatements.org/page/InC/1.0/>

Publikationen

Teile dieser Thesis wurden bereits in internationalen Peer-Review-Fachzeitschriften veröffentlicht und umfassen folgende Abhandlungen:

- A. Lehr, M. Jäger, R. Schäfer
Optical Properties of Si_n^+ ($n = 6 - 100$) Clusters: The Approach to Bulk Behavior
J. Phys. Chem. C **124**, 1070-1076 (2020)
- A. Lehr, M. Jäger, M. Gleditzsch, F. Rivic, R. Schäfer
Optical Absorption of Atomically-Precise Sn_{14} Nanoclusters: The Antagonistic Interplay of Ligand Stabilization, Molecular Symmetry and Solvatochromism
J. Phys. Chem. Lett. **11**, 7827-7831 (2020)
- A. Lehr, F. Rivic, M. Jäger, M. Gleditzsch, R. Schäfer
Optical Absorption and Shape Transition in Neutral Sn_N Clusters with $N \leq 40$: A Photodissociation Spectroscopy and Electric Beam Deflection Study
Phys. Chem. Chem. Phys. **24**, 11616-11635 (2022)

Teil der Themensammlungen Festschrift Wolfgang E. Ernst: *Electronic & Nuclear Dynamics in Molecules, Clusters, and on Surfaces* und 2022 PCCP HOT Articles.

- F. Rivic, A. Lehr, T. M. Fuchs, R. Schäfer
Joint Electric and Magnetic Beam Deflection Experiments and Quantum Chemical Studies of MSn_{12} Clusters ($M = \text{Al, Ga, In}$): On the Interplay of Geometric Structure and Magnetic Properties in Nanoalloys
Faraday Discuss. **242**, 231-251 (2023)

Teil der Themensammlung *Nanoalloys: Recent Developments and Future Perspectives*.

- A. Lehr, F. Rivic, R. Schäfer
Enhanced Electronic g -Factors in Magic Number Main Group Bimetallic Nanoclusters
J. Am. Chem. Soc. **145**, 2070-2074 (2023)

Weitere Veröffentlichungen die im Rahmen der Promotion entstanden, aber nicht Teil dieser Thesis sind, umfassen:

- [A. Lehr](#), S. Gómez, M. A. Parkes, G. A. Worth
The Role of Vibronic Coupling in the Electronic Spectroscopy of Maleimide: A Multi-Mode and Multi-State Quantum Dynamics Study
Phys. Chem. Chem. Phys. **22**, 25272-25283 (2020)
- F. Rivic, [A. Lehr](#), R. Schäfer
Scaling of the Permanent Electric Dipole Moment in Isolated Silicon Clusters with Near-Spherical Shape
Phys. Chem. Chem. Phys. **25**, 13376-13382 (2023)

Teil der Themensammlung 2023 PCCP HOT Articles.

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit behandelt reine und dotierte Cluster mit weniger als 100 Atomen bestehend aus Elementen der Tetrelgruppe. Durch das Studium der optischen und magnetischen Eigenschaften soll ein tieferes Verständnis geschaffen werden, wie deren geometrische und elektronische Struktur miteinander verknüpft sind. Hierbei ist die leitende Strategie Molekularstrahlexperimente im Hochvakuum mit Vorhersagen quantenchemischer Modelle in Beziehung zu setzen. In diesem Hinblick lässt sich die Arbeit in zwei Teilstudien untergliedern: Optische Eigenschaften reiner Tetrelcluster werden größenabhängig mittels der Photodissoziationsspektroskopie untersucht, wobei der Fokus auf Strukturaufklärung und der Gegenüberstellung mit dem optischen Verhalten der Festkörpermodifikationen liegt. Ergebnisse der magnetischen Molekularstrahlableitung nach Stern und Gerlach werden genutzt, um ein theoretisches Modell zu entwickeln, das die magnetischen Eigenschaften, allen voran der elektronische g -Faktor, endohedrales p -dotierter Tetrelcluster mit 13 Atomen beschreibt.

Eine über das Absorptionsspektrum zugängliche Größe ist die mit der Stabilität und der geometrischen Struktur korrelierende optische Bandlücke. Sowohl Silicium- als auch Zinncluster zeigen diesbezüglich einen für Cluster bestehend aus Halbleiterelementen typischen strukturellen Übergang von prolaten zu quasisphärischen Geometrien. Der niederenergetische Spektralbereich ist maßgeblich vom Fragmentationsverhalten der Cluster in Folge der Lichtabsorption beeinflusst wie aus einer Analyse der Dissoziationskinetik hervorgeht. Ebenso wurden Multiphotonenabsorption und nichtdissoziative Konkurrenzprozesse als Ursachen einer von der reinen Photoabsorption abweichenden Photodissoziation diskutiert. Der monoton ansteigende Verlauf der Lichtabsorption ist kennzeichnend für größere Tetrelcluster, setzt sich aus einer großen, die p -Elektronen betreffenden, Menge an Anregungen zusammen und kann klassisch betrachtet näherungsweise über die Absorption einer dielektrischen Kugel auf Basis der Diamantmodifikation des entsprechenden Festkörpers abgebildet werden. In einer isolierten Studie des in der verdünnten Gasphase existierenden Sn_{14} -Clusters im Vergleich mit einer unter atmosphärischen Bedingungen ligandenstabilisierten Spezies werden Unterschiede und Gemeinsamkeiten optischer Absorptionscharakteristika auf das Wechselspiel von Molekülsymmetrie, der Liganden und des Lösungsmittels zurückgeführt. Diese größenabhängigen Studien, motiviert durch Miniaturisierungsbestrebungen in der Halbleitertechnologie, bilden damit ein wertvolles Bindeglied zwischen der Aufklärung optischer Eigenschaften kleinster Cluster sowie großer Nanopartikel und dem Festkörper.

Schwere Tetrelcluster wie Zinn und Blei bilden bei p -Dotierung mit Elementen der Trelle bereits ab zehn Atomen endohedrale paramagnetische Strukturen. Speziell die Cluster MSn_{12} und MPb_{12} mit $M = \text{Al, Ga, In}$ weisen eine sphärische Geometrie auf, die zu einer geringen Zustandsdichte im Rovibrations-Zeeman-Diagramm führt und ein superatomares Ablenkverhalten in die entsprechenden Spinkomponenten zur Folge hat. Diese Aufspaltung korreliert mit einem elektronischen g -Faktor, der stark vom Wert des freien Elektrons abweicht und auf einen beachtlichen Beitrag der Spin-Bahn-Kopplung hindeutet. Während deren geometrische Struktur durch die relativistische s -Orbitalkontraktion des Zinns und Bleis sowie die d -Blockkontraktion im Fall des Galliums verständlich wird, lässt sich der Einfluss auf den g -Faktor durch die Berücksichtigung statischer und dynamischer Elektronenkorrelation sowie ausgeprägter relativistischer Effekte verstehen. So können beispielsweise nicht nur die hohen g -Faktoren von $g = 3,5 - 4,0$ in den Clustern AlPb_{12} und InPb_{12} verständlich gemacht werden, sondern auch der Fall des Clusters GaPb_{12} mit $g < 2,0$. Die p -dotierten Tetrelcluster stellen damit eine neue, magnetisch relevante Molekülklasse neben anderen dotierten Käfigsystemen wie den Metallofullerenen aber auch den Einzelmolekülen dar.

Abstract

The present work focuses on pure and doped clusters with less than 100 atoms consisting of elements of the tetrel group. By studying the optical and magnetic properties, a deeper understanding of how their geometric and electronic structure are related will be obtained. Here, the guiding strategy is to relate molecular beam experiments in the high vacuum to predictions from quantum chemical models. With this in mind, the work can be divided into two substudies: Optical properties of pure tetrel clusters are investigated size-dependently by photodissociation spectroscopy, focusing on structure elucidation and the comparison with corresponding solid-state modifications. Results from Stern-Gerlach magnetic beam deflection are used to develop a theoretical model that examines the magnetic properties of endohedral p-doped tetrel clusters consisting of 13 atoms, most importantly the electronic g -factor.

An important quantity accessible *via* the absorption spectrum is the optical band gap that correlates with the cluster's stability and geometric structure. In this respect, both silicon and tin clusters show a structural transition from prolate to quasispherical geometries typical for clusters consisting of semiconductor elements. The low-energy spectral region is significantly influenced by the fragmentation behavior of the clusters as a result of light absorption as is demonstrated by an analysis of the dissociation kinetics. Likewise, multiphoton absorption and competing nondissociative processes have been discussed as causes of photodissociation deviating from pure photoabsorption. The monotonically increasing light absorption is characteristic for larger tetrel clusters, is composed of a large set of excitations involving the p electrons, and, from a classical point of view, can be approximated by the absorption of a dielectric sphere based on the diamond modification of the corresponding bulk. In an isolated study of the Sn_{14} cluster existing in the diluted gas phase in comparison with a ligand-stabilized species under atmospheric conditions, differences and similarities in optical absorption characteristics are attributed to the interplay of molecular symmetry, the ligands, and the solvent. These size-dependent studies, motivated by miniaturization efforts in the semiconductor industry, thus form a valuable link between the elucidation of optical properties of the smallest clusters as well as large nanoparticles and the solid state.

Heavy tetrel clusters like tin and lead form endohedral paramagnetic structures when p-doped with elements of the triel group starting from ten atoms. In particular, the clusters MSn_{12} and MPb_{12} with $M = \text{Al, Ga, In}$ exhibit a spherical geometry, which leads to a low density of states in the rovibrational Zeeman diagram and results in a superatomic deflection behavior into the corresponding spin components. This splitting correlates with an electronic g -factor that deviates strongly from the free electron value, indicating a significant contribution of spin-orbit coupling. While their geometric structure can be understood in terms of the relativistic s orbital contraction of tin and lead and the d block contraction in the case of gallium, the influence on the g -factor can be understood by taking into account static and dynamic electron correlation as well as pronounced relativistic effects. For example, not only the origin of the large g -factors of $g = 3.5 - 4.0$ in the AlPb_{12} and InPb_{12} clusters are unravelled, but also the case of the GaPb_{12} cluster with $g < 2.0$ can be understood. The p-doped tetrel clusters thus represent a novel magnetically relevant class of molecules along with other doped cage systems such as metallofullerenes but also single-molecule magnets.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Experimentelle Grundlagen	5
2.1	Photodissoziationsspektroskopie	5
2.1.1	Prinzip der Messung	5
2.1.2	Experimenteller Aufbau	7
2.1.3	Durchführung und Fehleranalyse	13
2.2	Elektrische und magnetische Molekularstrahlablenkung	14
2.2.1	Prinzip der Messungen	14
2.2.2	Deutung von Ablenkprofilen	16
3	Theoretische Grundlagen	23
3.1	Optische Eigenschaften von Clustern	23
3.1.1	Absorptionsprozess	23
3.1.2	Relaxationskanäle	25
3.1.3	Dissoziationskinetik	27
3.2	Magnetische Eigenschaften von Clustern	29
3.2.1	Elektronische g -Matrix	32
3.3	Quantenchemische Methoden	33
3.3.1	Strukturoptimierung	33
3.3.2	Simulation von Absorptionsspektren	34
3.3.3	Magnetismus	37
4	Ergebnisse	41
4.1	Kationische Siliciumcluster	41
4.2	Neutrale Zinncluster	49
4.3	Die magische Zahl 13	75
4.4	p -Dotierte Zinncluster: MSn_{12}	78
4.5	p -Dotierte Bleicluster: MPb_{12}	100
5	Ausblick	107
5.1	Schwingungsaufgelöste und isomeraselektive Spektroskopie	107
5.2	Dotierungsvariation paramagnetischer Tetrelcluster	110
	Abkürzungsverzeichnis	xi
	Literaturverzeichnis	xv

1 Einleitung

Kaum eine andere Gruppe des Periodensystems spielt eine derart bedeutende Rolle wie die vierte Hauptgruppe, welche die stabilen Elemente Kohlenstoff, Silicium, Germanium, Zinn und Blei – Tetrele genannt – umfasst. Dabei ändern sich die physikalischen Eigenschaften nicht nur grundlegend vom Nichtmetall Kohlenstoff bis zum typischen Metall Blei, sondern auch für ein einzelnes Element mit unterschiedlichen allotropen Modifikationen. Während beispielsweise die Graphit-Modifikation des Kohlenstoffs ein guter elektrischer Leiter und ein weiches Material ist, besitzt die Diamant-Modifikation Eigenschaften eines elektrischen Isolators und ist außerordentlich hart. Die Gründe hierfür sind eng verknüpft mit der Anordnung der Atome im Raum, also der zugrundeliegenden Elektronenstruktur und der chemischen Bindung zwischen den Atomen. Die sp^3 -hybridisierten Kohlenstoffatome im Diamant bilden einen dreidimensional über kovalente Bindungen aufgebauten Festkörper mit einer großen optischen Bandlücke aus, wohingegen die sp^2 -hybridisierten Kohlenstoffatome im Graphit planare Schichten formen, die über ein delokalisiertes π -Elektronensystem schwach miteinander verbunden sind. ^[1]

Durch eine Miniaturisierung des Festkörpers wird das physikalisch-chemische Verhalten von der endlichen Anzahl an Atomen abhängig. Besonders ausgeprägt ist das bei Clustern, wo das Hinzufügen oder Wegnehmen auch nur eines Atoms zu drastischen Eigenschaftsvariationen führen kann. ^[2–4] Aufgrund des großen Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnisses besitzen kleine Cluster nicht dieselbe lokale geometrische Struktur wie im Festkörper. Abbildung 1.1 gibt eine Übersicht an typischen Strukturmotiven kleiner Tetrelcluster im Vergleich zu den natürlichen Modifikationen der entsprechenden Festkörper. Kleine Kohlenstoffcluster favorisieren beispielsweise eine sp - oder sp^2 -Hybridisierung, was zur Ausbildung von Ketten, (mehrdimensionalen) Ringen und Käfigen, den sogenannten Fullerenen, als Strukturmotiv führt. ^[5, 6] Die schwereren Elemente, angefangen mit Silicium, besitzen einen ausgeprägteren sp^3 -Hybridisierungscharakter und deren Cluster bevorzugen einen dreidimensionalen Aufbau der Atome. Während in Silicium, Germanium und Zinn das Ausbilden stabiler Untereinheiten, wie es etwa am Zintl-Ion des Typs $[\text{Ge}_9]^{4-}$ erkennbar ist ^[7], zu einem prolaten Wachstum führt, folgt aus der zunehmend metallischen anstatt kovalenten chemischen Bindung im Blei ein kompaktes Strukturmotiv. ^[8–11] Zentrale Fragestellungen aktueller Forschung hierzu sind zum Beispiel, ab welcher Größe prolate in (quasi-)sphärische Cluster übergehen, sowie ob in ausreichend großen Nanopartikeln aus Zinn strukturelle Ähnlichkeiten zur kubischen α -Zinn- oder tetragonalen β -Zinn-Modifikation existieren.

Die Frage nach dem Zusammenhang zwischen Geometrie und Elektronenstruktur in Clustern bedingt auch die Frage welche Elektronenkonfigurationen besonders stabil bzw. „magisch“ sind. Während einfache Schalenmodelle intensive Signale in den Massenspektren einfacher Metallcluster mit beispielsweise 2 (1S), 8 (1P), 18 (1D), 20 (2S), 34 (1F), 40 (2P), 58 (1G) und 68 (2D) Valenzelektronen erfolgreich erklären können, sind die Bindungsverhältnisse in den Tetrelclustern deutlich komplizierter. ^[12, 13] Hierzu existieren verschiedene Elektronen-Abzählkonzepte wie etwa die Wade-Mingos-Regeln ^[14–16], die Rückschlüsse auf die räumliche Struktur von polyedrischen Clustern erlauben. Für Tetrele mit vier Valenzelektronen pro Atom ($5s^25p^2$ für Sn) ergibt sich für eine *closo*-Polyederstruktur die Regel, dass insgesamt $(4N + 2)$ -Valenzelektronen vorliegen müssen, wobei N der Anzahl der Vertices des Polyeders entspricht. So lässt sich beispielsweise die außerordentliche Stabilität des Stannasphären $[\text{Sn}_{12}]^{2-}$ ^[17] bzw. des Plumbasphären $[\text{Pb}_{12}]^{2-}$ ^[18] erklären, die einen perfekten Ikosaeder mit 50 Elektronen bilden. Die Stabilität von tetrelbasierten Käfigstrukturen hängt auch mit deren Aromatizität zusammen, die sich aus der für Fullerene erweiterten Hückel-Regel von $2(n + 1)^2$ verstehen lässt, die ebenfalls 50 Elektronen für einen magischen Cluster mit n Valenzelektronen pro Atom vorhersagt. ^[19] In den meisten Fällen ist eine eindeutige Strukturzuweisung auf Basis dieser Elektronen-Abzählkonzepte jedoch nicht möglich und

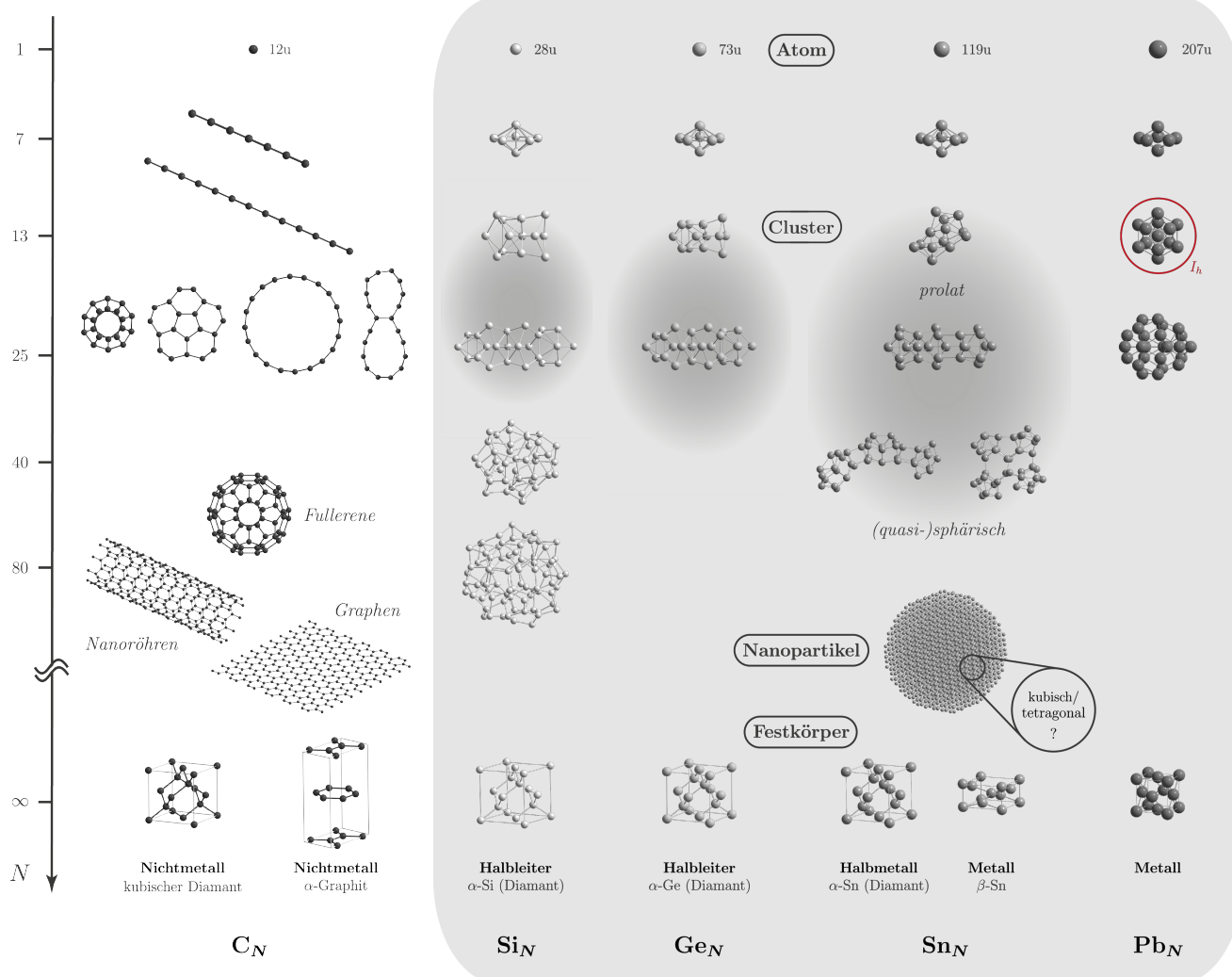


Abb. 1.1: Übersicht auftretender Struktur motive in Tetrelen ausgehend vom Atom, über Cluster und Nanopartikel hin zum Festkörper. In dieser Arbeit werden ausschließlich Cluster behandelt, die sich aus den schwereren Tetrelen ableiten (graue Box). Das prolate Wachstumsregime ist als dunkelgrauer Schatten angedeutet. Hochsymmetrische Cluster bestehend aus 13 Atomen, wie der ikosaedrische Pb₁₃ (rot), nehmen eine besondere Rolle ein.

eine detaillierte Analyse der Elektronenstruktur ist notwendig.

Tetrelcluster besitzen die faszinierende Eigenschaft hochsymmetrische Konfigurationen durch endohedrale Dotierung zu stabilisieren, wobei die globale Symmetrie maßgeblich durch die Elektronenstruktur des Dotieratoms mitbestimmt wird. [20, 21] Germanium, Zinn und Blei bilden bereits ab zehn Atomen ausreichend große Käfige, um andere Elemente einzuschließen, wohingegen Käfige aus Kohlenstoff und Silicium größer sein müssen. Besonders interessant ist, dass Metallofullerene wie MC₂₈ [22] oder MC₆₀ [23] sowie Frank-Kasper-Polyeder wie MSi₁₆ [24, 25] teilweise stabil genug sind, um unter atmosphärischen Bedingungen ligandenfrei synthetisiert zu werden und so auch eigenständige Festkörperstrukturen ausbilden können.

Moderne Experimente, in denen solche Spezies in Molekularstrahlen erzeugt und massenspektrometrisch detektiert werden, erlauben es, auch weniger stabile Cluster wechselwirkungsfrei in der Gasphase zu

untersuchen und so deren intrinsisches physikalisch-chemisches Verhalten zu studieren. Dies ist nicht nur von zentralem Interesse, um theoretische Modelle zur chemischen Bindung zu prüfen, sondern auch um zukünftig clusterbasierte Materialien mit maßgeschneiderten Eigenschaften zu konstruieren. Eine wichtige Eigenschaft von Clustern, die auch mit deren Stabilität korreliert, ist deren Farbigkeit, die wiederum mit der elektronischen Struktur in Verbindung gebracht wird. Eine verbreitete Methode, mit der die Lichtabsorption auch größerer Cluster abgefragt werden kann, stellt die **Photodissoziationsspektroskopie** dar. ^[26, 27] Hierbei wird die Fragmentation als ein an die elektronische Anregung anschließender Relaxationskanal genutzt, um die Aufnahme von UV-Vis-Spektren ohne die Verwendung von Messengeratomen und Matrizen in verdünnten Medien wie Molekularstrahlen zu ermöglichen. Weitere Informationen über die geometrische und elektronische Struktur der Cluster können durch eine zusätzliche Simulation des Absorptionsverhaltens abgeleitet werden. Das Auffinden potentieller Strukturkandidaten hierfür ist nicht trivial. In der Vergangenheit haben sich unter anderem evolutionsbasierte genetische Suchalgorithmen bewährt, welche Clustergeometrien auf Grundlage einer quantenchemischen Analyse postulieren. ^[28] Absorptionsspektren lassen sich auf unterschiedlichen Theorieleveln berechnen. So stellt beispielsweise die Mie-Gans-Theorie ^[29–31] eine semiklassische Beschreibung des Absorptionsprozesses eines dielektrischen Ellipsoids dar und erlaubt die Vorhersage optischer Eigenschaften großer Nanopartikel, für die quantenchemische *ab initio* Rechnungen (noch) nicht durchführbar sind. Insbesondere lassen sich hiermit Abweichungen von der sphärischen Gestalt der Teilchen im Rahmen der optischen Anregung verstehen, was beispielsweise dabei helfen kann, den Übergang von prolaten zu (quasi-)sphärischen Strukturen in Hinblick auf deren Absorptionsverhalten zu deuten. ^[32–34] Um die Elektronenstruktur der Cluster im Detail zu verstehen, sind allerdings quantenchemische Rechnungen durchzuführen. Die (zeitabhängige) Dichtefunktionaltheorie hat sich dabei in den letzten Jahrzehnten zur Methode der Wahl entwickelt, mit der sich hinreichend große Systeme untersuchen lassen.

Gerade das Zusammenspiel aus Photodissoziationsspektroskopie und zeitabhängiger Quantenchemie hat sich als effizientes Werkzeug zur Strukturaufklärung erwiesen, das oft komplementär zu anderen experimentellen Methoden fungiert. ^[34–36] Verhalten sich, umgekehrt, zwei Strukturisomere eines Clusters bezüglich ihres Absorptionsverhaltens ähnlich, so können beispielsweise die mit dem Stark-Effekt verknüpften dielektrischen Eigenschaften abgefragt werden. Dabei wird die **Molekularstrahlableitung im inhomogenen elektrischen Feld** studiert, bei der das zu ermittelnde elektrische Dipolmoment als Maß für die geometrische Struktur fungiert. ^[37] Durch die Simulation der Rotationsdynamik quantenchemisch vorhergesagter Strukturkandidaten ergibt sich auch hier ein enger Zusammenhang zwischen Quantenchemie und Experiment. ^[38–41] Voraussetzung für das Vorliegen eines elektrischen Dipolmoments ist jedoch, dass der Cluster polar ist, also insbesondere kein Inversionszentrum aufweist. Gerade aber die durch Dotierung stabilisierten endohedralen Tetrelcluster bilden oft hochsymmetrische Strukturen mit Inversionszentrum, die sich zwar in ihrer elektronischen Struktur unterscheiden, aber durch optische Spektroskopie und elektrische Ablenkung allein nicht ausreichend charakterisiert werden können. In Abhängigkeit der Elektronenkonfiguration des Dotieratoms können die Cluster aber paramagnetisch und so sensitiv bezüglich des Zeeman-Effekts sein. Dadurch ermöglicht sich die Untersuchung der **Molekularstrahlableitung im inhomogenen magnetischen Feld** nach Stern und Gerlach. ^[42] In diesem Experiment konnte für den hochsymmetrischen Cluster MnSn_{12} erstmals eine Aufspaltung in die $2S+1 = 6$ magnetischen Spindrehimpulskomponenten beobachtet werden; ein Verhalten wie es sonst nur von Atomen bekannt war. ^[43] Die Ausprägung dieses „superatomaren“ Effekts ist stark von der Symmetrie, wie auch der Rotations- und Schwingungsanregung abhängig. Während die Zeeman-Aufspaltung im MnSn_{12} mit einem elektronischen g -Faktor von $g \approx 2$ korreliert und auf einen reinen Spinmagnetismus hindeutet, überraschten die sich ebenfalls superatomar verhaltenden p-dotierten Tetrelcluster MSn_{12} und MPb_{12} mit $M = \text{Al, Ga und In}$ (Triele) mit einer teils großen Abweichung von $g > 2$, hervorgerufen durch eine beträchtliche Spin-Bahn-Kopplung. ^[44, 45] Ein Vergleich zwischen dem ikosaedrischen Mn-dotierten und

den pyritohedralen Triel-dotierten Tetrelclustern zeigt auf, dass zwar beide Clusterspezies eine sphärische Geometrie besitzen, doch ein filigraner Unterschied in der Symmetrie bereits erhebliche Unterschiede in der elektronischen Struktur bedingt. Zur Erklärung dieser Beobachtungen wurde ein theoretisches Modell entwickelt, das nicht nur relativistische Effekte wie die Spin-Bahn-Kopplung schwerer Tetrelelemente umfasst, sondern auch die (Quasi-)Entartung elektronischer Zustände korrekt beschreiben kann. Die Anwendbarkeit der Dichtefunktionaltheorie muss allerdings in diesen Fällen kritisch hinterfragt werden und die Verwendung aufwendiger Multireferenzmethoden rückt in den Vordergrund.

Zusammenfassend beabsichtigt diese Arbeit einen Beitrag zu leisten, wie die optischen Eigenschaften reiner und die magnetischen Eigenschaften hochsymmetrischer p-dotierter Tetrelcluster durch das komplexe Zusammenspiel von geometrischer und elektronischer Struktur beeinflusst werden. Der Fokus von Kapitel 2 liegt hierbei auf der experimentellen Photodissoziationsspektroskopie, wohingegen die elektrische und magnetische Molekularstrahlableitung nur soweit eingeführt werden, wie es für das grundlegende Verständnis der experimentellen Daten notwendig ist. In Kapitel 3 werden grundlegende Konzepte optischer und magnetischer Eigenschaften von Clustern, allen voran der Absorptionsquerschnitt und der elektronische g -Faktor, sowie die verwendeten quantenchemischen Methoden beschrieben. Der Ergebnisteil in Kapitel 4 gliedert sich in die größenabhängige Studie der optischen Eigenschaften kationischer Silicium- und neutraler Zinncluster, gefolgt von den magnetischen Eigenschaften neutraler Triel-dotierter Zinn- und Bleicluster des Typs MSn_{12} und MPb_{12} . Als Ausblick wird in Kapitel 5 eine Erweiterung der Molekularstrahlapparatur vorgestellt, die eine isomeraselektive und schwingungsaufgelöste Photodissoziationsspektroskopie ermöglichen würde. Zusätzlich wird der Einfluss des Dotieratoms auf die Geometrie, die Elektronenstruktur und die magnetischen Eigenschaften einiger ausgewählter paramagnetischer Tetrelcluster weiterführend diskutiert.

2 Experimentelle Grundlagen

Das im Rahmen dieser Dissertation durchgeführte Experiment ist das der Photodissoziationsspektroskopie an geladenen und neutralen Tetrelclustern. Da die im Ergebnisteil aufgeführten Publikationen zum Teil auch elektrische und magnetische Ablenkprofile thematisieren und da ein Modell zur Beschreibung magnetischer Eigenschaften dotierter Tetrelcluster entwickelt wurde, wird das Prinzip der Messung zur Molekularstrahlableitung am Ende dieses Kapitels ebenfalls kurz erläutert.

2.1 Photodissoziationsspektroskopie

Zur Untersuchung der optischen Eigenschaften isolierter Cluster – geladen wie neutral – existieren eine Reihe an spektroskopischen Methoden. Dazu zählen die Multiphotonionisations-, die laserinduzierte Fluoreszenz-, sowie die Photodissoziationsspektroskopie. Während die beiden erstgenannten Methoden auf das Vorliegen langlebiger angeregter Zustände angewiesen sind und sich damit auf die Untersuchung kleiner Cluster leichter Elemente mit einer überschaubaren elektronischen Zustandsdichte beschränken, fungiert die Photodissoziationsspektroskopie oft komplementär dazu und erlaubt auch das Studium größerer Tetrelcluster. ^[46]

Die Photodissoziation bezeichnet die Fragmentation eines gebundenen Moleküls **AB** in Folge der Absorption von n Photonen. Die elektromagnetische Energie $n\hbar\omega$ des Lichts wird dabei in interne Energie des Moleküls umgewandelt. Das Molekül liegt dann als $(\mathbf{AB})^*$ angeregt vor und kann über den Relaxationskanal der Dissoziation fragmentieren, wobei die Fragmentationsprodukte **A** und **B** in unterschiedlichen Quantenzuständen α und β vorliegen können.



Chemisch gebundene Cluster besitzen Dissoziationsenergien von einigen wenigen Elektronenvolt, weshalb sich die Verwendung von UV-Vis-Strahlung unter Absorption eines Photons oder Infrarotstrahlung unter Absorption mehrerer Photonen anbietet. Der Fokus dieser Arbeit liegt auf der Photodissoziation als Folge der Absorption eines UV-Vis-Photons, wobei die Mehrphotonenabsorption sowie andere sich an die (elektronische) Anregung anschließende Relaxationskanäle als Konkurrenzprozesse ebenfalls bedeutsam werden können.

2.1.1 Prinzip der Messung

Konventionell werden Absorptionsspektren durch die Abschwächung der Strahlung beim Durchgang durch eine Probe detektiert. Die hier untersuchten Cluster werden im Hochvakuum in einem Molekularstrahl erzeugt, der eine sehr geringe Teilchenzahldichte besitzt, was die Nachweisbarkeit der Strahlungsintensitätsabnahme schwierig gestaltet. Durch massenspektrometrische Detektion geladener Cluster kann die Absorption jedoch indirekt über die Verarmung der Signale im Massenspektrum (engl. *depletion*) detektiert werden, wenn die eingetragene Photonenenergie über der Dissoziationsschwelle der Cluster liegt und es damit zur Fragmentation kommt. Um eine möglichst große Änderung in den Massensignalen zu gewährleisten, ist die Verwendung eines Lasers als leistungsstarke Strahlungsquelle unabdingbar. Sind die Clusterintensitäten mit und ohne Spektroskopielaser I und I_0 , sowie die Photonenfluenz ϕ als Maß für die Anzahl an Photonen eines Laserpulses pro Einheitsfläche bekannt, kann der Absorptionsquerschnitt σ

als Funktion der Photonenenergie $E = \hbar\omega$ über das Lambert-Beer-Gesetz nach Gleichung 2.2 bestimmt werden.

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\sigma\phi} \quad (2.2)$$

Hierbei konnte in der Vergangenheit gezeigt werden, dass sich eine perfekte zeitliche und örtliche Überlappung zwischen dem Molekularstrahl und der antikollinear eingekoppelten Laserstrahlung durch geeignete Justage realisieren lässt. [35] Das bedeutet die Intensität I nimmt mit zunehmender Photonenfluenz ϕ immer weiter ab.

Zur Aufnahme eines Depletionsspektrums müssen wie in Abbildung 2.1 illustriert zwei Telexperimente durchgeführt werden. Trifft der durchstimmbare Spektroskopielaser im Photodissoziationsexperiment, hier dargestellt bei einer Photonenenergie von $E = 4$ eV, einen elektronischen Übergang, beispielsweise beim Sn_{13} -Cluster, der über dessen Dissoziationsschwelle liegt, fragmentiert ein Teil der Cluster im Molekularstrahl. Die isotrop abgestrahlten Fragmente können über eine Aperturblende herausgefiltert werden und die integrierten Massensignale mit und ohne Spektroskopielaser bilden das Verhältnis I/I_0 bei dieser Photonenenergie. Separat davon wird die Photonenfluenz ϕ in Abhängigkeit der Photonenenergie mit einem Leistungsdetektor registriert. Diese stellt das Integral der Photonenflussdichte über die Pulsdauer des Spektroskopielasers dar, wobei angenommen wird, dass sich die Cluster auf der Zeitskala des Laserpulses nicht bewegen. Der aus beiden Telexperimenten zusammengesetzte Absorptionsquerschnitt σ ist ein Maß für die Wahrscheinlichkeit der Wechselwirkung zweier Teilchen, hier der lichtinduzierten Absorption eines Photons.

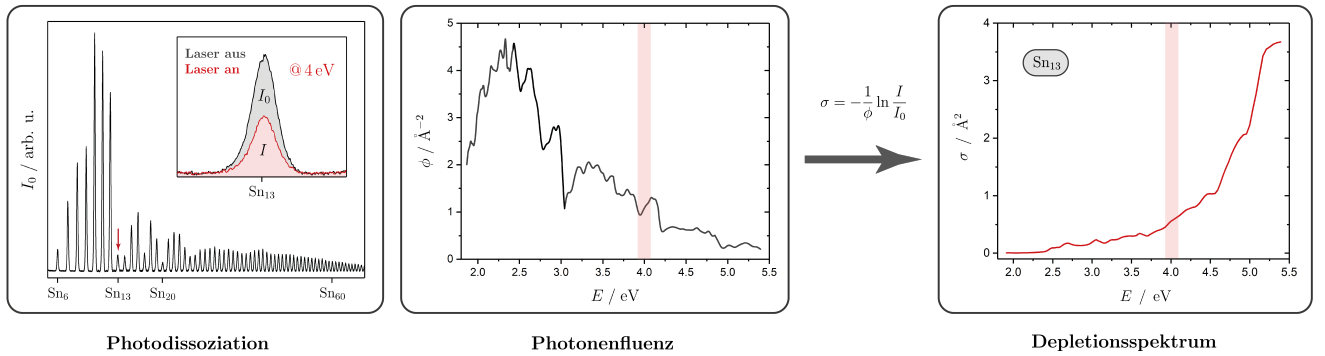


Abb. 2.1: Die Aufnahme von Depletionsspektren erfolgt unter Durchführung zweier Telexperimente: Die clusterspezifische Photodissoziations- und die Photonenfluenzmessung liefern den Absorptionsquerschnitt in Abhängigkeit der Photonenenergie unter Zuhilfenahme des Lambert-Beer-Gesetzes, hier dargestellt für den Sn_{13} -Cluster.

Depletionsspektren können auch bei Photonenenergien unterhalb der Dissoziationsschwelle erhalten werden, wenn die Photonenfluenz ausreichend hoch ist, um Multiphotonenabsorption zu ermöglichen. Gleichung 2.3 liefert einen Ausdruck zur Bestimmung des Absorptionsquerschnitts für die anschließende Absorption eines zweiten Photons, wenn angenommen wird, dass beide Teilabsorptionsprozesse mit gleicher Wahrscheinlichkeit ablaufen.

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{\sigma_1 - \sigma_2} \left(\sigma_1 e^{-\sigma_2\phi} - \sigma_2 e^{-\sigma_1\phi} \right) \stackrel{\sigma_1 \approx \sigma_2}{\approx} (1 + \sigma\phi) e^{-\sigma\phi} \quad (2.3)$$

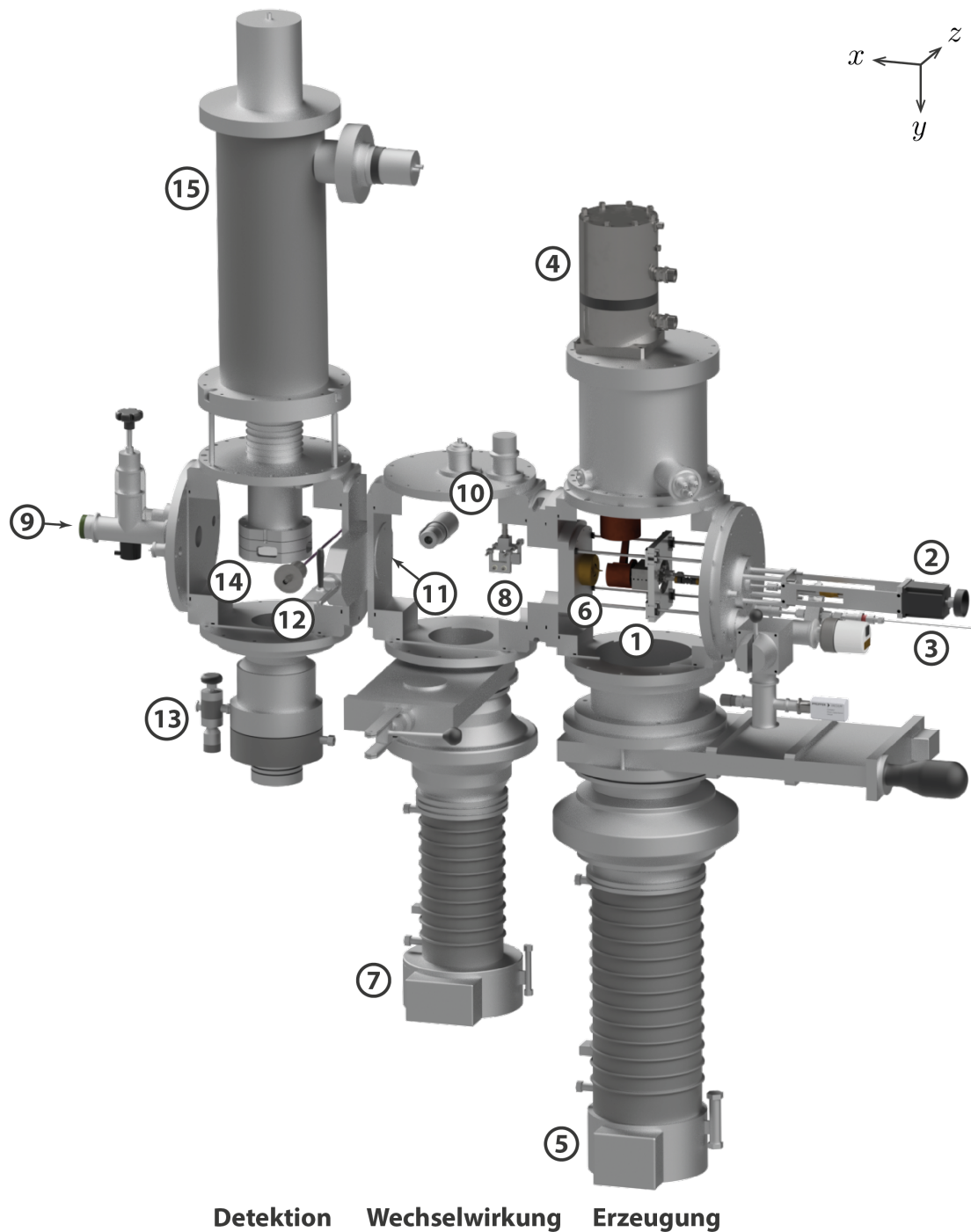
Führt lediglich die Photoabsorption zur Fragmentation des Clusters, ist bei einer festen Photonenfluss ϕ die Depletion $1 - I/I_0$ des Zweiphotonenprozesses gegenüber der des Einphotonenprozesses erniedrigt. Die Anzahl der beteiligten Photonen lässt sich durch Variation der Photonenfluss einstellen. Dabei ist zu beachten, dass Ein- und Mehrphotonenprozesse auch simultan auftreten können. [34, 47, 48]

2.1.2 Experimenteller Aufbau

Das Experiment zur Photodissoziationsspektroskopie wird in drei Teilen erklärt. Cluster werden zunächst in einer Molekularstrahlapparatur erzeugt und thermalisiert, wechselwirken dort mit einem elektrischen Feld und den Strahlungsquellen und werden abschließend massenspektrometrisch detektiert. Das Lasersystem umfasst neben der Verdampfung des Probenmaterials, die Ionisation der Cluster und den Aufbau für die UV-Vis-Spektroskopie. Zuletzt ist die elektrische Steuerung von Bedeutung, die beide apparativen Teile verbindet und die Datenerfassung ermöglicht.

Molekularstrahlapparatur

Abbildung 2.2 gibt eine maßstabsgetreue Übersicht der aus drei Hochvakuumkammern bestehenden Molekularstrahlapparatur, wobei die Flansche an den Würfeln in $\pm z$ -Richtung zur Darstellung der inneren Komponenten ausgeblendet wurden. In einer Laserverdampfungsquelle **1** in der **Erzeugungskammer**, schematisch dargestellt in Abbildung 2.6, wird ein mit 10 Hz gepulster Molekularstrahl optional gekühlter Cluster erzeugt. Dazu wird der Verdampfungslaser über eine Linse auf einen translatierenden und rotierenden Probenstab, angetrieben über einen Schrittmotor **2**, fokussiert und ein Plasma des verdampften Materials gebildet. Das Plasma wird durch einen Helimpuls über ein Magnetventil (Parker Series 9, Öffnungszeit: 500 – 2000 μs , Heliumvordruck: 5 – 10 bar über Zuleitung **3**) abgekühlt, wodurch die Aggregation zu Clustern ermöglicht wird. Das Helium-Cluster-Gemisch strömt durch eine Kupferdüse (Länge: 30 mm, Durchmesser: 2 mm), die über einen Heliumkryostaten **4** (Kaltkopf: Sumitomo DE-208R, Kompressor: CTI-Cryogenics 8200) im Betrieb bis auf $T_{\text{nozzle}} = 30 \text{ K}$ herabgekühlt werden kann. [49] Die Temperatur kann durch Heizen mit einer 50 W Heizpatrone eingestellt und mittels Siliciumdiode (Lakeshore DT-670B-CU-HT) und einer Kontrolleinheit (Lakeshore 321) registriert werden. Anschließend expandiert das Helium-Cluster-Gemisch effusiv in das durch eine Öldiffusionspumpe **5** (Leybold Heraeus DIF-3000, 3000 L s^{-1}) generierte Hochvakuum von im Betrieb $\sim 1 \cdot 10^{-4} \text{ mbar}$. In einem Abstand von 20 – 25 mm zur Kupferdüse befindet sich ein Strahlabschäler **6**, der zusammen mit der Druckdifferenz im Übergang zur **Wechselwirkungskammer** den sich in $+x$ -Richtung ausbreitenden Molekularstrahl formt und dabei einen Großteil des Heliums separiert. Das Hochvakuum in der darauffolgenden Druckstufe wird durch eine Öldiffusionspumpe **7** (Leybold Heraeus DIF-1000, 1000 L s^{-1}) generiert und beträgt $5 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$. Zur Untersuchung neutraler Cluster können geladene Cluster über an eine Elektrode **8** angelegte elektrische Spannung von wenigen hundert Volt aus dem Molekularstrahl in $+z$ -Richtung abgelenkt werden. Der Spektroskopielaser wird antikollinear zum Molekularstrahl in $-x$ -Richtung durch ein Magnesiumfluorid-Fenster **9** eingekoppelt und trifft die Cluster etwa in der Mitte der Wechselwirkungskammer. Im Fall der Spektroskopie neutraler Cluster bestehen zwei Möglichkeiten der anschließenden Photoionisation. Entweder wird eine Xenon-Blitzlampe **10** (Perkin Elmer FX1165, 10 Hz, 120 – 1150 nm bzw. 10,3 – 1,1 eV, $\leq 500 \text{ mJ}$ pro Blitz) oder, nach der Separation der Fragmente über eine Nickel-Aperturblende **11** (Durchmesser: 3 mm) beim Übergang in die **Detektionskammer**, ein F_2 -Excimerlaser verwendet, dessen Leistung über einen selbstgebauten pyroelektrischen Detektor **12** überwacht wird. Eine Turbomolekularpumpe **13** (Leybold Turbovac, 360 L s^{-1}) evakuiert die Detektionskammer auf $1 \cdot 10^{-7} \text{ mbar}$. Die kationischen Cluster werden mit Hilfe eines orthogonalen Flugzeitmassenspektrometers (TOF-MS) im Wiley-McLaren-Aufbau [50] detektiert. Hierzu werden die



Detektion Wechselwirkung Erzeugung

Abb. 2.2: Molekularstrahlapparat in maßstabsgetreuer Darstellung, die sich aus drei Vakuumkammern zusammensetzt. In der ersten Kammer (von rechts nach links) werden die Cluster erzeugt und thermalisiert. In der zweiten Kammer bildet sich ein Molekularstrahl, der mit einem elektrischen Feld und Strahlungsquellen wechselwirkt und in der dritten Kammer werden die Cluster massenspektrometrisch detektiert. Für eine detaillierte Beschreibung der Teilkomponenten wird auf den Text verwiesen.

Cluster über drei in $-y$ -Richtung angeordnete feinmaschige Nickelnetze **14** über einen Hochspannungspuls von 2–4 kV an den unteren beiden Netzen (oberes Netz ist geerdet) auf die Detektionseinheit **15** beschleunigt und nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis m/q getrennt. Dort treffen die Cluster nach einer Strecke von 80 cm zu unterschiedlichen Flugzeiten auf den mit einem stark negativen Potential von -35 kV versehenen Even-Cup ^[51], wo beim Auftreffen Sekundärelektronen herausgeschlagen werden. Diese regen einen Szintillator elektronisch an, der wiederum Photonen emittiert, die auf einen Photomultiplier (Hamamatsu H11934-200) treffen. Dieser besteht aus einer Photokathode und einem weiterem Sekundärelektronenvervielfacher zur Generation eines elektrischen Messsignals. Ein digitales Speicheroszilloskop dient dem Auslesen und der Speicherung von Massenspektren.

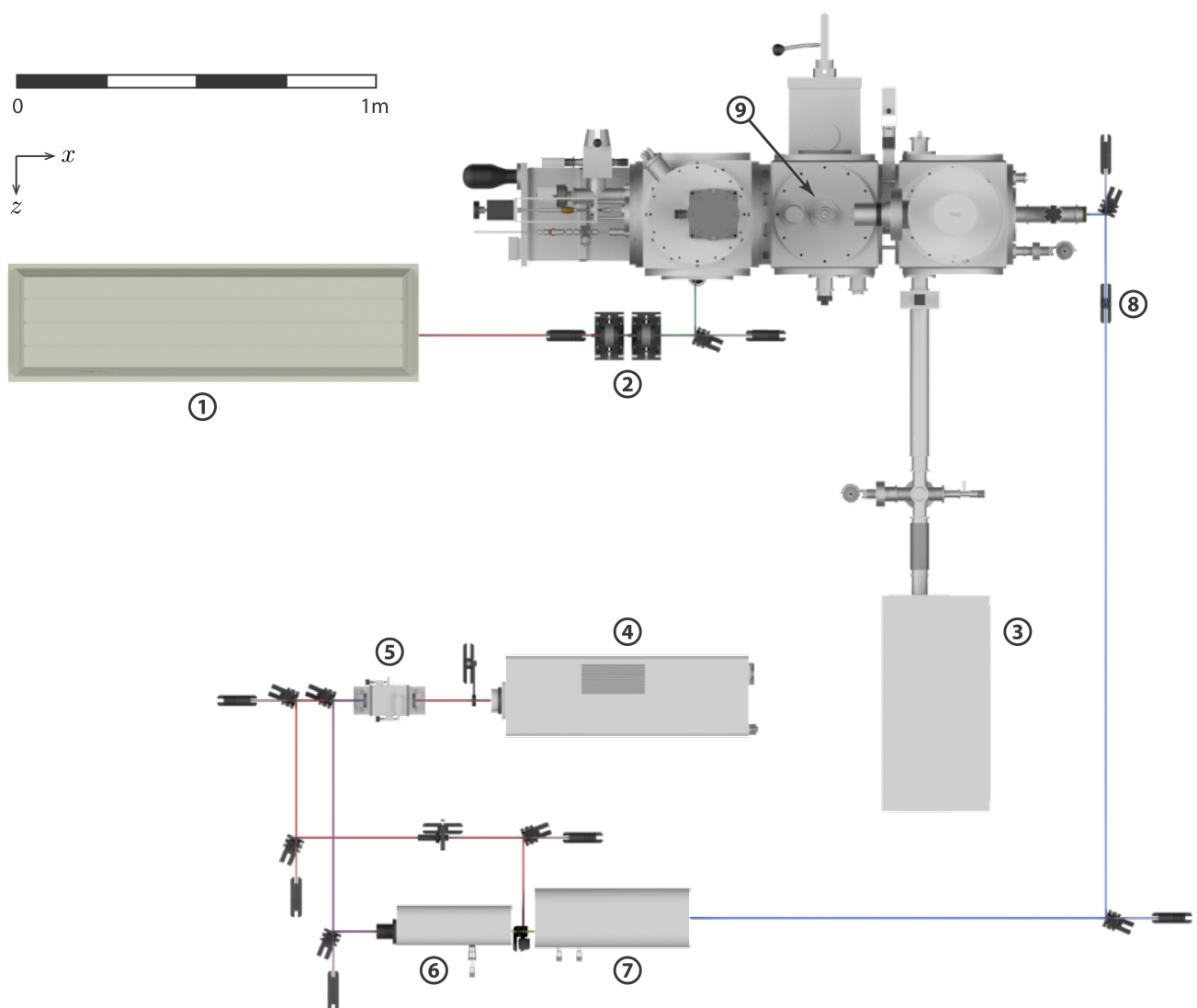


Abb. 2.3: Molekularstrahlapparatur und Lasersystem in maßstabsgetreuer Darstellung. Es werden Laser zur Verdampfung und Clusterbildung, zur UV-Vis-Spektroskopie und zur Ionisation der Cluster eingesetzt. Für eine detaillierte Beschreibung der Teilkomponenten wird auf den Text verwiesen.

Lasersystem

Das in Abbildung 2.3 zusammen mit der Molekularstrahlapparatur dargestellte Lasersystem besteht aus drei Lasern zur Ablation des Probenmaterials, zur Photoionisation neutraler Cluster und zur UV-Vis-Spektroskopie. Für den Verdampfungsprozess wird das Strahlprofil eines Nd:YAG-VerdampfungsLasers 1 (Spectra Physics Quanta-Ray Lab-130, 10 Hz, 1064 nm, ≤ 450 mJ pro Puls, 7 ns, Profildurchmesser: 8 mm) auf die Größe der β -Bariumborat-Kristalle (BBO) kollimiert, die für die Erzeugung der zweiten Harmonischen 2 (SHG, 532 nm, 20–30 mJ pro Puls) oder dritten Harmonischen (THG, 355 nm, 10–15 mJ pro Puls) benötigt werden. Über entsprechende dichroitische Spiegel kann die Laserstrahlung in die Laserverdampfungsquelle eingekoppelt werden. Die Photoionisation in der Detektionskammer erfolgt durch einen F₂-Excimerlaser 3 (Lambda Physik OPTex, 10 Hz, 157 nm bzw. 7,89 eV, $\leq 1,5$ mJ pro Puls, 5–10 ns, Rechteckprofil: 7,0 mm \times 3,5 mm) dessen Strahlengang separat über eine Turbomolekularpumpe (Pfeiffer TPU-060, 50 L s⁻¹) auf $1 \cdot 10^{-7}$ mbar evakuiert wird. Das durchstimmbare UV-Vis-Lasersystem und die physikalischen Grundlagen nichtlinearer Prozesse wurden bereits ausgiebig beschrieben [52, 53], weshalb hier nur die wesentlichen Komponenten erläutert werden. Ausgangspunkt des UV-Vis-Lasersystem ist ein Nd:YAG-Spektroskopielaser 4 (Thales Compact 5030 DNS, 5 Hz, 1064 nm, < 500 mJ pro Puls, 7 ns, Profildurchmesser: 8 mm), dessen Laserstrahlung nach Passieren eines UV-Filters eine Verdreifachereinheit 5 (THG, 355 nm, 116 mJ pro Puls, Profilfläche: 36 mm²) durchläuft. Über dichroitische Spiegel werden die dritte Harmonische und die Fundamentale des Spektroskopielasers separat voneinander umgelenkt, wovon erstere einen optisch parametrischen Oszillator 6 (OPO, GWU VisIR2-uld, 412–2550 nm, Zerstörschwelle: 0,75 J cm⁻², 5 ns) pumpt. Beim Eintritt in die OPO-Einheit wird das Strahlprofil der THG auf die Größe der optischen Bauteile des OPOs über ein Teleskop angepasst. Die OPO-Einheit selbst besteht aus einem Resonator (Porroprisma und Resonatorspiegel), in dessen Strahlengang einer von zwei BBO-Kristallen eingesetzt werden kann. In dem jeweiligen BBO-Kristall werden durch nichtlineare Dreiwellenmischung [54] aus der Pumpstrahlung zwei ausgehende Strahlen, die Idler- (IW) und Signalwelle (SW), erzeugt ($E_{\text{Pump}} = E_{\text{IW}} + E_{\text{SW}}$), wobei die intensivere und stabilere Signalwelle resonant zurück- und die Idlerwelle ausgekoppelt wird. Durch Drehung des jeweiligen BBO-Kristalls über einen kalibrierten Schrittmotor lässt sich die Energie der erzeugten Strahlen durchstimmen, sodass spezifische Energiebereiche für den „blauen“ ($E_{\text{SW}} = 410–510$ nm bzw. 3,02–2,43 eV) und „roten“ BBO-Kristall ($E_{\text{SW}} = 504–664$ nm bzw. 2,46–1,87 eV) erhalten werden. Im Anschluss entfernt ein UV-Filter Reste der Pumpstrahlung und ein Kompensator gleicht den Strahlversatz bezüglich jedes Drehwinkels aus. Im Anschluss an den OPO folgt eine Einheit zur Harmonischen Generation 7 (OPO-HG), die zwei weitere in Reihe angeordnete BBO-Kristalle (BBO1 und BBO2) beinhaltet und entweder zur Frequenzverdopplung (SHG) oder Summenfrequenzmischung (SFG) genutzt werden kann. Die Generation der SFG über zusätzliches Einkoppeln der nichtkonvertierten Fundamentalen des Spektroskopielasers mit der Signalwelle unter Verwendung dichroitischer Spiegel, einer Apertur und eines Periskops erhöht die Puls-zu-Puls-Stabilität sowie die Intensität der erzeugten summenfrequenzgemischten Strahlung im Bereich der Entartung des OPO bei 355 nm. [55] Das Auskoppeln der Strahlung gewünschter Energie wird beim Austritt aus der OPO-HG über ein Pellin-Broca-Prisma realisiert. Mit Hilfe des SHG- und des SFG-Prozesses in der OPO-HG wird auch die Erzeugung von UV-Strahlung bis zur minimalen Wellenlänge bzw. maximalen Energie von 230 nm bzw. 5,39 eV ermöglicht. Der Aufbau bedingt das Durchstimmen von sieben spektralen Teilbereichen, um ein lückenloses Depletionsspektrum aufzunehmen. Tabelle 2.1 gibt eine Zusammenfassung der hierfür zu verwendenden BBO-Kristalle des OPOs und der OPO-HG. Es sei darauf hingewiesen, dass die dichroitischen Spiegel zum Einkoppeln der Laserstrahlung in die Apparatur für die spektralen Teilbereiche ohne Verwendung der SHG oder SFG (Vis1 und Vis2) gewechselt werden müssen. Optional können weitere optische Filter 8 (Thorlabs NDUV501A–506A: 200–400(1200) nm, Transmission 79–25 %, NE501A–550A: 400–650 nm, Transmission 79–0,005 %) zur Intensitätsabschwächung der Laserstrahlung eingebaut

Tab. 2.1: Spektralbereiche des durchstimmbaren UV-Vis-Lasersystems unter Angabe der verwendeten BBO-Kristalle in der OPO- und OPO-HG-Einheit.

Spektralbereich	E / eV	λ / nm	OPO	OPO-HG	
			BBO	BBO	Prozess
UV1	5,39 – 4,77	230 – 260	blau	1	SHG
UV2	4,92 – 4,40	252 – 282	rot	1	SHG
UV3	4,46 – 3,50	278 – 354	blau	1	SHG
UV4	4,19 – 3,54	296 – 350	rot	2	SFG
UV-Vis	3,63 – 3,04	342 – 408	rot	2	SFG
Vis1	3,02 – 2,43	410 – 510	blau	–	–
Vis2	2,46 – 1,87	504 – 664	rot	–	–

werden. Die Photonenfluenz wird mittels eines pyroelektrischen Energiemonitors **9** (Thorlabs ES111C, Kalibrierung: $432,819 \text{ V} \hat{=} 1 \text{ J}$) an der Position, wo der Spektroskopielaser in etwa das Clusterpaket trifft, in der evakuierten Apparatur gemessen.

Elektrische Steuerung und Datenerfassung

Entscheidend für die Gewährleistung hoher Signalintensitäten und Puls-zu-Puls-Stabilitäten in den Massenspektren ist eine exakte zeitliche Taktung des Photodissoziationsexperiments. Ein Schema zur elektronischen Steuerung sowie zur Datenakquise des Experiments ist in Abbildung 2.4 dargestellt. Der Taktgeber der mit 10 Hz betriebenen Molekularstrahlapparatur ist der Pulsgenerator (**PG1**, Parker Iota One), der die Öffnungszeit des Heliumventils festlegt und auf den alle darauffolgenden Geräte synchronisiert sind. Mit einem weiteren Pulsgenerator (**PG2**, Berkeley Nucleonics Corp Model 500) wird der relative zeitliche Versatz zum Öffnungszeitpunkt des Heliumventils von Schrittmotor (Probenstab), Verdampfungslaser, Blitzlampe, Spektroskopielaser, Ionisationslaser und Hochspannungsschalter des TOF-MS (Behlke GHTS60) individuell festgelegt. Das 10 Hz-Messsignal des Photomultipliers (Detektor TOF-MS) wird zusammen mit dem 5 Hz-Q-Switch-Signal des Spektroskopielasers, das angibt wann der Laser ausgelöst hat, in einem Signalumschalter (**Switch**) in einer 1:1-Taktung zusammengeführt und in einen Kanal mit und einen Kanal ohne Spektroskopielaser aufgeteilt. So kann die simultane Aufnahme von ungestörten und verarmten Massenspektren im alternierenden Schuss-zu-Schuss-Betrieb sichergestellt werden. Beide Kanäle werden auf ein digitales Speicheroszilloskop (**DSO1**, LeCroy WaveRunner 6100A) übertragen, das über das Ausgangssignal an das TOF-MS ausgehend vom **PG2** getriggert wird. Im Fall der Photonenflussmessung des Spektroskopielasers lässt sich hierüber auch der Energiemonitor auslesen, wenn der Q-Switch des Spektroskopielasers als Trigger verwendet wird. Bei der Messung neutraler Cluster lässt sich die Intensität des Ionisationslasers mit Hilfe des selbstgebauten Energiemonitors über ein zweites Oszilloskop (**DSO2**, Tektronix TDS220) überwachen, das ebenfalls über das Ausgangssignal an das TOF-MS getriggert wird. Die Erfassung der Rohdaten erfolgt über einen PC, bei dem die Software zur Steuerung der Kristallpositionen des OPOs und der OPO-HG (ScanMaster) im Austausch mit einem in LABVIEW geschriebenen Skript steht, was die Anzahl an Mittlungen der Massenspektren pro Kanal, den ausgewählten Spektralbereich, die Start- und Endwellenlänge sowie die durchzustimmende Schrittweite festlegt. Die Massenspektrenpaare, bzw. die Photonenfluenzen im Fall des zweiten Telexperiments, bei einer bestimmten Photonenenergie werden als Rohdaten gesammelt und können über ein in MATLAB geschriebenes Skript weiter ausgewertet werden. Darin wird die Basislinienkorrektur der Massenspektren

und die Wahl der Integrationsgrenzen einer ausgewählten Clusterspezies festgelegt, die über das Lambert-Beer-Gesetz die Depletionspektren eines spektralen Teilbereichs liefern.

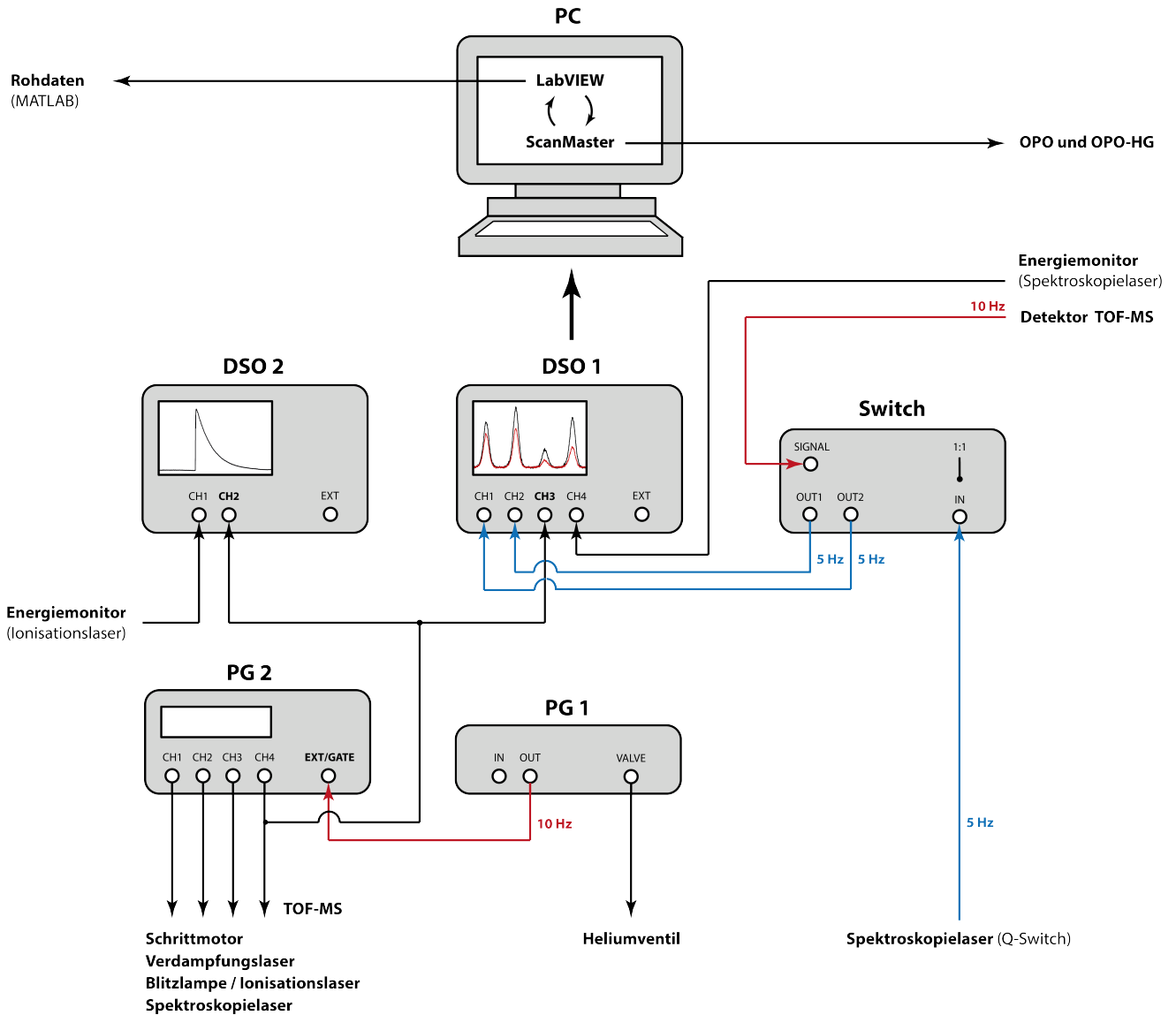


Abb. 2.4: Schema zur elektronischen Steuerung und Datenerfassung der gepulst betriebenen Molekularstrahlapparatur und des Lasersystems. Die Pulsgeneratoren (PG) dienen als 10 Hz-Taktgeber des Experiments. Der Spektroskopielaser wird mit 5 Hz betrieben und über einen Signalumschalter (Switch) mit dem Detektorsignal abgestimmt. Die Massenspektren können über ein digitales Speicheroszilloskop (DSO) ausgelesen und an einen PC weitergegeben werden, der die angefahrenen Photonenenergien des OPOs und der OPO-HG festlegt und Rohdaten zusammenträgt.

2.1.3 Durchführung und Fehleranalyse

Die Messung der Depletion der Massensignale im Photodissoziationsexperiment setzt einerseits ausreichend hohe Signalintensitäten und aufgrund der alternierend aufgenommenen Massenspektren andererseits hohe Puls-zu-Puls-Stabilitäten voraus. Zentrale Parameter hierfür sind unter anderem die Öffnungsdauer des Heliumventils, der Helium-Vordruck, die eingetragene Energie und der Einschusszeitpunkt des Verdampfungslasers, die Düsentemperatur sowie der Zeitpunkt des Schaltens der Hochspannungsnetze im TOF-MS, deren Wahl stark vom zu verdampfenden Probenmaterial und dem gewünschten Clustergrößenbereich abhängt. Ebenfalls spielt die Energie und der Einschusszeitpunkt des Spektroskopielasers eine wichtige Rolle. Ist die Energie zu hoch gewählt, müssen unter Umständen zusätzlich auftretende Konkurrenzprozesse wie die Multiphotonenabsorption berücksichtigt werden. Werden die Cluster zu knapp hinter der Aperturblende getroffen, gelangen Fragmente in das TOF-MS, die die Signalintensität kleinerer Spezies fälschlicherweise erhöhen. ^[35] Die sieben spektralen Teilbereiche müssen individuell in die evakuierte Molekularstrahlapparatur eingekoppelt werden, wobei durch Begutachtung des Strahlprofils und Energiemessung hinter dem Strahlabschaler und in der Mitte der Wechselwirkungskammer eine optimale örtliche Überlappung mit dem Molekularstrahl sichergestellt wird. Die Massenspektren werden üblicherweise 200–300 Mal pro Kanal gemittelt und die Messung eines spektralen Teilbereichs bis zu zehn Mal an verschiedenen Tagen wiederholt, um verlässliche Depletionsspektren zu erhalten. Die Messung der Photonenfluenz eines spektralen Teilbereichs erfolgt zwei Mal für jede Messreihe der Photodissoziation. Da das Einkoppelfenster in der Detektionskammer im Laufe einer Messung durch neutrale Spezies, die nicht im TOF-MS abgelenkt werden, beschichtet wird, sinkt die von den Clustern gesehene Photonenfluenz kontinuierlich aufgrund von Absorption. Durch Energiemessung vor und nach der Messreihe lässt sich die Photonenfluenz der Einzelmessungen linear interpolieren. Abbildung 2.5 zeigt den Verlauf der Photonenfluenz als Funktion der Energie, sowie die in den spektralen Teilbereichen auftretenden Schwankungen. Besonders die spektralen Teilbereiche UV1, UV2 und UV3, die den SHG-Prozess in der OPO-HG-Einheit verwenden, weisen ein hohes Maß an zeitlicher Instabilität auf, die sich auch in den Depletionsspektren widerspiegelt und durch häufige Durchführung des Photodissoziationsexperiments minimiert werden muss. Führt eine zu hohe Leistung der UV-Vis-Laserstrahlung zu einer annähernd vollständigen Depletion oder liegt Multiphotonenabsorption vor, kann die Photonenfluenz durch den Einbau von UV-Filtern gezielt abgeschwächt werden.

Neben experimentellen Fehlerquellen sollen auch photophysikalische Ursachen nicht unerwähnt bleiben. Diese beruhen auf bereits angedeuteten Konkurrenzprozessen zur Photodissoziation als Folge der Einphotonenabsorption. Da durch die Existenz solcher die Wahrscheinlichkeit für die Dissoziation herabgesetzt wird, stellt der im Experiment bestimmte Absorptionsquerschnitt lediglich eine untere Schranke zum tatsächlichen Absorptionsquerschnitt dar. Das Depletionsspektrum entspricht also genau dann dem Absorptionsspektrum, wenn solche Konkurrenzprozesse ausgeschlossen werden können. Mehrphotonenabsorption, die zur Fragmentation der Cluster führt, wurde bereits angesprochen und kann, zumindest prinzipiell, durch eine Modifikation des Lambert-Beer-Gesetzes berücksichtigt werden. Eine Ionisation der Cluster kann zwar auch zu deren Fragmentation führen, ist aber in der Nähe des Ionisationspotentials unwahrscheinlich. Die Signalintensitäten der ionisierten Spezies werden dann deutlich erhöht und der Absorptionsquerschnitt wird verfälscht. Bei Zinnclustern ist beispielsweise ab einer Clustergröße von etwa 40 Atomen zu erwarten, dass die Ionisation bei 5,4 eV als Konkurrenzprozess auftritt. ^[56] Mit zunehmender Größe besitzen die Cluster eine wachsende Dichte an elektronischen Zuständen und eine mit $(3N - 6)$ -skalierende Anzahl an Schwingungsfrequenzen. Alternative Relaxationskanäle die sowohl strahlungslos als auch unter Aussendung infraroter, sichtbarer oder ultravioletter Strahlung stattfinden, werden zunehmend wahrscheinlicher. Die quantenchemische Beschreibung dieser Relaxationskanäle wird in Kapitel 3.1.2 vertieft.

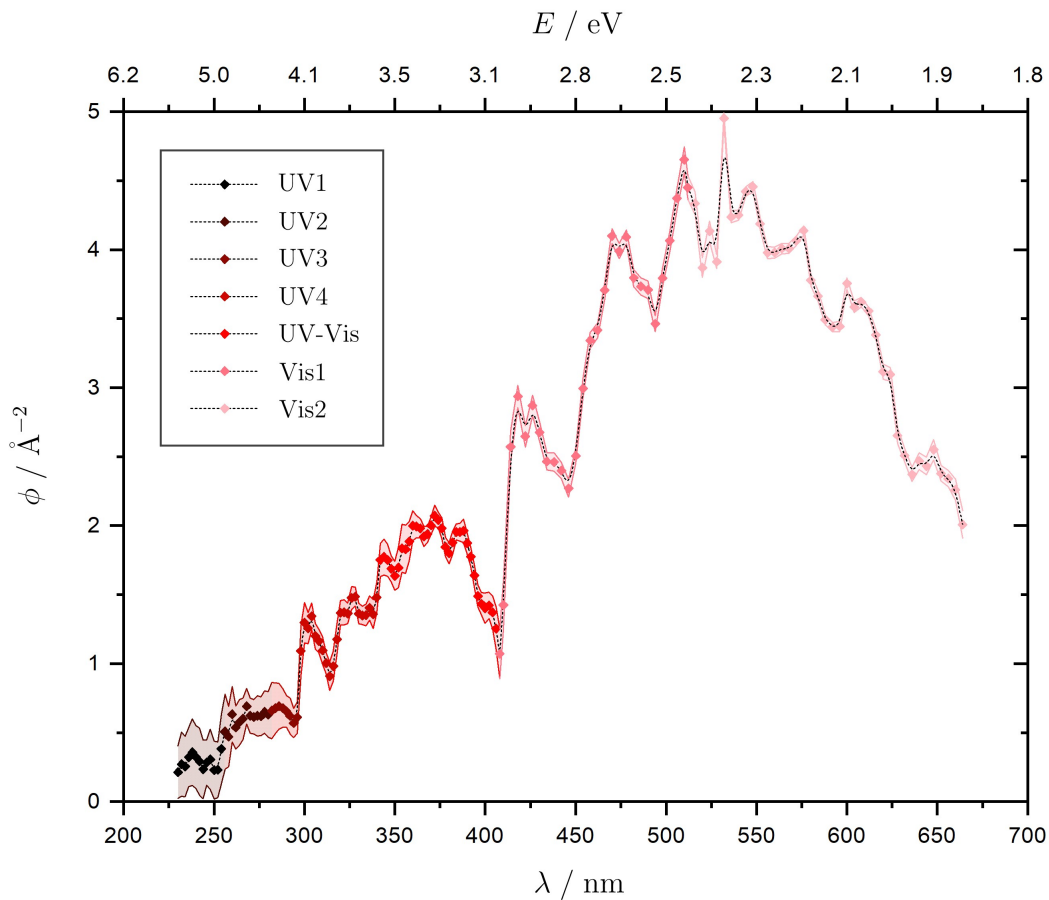


Abb. 2.5: Photonenfluenz ϕ der sieben Spektralbereiche in Abhängigkeit der Wellenlänge λ bzw. der Photonenenergie E . Die Fehlergrenzen ergeben sich aus der Standardabweichung der Messschwankungen über zehn Einzelmessungen innerhalb eines jeden Spektralbereichs.

2.2 Elektrische und magnetische Molekularstrahlableitung

Neben der Photodissoziationsspektroskopie wurden auch Ergebnisse der elektrischen und magnetischen Molekularstrahlableitung zur Charakterisierung dielektrischer und magnetischer Eigenschaften neutraler Cluster berücksichtigt. Die hierfür genutzte Molekularstrahlapparatur, das Prinzip der Messungen und die Deutung von Ablenkprofilen soll im Folgenden grundlegend vorgestellt werden. Auf weiterführende Literatur sei an dieser Stelle verwiesen. ^[37, 57]

2.2.1 Prinzip der Messungen

Der experimentelle Aufbau ist in Abbildung 2.6 schematisch dargestellt und weist einige Parallelen zur Molekularstrahlapparatur der Photodissoziationsspektroskopie auf. So werden die Cluster in einer vergleichbaren Laserverdampfungsquelle gebildet, die die SHG 2 eines Nd:YAG-VerdampfungsLasers 1 nutzt, um durch Ablation ein Plasma eines Probenstabs 3 zu bilden, das daraufhin in einer mit 10 Hz gepulsten Helium-Atmosphäre 4 abgekühlt wird. Eine Kupferdüse 5 (Länge: 59 mm, Durchmesser: 2 mm) kann über einen Helium-Kryostaten im Betrieb bis auf $T_{\text{nozzle}} = 8 \text{ K}$ abgekühlt werden. ^[58] In einem Abstand von 15 mm zur Kupferdüse befinden sich zwei Strahlabschäler 6. In der darauffolgenden Druckstufe kann der

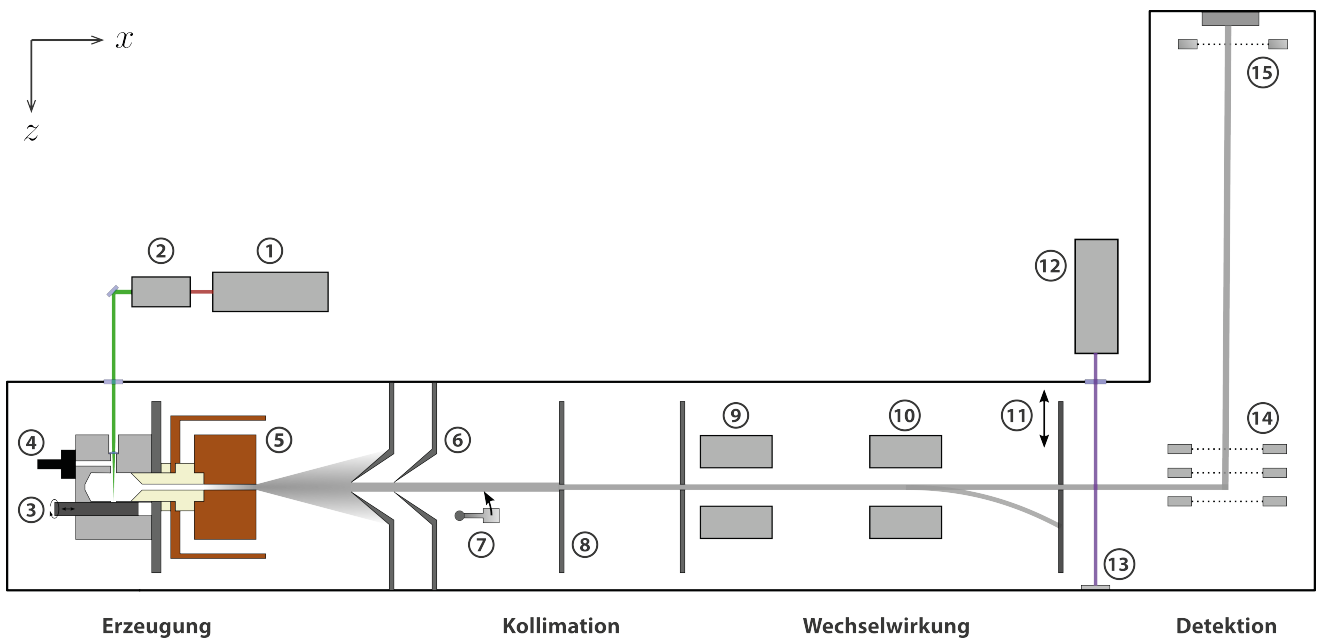


Abb. 2.6: Schematische, nicht-maßstabsgetreue Darstellung der Molekularstrahlapparatur. Die Cluster werden zunächst erzeugt und thermalisiert. Der entstehende Molekularstrahl wird kollimiert und zur Geschwindigkeitsmessung abgeschnitten, bevor er mit elektrischen und magnetischen Feldern wechselwirkt. Im letzten Schritt werden die Cluster positionselektiert, ionisiert und massenspektrometrisch detektiert. Für eine detaillierte Beschreibung der Teilkomponenten wird auf den Text verwiesen.

gebildete Molekularstrahl mittels einer mechanischen Verschlusseinheit 7 zu einem bekannten Zeitpunkt abgeschnitten werden. ^[59, 60] Zur weiteren Kollimation passiert der Molekularstrahl zwei Schlitzeblenden 8 ($0,2$ bzw. $0,4 \times 2,0 \text{ mm}^2$), bevor er die elektrischen Ablenkelektroden 9 (Länge: 160 mm) erreicht, die ein inhomogenes elektrisches Feld in $+z$ -Richtung durch eine Rabi-two-wire-Geometrie ^[61, 62] mit konstantem elektrischen Feldstärkegradienten ($E_z \leq 2,0 \cdot 10^7 \text{ V m}^{-1}$, Gradient: $dE_z/dz \leq 1,3 \cdot 10^{10} \text{ V m}^{-2}$, Spannung: $U \leq 30 \text{ kV}$) im Bereich des Molekularstrahls realisieren. Nach einer feldfreien Flugstrecke von 520 mm folgen drei Elektromagnete ^[63, 64], wovon der letzte Magnet 10 (Länge: 140 mm) genutzt wird, um ein inhomogenes magnetisches Feld in $+z$ -Richtung durch eine Rabi-two-wire-Geometrie ^[61, 62] mit konstantem magnetischen Flussdichtegradienten ($B_z = 1,3 \text{ T}$, Gradient: $dB_z/dz = 350 - 380 \text{ T m}^{-1}$, Stromstärke: $I = 14 \text{ A}$) im Bereich des Molekularstrahls zu realisieren. Eine erneute feldfreie Flugstrecke von 860 mm endet an einer in $\pm z$ -Richtung verschiebbaren Schlitzeblende 11 ($0,4 \times 2,0 \text{ mm}^2$) zur Aufnahme der Ablenkprofile. Die neutralen Cluster werden durch einen F_2 -Excimerlaser 12 photoionisiert, dessen Leistung über einen pyroelektrischen Energiemonitor 13 überwacht wird. Zusammen mit einem variierten Selektionszeitpunkt der mechanischen Verschlusseinheit lassen sich hierüber die Geschwindigkeitsverteilungen der Cluster in $+x$ -Ausbreitungsrichtung des Molekularstrahls bestimmen. ^[58] Die geladenen Cluster werden in einem Flugzeitmassenspektrometer 14 nach ihrem Masse-zu-Ladungsverhältnis auf einer Flugstrecke von circa 1700 mm aufgetrennt und über eine Detektionseinheit 15 bestehend aus zwei Mikrokanalplatten, einem Phosphorschirm und einem Photomultiplier nachgewiesen.

Die Aufnahme von Ablenkprofilen – elektrisch wie magnetisch – lässt sich als Abfolge zweier Teilerperimente, wie in Abbildung 2.7 illustriert, verstehen. In der Messung der Molekularstrahlablenkung werden die Intensitäten der integrierten Massensignale I_0 und I einer Clusterspezies, hier des GaSn_{10} , als Funktion

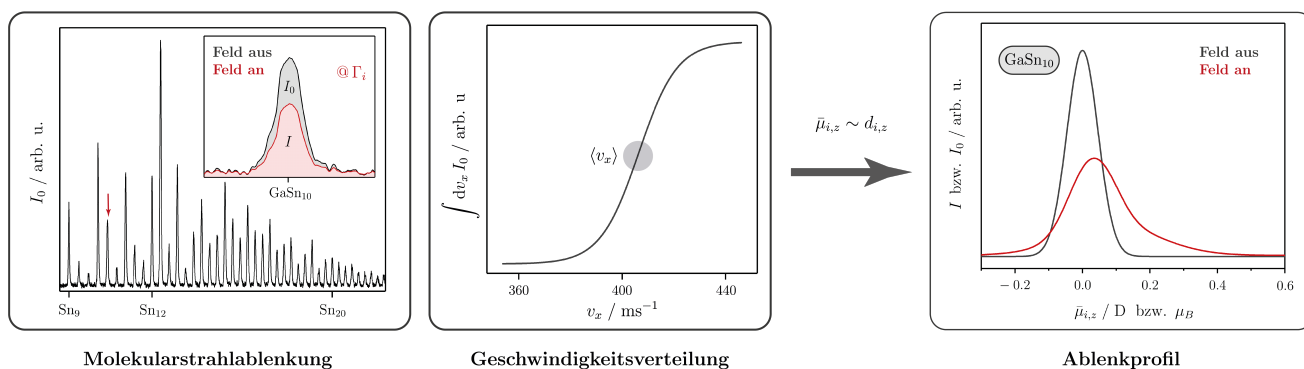


Abb. 2.7: Die Aufnahme von elektrischen und magnetischen Ablenkprofilen erfolgt unter Detektion der Massensignale mit und ohne Feld in Abhängigkeit der Schlitzblendenposition, hier dargestellt für den GaSn_{10} -Cluster. Um eine Vergleichbarkeit der Ablenkprofile zu gewährleisten, wird die Schlitzblendenposition mit apparativen Parametern, der Masse und Geschwindigkeit der Cluster verrechnet; letztere Größe wird in einem separaten Experiment ermittelt.

der Schlitzblendenposition $d_{i,z}$ in zufälliger Reihenfolge zuerst bei aus- und danach bei angeschalteter Feldstärke Γ_i mit $i \in \{\text{el}, \text{mag}\}$ verfolgt. Um Ablenkungsmessungen von Clustern verschiedener Massen m und Geschwindigkeiten v_x vergleichen zu können, die zudem unabhängig von apparativen Parametern wie A_i sind, wird die gemessene Ablenkung $d_{i,z}$ nach Gleichung 2.4 in eine gemittelte Projektion des elektrischen oder magnetischen Dipolmoments $\bar{\mu}_{i,z}$ auf die Feldrichtung z umgerechnet. [65]

$$d_{i,z} = \frac{A_i}{m v_x^2} \left(\frac{d\Gamma_i}{dz} \right) \bar{\mu}_{i,z} \quad (2.4)$$

Aus einer separat durchgeführten Messung der integrierten Geschwindigkeitsverteilung durch Variation des Zeitpunkts der mechanischen Verschlusseinheit relativ zum Ionisationszeitpunkt kann eine mittlere Geschwindigkeit $\langle v_x \rangle$ der Cluster abgeleitet werden. Diese ist stark abhängig von der Düsentemperatur T_{nozzle} und gibt Auskunft über die Translationstemperatur der Cluster. [64] Die Beurteilung und Interpretation der Ablenkprofile erfolgt durch direkten Vergleich mit den unabgelenkten Profilen ohne Einfluss des äußeren Feldes sowie mit entsprechenden Simulationen.

2.2.2 Deutung von Ablenkprofilen

Die Grundlage das Ablenkverhalten von Clustern in inhomogenen elektrischen und magnetischen Feldern zu verstehen, ist die zugrundeliegende Aufspaltung diskreter Energieniveaus unter Einfluss des entsprechenden Feldes. Die als Stark- und Zeeman-Effekt aus der Atomphysik bekannten Phänomene lassen sich auch auf molekulare Systeme wie Cluster unter Berücksichtigung ihrer elektronischen, Schwingungs-, Spin- und Rotationsfreiheitsgrade sowie deren Kopplung untereinander übertragen. Die Temperatur im Experiment bestimmt hierbei, zu welchem Grad die Freiheitsgrade angeregt vorliegen. Da die Cluster im Molekularstrahl wechselwirkungsfrei mit ihrer Umgebung angenommen werden, ist nicht davon auszugehen, dass die verschiedenen Freiheitsgrade im thermischen Gleichgewicht miteinander stehen, weshalb verschiedene Temperaturen postuliert werden müssen. Unter den gegebenen experimentellen Bedingungen und für die in dieser Arbeit untersuchten Systeme konnte gezeigt werden, dass für Düsentemperaturen $T_{\text{nozzle}} \geq 50 \text{ K}$ näherungsweise gilt $T_{\text{vib}} \approx T_{\text{nozzle}}$ und für $T_{\text{nozzle}} < 50 \text{ K}$ gilt $T_{\text{vib}} > T_{\text{nozzle}}$ sowie $T_{\text{trans}} \leq T_{\text{rot}} < T_{\text{vib}}$. [43, 64] Typische Werte für Translations-, Rotations- und Schwingungstemperatur bei

einer Düsentemperatur von $T_{\text{nozzle}} = 16 \text{ K}$ sind $T_{\text{trans}} = 5 - 20 \text{ K}$, $T_{\text{rot}} = 10 - 25 \text{ K}$ und $T_{\text{vib}} = 30 - 50 \text{ K}$. Im Folgenden werden die physikalischen Grundlagen zur Interpretation elektrischer und magnetischer Ablenkprofile vorgestellt.

Elektrische Molekularstrahlableitung

Zur Beschreibung der Aufspaltung der Energieniveaus unter dem Einfluss eines elektrischen Feldes \mathbf{E} , kann die potentielle Energie $E_{\text{Stark}} = -\boldsymbol{\mu}_{\text{el}}\mathbf{E}$ eines elektrischen Dipols betrachtet werden. Hierbei wird der elektrische Dipolmomentvektor $\boldsymbol{\mu}_{\text{el}}$ eingeführt, der die räumliche Ladungstrennung entlang des Moleküls charakterisiert. Cluster können ein von null verschiedenes permanentes elektrisches Dipolmoment $\boldsymbol{\mu}_{\text{el},0}$ besitzen, wenn sie polar sind. Zusätzlich besitzen sie ein durch das elektrische Feld induziertes elektrisches Dipolmoment $\boldsymbol{\mu}_{\text{el},\text{ind}}$, welches die Verzerrung der Ladungsdichteverteilung im Molekül angibt. Dieses induzierte elektrische Dipolmoment lässt sich wiederum über eine Taylorentwicklung in Potenzen der in z -Richtung wirkenden elektrischen Feldstärke E_z entwickeln, sodass in erster Ordnung als einzig dominanter Term die elektrische Polarisierbarkeit α_{el} resultiert.

$$\mu_{\text{el},z} = \mu_{\text{el},0} + \mu_{\text{el},\text{ind}} \quad \text{mit} \quad \mu_{\text{el},\text{ind}} = \alpha_{\text{el}}E_z + \mathcal{O}(E_z^2) \quad (2.5)$$

Ausgangspunkt zur Beschreibung der elektrischen Ablenkung ist das Modell des starren Rotators im schwachen elektrischen Feld ($\boldsymbol{\mu}_{\text{el}}\mathbf{E} \ll k_B T_{\text{rot}}$). Die Rotationsbewegung der Moleküle wird hier nicht durch das äußere elektrische Feld beeinflusst und die Wechselwirkung lässt sich im Rahmen der Störungstheorie erster Ordnung (engl. *first-order perturbation theory*, FOPT) schreiben. Es werde weiter angenommen, das Molekül sei ein sphärischer Rotator. Während diese Näherung für kleine Abweichungen von der sphärischen Symmetrie brauchbar ist, muss ihre Anwendbarkeit bei beispielsweise stark prolaten Clustern mit großen permanenten Dipolmomenten kritisch hinterfragt werden. ^[34, 39]

Da im Experiment nicht ein einziges, sondern ein Ensemble an Teilchen untersucht wird, muss ein Ausdruck für die Dipolmomentverteilungsfunktion $\rho(\bar{\mu}_{\text{el},z})$ erhalten werden, die die Wahrscheinlichkeit beschreibt, ein Teilchen bei der Ablenkung $d_{\text{el},z}$ bzw. einem gemittelten elektrischen Dipolmoment $\bar{\mu}_{\text{el},z}$ zu finden (vgl. Gleichung 2.4). Diese kann über die Zustandsfunktion eines kanonischen Ensembles gewonnen werden und liefert nach Gleichung 2.6 eine symmetrische Verbreiterung um $\bar{\mu}_{\text{el},z} = 0$. ^[37]

$$\rho(\bar{\mu}_{\text{el},z}) = \frac{1}{2\mu_{\text{el},0}} \ln \left(\frac{\mu_{\text{el},0}}{|\bar{\mu}_{\text{el},z}|} \right) \quad (2.6)$$

Eine Faltung dieser Verteilungsfunktion mit dem unabgelenkten Strahlprofil ohne Feld (Gaußfunktion) liefert dann die gemessene Observable, das Ablenkprofil mit Feld. Aus der Auswertung des Ensemble-Mittelwerts der Ablenkung $d_{\text{el},z}$ folgt, dass die relative Verschiebung des Ablenkprofils in Feldrichtung mit Werten $\langle \bar{\mu}_{\text{el},z} \rangle > 0$ direkt mit der Polarisierbarkeit α_{el} in Verbindung gebracht werden kann.

$$\langle d_{\text{el},z} \rangle = \frac{A_{\text{el}}}{mv_x^2} \left(\frac{dE_z}{dz} \right) \alpha_{\text{el}} E_z \sim \langle \bar{\mu}_{\text{el},z} \rangle \quad (2.7)$$

Analog lässt sich die Verbreiterung des Ablenkprofils, ausgedrückt über die veränderte Varianz der Gaußverteilung mit Feld in Bezug auf die ohne Feld, mit dem permanenten Dipolmoment $\mu_{\text{el},0}$ verbinden.

$$\langle d_{\text{el},z}^2 \rangle - \langle d_{\text{el},z} \rangle^2 = \frac{A_{\text{el}}^2}{(mv_x^2)^2} \left(\frac{dE_z}{dz} \right)^2 \frac{\mu_{\text{el},0}^2}{9} \sim \langle \bar{\mu}_{\text{el},z}^2 \rangle - \langle \bar{\mu}_{\text{el},z} \rangle^2 \quad (2.8)$$

Im Fall einer perfekten sphärischen Symmetrie des Clusters verschwindet das permanente Dipolmoment und das abgelenkte Strahlprofil besitzt dieselbe Form wie das unabgelenkte Strahlprofil. Da das permanente Dipolmoment streng durch die Geometrie des Clusters vorgegeben ist, kann die Verbreiterung des Ablenkprofils mit dem permanenten Dipolmoment in Verbindung gebracht werden. Das induzierte Dipolmoment hingegen richtet sich mit dem elektrischen Feld aus und führt so zu einer einseitigen Verschiebung des Ablenkprofils.

Dieses einfache Modell hat sich in der Vergangenheit für eine Vielzahl von reinen ^[34, 36, 38–41, 66–70] und dotierten Tetrelclustern ^[44, 65, 71–77] bewährt, stößt aber für manche Systeme und experimentelle Bedingungen an seine Grenzen. Die Annahme eines schwachen elektrischen Feldes wird beispielsweise durch große permanente Dipolmomente und kleine Rotationstemperaturen zunehmend geschwächt und bedingt die Berücksichtigung höherer Ordnungen in der Störungstheorie. Eine Korrektur der aus der einseitigen Ablenkung ermittelten Polarisierbarkeit ergibt sich aus der zweiten Ordnung der Störungstheorie (engl. *second-order perturbation theory*, SOPT), beispielsweise im klassischen Grenzfall großer Gesamtdrehimpulsquantenzahlen. ^[39] Hier kann das permanente elektrische Dipolmoment einen signifikanten Beitrag leisten, was auf einen adiabatischen Polarisierungsprozess zurückzuführen ist. ^[78, 79]

$$\alpha_{\text{eff}} = \alpha_{\text{el}} + \frac{2}{9} \frac{\mu_{\text{el},0}^2}{k_B T_{\text{rot}}} \quad (2.9)$$

Da die Schwingungsfrequenzen der Cluster mit der Masse und Anzahl der beteiligten Atome sinken, können bei größeren und schwereren Tetrelclustern selbst bei tiefen Düsentemperaturen Schwingungszustände thermisch besetzt bzw. angeregt vorliegen. Der Cluster ist dann nicht mehr als starrer Rotator zu behandeln und das Dipolmoment fluktuiert auf der Zeitskala der Schwingung. Da die Fluktuationen schnell im Vergleich zur Zeitskala des Experiments stattfinden, wird das Dipolmoment im Mittel gestaucht und die experimentell beobachtbare Verbreiterung kann im Fall hoher Schwingungsanregung sogar ganz verschwinden. Während im Hochtemperaturgrenzfall das Ablenkverhalten qualitativ über ein an das Langevin-Debye-Gesetz ^[80, 81] angelehntes Verhalten verstanden werden kann, ist der Übergangsbereich mittlerer Schwingungsanregung bisher nicht verstanden. Ebenfalls muss kritisch hinterfragt werden, ob das für die Cluster im Molekularstrahl angenommene kanonische Ensemble an Freiheitsgraden vor Feldeintritt realistisch ist. Hinreichend kleine Rotationstemperaturen machen zudem eine rein quantenmechanische Beschreibung des Problems notwendig, die eine Diagonalisierung des Stark-Rotation-Hamiltonoperators erfordert. ^[82, 83] Für die hier erreichbaren Düsentemperaturen konnte jedoch gezeigt werden, dass das klassische Bild eines starren Rotators näherungsweise sphärischer Symmetrie das Ablenkverhalten von Clustern korrekt zu beschreiben vermag. ^[39]

Die Anwesenheit mehrerer Strukturisomere einer Clusterspezies führt zu einer Überlagerung der Ablenkprofile gewichtet mit deren prozentualen Anteil im Molekularstrahl. Während sich die Unterscheidung von Isomeren gleicher Polarität schwierig gestalten kann, zeigen stark in ihrer Polarität variierende Isomere oft charakteristische Ablenkprofile, die nicht durch eine Gaußfunktion allein beschrieben werden können. ^[34, 44, 65, 84, 85]

Molekulardynamische Simulation der Rotationsdynamik

Basierend auf der klassischen Beschreibung können Ablenkprofile durch Simulation der Rotationsdynamik eines Clusterensembles vorhergesagt werden, wobei die hierfür benötigten Komponenten des Trägheits- und Dipolmoments so wie die Polarisierbarkeit aus quantenchemischen Rechnungen stammen. Durch den Vergleich mit experimentellen Ablenkprofilen ermöglicht das eine Strukturdiskriminierung, die über

die Feststellung der Polarität eines Clusters hinausgeht.

Hierfür werden die Euler-Bewegungsgleichungen im elektrischen Feld für ein kanonisches Ensemble bestehend aus 5000 Clustern Boltzmann-gewichtet mit der Rotationstemperatur in einer Trajektoriesimulation gelöst. ^[86] Der Eintritt der Cluster in das inhomogene elektrische Feld erfolgt dabei adiabatisch ohne Änderung der Rotationszustände. Abhängig von der Besetzung der Rotationszustände resultieren unterschiedliche zeitliche Mittelwerte des elektrischen Dipolmoments $\langle \mu_{\text{el},z} \rangle_t$, aus denen eine Dipolmomentverteilungsfunktion $\rho(\langle \mu_{\text{el},z} \rangle_t)$ erhalten wird, aus der durch Faltung mit dem unabgelenkten Strahlprofil des Experiments das simulierte Ablenkprofil generiert wird.

Magnetische Molekularstrahlableitung

Experimente zur magnetischen Molekularstrahlableitung gehen auf Stern und Gerlach zurück, die erstmals die Richtungsquantelung von Drehimpulsen am Beispiel eines aus Silberatomen bestehenden Molekularstrahls beobachten konnten. ^[42] Zur Beschreibung der Aufspaltung der atomaren Energieniveaus unter Einfluss eines magnetischen Feldes \mathbf{B} , kann die potentielle Energie $E_{\text{Zeeman}} = -\boldsymbol{\mu}_{\text{mag}} \mathbf{B}$ eines magnetischen Dipols betrachtet werden. Hierbei hängt der magnetische Dipolmomentvektor $\boldsymbol{\mu}_{\text{mag}}$ vom Gesamtdrehimpulsvektor \mathbf{J} ab, der sich aus dem Spin- und Bahndrehimpulsvektor \mathbf{S} und \mathbf{L} zusammensetzt. Die magnetische Flussdichte ist in z -Richtung angelegt, μ_B gibt das Bohrsche Magneton an und der elektronische g -Faktor, auch Landé-Faktor genannt, berücksichtigt den Spin- und Bahnmagnetismus atomarer Mehrelektronensysteme. Die Eigenwerte des Gesamtdrehimpulsoperators \hat{J}_z sind durch die magnetische Spinquantenzahl $M_J = -J, -J + 1, \dots, J$ gegeben, sodass sich die Projektion des magnetischen Dipolmoments auf die z -Richtung wie folgt ergibt.

$$\mu_{\text{mag},z} = M_J g \mu_B \quad (2.10)$$

Im Gegensatz zur elektrischen Molekularstrahlableitung ist der Elektronenspin klassisch nicht verständlich und es bedarf einer rein quantenmechanischen Betrachtung. Während das ursprünglich von Stern und Gerlach untersuchte Ag-Atom ($4d^{10}5s^1$, $S = \frac{1}{2}$, $L = 0$) lediglich Spinmagnetismus mit einem g -Faktor von $g = 2$ aufweist, soll im Folgenden das Al-Atom ($3s^23p^1$, $S = \frac{1}{2}$, $L = 1$) betrachtet werden. In Abbildung 2.8 ist das Zustandekommen des magnetischen Ablenkprofils für den ${}^2P_{1/2}$ -Grundzustand des Al-Atoms dargestellt. In diesem Fall führt die Spin-Bahn-Kopplung dazu, dass die Drehimpulskomponenten S_z und L_z keine Erhaltungsgrößen und deren zugehörigen Quantenzahlen nicht mehr wohldefiniert sind, weshalb der Gesamtdrehimpuls J_z zu betrachten ist. Ist die Spin-Bahn-Kopplung schwach, kann der g -Faktor über die Landé-Formel nach Gleichung 2.11 im LS -Kopplungsschema abgeschätzt werden und beträgt im Fall des Al-Atoms $g = \frac{2}{3}$. ^[87]

$$g = 1 + \frac{J(J+1) + S(S+1) - L(L+1)}{2J(J+1)} \quad (2.11)$$

Bei Clustern müssen zusätzlich zur Zeeman-Aufspaltung auch die Rotationsdynamik und eventuell thermisch angeregte energetisch niedrige Schwingungsmoden berücksichtigt werden. Das beobachtete Ablenkverhalten verkompliziert sich deutlich durch die Kopplung dieser Freiheitsgrade. Ein entsprechendes Rovibrations-Zeeman-Diagramm und ein magnetisches Ablenkprofil sind in Abbildung 2.9 exemplarisch für den pyritohedralen AlSn_{12} -Cluster gezeigt. Die entsprechenden Energien werden unter den Annahmen eines sphärischen starren Rotators und harmonischen Oszillators mit der Rotationskonstante \tilde{B}_{rot} , der Rotationsquantenzahl R , den Schwingungsfrequenzen $\tilde{\nu}$ und den Schwingungsquantenzahlen v für die $3N - 6$ Normalmoden eines nicht-linearen N -atomigen Clusters berechnet. Da die Grundlage zur Bestimmung des elektronischen g -Faktors von polynuklearen Systemen der in Kapitel 3.2 eingeführte

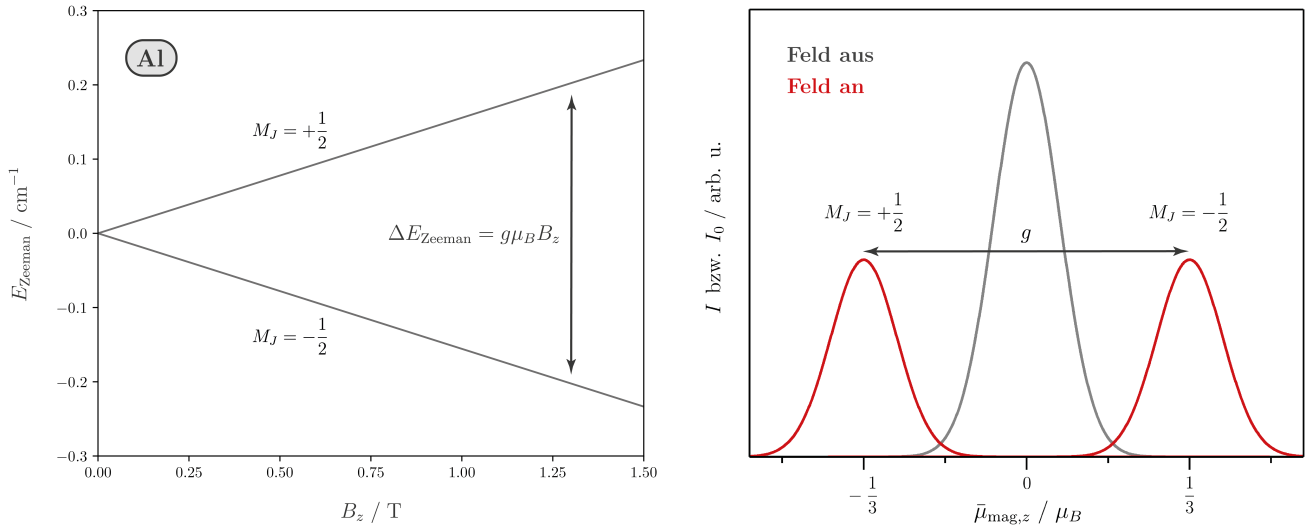


Abb. 2.8: Zeeman-Diagramm (links) und magnetisches Ablenkprofil (rechts) des Al-Atoms im $^2P_{1/2}$ -Grundzustand. Der elektronische g -Faktor parametrisiert die Zeeman-Aufspaltung im inhomogenen Magnetfeld und ist direkt durch die Separation der $(2J + 1)$ -Beamlets gegeben.

Formalismus des effektiven Spin-Hamiltonoperators ist, lässt sich der Zeeman-Term als Funktion der magnetischen Spinquantenzahl M_S aufschreiben.

$$E_{\text{Zeeman}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{vib}} = M_S g \mu_B B_z + hc \tilde{B}_{\text{rot}} R(R + 1) + hc \sum_{i=1}^{3N-6} \tilde{\nu}_i \left(v_i + \frac{1}{2} \right) \quad (2.12)$$

AlSn_{12} besitzt im elektronischen Grundzustand ein ungepaartes Elektron ($S = \frac{1}{2}$) mit einem elektronischen g -Faktor von $g = 2,7$. Die Rotationskonstante beträgt $\tilde{B}_{\text{rot}} = 0,19 \text{ m}^{-1}$ und führt für $T_{\text{rot}} = 20 \text{ K}$ zu einem Maximum der besetzten Rotationsniveaus bei $R_{\text{max}} \approx 60$. Die niedrigste entartete Schwingungsmode liegt bei $\tilde{\nu}_{\text{min}} = 47 \text{ cm}^{-1}$ und damit deutlich über dem Maximum der besetzten Rotationsniveaus, ist aber für $T_{\text{vib}} = 45 \text{ K}$ bereits teilweise thermisch angeregt. ^[44] In diesem mikroskopischen Modell können die Cluster aufgrund von Fluktuationen in der magnetischen Flussdichte ($\Delta B_z \approx 30 \text{ mT}$) beim Durchqueren des Magneten ihren Spinzustand an sich kreuzenden rovibratorischen Energieniveaus ändern. Man spricht auch von adiabatischen verbotenen Kreuzungen. Ob die Kreuzungen dabei adiabatisch durchlaufen werden, hängt maßgeblich von der Spin-Rotationskopplungskonstante Δ^{SR} ab. Die Wahrscheinlichkeit für damit einhergehende Spin-Flips p_{ad} lässt sich über die Landau-Zener-Formel ausdrücken. ^[88]

$$p_{\text{ad}} = 1 - \exp \left[- \frac{(\Delta^{\text{SR}})^2}{\hbar |M_S - M'_S| g \mu_B \frac{dB_z}{dt}} \right] \quad (2.13)$$

Hierin spiegelt sich die Auswahlregel für die Spin-Rotationskopplung von $\Delta M_S = \pm 1$ unter Erhalt des Gesamtdrehimpulses wider. Die zeitliche Änderung der magnetischen Flussdichte nimmt typischerweise Werte von $\frac{dB_z}{dt} = 100 \text{ T s}^{-1}$ an. Die Spin-Rotationskopplungskonstante Δ^{SR} kann über die Curl-Formel ^[89] näherungsweise mit dem g -Faktor in Verbindung gebracht werden und ist damit ebenfalls ein Maß für den Beitrag der Spin-Bahn-Kopplung. Für einen sphärischen Rotator mit einer Abweichung des elektronischen g -Faktors $\Delta g = g - g_e$ vom Wert des freien Elektrons $g_e = 2,0$ ergibt sich die Spin-

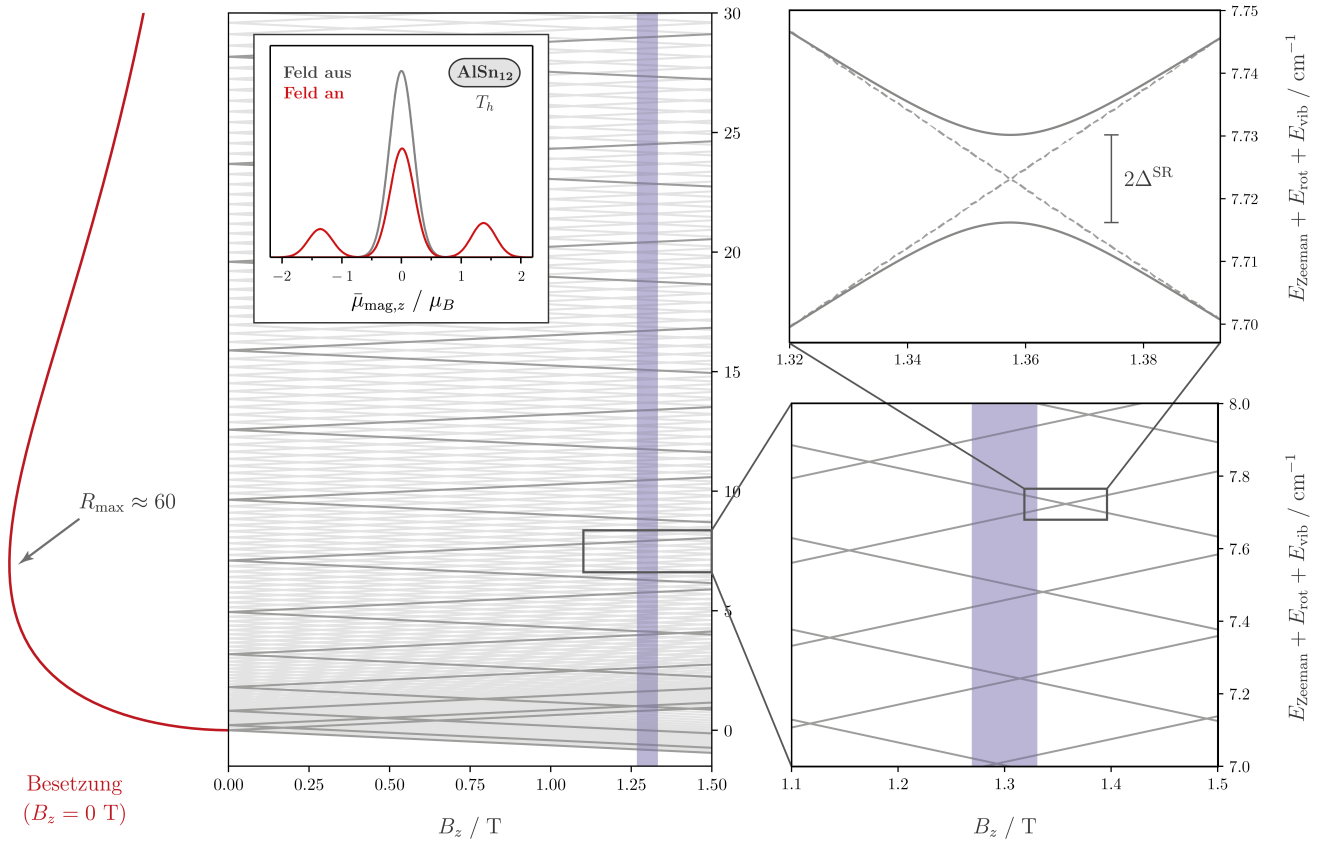


Abb. 2.9: Rovibrations-Zeeman-Diagramm für den Schwingungsgrundzustand des AlSn_{12} -Clusters mit eingesetztem magnetischen Ablenkprofil bei $T_{\text{nozzle}} = 16$ K. Jeder zehnte Rotationszustand R ist dunkel hervorgehoben, wobei die feldfreie Besetzung der Rotationsniveaus links davon für $T_{\text{rot}} = 20$ K dargestellt ist. Der experimentelle Bereich von $B_z = (1,30 \pm 0,03)$ T ist blau gekennzeichnet und in zweifacher Vergrößerung rechts dargestellt. Rotationszustände können adiabatisch unter der Auswahlregel $\Delta M_S = \pm 1$, energetisch separiert durch die Spin-Rotationskopplungskonstante Δ^{SR} , miteinander wechselwirken (verbotene Kreuzung). Die Graphik wurde in Anlehnung an die Literatur erstellt. ^[90]

Rotationskopplungskonstante wie folgt.

$$\Delta^{\text{SR}} \approx 2hc\tilde{B}_{\text{rot}}\Delta g \quad (2.14)$$

Für AlSn_{12} erhält man damit eine Spin-Rotationskopplungskonstante von $\Delta^{\text{SR}} = 3 \cdot 10^{-7}$ eV, die bei den hier vorliegenden experimentellen Bedingungen einer Spin-Flip-Wahrscheinlichkeit von $p_{\text{ad}} = 100\%$ entspricht. Jede Kreuzung wird also adiabatisch unter Änderung des Spinzustandes durchlaufen. Die Dichte an rovibratorischen Zuständen und damit die Anzahl an verbotenen Kreuzungen ist aber für den hier betrachteten Cluster AlSn_{12} mit $S = \frac{1}{2}$ sehr gering, auch weil die Entartung der Rotationsniveaus eines sphärischen Rotators erhalten bleibt. Ein anderes Verhalten wird dagegen für einen symmetrischen oder asymmetrischen Rotator erwartet. Im Mittel sehen die Cluster daher nur sehr wenige Kreuzungen und ein Teil der Cluster zeigt ein Ablenkverhalten, wie es von Atomen bekannt ist. Dieses „superatomare“ Verhalten ist demnach stark abhängig von sowohl der rovibratorischen Kreuzungsdichte als auch der Kopplung zwischen Spin und Rotation, wobei der g -Faktor beide Ursachen entscheidend beeinflusst.

Schwingungsangeregte Cluster zeigen keine superatomare Aufspaltung aufgrund einer erhöhten Kreuzungsdichte und deren Ablenkverhalten kann über die Brillouin-Funktion eines idealen Paramagneten beschrieben werden. Im Fall eines schwachen magnetischen Feldes ($\mu_{\text{mag}}\mathbf{B} \ll k_B T_{\text{rot}}$), wie es für alle hier untersuchten Cluster erfüllt ist, wird die Rotationsbewegung nicht von der Wechselwirkung des magnetischen Moments mit dem Feld beeinflusst und die Brillouin-Funktion kann weiter zum Curie-Gesetz vereinfacht werden. ^[91]

$$\bar{\mu}_{\text{mag},z} = \frac{\mu_{\text{mag},0}^2 B_z}{3k_B T_{\text{vib}}} \quad \text{mit} \quad \mu_{\text{mag},0} = g\mu_B \sqrt{S(S+1)} \quad (2.15)$$

Das abgelenkte Strahlprofil schwingungsangeregter Cluster kennzeichnet sich häufig durch eine kleine Verschiebung in Gradientenrichtung sowie eine häufig zu vernachlässigende Verbreiterung verglichen mit dem unabgelenkten Strahlprofil. ^[74, 92] Die Verschiebung lässt sich über das Curie-Gesetz nach Gleichung 2.15 abschätzen, ist jedoch für Systeme mit $S = \frac{1}{2}$ nur sehr schwach ausgeprägt und daher experimentell nicht nachweisbar, so dass damit keine Bestimmung des g -Faktors möglich ist. Eine Abkühlung der Cluster unterhalb die Anregungsenergie der Molekülschwingungen ist demnach essentiell, um das superatomare Ablenkverhalten sichtbar zu machen und so eine Bestimmung des elektronischen g -Faktors zu ermöglichen. Im Fall des AlSn₁₂ trägt darüber hinaus ein weiteres, deutlich weniger symmetrisches Isomer ebenfalls zur Intensität der Brillouin-Komponente bei und verringert so den Anteil an superatomaren Clustern weiter. ^[44, 65]

Avoided-Crossing Model Simulation

Basierend auf dem mikroskopischen Modell der verbotenen Kreuzungen lassen sich auch magnetische Ablenkprofile simulieren. ^[93, 94] Hierfür benötigte Werte für die Rotationskonstante, den elektronischen g -Faktor und die Spin-Rotationskopplungskonstante stammen aus quantenchemischen Rechnungen. Über einen Vergleich zwischen dem experimentellen und simulierten Ablenkprofil lässt sich der Einfluss von Symmetrie, der Wahrscheinlichkeit für Spin-Flips, sowie der Rotations- und Schwingungstemperatur gezielt untersuchen.

Es wird ein Ensemble aus 5000 Clustern unter Berücksichtigung der thermischen Boltzmann-Besetzung von Rotations- und Schwingungszuständen generiert, wobei die magnetischen Spinquantenzahlen M_S der feldfrei erzeugten Cluster als gleichverteilt angenommen werden. Der Eintritt in das inhomogene magnetische Feld erfolgt diabatisch und lässt sich als Extrapolation der linear verlaufenden Rotationszustände bis zur experimentellen magnetischen Flussdichte von $B_z = 1,3$ T verstehen. Anstatt nun, wie in Abbildung 2.9 angedeutet, die im Bereich ΔB_z durchlaufenen verbotenen Kreuzungen rovibratorischer Zustände explizit zu analysieren, wird das zeitlich gemittelte magnetische Dipolmoment $\langle \bar{\mu}_{\text{mag},z} \rangle_t$ eines Clusters als effektiver Mittelwert über die magnetischen Spinquantenzahlen M_S in Abhängigkeit der rovibratorischen Zustandsdichte bestimmt. ^[94] Für das Ensemble an Clustern folgt eine diskrete Dipolmomentverteilung $\rho(\langle \bar{\mu}_{\text{mag},z} \rangle_t)$, die durch Faltung mit dem experimentellen unabgelenkten Strahlprofil das simulierte Ablenkprofil mit Feld liefert.

3 Theoretische Grundlagen

Im Folgenden werden mikroskopische Modelle unter Berücksichtigung der quantenchemischen Natur der Cluster vorgestellt, um ein tieferes Verständnis der optischen und magnetischen Eigenschaften herauszuarbeiten. Die zentralen Größen sind der Absorptionsquerschnitt und die elektronische g -Matrix, die auch über quantenchemische Simulationen zugänglich sind und damit eine detaillierte Analyse des Wechselspiels zwischen geometrischer und elektronischer Struktur ermöglichen.

3.1 Optische Eigenschaften von Clustern

3.1.1 Absorptionsprozess

Die Absorption eines Photons lässt sich quantenmechanisch als Folge einer zeitabhängigen Störung verstehen. Dabei wird nach Gleichung 3.1 die zeitabhängige (elektronische) Schrödingergleichung betrachtet, wobei der Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}$ im Fall der schwachen Kopplung zwischen Elektron und Photon nach der Störungstheorie erster Ordnung aufgefasst wird.

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} |\psi\rangle = \hat{\mathcal{H}} |\psi\rangle \quad \text{mit} \quad \hat{\mathcal{H}} = \hat{\mathcal{H}}^{(0)} + \hat{\mathcal{H}}^{(1)}(t) \quad (3.1)$$

Die Wellenfunktion ψ versteht sich als Superposition der beteiligten Eigenfunktionen ϕ_j der Zustände j , gewichtet mit den zeitabhängigen Entwicklungskoeffizienten c_j , und besitzt stationäre Lösungen des ungestörten Hamiltonoperators mit den Energien ϵ_j .

$$|\psi\rangle = \sum_j c_j |\phi_j\rangle e^{-i\frac{\epsilon_j}{\hbar}t} \quad \text{mit} \quad \hat{\mathcal{H}}^{(0)} |\phi_j\rangle = \epsilon_j |\phi_j\rangle \quad (3.2)$$

Das Einstrahlen monochromatischer Strahlung der Frequenz ω kann nun Übergänge zwischen einem initialen i und finalen Zustand f induzieren und wird durch eine zeitlich oszillierende elektromagnetische Welle geschrieben. Dabei wird der elektrische Feldstärkevektor \mathbf{E} über dessen Amplitude E_0 und einen Einheitsvektor \mathbf{e} ausgedrückt. Die räumliche Ausdehnung des Clusters sei klein gegenüber der Wellenlänge der Strahlung (Dipolnäherung), sodass die Abhängigkeit des Wellenvektors in Gleichung 3.3 vernachlässigt werden kann.

$$\hat{\mathcal{H}}^{(1)}(t) = -\hat{\boldsymbol{\mu}}\mathbf{E}(t) = -\mathbf{e}\hat{\boldsymbol{\mu}}E_0 \cos \omega t \quad (3.3)$$

Strahlungsinduzierte Übergänge lassen sich anhand der Übergangsrate, der zeitlichen Änderung der Besetzungswahrscheinlichkeit P_{fi} , charakterisieren, die wiederum über das Betragsquadrat des Entwicklungskoeffizienten des finalen Zustands c_f gegeben ist. Das als Fermis Goldene Regel bekannte Gesetz nach Gleichung 3.4 wird unter Annahme von Resonanz $\omega \approx \omega_{fi} = \omega_f - \omega_i$ erhalten und gibt an von welchen Faktoren die Übergangsrate abhängt. ^[95, 96] Zusätzlich wurde die Richtungsabhängigkeit des elektrischen Dipolmomentvektoroperators $\hat{\boldsymbol{\mu}}$ mit dem Faktor $\frac{1}{3}$ berücksichtigt. ^[97]

$$\frac{dP_{fi}}{dt} = \frac{d|c_f|^2}{dt} = \frac{\pi}{6\hbar^2} |E_0|^2 |\mu_{fi}|^2 \delta(\omega - \omega_{fi}) \quad \text{mit} \quad \mu_{fi} = \langle \psi_f | \mathbf{e}\hat{\boldsymbol{\mu}} | \psi_i \rangle \quad (3.4)$$

Zum einen ist die Übergangsrate dann groß, wenn die Strahlungsquelle intensiv, also die Amplitude der elektrische Feldstärke E_0 groß ist. Zum anderen hängt die Übergangsrate entscheidend von den Matrixelementen des Übergangsdipolmoments μ_{fi} ab, die alle quantenchemischen Informationen des Clusters, wie etwa die spektroskopischen Auswahlregeln beinhalten. Die Funktion $\delta(\omega - \omega_{fi})$ ist die Dirac-Funktion an der Position des Übergangs, kann aber in der Praxis als eine die Linienbreite und Linienform charakterisierende Funktion aufgefasst werden. Häufige experimentelle Ursachen der Verbreiterung von Spektrallinien gehen auf Stöße zwischen den Teilchen und den Doppler-Effekt zurück, sind aber im hier beschriebenen Aufbau durch das Hochvakuum und eine gerichtete Relativbewegung der Teilchen im Molekularstrahl stark reduziert. Schwerer ins Gewicht fallen dagegen thermisch besetzte Rotations- und Schwingungszustände sowie Verbreiterungsmechanismen, die auf die Photodissoziation selbst zurückzuführen sind.

Der Zusammenhang mit dem Absorptionsquerschnitt σ kann aufgezeigt werden, wenn das mikroskopische zustandsbasierte Bild mit dem makroskopischen Bild des Absorptionsprozesses verknüpft wird. Grundlage hierfür ist die Äquivalenz zwischen der örtlichen Änderung der Strahlungsintensität I_S und der zeitlichen Änderung der spektralen Energiedichte ρ_S .^[98] Erstere wird durch die differentielle Form des Lambert-Beer-Gesetzes beschrieben (vgl. Gleichung 2.2), wobei die Änderung der Strahlungsintensität dI_S durch Lichtabsorption von Clustern der Teilchenzahldichte $\frac{N}{V}$ beim Durchgang durch eine Probe der Dicke dz registriert wird. Letztere hängt ab von der absorbierten Photonenenergie $\hbar\omega_{fi}$ und der Übergangsrate.

$$\frac{dI_S}{dz} = -\frac{N}{V}\sigma I_S \stackrel{!}{=} \frac{d\rho_S}{dt} = -\frac{N}{V}\hbar\omega_{fi}\frac{dP_{fi}}{dt} \quad (3.5)$$

Der Ausdruck für den Absorptionsquerschnitt σ nach Gleichung 3.6 folgt dann durch Verknüpfung der Strahlungsintensität I_S mit der Amplitude der elektrischen Feldstärke E_0 über $I_S = c\rho_S = \frac{1}{2}\varepsilon_0c|E_0|^2$.

$$\sigma = \frac{\pi}{3\hbar\varepsilon_0c}\omega_{fi}|\mu_{fi}|^2\delta(\omega - \omega_{fi}) \quad (3.6)$$

Aus quantenchemischen Rechnungen elektronisch angeregter Zustände wird üblicherweise die ebenfalls mit dem Betragsquadrat des Übergangsdipolmoments μ_{fi} skalierende Oszillatorenstärke f erhalten, deren Ausdruck nach Gleichung 3.7 über das semiklassische Modell des Lorentz-Oszillators hergeleitet werden kann.^[99] Nach der Thomas-Reiche-Kuhn-Regel entspricht die Summe über alle Oszillatorenstärken der beobachteten Übergänge der Anzahl der Elektronen des Clusters in diesem Energieintervall.^[100-102]

$$f = \frac{2m_e}{3\hbar e^2}\omega_{fi}|\mu_{fi}|^2 \quad (3.7)$$

Die aus der quantenchemischen Rechnung erhaltenen diskreten Übergänge werden zur Darstellung eines Absorptionsspektrums mit einer Gaußfunktionen der experimentellen Halbwertsbreite gefaltet. Bei $T_{\text{nozzle}} = 300$ K wird diese Halbwertsbreite beispielsweise durch den Vergleich mit experimentellen Dissoziationsspektren neutraler Zinncluster auf 0,27 eV geschätzt, die sich bei einer Abkühlung auf 30 K auf 0,20 eV reduziert.^[34] Die Umrechnung in den Absorptionsquerschnitt σ ergibt sich nach Gleichung 3.8, wenn für die Integration über die spektralen Banden die zuvor genannten Halbwertsbreiten angenommen werden.

$$f = \underbrace{\frac{2\varepsilon_0m_e c}{\pi\hbar e^2}}_{0,911 \text{ \AA}^{-2} \text{ eV}^{-1}} \int_{\text{Bande}} d(\hbar\omega) \sigma(\hbar\omega) \quad (3.8)$$

3.1.2 Relaxationskanäle

Laserlicht im UV-Vis-Spektralbereich ist typischerweise durch lange Laserpulse im Nanosekundenbereich schwacher Intensität bei zeitgleich schmaler Bandbreite gekennzeichnet. Die Absorption eines solchen Photons erzeugt einen spezifischen rovibronischen Zustand inmitten der Vielfalt sich kreuzender Potentialflächen. Die Photodissoziationspektroskopie ist grundlegend geprägt von der an die Anregung anschließenden Dynamik und wird durch eine Vielzahl an potentiellen Relaxationskanälen bestimmt. Die Ionisation ist hierbei als Spezialfall der Photoabsorption zu verstehen, bei der (angeregte) Zustände der ionisierten Spezies ebenso Ausgangspunkt für Relaxation *via* Dissoziation darstellen können. Im Folgenden werden die verschiedenen Dissoziationsmechanismen am Beispiel zweiatomiger Moleküle vorgestellt. Mit zunehmender Anzahl an Atomen steigt auch die Menge und Dichte an elektronischen, Schwingungs- und Rotationszuständen, sodass nichtdissoziative Konkurrenzprozesse zunehmend an Bedeutung gewinnen.

Photodissoziationsmechanismen zweiatomiger Moleküle

Abbildung 3.1 gibt einen schematischen Überblick über die Photodissoziationsmechanismen und die zugehörigen Absorptionsquerschnitte. Der einfachste Fall der Photodissoziation erfolgt durch Anregung in einen repulsiven elektronischen Zustand. Da die spontane Emission in den elektronischen Grundzustand langsam gegenüber der im Subpikosekundenbereich liegenden direkten Dissoziation entlang der Dissoziationskoordinate (Bindungslänge) ist, führt jede Photoabsorption zur Fragmentation des Moleküls (hier $AB \rightarrow A + B$). Das Maximum der zugehörigen spektralen Bande liegt nach dem Franck-Condon-Prinzip nahe der vertikalen Anregung und weist eine Linienbreite auf, die von der Steilheit der repulsiven

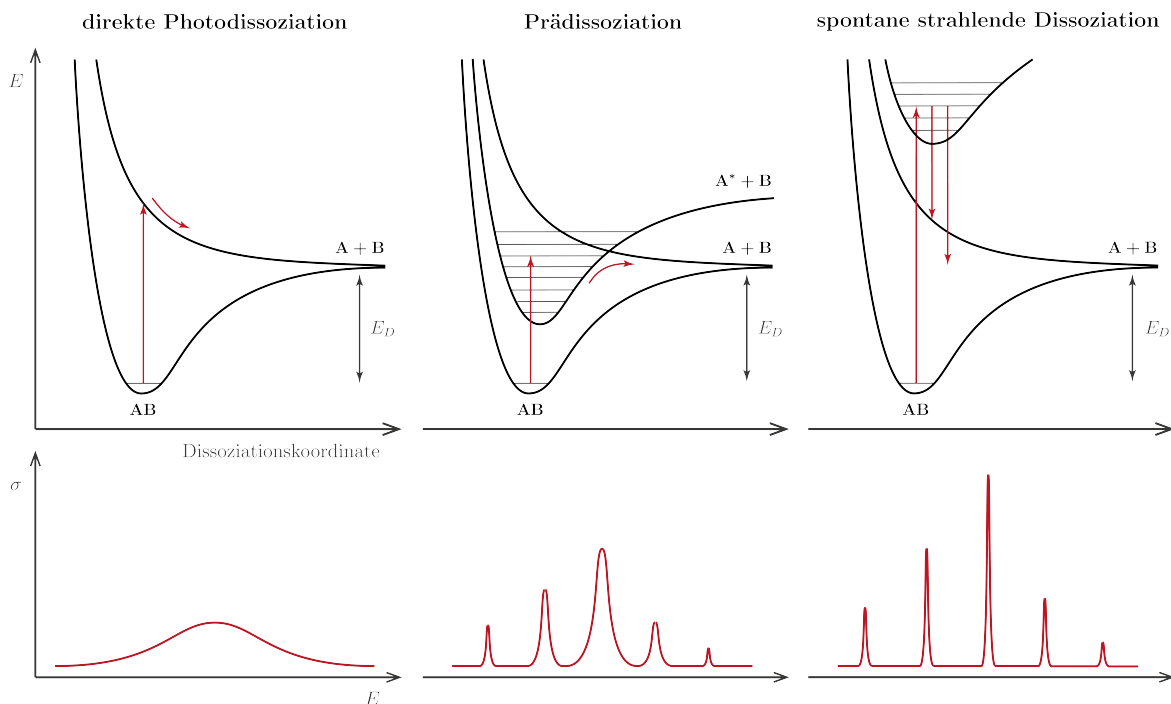


Abb. 3.1: Photodissoziationsmechanismen zweiatomiger Moleküle und deren charakteristische Absorptionsquerschnitte untergliedert in nichtstrahlende (direkt, prädissociativ) und strahlende Photodissoziation. [103, 104]

Potentialfläche abhängt. Die Linienform spiegelt die Schwingungswellenfunktion des elektronischen Grundzustands wider aus der die Lichtabsorption stattgefunden hat. ^[105] Erfolgt die Anregung in einen gebundenen elektronischen Zustand, der mit einem benachbarten repulsiven elektronischen Zustand wechselwirkt, liegt der Fall der Prädissoziation vor. Die Geschwindigkeitskonstante der Prädissoziation ist proportional zur Linienbreite und stark abhängig von den Details der Wechselwirkung zwischen den beteiligten Zuständen. Dieses Bild verkompliziert sich deutlich wenn weitere elektronische Zustände im Fall der indirekten Prädissoziation beteiligt sind. Die Lebensdauern solch gekoppelter gebundener Zustände kann die Zeitskala der spontanen Emission erreichen, sodass sich die zugehörigen Linienbreiten als Summe der Geschwindigkeitskonstanten von Prädissoziation und spontaner Emission ergeben. Beispiele für solche Wechselwirkungen sind die Spin-Bahn-Kopplung zwischen Zuständen unterschiedlicher Spinmultiplizität und die nichtadiabatische Kopplung, die zwischen Zuständen derselben Symmetrie für zweiatomige Moleküle zu verbotenen Kreuzungen führt. In der Literatur wird darüber hinaus zwischen drei Typen der Prädissoziation unterschieden. ^[95, 106] Handelt es sich um zwei sich kreuzende elektronische Potentialflächen ist von elektronischer oder Herzberg Typ-I-Prädissoziation die Rede. Existiert eine Energiebarriere im angeregten elektronischen Zustand, beispielsweise hervorgerufen durch eine verbotene Kreuzung, kann diese durchtunnelt oder durch nichtadiabatischen Energietransfer auf andere Freiheitsgrade überwunden werden. Beim Transfer von Energie einer Schwingungsmode auf die Dissoziationsmode (IVR, engl. *intramolecular vibrational energy redistribution*) wird von vibratorischer oder Herzberg Typ-II-Prädissoziation gesprochen, beim Rotationsanalogon von rotatorischer oder Herzberg Typ-III-Prädissoziation. Angeregte gebundene Zustände die nicht prädissoziativ sind, können über spontane Emission in einen energetisch niedriger liegenden repulsiven Zustand oder in das Schwingungskontinuum des elektronischen Grundzustands überführt werden. Die Effizienz dieser Prozesse hängt alleinig von der spontanen Emission der gebundenen Zustände ab und korreliert mit diskreten spektralen Banden, die nicht verbreitert und durch die Lebenszeit des angeregten Zustands gegeben sind. ^[107] Die Kopplung an das Schwingungskontinuum des elektronischen Grundzustands kann auch strahlungslos erfolgen (in Abbildung 3.1 nicht angedeutet).

Nichtdissoziative Konkurrenzprozesse mehratomige Moleküle

Dieselben Photodissoziationsmechanismen wie sie für zweiatomige Moleküle illustriert wurden, existieren auch für mehratomige Moleküle. Die Wahrscheinlichkeit für eine Photodissoziation nimmt jedoch ab, da die Anzahl an Schwingungsfreiheitsgraden mit $3N - 6$ im Fall nichtlinearer N -atomiger Moleküle steigt. Eine Übersicht an Konkurrenzprozessen zur Photodissoziation ist in Abbildung 3.2 gezeigt. Angeregte Schwingungszustände elektronischer Potentialflächen liegen energetisch dicht beieinander und bilden ein Quasikontinuum, an das angeregte elektronische Zustände koppeln können. Erfolgt ein Übergang, vermittelt durch sich kreuzende elektronische Potentialflächen, strahlungslos, so ist die Lebensdauer derartiger Zustände sehr kurz und liegt im (Sub-)Pikosekundenbereich (IC, engl. *internal conversion*). Die Wahrscheinlichkeit steigt damit, dass das angeregte Molekül in einem gebundenen elektronischen Zustand endet, der nichtdissoziativ ist. Dieser kann über IVR unter Aussendung von Infrarotstrahlung oder über Photolumineszenz unter Aussendung von UV-Vis-Strahlung weiter bis in den elektronischen Grundzustand relaxieren. Während die IVR ähnlich schnell erfolgen kann wie die IC, können Photolumineszenzprozesse stark in ihren Geschwindigkeitskonstanten variieren. Kommt es zur Lichtemission als Folge eines über die IC ablaufenden Dipol-erlaubten Übergangs zwischen elektronischen Zuständen derselben Spinmultiplizität, liegt Fluoreszenz mit einer Lebensdauer des angeregten Zustands im Nanosekundenbereich vor. Wechselwirken dagegen elektronische Zustände verschiedener Spinmultiplizität über die Spin-Bahn-Kopplung (ISC, engl. *intersystem crossing*), kommt es zu einem Dipol-verbotenen Übergang im Rahmen der Phosphoreszenz und die Lebensdauer des angeregten Zustands erhöht sich bis in den Mikro- bis Millisekundenbereich. Letzteres gewinnt zunehmend an Bedeutung für Moleküle bestehend

Die Potentialflächen entlang der Dissoziationskoordinate sind exemplarisch in Abbildung 3.3 gezeigt. Die dort illustrierte Prädissociation wurde bereits bei einigen Clustern als dominanter Relaxationskanal nachgewiesen ^[118–121] und soll nun im Rahmen des statistischen unimolekularen Zerfalls beschrieben werden. Ist E^\ddagger die Energie des Übergangszustandes relativ zu **AB**, die bereits die jeweiligen Nullpunktsschwingungen berücksichtigt, kann die thermische Geschwindigkeitskonstante k als Funktion der molekularen Zustandssummen der angeregten Spezies $q_{m,*}^\ominus$ und des Übergangszustandes $q_{m,\ddagger}^\ominus$ geschrieben werden.

$$k(T) = \frac{k_B T}{h} \frac{q_{m,\ddagger}^\ominus}{q_{m,*}^\ominus} e^{-\frac{E^\ddagger}{k_B T}} \quad (3.10)$$

In diesem Modell kommt es zur Dissoziation, wenn die Photonenenergie ausreicht, um die Aktivierungsbarriere im Übergangszustand zu überwinden, wobei Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade des initialen und des Übergangszustandes explizit im Rahmen der Quantenmechanik berücksichtigt werden. Im Fall der vibratorischen Prädissociation kommt es zu einer Umverteilung der über die Normalmoden statistisch nach Boltzmann verteilten Energie auf die Dissoziationsmode mit Hilfe der IVR. Dabei wird angenommen, dass die IVR schnell gegenüber dem Fragmentierungsschritt abläuft.

Um die Geschwindigkeitskonstante k als Funktion von der Photonen- und Aktivierungsenergie E und E^\ddagger zu formulieren, wird ein mikrokanonisches Ensemble angenommen, das eine Abhängigkeit von der rovibratorischen Zustandsdichte ρ sowie der Summe an rovibratorischen Zuständen im Übergangszustand n^\ddagger generiert. ^[122, 123] Beide Größen können beispielsweise über direkte Zählalgorithmen bestimmt werden ^[124], wobei harmonische Schwingungsfrequenzen und die Rotationskonstante aus quantenchemischen Rechnungen stammen. E_{int} und E_{int}^\ddagger beschreiben die internen Energien „aktiver“ Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade im initialen und im Übergangszustand, wobei im Übergangszustand $3N - 7$ nichtimaginäre Normalmoden für die Dissoziation eines nichtlinearen Clusters zur Verfügung stehen. Die Entartung entlang des Reaktionspfades wird über den Faktor s berücksichtigt. Zerfällt ein Cluster über

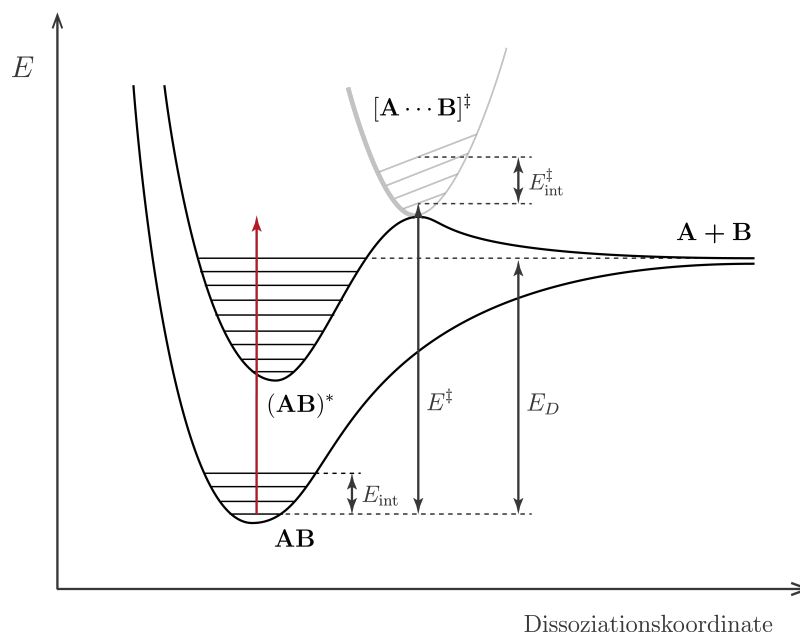


Abb. 3.3: Statistischer unimolekularer Zerfall illustriert am Beispiel der Prädissociation. Die Spezies **AB** wird auf die Potentialfläche $(\text{AB})^*$ angeregt und kann über einen Übergangszustand $[\text{A} \cdots \text{B}]^\ddagger$ zu den Fragmenten **A** und **B** dissoziieren.

den Verlust eines Atoms, ist der Entartungsfaktor gleich der Anzahl der auf der Oberfläche befindlichen Atome, wohingegen die Möglichkeiten für den Verlust größerer Fragmente deutlich sinken.

$$k(E - E^\ddagger) = \frac{s}{h} \frac{n^\ddagger(E + E_{\text{int}}^\ddagger - E^\ddagger)}{\rho(E + E_{\text{int}})} \quad (3.11)$$

Da eine theoretische Vorhersage der Aktivierungsbarriere eine genaue Beschreibung der adiabatischen Potentialflächen voraussetzt und damit sehr aufwendig ist, kann im Fall einer hohen Dichte elektronisch angeregter Zustände häufig in guter Näherung angenommen werden, dass die Aktivierungsenergie E^\ddagger ähnlich groß wie die theoretisch besser zugängliche Dissoziationsenergie E_D ist. ^[47] Eine Relaxation der Geometrie im Übergangszustand kann zudem umgangen werden, indem dieselben Schwingungsfrequenzen wie im elektronischen Grundzustand angenommen werden. Dies ist für eine große Anzahl an Normalmoden näherungsweise gewährleistet, sodass auch die Wahl der Dissoziationsmode weniger ins Gewicht fällt. Anharmonische Korrekturen können für eine hohe Schwingungsanregung wichtig werden, wie sie zum Beispiel beim strahlungslosen Übergang in den Grundzustand (anstatt der Prädissoziation) vorliegt. Der Einfluss der expliziten Berücksichtigung von Rotationsfreiheitsgraden kann gering sein, auch wenn die Cluster unter den experimentellen Bedingungen hochangeregt vorliegen. ^[34] Nach dem RRKM-Modell können Lebensdauern resultieren, die länger als die Beobachtungsdauer im Experiment von etwa 100 μs sind. In diesem Fall tritt keine Fragmentation unterhalb der Überschussenergie $E - E_D$ ein, die auf die Dissoziationsenergie des Clusters addiert werden muss. Während beispielsweise für die Fragmentation des Clusters $\text{Sn}_6 \rightarrow \text{Sn}_5 + \text{Sn}$ mit einer hohen Dissoziationsenergie von $E_D = 3,5 \text{ eV}$ eine Überschussenergie von 0,6 eV resultiert, erreicht diese einen Wert von 4,4 eV für die Fragmentation des Clusters $\text{Sn}_{40} \rightarrow \text{Sn}_{30} + \text{Sn}_{10}$ bei einer niedrigen Dissoziationsenergie von $E_D = 1,0 \text{ eV}$ und kann so quasi den ganzen abgefragten Spektralbereich maskieren. ^[34]

3.2 Magnetische Eigenschaften von Clustern

Die magnetischen Eigenschaften sind eng mit der elektronischen Struktur verknüpft. Wie das magnetische Ablenkverhalten von paramagnetischen Atomen und Clustern im Molekularstrahl zu deuten ist und wie der elektronische g -Faktor bestimmt werden kann, wurde bereits in Kapitel 2.2.2 vorgestellt. Um den Wert des g -Faktors zu deuten, wird das Konzept des effektiven Spin-Hamiltonoperators vorgestellt. ^[125] Ziel ist es einen Zusammenhang zwischen magnetischen Parametern und der exakten relativistischen Vielteilchen-Schrödingergleichung aufzuzeigen. Dies wird nachfolgend für die elektronische g -Matrix im Kontext des elektronischen Zeeman-Effekts dargestellt.

Fundamentaler Hamiltonoperator

Es werde die Schrödingergleichung $\hat{\mathcal{H}}\Psi_I = E_I\Psi_I$ mit dem Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}$ betrachtet, der aus drei Beiträgen besteht: Einem nichtrelativistischen ($\hat{\mathcal{H}}_{\text{BO}}$), einem relativistischen ($\hat{\mathcal{H}}_{\text{SOC}}$) und einen vom externen Feld abhängigen Term ($\hat{\mathcal{H}}_{\text{ext}}$). In der Born-Oppenheimer-Näherung (BO) kann die Wellenfunktion Ψ_I des elektronischen Zustands I als Produktansatz von elektronischer Wellenfunktion ψ_I^{SM} , mit der Spin- und der magnetischen Spinquantenzahl S und M (kurz für M_S), und Kernwellenfunktion χ_I geschrieben werden. Die elektronischen Koordinaten \mathbf{x}_i jedes Elektrons i umfassen die drei räumlichen Koordinaten \mathbf{r}_i und eine Spinkoordinate σ_i . Die drei räumlichen Kernkoordinaten jedes Atomkerns A sind gegeben durch \mathbf{R}_A .

$$\Psi_I(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) = \psi_I^{SM}(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N) \otimes \chi_I(\mathbf{R}_1, \dots, \mathbf{R}_M, I^{(1)}, \dots, I^{(M)}) \quad (3.12)$$

Der nichtrelativistische Hamiltonoperator \hat{H}_{BO} ist durch Relativkoordinaten wie $r_{iA} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$ definiert, wobei i, j die elektronischen Koordinaten, A, B die Kernkoordinaten und Z_A die Kernladung kennzeichnet. Bei S und M handelt es sich hier um wohldefinierte Quantenzahlen und die Wellenfunktion ψ_I^{SM} repräsentiert das $(2S + 1)$ -fach entartete Multipllett, welches erst unter Anwesenheit eines externen magnetischen Feldes aufspaltet.

$$\hat{H}_{\text{BO}} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_i \nabla_i^2 - \sum_{i,A} \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\rightarrow \sum_i \hat{h}^{\text{SR}}(\mathbf{x}_i)} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{r_{ij}} + \frac{1}{2} \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \quad (3.13)$$

Relativistische Effekte können in der allgemeinsten Form über den Dirac-Coulomb-Breit-Hamiltonoperator berücksichtigt werden, der die Erweiterung der Dirac-Gleichung für molekulare Systeme beschreibt. ^[126] In der lediglich die elektronischen Beiträge berücksichtigenden Form (engl. *2c-Hamiltonian*) werden skalarrelativistische (SR, spinunabhängig) und die Spin-Bahn-Kopplung betreffende Beiträge (SOC, engl. *spin-orbit coupling*, spinabhängig) auf derselben Grundlage behandelt. In vielen Anwendungen hat sich die Inklusion der SR-Effekte in den BO-Hamiltonoperator via eines effektiven Einelektronen-Hamiltonoperators \hat{h}^{SR} und die separate Behandlung der SOC-Effekte bewährt, wenn auch eine Trennung beider Anteile nicht eindeutig ist. Die Behandlung skalarrelativistischer BO-Hamiltonoperatoren erfolgt beispielsweise über die Douglas-Kroll-Hess- (DKH) oder die ZORA-Methode (engl. *zeroth-order regular approximation*). ^[127] Der SOC-Hamiltonoperator \hat{H}_{SOC} kann über einen entsprechenden Term der Breit-Pauli-Näherung erhalten werden, der eine störungstheoretische Betrachtung der Dirac-Gleichung darstellt, bei der bis zu Zweielektronenterme berücksichtigt werden. ^[128] Hierin ist α die Feinstrukturkonstante, \hat{l}_{iA} der Bahndrehimpulsoperator des Elektrons i relativ zum Kern A und \hat{s}_i der Spindrehimpulsoperator des Elektrons i .

$$\begin{aligned} \hat{H}_{\text{SOC}} &= \frac{\alpha^2}{2} \sum_{i,A} \frac{Z_A}{r_{iA}^3} \hat{l}_{iA} \hat{s}_i - \frac{\alpha^2}{2} \sum_{i,j \neq i} \frac{1}{r_{ij}^3} \hat{l}_{ij} (\hat{s}_i + 2\hat{s}_j) \\ &\approx \sum_i \xi(r_{iA}) \hat{l}_{iA} \hat{s}_i \quad \text{mit} \quad \xi(r_{iA}) = \frac{\alpha^2}{2} \frac{Z_{\text{eff},A}}{r_{iA}^3} \end{aligned} \quad (3.14)$$

Der Zweielektronenterm setzt sich einerseits zusammen aus der Wechselwirkung des Spins eines Elektrons mit seinem eigenen Bahndrehimpuls (engl. *spin-same-orbit*) und andererseits aus der Wechselwirkung zweier verschiedener Elektronen (engl. *spin-other-orbit*). Er kann durch einen effektiven Einelektronenoperator genähert werden, entweder durch einen von der effektiven Kernladung $Z_{\text{eff},A}$ des Kerns A abhängigen radialen Operator $\xi(r_{iA})$ oder, simulationstechnisch relevanter, mit Hilfe der SOMF-Theorie (engl. *spin-orbit mean field*).

$$\hat{H}_{\text{SOMF}} = \sum_i \hat{z}(\mathbf{r}_i) \hat{s}_i \quad (3.15)$$

In letzterem Hamiltonoperator \hat{H}_{SOMF} ist $\hat{z}(\mathbf{r}_i)$ ein die Zweielektroneneffekte ersetzender räumlicher Operator. ^[129, 130] Es sei darauf hingewiesen, dass der SOC-Hamiltonoperator in beiden Ausführungen den Spin einzelner Elektronen beinhaltet, während die Wellenfunktion durch den Gesamtelektronenspin S charakterisiert ist. Dadurch ist die Kopplung von Zuständen unterschiedlicher Spinmultiplizität gewährleistet. ^[131]

Der Einfluss des externen Feldes, ausgedrückt durch \hat{H}_{ext} , ist durch den Spin- und Bahn-Zeeman-Effekt gegeben. Hierdurch werden die Spin- und Bahndrehimpulse der Elektronen an das magnetische Feld \mathbf{B}

gekoppelt. Der Bahndrehimpulsoperator $\hat{l}_i = \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i$ bezieht sich auf einen willkürlich gewählten globalen Ursprung und schafft so eine unphysikalische Abhängigkeit. ^[132]

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{ext}} = \mu_B \mathbf{B} \sum_i (g_e \hat{\mathbf{s}}_i + \hat{\mathbf{l}}_i) \quad (3.16)$$

Effektiver Spin-Hamiltonoperator

Der effektive Spin-Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}_{\text{Spin}}$ für molekulare Systeme nimmt typischerweise die Form von Gleichung 3.17 an und führt experimentell messbare Größen wie den elektronischen g -Faktor oder die Hyperfeinwechselwirkungskonstante ein. Es kann zwischen externen und intrinsischen Beiträgen unterschieden werden, zu denen der elektronische (Zeeman) und der Kern-Zeeman-Effekt (NZ, engl. *nuclear Zeeman*), sowie die Nullfeldaufspaltung (ZFS, engl. *zero-field splitting*), die Hyperfeinwechselwirkung (HF, engl. *hyperfine interaction*), die Kern-Quadrupolwechselwirkung (NQ, engl. *nuclear quadruple interaction*) und die Kernspin-Kernspin-Wechselwirkung (NSS, engl. *nuclear spin-nuclear spin interaction*) zählen. Die für die Simulation von magnetischen Ablenkprofilen wichtige Spin-Rotationskopplung (SR, engl. *spin-rotation coupling*) ist ebenfalls in den intrinsischen Wechselwirkungen berücksichtigt.

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{\text{Spin}} &= \underbrace{\hat{\mathcal{H}}_{\text{Zeeman}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{NZ}}}_{\text{extern}} + \underbrace{\hat{\mathcal{H}}_{\text{ZFS}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{HF}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{NQ}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{NSS}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{SR}}}_{\text{intrinsisch}} \\ &= \mu_B \mathbf{B} g \hat{\mathbf{S}} + \mu_N \sum_A \mathbf{B} g_N^{(A)} \hat{\mathbf{I}}^{(A)} \\ &\quad + \hat{\mathbf{S}} \mathbf{D} \hat{\mathbf{S}} + \sum_A \hat{\mathbf{S}} \mathbf{A}^{(A)} \hat{\mathbf{I}}^{(A)} + \sum_A \hat{\mathbf{I}}^{(A)} \mathbf{Q}^{(A)} \hat{\mathbf{I}}^{(A)} + \sum_{A < B} \hat{\mathbf{I}}^{(A)} \mathbf{J}^{(A,B)} \hat{\mathbf{I}}^{(B)} + \hat{\mathbf{S}} \mathbf{\Delta}^{\text{SR}} \hat{\mathbf{R}} \end{aligned} \quad (3.17)$$

Neben dem fiktiven elektronischen Spinoperator $\hat{\mathbf{S}}$ werden auch der Kernspinoperator $\hat{\mathbf{I}}^{(A)}$ des Kerns A und der Operator der Molekülrotation $\hat{\mathbf{R}}$ für die Kopplungen betrachtet. Die magnetischen Größen umfassen die elektronische g -Matrix \mathbf{g} , die g -Matrix $\mathbf{g}_N^{(A)}$ des Kerns A sowie die Tensoren der Nullfeldaufspaltung \mathbf{D} , der Hyperfeinkopplung $\mathbf{A}^{(A)}$, der Kern-Quadrupolkopplung $\mathbf{Q}^{(A)}$, der Kernspin-Kernspin-Kopplung $\mathbf{J}^{(A,B)}$ und der Spin-Rotationskopplung $\mathbf{\Delta}^{\text{SR}}$. Die Nullfeldaufspaltung entfällt für die in dieser Arbeit diskutierten Systeme mit $S = \frac{1}{2}$ und alle Kernspineinflüsse können in den hier gezeigten Ablenkexperimenten nicht aufgelöst werden. Eine Berechnung des Hyperfeinkopplungstensors ist jedoch trotzdem interessant, da dieser Auskunft über die Spindichte und damit die Elektronenstruktur an einer bestimmten Kernposition, insbesondere der des Zentralatoms, liefern kann. Dies ist auf einen dominierenden Beitrag der dazu beitragenden Fermi-Kontaktwechselwirkung zurückzuführen. ^[133] Der für diese Arbeit relevante effektive Spin-Hamiltonoperator vereinfacht sich weiter zu Gleichung 3.18 unter der Annahme eines in z -Richtung wirkenden magnetischen Feldes und isotroper Kopplungen im Fall sphärischer Rotatoren wie zum Beispiel den pyritohedralen (T_h) bzw. ikosaedrischen (I_h) Clustern MSn_{12} und MPb_{12} , wobei M den Kern des Zentralatoms M indiziert.

$$\hat{\mathcal{H}}_{\text{Spin}} = g \mu_B B_z \hat{S}_z + A^{(M)} \hat{\mathbf{S}} \hat{\mathbf{I}}^{(M)} + \mathbf{\Delta}^{\text{SR}} \hat{\mathbf{S}} \hat{\mathbf{R}} \quad (3.18)$$

Die Spin-Rotationskopplung wird über die Curl-Formel nach Gleichung 2.14 abgeschätzt. Die Hyperfeinwechselwirkung ist, wie bereits erwähnt, experimentell nicht zugänglich, sodass lediglich der elektronische Zeeman-Effekt in seiner allgemeinen Form nach Gleichung 3.17 explizit behandelt wird.

3.2.1 Elektronische g -Matrix

Die Schwierigkeit bei der Berechnung der g -Matrix liegt darin, den fundamentalen Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}_{\text{BO}} + \hat{\mathcal{H}}_1$ mit $\hat{\mathcal{H}}_1 = \hat{\mathcal{H}}_{\text{SOC}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{ext}}$ mit dem $(2S + 1)$ -dimensionalen Spin-Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}_{\text{Spin}}$ in Beziehung zu setzen. In einem störungstheoretischen Ansatz können die Matrixelemente der Form $\langle \psi_I^{SM} | \hat{\mathcal{H}}_{\text{BO}} + \hat{\mathcal{H}}_1 | \psi_I^{S'M'} \rangle$ bis zu zweiter Ordnung mit dem effektiven Hamiltonoperator $\hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}}$ in Beziehung gesetzt werden, wobei $\hat{\mathcal{H}}_1$ Zustände unterschiedlicher Quantenzahlen S und M koppeln. Es folgt eine Unterteilung in a - und b -Zustände, die dem $(2S + 1)$ -Grundzustand und den elektronisch angeregten Zuständen entsprechen.

$$\begin{aligned} \langle \psi_a^{S_a M} | \hat{\mathcal{H}}_{\text{eff}} | \psi_a^{S_a M'} \rangle &= E_a \delta_{MM'} + \langle \psi_a^{S_a M} | \hat{\mathcal{H}}_1 | \psi_a^{S_a M'} \rangle \\ &\quad - \sum_{b, M''} \Delta_b^{-1} \langle \psi_a^{S_a M} | \hat{\mathcal{H}}_1 | \psi_b^{S_b M''} \rangle \langle \psi_b^{S_b M''} | \hat{\mathcal{H}}_1 | \psi_a^{S_a M'} \rangle \end{aligned} \quad (3.19)$$

Die Grundzustandsenergie E_a kann vernachlässigt werden, da sie alle Zustände gleichmäßig verschiebt. Die Energiedifferenz $\Delta_b = E_b - E_a$ in der Summe über die angeregten Zustände b (SOS, engl. *sum-over-states approach*) ist immer positiv. Die Matrixelemente besitzen nun dieselbe Dimensionalität wie $\langle \psi^{SM} | \hat{\mathcal{H}}_{\text{Spin}} | \psi^{SM'} \rangle$, sind jedoch vollständig durch die BO-Eigenzustände definiert. Der SOS-Ansatz gilt streng genommen nur für elektronische Grundzustände, die energetisch deutlich separiert von den elektronisch angeregten Zuständen sind. [134]

Aus dem fundamentalen Hamiltonoperator (unter Berücksichtigung der relativistischen Breit-Pauli-Theorie) ergibt sich die g -Matrix zu erster Ordnung aus dem Wert des freien Elektrons $g_e \mathbf{1}$, einer relativistischen Massenkorrektur $\Delta g^{(\text{RMC})}$ (engl. *relativistic mass correction*) und einer Eichkorrektur $\Delta g^{(\text{GC})}$ (engl. *gauge correction*). [135] In zweiter Ordnung tritt ein Mischterm $\Delta g^{(\text{OZ/SOC})}$ zwischen dem Bahnanteil aus $\hat{\mathcal{H}}_{\text{ext}}$ und $\hat{\mathcal{H}}_{\text{SOC}}$ auf, der mit über 99 % den wichtigsten und einzig weiter verfolgten Beitrag darstellt.

$$\mathbf{g} = g_e \mathbf{1} + \Delta g^{(\text{RMC})} + \Delta g^{(\text{GC})} + \Delta g^{(\text{OZ/SOC})} \quad (3.20)$$

Die explizite Berechnung der Matrixelemente von $\Delta g^{(\text{OZ/SOC})}$ im SOS-Formalismus erfolgt über das Wigner-Eckhard-Theorem, wobei auftretende Clebsch-Gordon-Koeffizienten unter Berücksichtigung der Auswahlregel $\Delta S = S_a - S_b = 0, \pm 1$ ausgewertet werden. Dies soll hier nicht im Detail gezeigt werden. [131] Da der Zeeman-Operator keine Matrixelemente zwischen unterschiedlichen Spinmultiplizitäten berücksichtigt, wie es etwa bei der Nullfeldaufspaltung der Fall ist, muss Gleichung 3.19 nur für die Spinzustände, für die $S_a = S_b$ gilt, ausgewertet werden. Das Ergebnis ist in Gleichung 3.21 für den Spinzustand $M = S_a$ angegeben, wobei gilt $p, q \in \{x, y, z\}$.

$$\begin{aligned} \Delta g_{pq}^{(\text{OZ/SOC})} &= - \frac{1}{S_a} \sum_b \Delta_b^{-1} \delta_{S_a S_b} \times \\ &\quad \left\{ \langle \psi_a^{S_a S_a} | \sum_i \hat{l}_{i,p} | \psi_b^{S_b S_b} \rangle \langle \psi_b^{S_b S_b} | \sum_{i,A} \xi(r_{iA}) \hat{l}_{iA,q} \hat{s}_{i,0} | \psi_a^{S_a S_a} \rangle \right. \\ &\quad \left. + \langle \psi_a^{S_a S_a} | \sum_{i,A} \xi(r_{iA}) \hat{l}_{iA,p} \hat{s}_{i,0} | \psi_b^{S_b S_b} \rangle \langle \psi_b^{S_b S_b} | \sum_i \hat{l}_{i,q} | \psi_a^{S_a S_a} \rangle \right\} \end{aligned} \quad (3.21)$$

Die praktische Anwendung des SOS-Ansatzes kann problematisch sein, da der Abbruch der (unendlichen) Summation über die Zustände nicht klar festgelegt und das vollständige Eigenspektrum des

BO-Hamiltonoperators nicht bekannt ist. Praktische Wege die g -Matrix im Rahmen der Dichtefunktionaltheorie und mit Hilfe von Multireferenzmethoden zu berechnen, werden in Kapitel 3.3.3 erläutert. Nichtsdestotrotz ist Gleichung 3.21 sehr wertvoll, da so die Abweichung des g -Faktors vom Wert des freien Elektrons auf Basis von Energieniveaudiagrammen zunächst qualitativ verstanden werden kann und als Ausgangspunkt für ein semiquantitatives Modell dient, das zum tieferen Verständnis zwischen g -Faktor und Elektronenstruktur der Cluster beiträgt. ^[44, 45]

3.3 Quantenchemische Methoden

Bisher wurden grundlegende Konzepte vermittelt, um experimentell messbare Größen wie den Absorptionsquerschnitt und den elektronischen g -Faktor quantenmechanisch verständlich zu machen. Eine quantitative Berechnung dieser Größen bedingt allerdings die Verwendung (wellenfunktionsbasierter) quantenchemischer Methoden, die entweder, *ab initio* genannt, allein auf der Verwendung von Naturkonstanten beruhen oder semiempirische Abhängigkeiten aufweisen. Für Details bezüglich der mathematischen Umsetzung sei auf die einschlägige Literatur verwiesen. ^[136–139] In dieser Arbeit wird lediglich beleuchtet, wie die optischen und magnetischen Eigenschaften berechnet werden können. Ausgangspunkt für computergestützte Simulationen bildet die Strukturoptimierung, die das Ziel verfolgt ausgezeichnete Punkte der multidimensionalen Potentialfläche zu identifizieren.

3.3.1 Strukturoptimierung

Cluster im hier vorliegenden Größenbereich bestehend aus bis zu 100 Atomen können ungewöhnliche Strukturen ausbilden, die keine Ausschnitte aus den entsprechenden Festkörpermodifikationen darstellen und auch nicht durch chemische Intuition zugänglich sind. Die Verwendung von Optimierungsalgorithmen wird damit unabdingbar. Ein Kompromiss zwischen der Präzision des gewählten Theorielevels und der Rechenzeit muss dabei eingegangen werden. Ausgezeichnete Punkte auf der Potentialfläche wie etwa die Grundzustandskonfiguration (globales Minimum), lokale Minima oder Sattelpunkte können im Anschluss auf genaueren Theorieleveln nachoptimiert werden. Die Überprüfung, ob es sich bei den optimierten Strukturen tatsächlich um Extremwerte auf der Potentialfläche handelt, kann über eine Analyse der Schwingungsfrequenzen erfolgen. Die im Experiment gebildeten Cluster entsprechen genau dann den niedrigstliegenden Minima, wenn zum einen die Vorhersagen der Quantenchemie korrekt sind und eine rein thermodynamische Kontrolle im Bildungsprozess vorliegt. Dies ist im Fall hoher Temperaturen und langer Reaktionszeiten gewährleistet und kann für Laserverdampfungsquellen oft realistisch sein. ^[140] Jedoch wurden beispielsweise für einige Clustersysteme kinetisch gesteuerte Umwandlungsprozesse vor allem bei kryogenen Synthesebedingungen beobachtet, die unter anderem von der Schmelz- und Verdampfungstemperatur abhängen. ^[141] Es gilt daher beim Vergleich zwischen Experiment und Theorie zu berücksichtigen, dass neben Limitierungen der Quantenchemie zusätzlich keine rein thermodynamischen Synthesebedingungen vorliegen.

Genetischer Algorithmus

Das hier verwendete Optimierungsverfahren nutzt einen auf Evolutionsprinzipien beruhenden Genetischen Algorithmus. Die Weiterentwicklung dieses Suchverfahrens ist wichtiger Bestandteil früherer Arbeiten gewesen und Details hierzu sind in der angegebenen Literatur zu finden. ^[52, 53, 142, 143] Zufällig erzeugte Startstrukturen werden durch Operationen wie Mutation, Rekombination und natürliche Selektion modifiziert, anschließend auf einem gewählten Theorielevel der Quantenchemie lokal relaxiert und anhand eines Energiekriteriums gefiltert. Anschaulich erklärt, wird die multidimensionale Potentialfläche auf ihre

Minima und einige Sattelpunkte abgebildet (Lackmarck'sches Prinzip ^[28]). Das am häufigsten verwendete Theorielevel für die lokalen Optimierungsschritte stellt die *plane-wave*-Dichtefunktionaltheorie (pw-DFT, engl. *plane-wave density functional theory*) dar, bei der Pseudopotentiale zur Beschreibung kernnaher Elektronen zusammen mit *plane-wave* Basissätzen verwendet werden. Die Anzahl explizit behandelte Valenzelektronen wird deutlich herabgesetzt (4 für Si, 14 für Ge und Sn, 28 für Pb), wodurch auch die globale Optimierung großer Cluster bestehend aus schweren Elementen (beispielsweise Zinn- und Bleicluster mit bis zu 40 Atomen ^[34, 41]) ermöglicht wird. Allerdings ist zu beachten, dass in bestimmten Situationen, zu denen Cluster mit (mehreren) ungepaarten Elektronen zählen, nur bedingt gute Strukturisomere generiert werden können. Die Effizienz dieses Suchprozesses erhöht sich durch die Parallelisierung nach dem *pool*-Konzept. ^[144, 145] Die den Cluster modifizierenden Operationen werden zeitgleich auf einen Satz an Strukturen angewandt, deren Anzahl typischerweise 10 – 15 beträgt. Cluster innerhalb dieses Satzes werden ausgetauscht, wenn die lokale Optimierung konvergiert ist, ein neues Strukturmotiv gefunden wurde und dazu die Energie tiefer als bei einem der vorausgehenden Strukturisomere liegt. Diese Schritte des Genetischen Algorithmus werden iterativ wiederholt und abgebrochen, wenn eine gewisse Anzahl an Strukturen erzeugt wurde, die nicht mehr energetisch unterhalb eines Schwellenwerts relativ zum globalen Minimum liegt.

Nachoptimierung und Frequenzanalyse

Während die globale Optimierung mit Hilfe der pw-DFT in vielen Fällen zuverlässige Struktur motive liefert, eignet sich diese Methode nicht, um optische, dielektrische und magnetische Eigenschaften von Clustern mit hinreichender Genauigkeit zu berechnen. Gaußorbitalbasierte DFT liefert dagegen oft akkuratere Ergebnisse für die Berechnung physikalisch messbarer Größen, vorausgesetzt man berücksichtigt die starke Abhängigkeit vom verwendeten Funktional und Basissatz. Diese Abhängigkeit gilt es in einer separaten Studie durch den Vergleich mit dem Experiment oder anspruchsvolleren quantenchemischen Methoden zu evaluieren. In einigen Fällen versagt die DFT prinzipiell und die Verwendung von *ab initio* Methoden wie beispielsweise Coupled Cluster-Verfahren, die die Elektronenkorrelation besser zu beschreiben vermögen, oder auch Multireferenzmethoden werden notwendig. Da sich diese Methoden jedoch aufgrund des enormen Rechenaufwands nicht zur Geometrieoptimierung der untersuchten Cluster eignen, stellt die DFT hierfür das Mittel der Wahl dar. Alle Struktur isomere innerhalb eines Energiebereichs relativ zum globalen Minimum von beispielsweise 1,0 eV werden unter Berücksichtigung der Spinmultiplizität nachoptimiert, wobei sich die energetische Reihenfolge der Struktur isomere nicht selten ändert. Zur Überprüfung, ob die nachoptimierte Struktur ein lokales Minimum auf der neuen Potentialfläche darstellt, wird die die Kraftkonstanten beinhaltende harmonische Hesse-Matrix berechnet. Die Normalmoden sind durch deren Eigenvektoren gegeben und die Schwingungsfrequenzen folgen aus der Quadratwurzel der Eigenwerte. Ausschließlich positive Schwingungsfrequenzen deuten auf ein lokales Minimum hin, wohingegen die Anzahl an imaginären Schwingungsfrequenzen mit der Dimensionalität des Sattelpunkts korreliert.

3.3.2 Simulation von Absorptionsspektren

Eine quantenchemische Simulation der Absorptionsspektren erfolgt mit Hilfe der zeitabhängigen DFT (TDDFT, engl. *Time-Dependent Density Functional Theory*). Demgegenüber wird bei der Mie-Gans-Theorie ^[29, 30] die Wechselwirkung eines Teilchens mit dem elektromagnetischen Wechselfeld klassisch beschrieben, wobei dabei die dielektrische Funktion des Festkörpers verwendet wird. Damit kann das Absorptionsverhalten großer Nanopartikel gut beschrieben werden. Aber auch für kleine Tetrelcluster dient die Mie-Gans-Theorie als Ausgangspunkt, um die Auswirkung der Geometrie ohne aufwendige quantenchemische Rechnung zu erfassen. Im Zusammenspiel mit der TDDFT lässt sich so eine Verknüpfung

zwischen mikroskopischen und makroskopischen Absorptionsverhalten herstellen.

Mie-Gans-Theorie

Die Mie-Theorie beschreibt die Absorption einer elektromagnetischen ebenen Welle von einer endlichen dielektrischen Kugel, wobei optische Eigenschaften lediglich über die relative Permittivität des korrespondierenden Festkörpers berücksichtigt werden. Der Absorptionsquerschnitt lässt sich nach Gleichung 3.22 formulieren, wobei ε_1 und ε_2 der von der Frequenz abhängige, tabellierte Real- und Imaginärteil der relativen Permittivität sind, ε_m die Permittivität des umgebenen Mediums angibt (im Vakuum $\varepsilon_m = 1$) und V das Volumen der Kugel ist. Da nur $n = 4$ Valenzelektronen eines jeden Tetrelatoms zur Lichtabsorption im untersuchten spektralen Bereich beitragen, lässt sich der Absorptionsquerschnitt berechnen, indem der Wigner-Seitz-Radius r_s so angepasst wird, dass der integrierte Absorptionsquerschnitt genau der Valenzelektronenanzahl, also $4N$ im Fall eines N -atomigen Clusters, entspricht. [33]

$$\sigma_{\infty}^c(\hbar\omega) = \frac{9\varepsilon_m^2 V}{\hbar c} \hbar\omega \frac{\varepsilon_2(\omega)}{[\varepsilon_1(\omega) + 2\varepsilon_m]^2 + \varepsilon_2^2(\omega)} \quad \text{mit} \quad V = n \frac{4}{3} \pi r_s^3 \quad (3.22)$$

Die Mie-Gans-Theorie versteht sich als Erweiterung der Mie-Theorie auf beliebige Ellipsoide, die durch die Halbachsen beschreibenden Parameter a , b und c charakterisiert sind. Für ein Rotationsellipsoid mit $a \neq b = c$ resultiert Gleichung 3.23, wobei für $a > b$ ein prolater und für $a < b$ ein oblater Körper vorliegt.

$$\sigma_{\infty}^p(\hbar\omega) = \frac{V}{3\hbar c} \hbar\omega \sum_{i=1}^3 \frac{\varepsilon_2(\omega)}{\{1 + G_i[\varepsilon_1(\omega) - 1]\}^2 + [G_i \varepsilon_2(\omega)]^2} \quad \text{mit} \quad V = n \frac{4}{3} \pi a^2 b$$

$$\text{wobei} \quad G_1 = \frac{e^2 - 1}{e^2} \left[1 - \frac{1}{2e} \ln \frac{1+e}{1-e} \right], \quad G_2 = G_3 = \frac{1 - G_1}{2} \quad (3.23)$$

$$\text{und} \quad e = \sqrt{1 - \left(\frac{b}{a}\right)^2}$$

Die Mie-Gans-Theorie eignet sich primär zur Beschreibung von Nanopartikeln mit quasifreien Elektronen, deren Größe etwa mindestens so groß wie die eingestrahlte Wellenlänge ist. Jedoch konnten auch in kleineren Systemen beispielsweise plasmonische Anregungen in Abhängigkeit ihrer Abweichung von der sphärischen Gestalt korrekt damit beschrieben werden. [32, 99] Neben dem Einfluss der globalen Symmetrie lassen sich verschiedene Festkörpermodifikation über ihr unterschiedliches dielektrisches Verhalten untersuchen. Auch wenn ausgeprägte Quanteneffekte mit Hilfe der Mie-Gans-Theorie nicht berücksichtigt werden, konnte die blauverschobene Bandlücke mit abnehmender Clustergröße und der kontinuierlich ansteigende Verlauf der Lichtabsorption im Absorptionsspektrum kleiner prolater Silicium- und Zinncluster qualitativ korrekt durch die Mie-Gans-Theorie wiedergegeben werden. [33, 34]

Zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie

Absorptionsspektren lassen sich mit Hilfe zeitabhängiger quantenchemischer Verfahren simulieren. Da in der DFT die komplizierte Vielelektronenwellenfunktion durch die Elektronendichte des elektronischen Grundzustands ersetzt wird, können elektronische Anregungen nicht erfasst werden. Einen Ausweg bietet die TDDFT im *linear response*-Formalismus. [146] Aus diesen quantenchemischen Rechnungen folgen die

Energien elektronisch angeregter Zustände sowie die Oszillatorenstärken, die die Intensität eines Übergangs charakterisieren und die sich aus individuellen Anregungen zwischen besetzten und unbesetzten Molekülorbitalen (MOs) der zeitunabhängigen DFT zusammensetzen. Abbildung 3.4 zeigt schematisch am Beispiel des Sn_{13} -Clusters, wie sich diskrete Übergänge des Absorptionsspektrums im Rahmen von Eielektronenanregungen verstehen lassen. Ein angeregter elektronischer Zustand korrespondiert oft mit einem Satz an MO-Paaren, wie sie hier für die beiden größten Beiträge als rote Pfeile gekennzeichnet sind. Die absoluten Energieunterschiede im Energieniveaudiagramm beziehen sich auf die physikalisch nicht wohldefinierten Kohn-Sham-MOs der zeitunabhängigen DFT und sind damit nicht mit den Energien der beteiligten elektronischen Zustände gleichzusetzen. Die oft mit der Stabilität eines Clusters in Beziehung gebrachte fundamentale Bandlücke zwischen dem HOMO (engl. *highest-occupied molecular orbital*) und dem LUMO (engl. *lowest-unoccupied molecular orbital*) beträgt für den Sn_{13} -Cluster beispielsweise 4,44 eV, der erste (optisch erlaubte) angeregte Zustand liegt dagegen bereits bei 1,27 eV. Die MOs selbst lassen sich dreidimensional als Isofläche darstellen, hier gezeigt als kanonische MOs des HOMO und LUMO, und

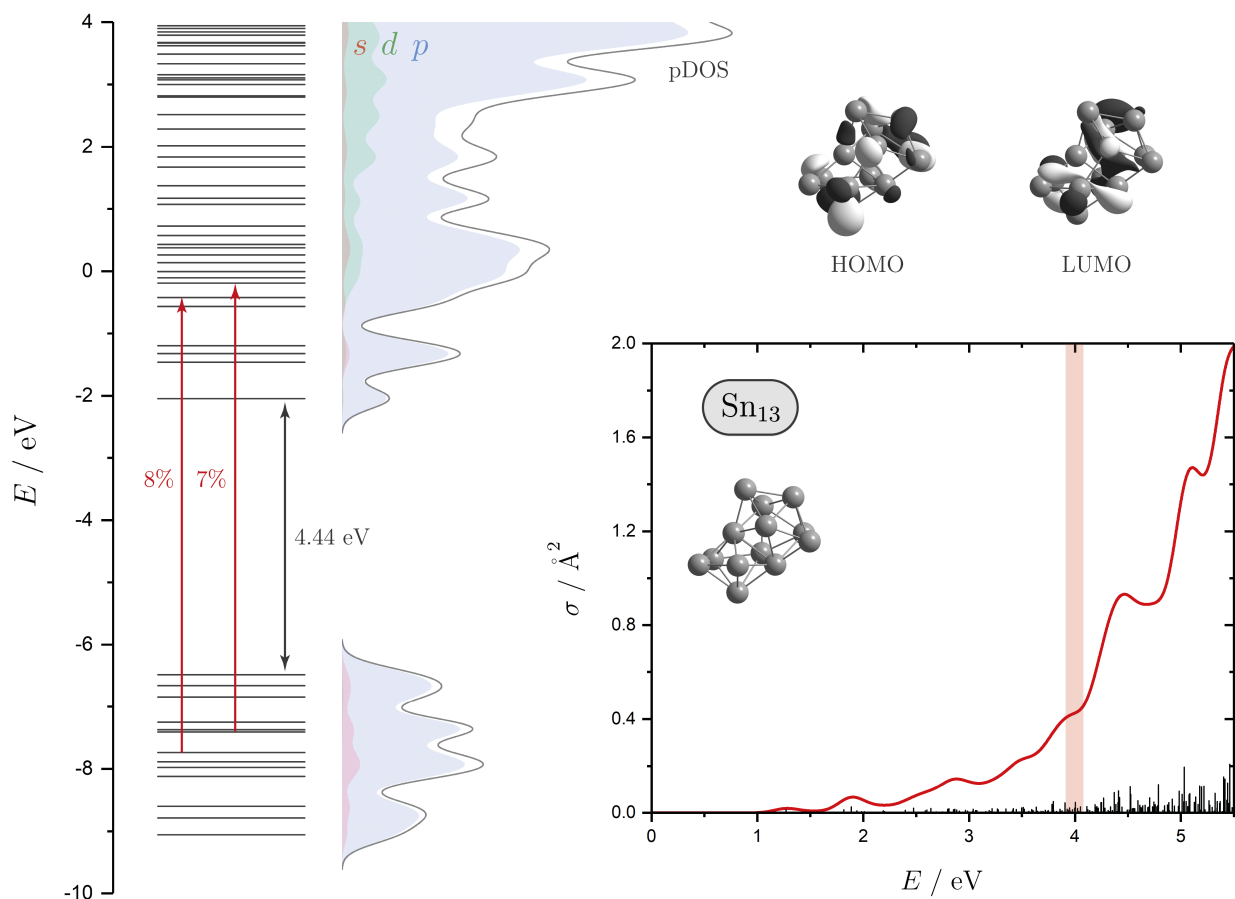


Abb. 3.4: Schematische Darstellung der Analyse eines mit Hilfe der TDDFT simulierten Absorptionsspektrums $\sigma(E)$ des Sn_{13} -Clusters (Theorielevel: LC- ω PBEh/def2-TZVPP). Der diskrete elektronische Übergang bei 4,0 eV kann anhand des Energieniveaudiagramms über die beitragenden Anregungen (rote Pfeile) verstanden werden. Die Zusammensetzung der beteiligten MOs, dargestellt über eine projizierte DOS (pDOS), und deren Isoflächen lassen Rückschlüsse auf die Natur des elektronischen Übergangs zu.

geben Auskunft darüber, aus welchen Basisfunktionen sich die MO-Paare eines elektronischen Zustands zusammensetzen. Alternativ oder komplementär dazu kann die MO-Zusammensetzung über eine Zerlegung der Wellenfunktion in ihre dem Basissatz folgenden atomaren Beiträge, beispielsweise über eine Populationsanalyse nach Mulliken^[147], erfolgen. So lässt sich auch die elektronische Zustandsdichte (DOS, engl. *density of states*) skizzieren, die für den Sn₁₃-Cluster als Summe der *s*-, *p*- und *d*-Orbitalbeiträge dargestellt ist. Es ist zu erkennen, dass für den experimentell beobachteten spektralen Übergang bei 4,0 eV eine Vielzahl an Anregungen des Typs $5p \rightarrow 5p$ beteiligt ist, die in den initialen MOs zusätzlich kleine *5s*- und in den finalen MOs kleine *5d*-Orbitalbeiträge aufweisen. Darüber hinaus besteht das ganze Absorptionsspektrum kleiner Zinn-Cluster bis zu dem maximal experimentell zugänglichen Wert von 5,4 eV aus einer großen Menge energetisch dicht beieinanderliegender elektronisch angeregter Zustände, die alle von vielen individuellen Anregungen des Typs $5p \rightarrow 5p$ dominiert werden und dazu oft einen *charge-transfer*-Charakter aufweisen.^[34] Anstelle kanonischer MOs können auch NTOs (engl. *natural transition orbitals*) verwendet werden, die oftmals eine kompaktere Darstellung der beteiligten MOs auf Basis der elektronischen Übergangsdichtematrix ermöglichen.^[148] Die aus der TDDFT erhaltenen Oszillatorenstärken können über Gleichung 3.8 in den Absorptionsquerschnitt umgerechnet werden. Ein Vergleich mit dem experimentellen Dissoziationsspektrum ergibt sich durch Gaußfaltung mit einer durch die Erzeugungsbedingungen bestimmten Halbwertsbreite.

Die TDDFT stellt eine quantenchemische Methode dar, die für eine breite Klasse an Molekülen gute Vorhersagen bezüglich des Absorptionsverhaltens treffen kann und vor allem dadurch besticht, auch große Vielelektronensysteme verhältnismäßig kostengünstig zu behandeln. Ein großer Nachteil ist, dass das unbekannte Austausch-Korrelationsfunktional angenähert werden muss. Die Genauigkeit der mittels DFT berechneten Clusterstrukturen sowie die über die TDDFT simulierten Absorptionsspektren hängen stark davon ab, welche Informationen über die lokale Ladungsdichte mitgegeben werden. Die Gültigkeit häufig verwendeter Hybridfunktionale, die einen gewissen Anteil der Austauschenergie aus der Hartree-Fock-Theorie beimischen, müssen für die Beschreibung des vorliegenden Problems zunächst durch Vergleich mit experimentellen Daten geprüft werden. Für die Strukturoptimierung, die Berechnung von Schwingungsfrequenzen und dielektrischer Eigenschaften wie dem Dipolmoment und der Polarisierbarkeit hat sich unter anderem das Hybridfunktional PBE0 im Fall der (dotierten) Tetrelcluster etabliert.^[34, 36, 44, 45, 72, 74–76, 149] Für die Simulation von Absorptionsspektren hat das langreichweitenkorrigierte Hybridfunktional LC- ω PBEh gute Übereinstimmungen mit dem Experiment geliefert.^[34, 36] Zur Vereinfachung des Gleichungssystems zur Berechnung der Anregungsenergien wird üblicherweise die Tamm-Dancoff-Näherung angewandt. Dabei verliert die Thomas-Reiche-Kuhn-Summenregel $\sum_i f_i = n$ ihre Gültigkeit und die absoluten Oszillatorenstärken der Übergänge werden verfälscht.^[138] Während die TDDFT elektronische Valenzzustände unterhalb des Ionisierungspotentials mit einer Genauigkeit von etwa 0,1 – 0,5 eV vorhersagt, sind die Abweichungen im Fall von Rydberg- und *charge-transfer*-Zuständen deutlich höher.^[150] Dies kann teilweise durch die Verwendung langreichweitenkorrigierter Hybridfunktionale korrigiert werden. Zustände mit Doppelanregungscharakter können im *linear response*-Formalismus nicht ohne Weiteres behandelt werden und elektronenkorrelierte Methoden wie zeitabhängige Coupled Cluster-Verfahren, zum Beispiel EOMCCSD, werden nötig. Auch zeigen DFT und TDDFT deutliche Schwächen für Systeme mit (mehreren) ungepaarten Elektronen, die eine Beschreibung über den Eindeterminantenansatz, aus dem die elektronischen Anregungen konstruiert werden, hinaus erfordern.

3.3.3 Magnetismus

Wie bereits in Abschnitt 3.2 dargestellt, wird die Vorhersage magnetischer Eigenschaften durch die Notwendigkeit relativistische Effekte und den Einfluss eines externen Magnetfeldes zu berücksichtigen, erschwert. Die kostengünstigste Alternative ist dabei die DFT, die von der *linear response theory* (LRT)

Gebrauch macht und an den störungstheoretischen SOS-Formalismus aus Kapitel 3.2.1 ansetzt. Die DFT stößt jedoch gerade bei paramagnetischen Systemen mit (quasi-)entarteten elektronischen Grundzuständen an ihre Grenzen und aufwendige Multireferenzmethoden unter Anwendung der *quasi-degenerate perturbation theory* (QDPT) werden für eine balancierte Beschreibung der Elektronenstruktur benötigt.

Linear Response Theory

Die Hauptschwierigkeit in der praktischen Anwendung des SOS-Ansatzes liegt in der Unmöglichkeit die unendliche Summation über die angeregten Zustände auszuführen, die in der zweiten Ordnung der Störungstheorie auftaucht. Aus dem effektiven Spin-Hamiltonoperator aus Gleichung 3.17 folgt, dass sich die elektronische g -Matrix über die zweite Ableitung der Energie nach dem effektiven Gesamtspin und dem externen Magnetfeld ergibt, die im Rahmen der Störungstheorie als Variationsparameter verstanden werden können.

$$\mathbf{g} = \frac{1}{\mu_B} \left. \frac{\partial^2 E}{\partial \mathbf{B} \partial \mathbf{S}} \right|_{\mathbf{B}, \mathbf{S}=0} \quad (3.24)$$

Wird die zweite Ableitung der Energie in einer Taylorentwicklung als Störung nach diesen zwei Parametern aufgefasst, kann nach Anwendung des Hellmann-Feynman-Theorems ein Zusammenhang mit der Spindichte aufgezeigt werden, sodass sich die Möglichkeit einer wellenfunktionsbasierten Berechnung ergibt. ^[134, 151] Die LRT gewährleistet also eine äquivalente Beschreibung zu Gleichung 3.19, wobei die unendliche Summation über die angeregten Zustände bereits implizit beinhaltet ist. Zwar ermöglicht sich so eine elegante und kompakte Berechnung der g -Matrix, jedoch weist die DFT-Simulation über die LRT dieselben Grenzen auf wie der SOS-Ansatz. So sind brauchbare Ergebnisse nur für Grundzustände, die ausreichend separiert von der Mannigfaltigkeit der angeregten Zustände sind, zu erwarten. Somit sind Systeme mit (quasi-)entarteten Grundzuständen, wie sie häufig in Übergangsmetallkomplexen aber auch endohedral dotierten Tetrelclustern auftreten, damit nicht zu erfassen. Der Zusammenhang mit der Spindichte ist trotzdem didaktisch wertvoll, da so in der Vergangenheit Beziehungen zwischen dem elektronischen g -Faktor und der Elektronenstruktur aufgezeigt werden konnten. ^[152–155] Ein weiterer Nachteil allerdings ist, dass die technische Implementierung in der Quantenchemie-Software nicht sonderlich transparent ist und eine detaillierte Analyse über die MOs im Energieniveaudiagramm, wie es beispielsweise für Absorptionsspektren im Rahmen der TDDFT gezeigt wurde, nicht möglich ist.

Quasi-Degenerate Perturbation Theory

Systeme mit (quasi-)entarteten elektronischen Grundzuständen werden durch eine Eindeterminantenwellenfunktion nur unzureichend beschrieben. Auch die Wahl des Austausch-Korrelationsfunktionals in der DFT hat einen kritischen Einfluss auf die erhaltenen Ergebnisse, sodass *ab initio* Multireferenzmethoden wie die MCSCF (engl. *multi-configurational self-consistent field*) mit anschließender Korrektur durch die Störungstheorie zweiter Ordnung oder die MRCI (engl. *multi-reference configuration interaction*) wichtig werden. Die am häufigsten verfolgte Strategie ist die Durchführung einer CASSCF-Rechnung (engl. *complete active space self-consistent field*), wobei anschließend neben den statischen auch dynamische Effekte der Elektronenkorrelation mit Hilfe der NEVPT2 (engl. *N-electron valence state second-order perturbation theory*) berücksichtigt werden. Im Gegensatz zur Konfigurationswechselwirkung (engl. *configuration interaction*) werden in der MCSCF nicht nur die Koeffizienten der Konfigurationszustandsfunktionen, sondern auch die Orbitale optimiert, wodurch sich eine bessere Eignung für Multideterminantenwellenfunktionen ergibt. Der damit einhergehende Rechenaufwand wird durch die Begrenzung auf einen aktiven Orbitalraum CAS(n, m) mit n Elektronen und m Orbitalen kompensiert. Dieser sorgfältig zusammengestellte

Orbitalraum dient als Referenzraum zur Konstruktion aller möglichen elektronischen Anregungen. Im Gegensatz zum SOS-Ansatz, der den SOC- und Zeeman-Hamiltonoperator ($\hat{\mathcal{H}}_1$) simultan über die Störungstheorie zweiter Ordnung beschreibt, wird die SOC-Matrix nun in der Basis $\{\psi_I^{SM}\}$ über die QDPT konstruiert und die Zeeman-Wechselwirkung wird nachträglich über die Störungstheorie erster Ordnung erfasst. So ist es möglich nicht nur lineare, sondern SOC-Effekte prinzipiell in jeder Ordnung zu berücksichtigen. ^[156, 157] Der SOC-Operator wird erneut durch die SOMF-Theorie nach Gleichung 3.15 angenähert.

$$\langle \psi_I^{SM} | \hat{\mathcal{H}}_{\text{BO}} + \hat{\mathcal{H}}_{\text{SOMF}} | \psi_{I'}^{SM'} \rangle = E_I^{(S)} \delta_{II'} \delta_{MM'} + \langle \psi_I^{SM} | \hat{\mathcal{H}}_{\text{SOMF}} | \psi_{I'}^{SM'} \rangle \quad (3.25)$$

Ein weiterer großer Vorteil ergibt sich im Vergleich zu DFT-Rechnungen nach der LRT aus der Möglichkeit den Orbitalraum und die Anzahl elektronisch angeregter Zustände sukzessiv zu vergrößern und so die Relevanz der zur g -Matrix beitragenden angeregten Zustände und der beteiligten MOs systematisch zu bewerten. ^[45, 158, 159] Mit der notwendigen Limitierung des Orbitalraums steht man jedoch dem ursprünglichen Problem gegenüber eine Entscheidung über die beteiligten angeregten Zustände zu treffen, die in der Praxis durch die zur Verfügung stehenden Rechenleistung limitiert ist. Die QDPT liefert dann falsche Ergebnisse, wenn die CASSCF-Wellenfunktion keine hinreichend gute Ausgangsbeschreibung des Problems darstellt oder wenn die dynamische Elektronenkorrelation nicht ausreichend erfasst wird. Die QDPT wird gelegentlich auch als *two-step*-Verfahren bezeichnet, da die skalarrelativistische Vielteilchenwellenfunktion in einem ersten Schritt für eine gewisse Anzahl an elektronischen Zuständen berechnet wird und der SOC- und Zeemanoperator in einem zweiten Schritt über eine erweiterte, alle $(2S + 1)$ -Zustände beinhaltende Vielteilchenbasis, diagonalisiert wird. Im Fall äußerst starker Spin-Bahn-Kopplung ist die Genauigkeit dieses Ansatzes limitiert, da die Vielteilchenwellenfunktion nicht auf die SOC-Wechselwirkung „reagiert“. ^[160]

4 Ergebnisse

Der Ergebnisteil setzt sich zusammen aus fünf Veröffentlichungen, die sich in zwei Teilstudien untergliedern lassen. Der erste Teil umfasst die größenabhängige Studie optischer Eigenschaften kationischer Silicium- und neutraler Zinncluster *via* Photodissoziationsspektroskopie mit dem gemeinsamen Ziel, die Auswirkungen des Übergangs von prolaten zu quasisphärischen Strukturen auf das Absorptionsspektrum besser verstehen zu lernen. Am Beispiel der Zinncluster kommt dem Fragmentationsverhalten und der Dissoziationskinetik eine besondere Aufmerksamkeit zu. Um die Brücke zwischen isolierten Clustern in der Gasphase und der kondensierten Materie zu schlagen, wird das Absorptionsverhalten des Sn_{14} -Clusters exemplarisch mit einer ligandenstabilisierten Spezies gleicher Anzahl an Zinnatomen in Hinblick auf den Einfluss der Molekülsymmetrie, der Liganden und des Lösungsmittels untersucht. Der zweite Teil behandelt die magnetischen Eigenschaften neutraler Triel-dotierter Zinn- und Bleicluster des Typs MSn_{12} und MPb_{12} . Dabei geht es einerseits darum, das Zustandekommen des superatomaren Verhaltens in magnetischen Ablenkmessungen verständlich zu machen und andererseits ein quantenchemisches Modell zu entwickeln, um die elektronischen g -Faktoren unter Berücksichtigung starker SOC-Effekte vorhersagen zu können. Beide Teilstudien werden durch ein zusätzliches Kapitel miteinander verbunden, das die besondere Rolle der Symmetrie bei Clustern mit 13 Atomen hinsichtlich ihrer Elektronenstruktur sowie ihrer optischen und magnetischen Eigenschaften hervorhebt.

4.1 Kationische Siliciumcluster

Silicium besitzt die höchste technische Relevanz der Tetrele durch vielfältige Anwendungen in der Halbleiterindustrie. Ein Großteil der Forschung konzentriert sich auf die Mikroelektronik und die Auswirkung einer fortschreitenden Miniaturisierung. Da Silicium ein indirekter Halbleiter ist, gibt es Versuche durch Miniaturisierung eine stärker ausgeprägte direkte Lichtabsorption zu erreichen. Die optischen Eigenschaften kleinster isolierter Cluster ohne den Einfluss von Messengeratomen und Matrizen sind immer noch unzureichend untersucht, weshalb Absorptionsspektren kationischer Siliciumcluster mit bis zu 100 Atomen aufgenommen und daraus optische Bandlücken extrahiert wurden. Die ermittelten Bandlücken wurden mit Daten aus kollisionsinduzierten Dissoziationsmessungen verglichen. Für Cluster zwischen zehn und 45 Atomen scheinen die optischen Bandlücken in etwa mit den Dissoziationsenergien zu korrelieren. Ein abweichendes Verhalten wird insbesondere für die kleinsten und größten untersuchten Cluster beobachtet, sodass der langwelligste Teil der Spektren und die exakten Werte der Bandlücken aufgrund nichtdissoziativer Konkurrenzprozesse und Mehrphotonenabsorption kritisch betrachtet werden müssen. Für kleine Siliciumcluster konnten entgegen bisheriger Beobachtungen clusterspezifisch variierende Anstiege in den Absorptionsspektren gemessen werden, die auf den molekularen Charakter der Cluster im vorliegenden Größenbereich hindeuten. Im Vergleich zu Nanopartikeln sowie dem kristallinen Festkörper weisen alle Cluster signifikant blauverschobene optische Bandlücken mit einem markant ausgeprägten direkten Absorptionscharakter auf, was auf eine Abschwächung der optischen Auswahlregel in molekularen Systemen zurückzuführen ist. Durch einen Vergleich der Absorptionsspektren mit der Mie-Gans-Theorie können Cluster im Größenbereich zwischen circa 13 und 30 Atomen mit einem prolaten strukturellen Wachstum in Verbindung gebracht werden.

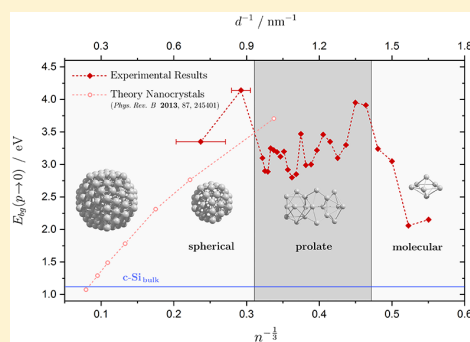
Optical Properties of Si_n^+ ($n = 6–100$) Clusters: The Approach to Bulk Behavior

Andreas Lehr,^{*†} Marc Jäger,[‡] and Rolf Schäfer

Eduard-Zintl-Institut, Technische Universität Darmstadt, Alarich-Weiss-Straße 8, 64287 Darmstadt, Germany

Supporting Information

ABSTRACT: Photoabsorption spectra of isolated Si_n^+ clusters are presented in the energy range of $\hbar\omega = 1.9–5.4$ eV. By measuring the absolute photodissociation cross sections, this work attempts to bridge the gap between the optical properties of few-atom-sized silicon clusters to the well-studied regime of nanoparticles and the condensed matter. This is demonstrated by probing the effective optical band gaps in dependence of the size of the silicon clusters. From comparison with the corresponding bulk properties predicted by Mie theory, structural transitions between spherical and prolate clusters as well as quantum confinement effects for larger clusters are stressed. The impact of the dissociation threshold on the measured absorption spectra is considered carefully.



INTRODUCTION

Silicon is the most important element in the semiconductor industry. The biggest disadvantage in this concern is related to silicon being an indirect semiconductor, which is why plenty of effort has been made to tailor its properties to obtain a more direct light absorption. Hence, many of these endeavors are associated with the miniaturization of silicon giving rise to many studies in the field of Si nanoparticles.^{1–7} In contrast, small Si clusters with only a few up to several tens of atoms still lack thorough investigations. While there are several theoretical studies on this topic,^{8–14} experimental publications are rare. This includes an older work examining the dissociation characteristics of isolated Si clusters in the range from 18 to 41 atoms.^{15,16} Furthermore, mass-selected Si clusters and cluster distributions have been deposited in a Kr matrix from where absorption spectra could be recorded.¹⁷ Another strategy for obtaining absorption spectra was to track the dissociation of noble gas-cluster complexes, in particular the study of single Xe atom-attached Si clusters.¹⁸ Interestingly, all of the prior investigations on bare Si clusters claim an almost identical spectral development which is still not fully understood. The Xe atom-attached Si cluster cations, however, show size-dependent absorption bands differing strongly in both the visible and UV regions which is typical for molecular systems. It should be mentioned that the impact of the noble gas atom is still subject for further research.¹⁹ The Si clusters embedded in a Kr matrix also show differences in the absorption spectrum, but similarities with the absorption behavior of a small dielectric sphere with properties of bulk crystalline Si are recognizable. To exclude the possible influence of both a matrix and messenger atoms, the presented work thoroughly explores the dissociation characteristics of isolated bare cationic Si clusters in the size range from 6 to 100

atoms. This study follows the objective to investigate the transition of the optical properties from molecular systems up to small nanoclusters. Therefore, especially the comparison with crystalline Si nanoparticles and bulk offers a way to work out the dependence of the optical band gap as a function of the cluster size. It has been inspected critically whether dissociation effects affect the experimentally obtained absorption cross sections and the derived band gaps.

EXPERIMENTAL METHODS

The experimental setup and its theoretical basics have been described elsewhere in both its primary form and recently reported extension.^{20,21} Its applicability has been proven satisfactory for a variety of systems including metal^{20,22–25} and semiconductor clusters.²¹ Optical absorption spectra of cationic Si clusters are obtained in the spectral range of 1.9–5.4 eV by applying longitudinal photodissociation spectroscopy within a molecular beam apparatus combined with time-of-flight mass spectrometry (TOF-MS). For this purpose, the second harmonic generation of a Nd:YAG laser is focused onto a translating and rotating silicon target rod. Silicon clusters are formed by collisions with a helium buffer gas and afterward expanded through a nozzle into a high-vacuum apparatus, thereby forming a molecular beam. A laser setup employing another Nd:YAG laser, an optical parametric oscillator, and several harmonic generators allows for addressing the spectral energy range presented here which encounters the molecular beam prior to the mass spectrometric detection. The full spectral range is subdivided into seven subranges which need

Received: September 20, 2019

Revised: November 28, 2019

Published: December 4, 2019



to be coupled into the molecular beam apparatus individually. While the TOF-MS is operated at 10 Hz, the laser system is triggered by 5 Hz, enabling the simultaneous storage of mass spectral data with and without the dissociation laser. The absorption cross section σ as a function of the photon energy $\hbar\omega$ can be obtained from the photodissociation-induced depletion I/I_0 by applying the Beer–Lambert law

$$\sigma(\hbar\omega) = -\frac{1}{\phi} \ln \frac{I}{I_0} \quad (1)$$

with I being the mass signal intensity with dissociation laser on and I_0 the intensity with the dissociation laser off. One-photon absorption processes have been assumed as well as a perfect overlap between the tunable dissociation laser and the molecular beam. The photon fluence ϕ , as a measure for the laser intensity, has been increased and stabilized in the UV region by installing a sum frequency generation setup as described recently.²¹ When determining absorption cross sections based on the detection of dissociation events, it is required to understand the measured absorption cross sections as a lower bound to the true absorption cross sections.²⁰ This is because non-dissociative relaxation channels following the electronic excitation, such as fluorescence, can become competing pathways which cannot be observed experimentally. Particularly for excitation energies smaller than or comparable to the dissociation threshold energy, the cluster fragmentation, and thus the photoabsorption, is not detectable on an experimental time scale of several 100 μs .^{26,27} Hence, the dissociation behavior has to be taken into account when discussing the determined absorption cross sections.

To evaluate the experimental results, an effective optical band gap E_{bg} can be defined as the upper integral bound of the absorption cross section for a given fraction p of the one-electron oscillator strength $f_e = 1.098 \text{ eV } \text{\AA}^2$ multiplied by the $4n$ valence electrons of the Si_n clusters.²⁸

$$\int_0^{E_{\text{bg}}(p)} d(\hbar\omega) \sigma(\hbar\omega) = 4n p f_e \quad (2)$$

For an easier comparison with the bulk, the single positive charge of the Si clusters has been neglected throughout. By characterizing the onset of the absorption band, the fundamental band gap follows in the limit $p \rightarrow 0$. If the integral is calculated over the entire experimental range (1.9–5.4 eV), the corresponding fraction p_{tot} gives a measure for the total amount of absorption present for every cluster species. To compare the absorption cross sections of the clusters with those of bulk Si, the Mie–Gans theory^{29,30} is applied following the approach of Idrobo et al.³¹ The cluster's geometry can be treated either as a homogeneous sphere (classical Mie theory²⁹) or as a prolate spheroid (Mie–Gans theory³⁰), characterized by a complicated dependence on the structural parameters a and b of the ellipsoid. This allows one to calculate absorption cross sections for compact (c-Si) and prolate (p-Si) geometries by taking into account the optical constants of bulk Si.^{32,33} Besides crystalline Si, the optical properties of amorphous Si (a-Si) have been considered as well. Details on how to implement the dielectric parameters as well as how to achieve a correct scaling with the number of valence electrons can be found in the [Supporting Information](#).

RESULTS

In [Figure 1](#), the total absorption cross sections are shown for cationic Si clusters in the range from 6 to 100 atoms for excitation energies from 1.9 to 5.4 eV. It should be mentioned that the measured data for Si_{35-45}^+ and Si_{50-100}^+ correspond to a size distribution of 10 and 50 atoms, respectively, allowing for an improved signal-to-noise ratio. There is a significant increase in the scatter of cross section data points starting from 3.04 eV which is due to the sum frequency generation being introduced at the former edge of the spectral subrange of the tunable dissociation laser which leads to a lowered laser intensity of only $\sim 1 \text{ photon}/\text{\AA}^2$ ($5 \text{ mJ}/\text{cm}^2$ at $\hbar\omega = 3.0 \text{ eV}$).²¹ Only the smallest cluster under investigation, Si_6^+ , shows a small but detectable absorption in the visible spectral range ($\hbar\omega < 3.5 \text{ eV}$). All other clusters only possess absorption in the UV region with the tendency of increasing cross sections with decreasing wavelengths. When integrating the absorption cross sections over the complete experimental range from 1.9 up to 5.4 eV, only a mere fraction p_{tot} of the total oscillator strength is recognized. However, there are rather large variations between clusters of different size. For example, a fraction $p_{\text{tot}} = 2.64\%$ is obtained for Si_6^+ , whereas p_{tot} for Si_{35-45}^+ only corresponds to 0.45%. A relatively strong light absorption of almost 2% is found for clusters in the size range from 16 to 21 atoms with cluster Si_{19}^+ stating an exception. Clusters with more than 22 atoms are again dominated by relatively weak absorptions with $p_{\text{tot}} < 0.5\%$ in some cases. In general, significant changes in the absorption bands are observed throughout. While the clusters Si_6^+ and Si_7^+ represent molecular systems with characteristic absorption features below 4.0 eV, intermediate clusters Si_5^+ up to Si_{15}^+ share an ascending absorption band starting from 4.5 eV of rather structureless nature. The clusters Si_{16}^+ up to Si_{21}^+ , again with Si_{19}^+ as an exception, additionally reveal significant light absorption between 3.7 and 4.5 eV, which is in contrast to clusters larger than Si_{22}^+ with noticeable absorption cross sections merely beyond 4.5 eV. A slight dip in the absolute absorption cross section at 4.7 eV for clusters Si_{22}^+ up to Si_{30}^+ is noticeable and appears to be a characteristic feature typical for this size range. Not before the largest size distribution under investigation, Si_{50-100}^+ , a paramount absorption occurs to appear again below 4.0 eV.

For reasons of a better comparison both between the clusters and with the macroscopic solid, [Figure 2](#) gathers the absorption cross sections per atom for the entire size range examined. Predictions from the Mie–Gans theory are shown for c-Si, p-Si, and a-Si. For prolate clusters an aspect ratio of $a/b = 2.2$ has been chosen roughly corresponding to the geometry of Si_{20}^+ .¹³ From the absorption cross sections per atom it is again stressed that the smallest clusters Si_6^+ and Si_7^+ together with the clusters Si_{16}^+ to Si_{21}^+ (except for Si_{19}^+) exhibit the strongest light absorption in the spectral range studied. Additionally, gray shadings imply here where to find the fundamental and optical band gap. For the estimation of the optical band gap a value of $p = 0.10\%$ of the total oscillator strength has been assumed. This value is expected to yield a rather robust measure in terms of experimental uncertainties in the absorption cross sections, and at the same time it is ensured to be small in comparison with the total oscillator strength in the observed energy regime. To determine the optical band gaps, the modified five-point adjacent average has been used because in this approach the scattering of the cross

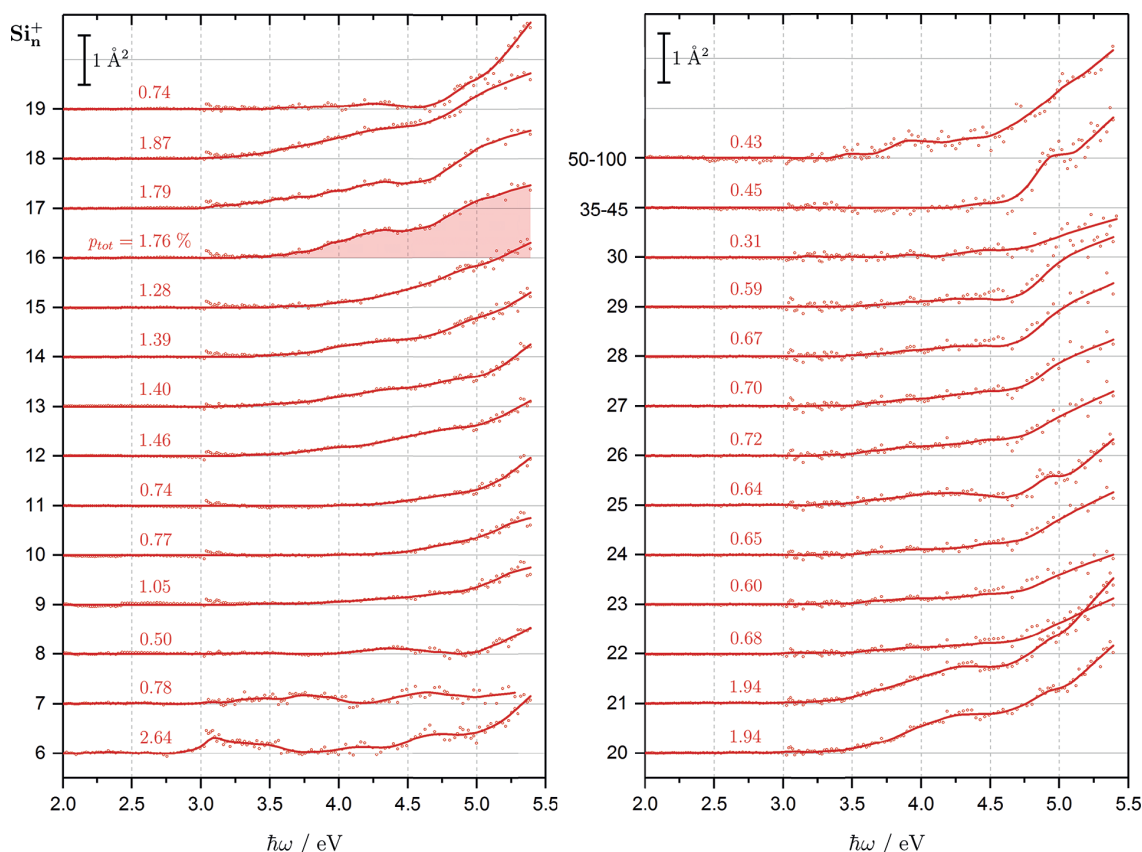


Figure 1. Experimental absorption spectra as a function of the electronic excitation energy shown for all of the investigated cluster species Si_n^+ ($n=6-100$). The scatter points reflect the measured absorption cross sections $\sigma(\hbar\omega)$. Additionally, a modified five-point adjacent average represented as a solid line has been carried out for further evaluations. This means several vanishingly small negative values of σ in the low-energy regime where the absorption cross section data scatter around the baseline have been set to zero. The systematic artificial data scattering at around 3.04 eV has been quantified and considered. The total fraction p_{tot} i.e., the integrated absorption cross section in the range 1.9–5.4 eV with respect to the total electron oscillator strength of the $4n$ valence electrons, is given in percent for every cluster size. The integration is exemplary indicated for Si_{16}^+ .

section data points is not that important. To obtain values for the fundamental band gap ($p \rightarrow 0$), it has been analyzed to which extent the optical band gap changes with p (see the [Supporting Information](#)). For many of the clusters under consideration the band gap was shown to vary insignificantly for values $p < 0.01\%$, confirming the determined parameters as an appropriate choice. Nevertheless, it is obvious that the values for the fundamental band gap are more sensitive regarding experimental uncertainties in measuring absorption cross sections than the extracted values for the optical band gap. It also becomes apparent from [Figure 2](#) that the molecular clusters Si_6^+ and Si_7^+ have a comparable optical band gap to crystalline Si. Especially for clusters with 10, 11, 19, 22–24, and >25 atoms, the optical band gaps are much larger than the value determined for solid Si. When focusing on the fundamental band gaps, a blue-shift relative to solid Si can be seen for all investigated clusters. The different behavior observed between the fundamental and optical band gaps is due to the differing character of photoabsorption in clusters compared to bulk Si. There the indirect band transition causes the oscillator strength to be small but non-zero from the indirect band gap at 1.1 eV onward.³² This also explains for c-Si the big difference compared to the optical band gap at 3.84 eV (for $p = 0.10\%$). For almost exclusively all cluster sizes

studied, the difference between the optical and fundamental band gap is a lot smaller because the absorption in these clusters is of a stronger direct character. This behavior has also been reported for Si nanoparticles and is rooted in the \mathbf{k} selection rule losing its validity caused by the finite size of the nanoparticles.^{5–7} Thus, this holds even more for the Si clusters studied here which additionally cannot be seen as cutoffs from the crystalline solid. For these reasons, [Figure 2](#) also contains the absorption spectrum corresponding to a small dielectric sphere with dielectric properties from a-Si. At least for some clusters such as Si_{15}^+ and Si_{23}^+ the amorphous system seems to give more similar course of the absorption cross section per atom.

Special importance is attracted by the absorptions in the low-energy regime starting from 3.5 eV corresponding to the clusters with 16, 17, 18, 20, 21, and to some extent 26 atoms. For the species in this size range prolate structures are observed experimentally^{34–38,40,42–44} and also indicated quantum chemically.^{13,14,39,41,45–54} Interestingly the Mie–Gans theory as well predicts enhanced absorption for p-Si starting from 3.3 eV for prolate structures. In this sense, the increased absorption in the clusters with 16, 17, 18, 20, 21, and 26 atoms might be seen as an indication for the exceptional prolate growth habit of the intermediate-sized Si clusters.

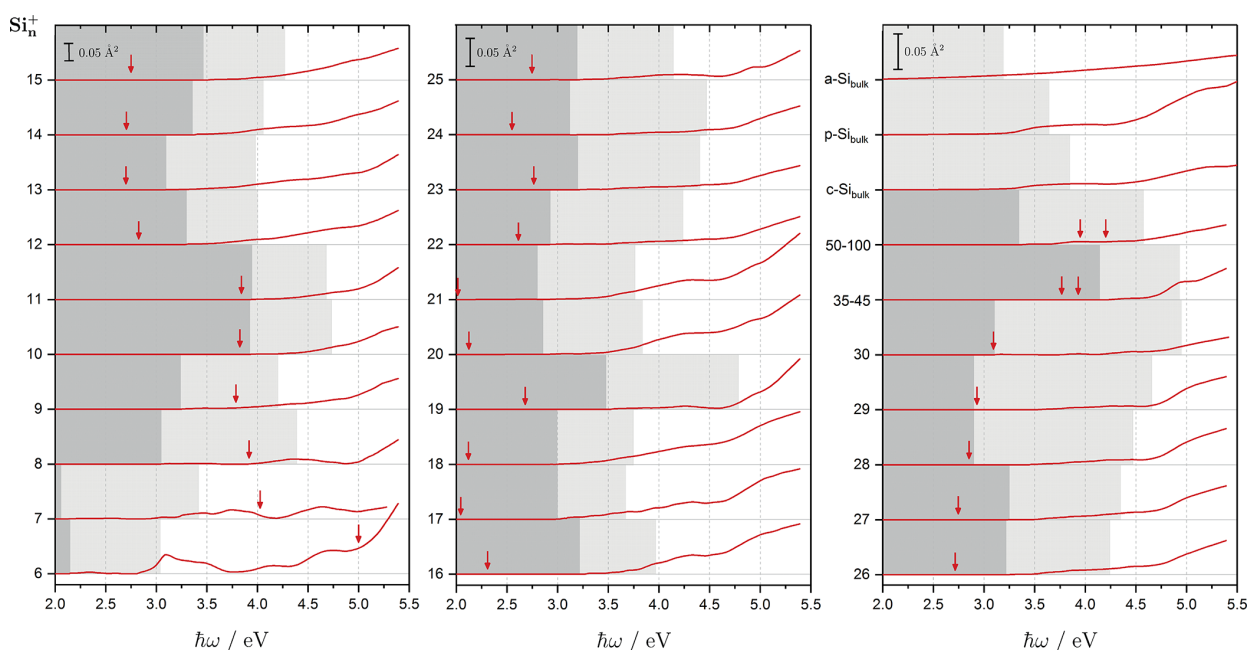


Figure 2. Experimental absorption spectra as a function of the electronic excitation energy shown for all of the investigated cluster species Si_n^+ in comparison with amorphous (a-Si) as well as compact (c-Si) and prolate (p-Si) crystalline silicon predicted from the Mie–Gans theory. The solid lines are represented by modified five-point adjacent averages of the measured absorption cross sections per atom $\sigma(\hbar\omega)/n$. The optical ($p = 0.10\%$) and fundamental ($p \rightarrow 0$) band gaps are indicated as light and dark gray shadings. The fundamental band gap of c-Si is 1.1 eV.³² Experimentally estimated dissociation energies are taken from the literature and are shown as red arrows.²⁷ In the cases of Si_{35-45}^+ and Si_{50-100}^+ both the smallest and largest dissociation energy in the size distribution are presented.

Before proceeding with a more detailed discussion of the size dependence of the optical band gap in comparison with the optical absorption features of Si nanoparticles and bulk Si, the dissociation characteristics need to be discussed. In this regard, Figure 2 also pictures a measure of the dissociation energies (more specifically the activation energy for a unimolecular dissociation process) marked by a red arrow. These values stem from investigations on collision-induced dissociations (CID).²⁷ Uncertainties on these estimations have not been reported. From theoretical studies utilizing density functional theory there are also approaches to assess the threshold energies for the dissociation process.⁵⁵ By this, the experimental trend could be confirmed, but absolute values for a certain cluster size vary up to over 1 eV depending on the employed exchange-correlation functional. Strikingly, the clusters with the smallest optical band gaps such as Si_{17}^+ , Si_{18}^+ , Si_{20}^+ , and Si_{21}^+ also possess small dissociation energies. This becomes clear when focusing on the cluster Si_{19}^+ which has a significantly larger dissociation energy and an enlarged band gap compared to Si_{18}^+ and Si_{20}^+ . However, the species Si_{12}^+ , Si_{13}^+ , Si_{14}^+ , and Si_{15}^+ share rather large band gaps even though the dissociation energies are relatively small. Nevertheless, for most clusters there is a correlation between the determined band gap and the observed dissociation energy. To give an example, the dissociation energy starts to rise again for clusters with more than 21 atoms, which is apparent from the optical band gap transition as well. Only the largest size distribution considered, Si_{50-100}^+ , states an exception from this trend, since here the band gap is decreasing although the dissociation energy continues to rise. Therefore, one has to stress that the absorption cross sections have to be viewed as a lower bound due to the presence of potentially invisible non-dissociative

absorption pathways in our experiment. This always has to be considered in the discussion of the size-dependent optical behavior of the investigated clusters and affects the Si_n^+ clusters with $n < 12$ as well as clusters with 30–100 atoms in particular showing a difference between the extracted optical band gap and the estimated dissociation energy of <1.5 eV. Special attention should also be paid to the smallest clusters Si_6^+ and Si_7^+ which are reported to have dissociation energies above 4 eV. Hence, photodissociation should not be experimentally accessible below 4 eV. The discrepancy to the observed dissociation behavior can be due to a number of causes: First, as already mentioned, the reported dissociation energies are only estimated.²⁷ A comparison with quantum chemically calculated dissociation thresholds indeed indicates an overestimation of these values.⁵⁵ Secondly, a two-photon absorption process could not be ruled out completely even if this seems to be unlikely for the experimentally available photon fluences ϕ . Thirdly, there might be other fragmentation channels in the photodissociation than in the CID experiment.⁵⁶ Whether this is causing the photodissociation to occur 1–2 eV below the reported dissociation thresholds remains open.

For an even better comparison of the absorption features of the clusters and solid Si as well as Si nanoparticles, Figure 3 contrasts the absorption cross sections per atom in a semi-logarithmic representation. According to crystalline Si, the direct Γ – Γ transition at 3.4 eV is noticeable as a strong ascent in the absorption spectrum. The course of a typical nanoparticle shows an even stronger ascent in the red spectral range with increasing excitation energy leading to a clear enhancement of the cross sections at ~ 2 eV compared to solid Si. This observation has been interpreted as a quasi-direct

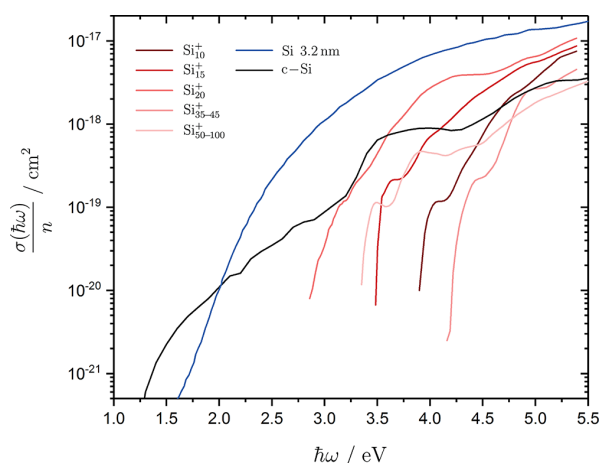


Figure 3. Experimental absorption spectra as a function of the electronic excitation energy shown for the selected cluster species Si_{10}^+ , Si_{15}^+ , Si_{20}^+ , Si_{25}^+ , Si_{35-45}^+ , and Si_{50-100}^+ in comparison with solid Si and a typical Si nanoparticle in a semilogarithmic representation. All curves are represented by modified five-point adjacent averages of the measured absorption cross sections per atom $\sigma(\hbar\omega)/n$. Compact crystalline silicon (c-Si) is predicted from the Mie–Gans theory, and data for the 3.2 nm sized nanoparticle are taken from the literature.⁷

transition which becomes allowed due to a weakened k selection rule.^{5–7} The Si clusters are dominated by a considerable blue-shift of the absorption cross sections with respect to the Si nanoparticle with a diameter of 3.2 nm (~ 1700 atoms) due to a significantly lowered light absorption in the experimental range. These differences tend to decrease with rising excitation energy but are still pronounced at 5.4 eV. However, at this point it is worth to notice that the nanoparticles are functionalized with ligands and that the investigated isolated clusters are charged complicating a direct comparison.

All clusters share a lowered absorption in the red spectral range relative to crystalline Si although a crossover is observed as a function of cluster size. This point is located at 4.0 eV for Si_{15}^+ , at 3.5 eV for Si_{20}^+ , and at 5.0 eV for Si_{50-100}^+ . Interestingly, the ascents in the cluster's absorption cross sections are very pronounced and are even stronger compared to the nanoparticle. Again, this reflects that the k selection rule has no relevance in molecular systems. It also becomes clear how sensitive the ascent in the absorption cross section is to changes in the cluster size. However, it should be kept in mind that dissociation effects can modify the observed behavior. On the one hand, larger absorption cross sections become more realistic, resulting in a red-shift of the cluster's ascents, while on the other hand, differences between individual clusters might be less pronounced.

To capture non-dissociative absorption processes with more care, experiments with noble gas atom-attached Si clusters are highly desired. This allows one to clarify to what extent the correlation between observed dissociation energies and the band gaps determined here is genuine. A relatively light noble gas should be used to keep the interaction energy small because already binding energies of 0.3 eV are reported for Xe-attached Si species causing a strong impact.¹⁹ Furthermore, studies on neutral Si clusters are important to quantify the influence of the charge. Finally, experiments with isolated Si clusters which are decorated with ligands are necessary for a

more thorough comparison between gas phase measurements and those performed on the nanoparticles.

CONCLUSIONS

By investigating the UV–vis photoabsorption spectra of Si_{6-100}^+ clusters up to 5.4 eV, significant changes in the spectral development can be observed, which is in contrast to previously reported spectra of isolated bare neutral Si clusters.^{15,16} In comparison with predictions from Mie–Gans theory of the crystalline counterpart, clusters with 16, 17, 18, 20, 21, and 26 atoms indicate prolate instead of spherical geometries which are reported to occur in the size range up to Si_{33}^+ .^{34,35} All investigated species share a blue-shift of the fundamental band gap relative to solid Si. However, the difference between the fundamental and the effective optical band gap is significantly lowered compared to the bulk which has been interpreted to be footed in a stronger direct character of the absorption band due to the invalidity of the k selection rule for molecular systems. This type of finite size effect has already been shown for small nanoparticles where quasi-direct transitions dominate the absorption features.^{5–7} Furthermore, the extracted optical band gaps show for most of the clusters a similar trend as estimated from CID experiments.²⁷ However, one has to keep in mind that the true absorption cross sections are larger than those presented in this work based on the detection of dissociation channels. This leads to extracted optical band gaps being an upper bound for the true band gaps especially affecting the clusters with less than 12 and greater than 30 atoms.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcc.9b08927>.

Details on the Mie–Gans theory as well as the dependence of the effective optical band gaps E_{bg} on the fraction p as an upper bound of the integrated experimental absorption spectra (cf. eq 2) are shown exemplary for several Si_n^+ cluster species as well as corresponding bulk phases predicted from Mie–Gans theory (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: lehr@cluster.pc.chemie.tu-darmstadt.de. Phone: +49 6151 16 23843.

ORCID

Andreas Lehr: 0000-0002-9630-1056

Marc Jäger: 0000-0001-5692-6900

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

Financial support for this project was provided by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (Grant SCHA 885/15-1). A.L. gratefully acknowledges the Verband der Chemischen Industrie for scholarship funds. M.J. gratefully thanks the Merck'sche Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft for a scholarship.

REFERENCES

- (1) Wilcoxon, J. P.; Samara, G. A.; Provencio, P. Optical and Electronic Properties of Si Nanoclusters Synthesized in Inverse Micelles. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1999**, *60*, 2704–2714.
- (2) Trani, F.; Cantele, G.; Ninno, D.; Iadonisi, G. Tight-Binding Calculation of the Optical Absorption Cross Section of Spherical and Ellipsoidal Silicon Nanocrystals. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2005**, *72*, No. 075423.
- (3) Alonso, M. I.; Marcus, I. C.; Garriga, M.; Goñi, A. R.; Jedrzejewski, J.; Balberg, I. Evidence of Quantum Confinement Effects on Interband Optical Transitions in Si Nanocrystals. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2010**, *82*, No. 045302.
- (4) Shiohara, A.; Prabakar, S.; Faramus, A.; Hsu, C. Y.; Lai, P. S.; Northcote, P. T.; Tilley, R. D. Sized Controlled Synthesis, Purification and Cell Studies with Silicon Quantum Dots. *Nanoscale* **2011**, *3*, 3364–3370.
- (5) Kocevski, V.; Eriksson, O.; Ruzs, J. Transition Between Direct and Indirect Band Gap in Silicon Nanocrystals. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2013**, *87*, 245401.
- (6) Hapala, P.; Kúsová, K.; Pelant, I.; Jelínek, P. Theoretical Analysis of Electronic Band Structure of 2- to 3-nm Si Nanocrystals. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2013**, *87*, 195420.
- (7) Lee, B. G.; Luo, J. W.; Neale, N. R.; Beard, M. C.; Hiller, D.; Zacharias, M.; Stradins, P.; Zunger, A. Quasi-Direct Optical Transitions in Silicon Nanocrystals with Intensity Exceeding the Bulk. *Nano Lett.* **2016**, *16*, 1583–1589.
- (8) Rubio, A.; Alonso, J.; Blase, X.; Balbás, L.; Louie, S. Ab Initio Photoabsorption Spectra and Structures of Small Semiconductor and Metal Clusters. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 247–250.
- (9) Noguez, C.; Ulloa, S. E. First-Principles Calculations of Optical Properties: Application to Silicon Clusters. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1997**, *56*, 9719–9725.
- (10) Lan, Y. Z.; Feng, Y. L.; Wen, Y. H.; Teng, B. T. Absorption Spectra and Frequency-Dependent Polarizabilities of Small Silicon Clusters: A Density Functional Study. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2008**, *854*, 63–69.
- (11) Thingna, J.; Prasad, R.; Auluck, S. Photo-Absorption Spectra of Small Hydrogenated Silicon Clusters Using the Time-Dependent Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. Solids* **2011**, *72*, 1096–1100.
- (12) Lv, J.; Wang, F.; Hong, X.; Su, W. Theoretical Study of Small Silicon Clusters: Optical Absorption Spectra and Dipole Polarizabilities of Si_n ($n = 2-7$). *IEEE* **2011**, *11*, 6137–6142.
- (13) Ding, L. P.; Zhang, F. H.; Zhu, Y. S.; Lu, C.; Kuang, X. Y.; Lv, J.; Shao, P. Understanding the Structural Transformation, Stability of Medium-Sized Neutral and Charged Silicon Clusters. *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 1–12.
- (14) Zhao, L. Z.; Lu, W. C.; Qin, W.; Zang, Q. J.; Ho, K. M.; Wang, C. Z. Theoretical Prediction of Si_2 – Si_{33} Absorption Spectra. *J. Phys. Chem. A* **2017**, *121*, 6388–6397.
- (15) Rinnen, K. D.; Mandich, M. L. Spectroscopy of Neutral Silicon Clusters Si_{18} – Si_{41} : Spectra Are Remarkably Size Independent. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 1823.
- (16) Rinnen, K. D.; Mandich, M. L. Spectroscopy of Size-Selected Neutral Silicon Clusters: Remarkably Similar Spectra for Clusters Containing Between ~ 15 and 70 Atoms. *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters* **1993**, *26*, 147.
- (17) Honea, E. C.; Kraus, J. S.; Bower, J. E.; Jarrold, M. F. Optical Spectra of Size-Selected Matrix-Isolated Silicon Clusters. *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters* **1993**, *26*, 141–143.
- (18) Antonietti, J. M.; Conus, F.; Châtelain, A.; Fedrigo, S. Photodissociation Spectra of Cationic Xenon-Silicon Cluster Complexes Si_n^+ ($n = 2-13$). *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2003**, *68*, No. 035420.
- (19) Savoca, M.; Langer, J.; Harding, D. J.; Dopfer, O.; Fielicke, A. Incipient Chemical Bond Formation of Xe to a Cationic Silicon Cluster: Vibrational Spectroscopy and Structure of the Si_4Xe^+ Complex. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *557*, 49–52.
- (20) Shayeghi, A.; Johnston, R. L.; Schäfer, R. Evaluation of Photodissociation Spectroscopy as a Structure Elucidation Tool for Isolated Clusters: A Case Study of Ag_4^+ and Au_4^+ . *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 19715–23.
- (21) Jäger, M.; Shayeghi, A.; Klippenstein, V.; Johnston, R. L.; Schäfer, R. Chemical Bonding in Initial Building Blocks of Semiconductors: Geometrical Structures and Optical Absorption Spectra of Isolated CdSe_2^+ and Cd_2Se_2^+ Species. *J. Chem. Phys.* **2018**, *149*, 244308.
- (22) Shayeghi, A.; Heard, C. J.; Johnston, R. L.; Schäfer, R. Optical and Electronic Properties of Mixed Ag–Au Tetramer Cations. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140*, No. 054312.
- (23) Shayeghi, A.; Johnston, R. L.; Schäfer, R. Communication: Global Minimum Search of Ag_{10}^+ with Molecular Beam Optical Spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 181104.
- (24) Glukhov, I. L.; Mokhnenko, S. N.; Nikitina, E. A.; Ovsiannikov, V. D. Optical Absorption Spectra and Structures of Ag_6^+ and Ag_8^+ . *Eur. Phys. J. D* **2015**, *69*, 1–5.
- (25) Shayeghi, A.; Pasteka, L. F.; Götz, D. A.; Schwerdtfeger, P.; Schäfer, R. Spin-Orbit Effects in Optical Spectra of Gold-Silver Trimers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 9108–9114.
- (26) Ray, U.; Jarrold, M. F.; Bower, J. E.; Kraus, J. S. Photodissociation Kinetics of Aluminum Cluster Ions: Determination of Cluster Dissociation Energies. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 2912–2921.
- (27) Jarrold, M. F.; Honea, E. C. Dissociation of Large Silicon Clusters: The Approach to Bulk Behavior. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9181.
- (28) Schäfer, R.; Becker, J. A. Photoabsorption Spectroscopy on Isolated Ga_nAs_m Clusters. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1996**, *54*, 10296–10299.
- (29) Mie, G. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen. *Ann. Phys.* **1908**, *330*, 377–445.
- (30) Gans, R. Über die Form ultramikroskopischer Goldteilchen. *Ann. Phys.* **1912**, *342*, 881–900.
- (31) Idrobo, J. C.; Yang, M.; Jackson, K. A.; Ögüt, S. First-Principles Absorption Spectra of Si_n ($n = 20-28$) Clusters: Time-Dependent Local-Density Approximation versus Predictions From Mie Theory. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2006**, *74*, 153410.
- (32) Adachi, S. *Optical Constants of Crystalline and Amorphous Semiconductors, Numerical Data and Graphical Information*, 1st ed.; Springer US: 1999.
- (33) Aspnes, D. E.; Studna, A. A. Dielectric Functions and Optical Parameters of Si, Ge, GaP, GaAs, GaSb, InP, InAs and InSb from 1.5 to 6.0 eV. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1983**, *27*, 985–1009.
- (34) Jarrold, M. F.; Constant, V. A. Silicon Cluster Ions: Evidence for a Structural Transition. *Phys. Rev. Lett.* **1991**, *67*, 2994–2997.
- (35) Jarrold, M. F. Nanosurface Chemistry on Size-Selected Silicon Clusters. *Science* **1991**, *252*, 1085–1092.
- (36) Bachels, T.; Schäfer, R. Binding Energies of Neutral Silicon Clusters. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *324*, 365.
- (37) Maus, M.; Ganteför, G.; Eberhardt, W. Electronic Structure and the Band Gap of Nano-Sized Si Particles: Competition Between Quantum Confinement and Surface Reconstruction. *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2000**, *70*, 535–539.
- (38) Astruc Hoffmann, M.; Wrigge, G.; v. Issendorff, B.; Muller, J.; Ganteför, G.; Haberland, H. Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy of Si_4^- to Si_{1000}^- . *Eur. Phys. J. D* **2001**, *16*, 9–11.
- (39) Jackson, K. A.; Horoi, M.; Chaudhuri, I.; Frauenheim, T.; Shvartsburg, A. A. Unraveling the Shape Transformation in Silicon Clusters. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, No. 013401.
- (40) Meloni, G.; Ferguson, M. J.; Sheehan, S. M.; Neumark, D. M. Probing Structural Transitions of Nanosize Silicon Clusters via Anion Photoelectron Spectroscopy at 7.9 eV. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *399*, 389–391.
- (41) Bai, J.; Cui, L. F.; Wang, J.; Yoo, S.; Li, X.; Jelinek, J.; Koehler, C.; Frauenheim, T.; Wang, L. S.; Zeng, X. C. Structural Evolution of Anionic Silicon Clusters Si_n^- ($20 \leq n \leq 45$). *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 908–912.

- (42) Lyon, J. T.; Gruene, P.; Fielicke, A.; Meijer, G.; Janssens, E.; Claes, P.; Lievens, P. Structures of Silicon Cluster Cations in the Gas Phase. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 1115–1121.
- (43) Götz, D. A.; Heiles, S.; Schäfer, R. Polarizabilities of Si_n ($n = 8-75$) Clusters from Molecular Beam Electric Deflection Experiments. *Eur. Phys. J. D* **2012**, *66*, 1–4.
- (44) Walter, M.; Vogel, M.; Zamudio-Bayer, V.; Lindblad, R.; Reichenbach, T.; Hirsch, K.; Langenberg, A.; Rittmann, J.; Kulesza, A.; Mitrić, R.; et al. Experimental and Theoretical 2p Core-Level Spectra of Size-Selected Gas-Phase Aluminum and Silicon Cluster Cations: Chemical Shifts, Geometric Structure and Coordination-Dependent Screening. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 6651–6661.
- (45) Raghavachari, K. Theoretical Study of Small Silicon Clusters: Equilibrium Geometries and Electronic Structures of Si_n ($n = 2-7, 10$). *J. Chem. Phys.* **1986**, *84*, 5672–5686.
- (46) Kaxiras, E.; Jackson, K. Shape of Small Silicon Clusters. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 727–730.
- (47) Rothlisberger, U.; Andreoni, W.; Parrinello, M. Structure of Nanoscale Silicon Clusters. *Phys. Rev. Lett.* **1994**, *72*, 665–668.
- (48) Liu, B.; Lu, Z. Y.; Pan, B.; Wang, C. Z.; Ho, K. M.; Shvartsburg, A. A.; Jarrold, M. F. Ionization of Medium-Sized Silicon Clusters and the Geometries of the Cations. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 9401–9409.
- (49) Yu, D. K.; Zhang, R. Q.; Lee, S. T. Structural Transition in Nanosized Silicon Clusters. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2002**, *65*, 245417.
- (50) Yoo, S.; Zeng, X. C.; Zhu, X.; Bai, J. Possible Lowest-Energy Geometry of Silicon Clusters Si_{21} and Si_{25} . *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13318–13319.
- (51) Sieck, A.; Frauenheim, T.; Jackson, K. A. Shape Transition of Medium-Sized Neutral Silicon Clusters. *Phys. Status Solidi B* **2003**, *240*, 537–548.
- (52) Tekin, A.; Hartke, B. Global Geometry Optimization of Small Silicon Clusters with Empirical Potentials and at the DFT Level. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 503–509.
- (53) Yoo, S.; Zeng, X. C. Motif Transition in Growth Patterns of Small to Medium-Sized Silicon Clusters. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 1491–1494.
- (54) Yoo, S.; Zeng, X. C. Structures and Relative Stability of Medium-Sized Silicon Clusters. IV. Motif-Based Low-Lying Clusters $\text{Si}_{21}-\text{Si}_{30}$. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, No. 054304.
- (55) Qin, W.; Lu, W. C.; Zhao, L. Z.; Zang, Q. J.; Wang, C. Z.; Ho, K. M. Stabilities and Fragmentation Energies of Si_n Clusters ($n = 2-33$). *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21*, 455501.
- (56) Fu, Z.; Russon, L. M.; Morse, M. D.; Armentrout, P. B. Photodissociation Measurements of Bond Dissociation Energies: $D_0(\text{Al}_2-\text{Al})$, $D_0(\text{TiO}^+-\text{Mn})$ and $D_0(\text{V}_2^+-\text{V})$. *Int. J. Mass Spectrom.* **2001**, *204*, 143–157.

4.2 Neutrale Zinncluster

Während Silicium und Germanium klassische Halbleiter sind, befindet sich Zinn an der Grenze zum Metall und besitzt bei Atmosphärendruck zwei allotrope Festkörpermodifikationen. Es stellt sich daher die Frage, ob und wie sich diese Ambivalenz in Clustern abbildet. In diesem Zusammenhang wurde die hier vorgestellte Photodissoziationsspektroskopie zum ersten Mal an neutralen Clustern unter kryogenen Quellenbedingungen durchgeführt. Im Fokus der Studie stehen Zinncluster bis 40 Atome, an denen durch Kombination mit elektrischen Ablenkmessungen und (zeitabhängiger) Dichtefunktionaltheorie das optische Verhalten im Zusammenhang mit unterschiedlichen Strukturvorhersagen der Cluster diskutiert wurde. Die Deutung der gemessenen Absorptionsspektren erschwert sich durch Multiphotonenabsorption im niederenergetischen Spektralbereich und eine um die Überschussenergie verzögerte Fragmentation insbesondere bei größeren Clustern. Dazu wurde der unimolekulare Zerfall statistisch im Rahmen der RRKM-Theorie modelliert. Die elektrischen Strahlprofile wurden sorgfältig in Hinblick auf den Einfluss des elektrischen Dipolmoments sowie der Rotations- und Schwingungstemperatur analysiert. Durch das Zusammenspiel beider teils komplementär fungierender Experimente konnten für die Cluster mit 8, 11, 12 und 19 Atomen jeweils zwei im Molekularstrahl vorliegende Strukturisomere identifiziert werden. Ein dreifach-überkapptes trigonales Prisma sowie ein zweifach-überkapptes quadratisches Antiprisma sind dominierende Strukturbausteine beim Wachstum der prolaten Zinncluster, die auch mit Fragmentationskanälen über Sn_7 - und Sn_{10} -Einheiten von Clustern mit mehr als zwölf Atomen in Verbindung stehen. Der Übergang von prolaten zu quasisphärischen Strukturen konnte auf den Größenbereich zwischen 30 und weniger als 40 Atomen eingeschränkt werden. Jedoch verläuft dieser vermutlich nicht abrupt. Interessanterweise liefert die Mie-Gans-Theorie mit dielektrischen Eigenschaften von α -Sn eine adäquate Beschreibung des Absorptionsspektrums größerer Zinncluster, wobei eine einfache mikroskopische Deutung mit Hilfe der Quantenchemie durch eine große Menge komplizierter Anregungen des Typs $5p \rightarrow 5p$ erschwert wird.

Atompräzise Sn_{14} -Cluster in Gasphase und Lösung

Die in der Gasphase untersuchten Cluster sind unter atmosphärischen Bedingungen nicht stabil. Ein wichtiger Schritt in Richtung technische Anwendung wird beispielsweise durch eine nasschemische Synthese atompräziser Nanocluster realisiert, wobei diese strukturell und elektronisch durch die Sättigung mit Liganden stabilisiert werden können. Durch den Vergleich des isolierten Sn_{14} -Clusters in der verdünnten Gasphase mit einer in Benzol gelösten ligandenstabilisierten Sn_{14} -Spezies ungewöhnlicher S_6 -Symmetrie ^[161] konnte der Einfluss der Molekülsymmetrie, der Liganden und des Lösungsmittels auf das optische Verhalten erstmalig untersucht werden. Die mittels Photodissoziationsspektroskopie im Molekularstrahl und konventioneller UV-Vis-Spektroskopie in Lösung aufgenommenen Absorptionsspektren weisen beide eine ähnlich monoton ansteigende Lichtabsorption auf. Die Ähnlichkeit im optischen Verhalten konnte auf das Wechselspiel mehrerer, teilweise gegensätzlicher Effekte zurückgeführt und mittels der TDDFT genauer analysiert werden. Die Stabilisierung des Clusters mit S_6 -Symmetrie durch die Liganden bedingt eine deutliche Blauverschiebung im Anstieg des Absorptionsquerschnitts, die teilweise durch die als Folge der Solvatochromie verursachte spektrale Rotverschiebung des unpolaren Lösungsmittels kompensiert wird. Die erniedrigte C_s -Symmetrie des isolierten Clusters führt darüber hinaus zu einem Ausschmieren der scharfen Absorptionsbanden der S_6 -Symmetrie, wodurch sich in Summe die ähnlichen Verläufe in den Absorptionsspektren beider Spezies erklären lassen. Diese exemplarische Studie schafft damit eine wertvolle Verknüpfung zwischen den optischen Eigenschaften isolierter Cluster in der Gasphase und ligandenstabilisierter Cluster in Lösung und betont zudem die Bedeutung zukünftig durchzuführender spektroskopischer Experimente an ligandenstabilisierten Clustern im Molekularstrahl.



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2022, 24, 11616

Optical absorption and shape transition in neutral Sn_N clusters with $N \leq 40$: a photodissociation spectroscopy and electric beam deflection study†

Andreas Lehr,¹ * Filip Rivic,² Marc Jäger,² Martin Gleditzsch¹ and Rolf Schäfer

Neutral Sn_N clusters with $N = 6$ –20, 25, 30, 40 are investigated in a joint experimental and quantum chemical study with the aim to reveal their optical absorption in conjunction with their structural evolution. Electric beam deflection and photodissociation spectroscopy are applied as molecular beam techniques at nozzle temperatures of 16 K, 32 K and 300 K. The dielectric response is probed following the approach in S. Schäfer *et al.*, *J. Phys. Chem A*, 2008, **112**, 12312–12319. It is improved on those findings and the cluster size range is extended in order to cover the prolate growth regime. The impact of the electric dipole moment, rotational temperature and vibrational excitation on the deflection profiles is discussed thoroughly. Photodissociation spectra of tin clusters are recorded for the first time, show similarities to spectra of silicon clusters and are demonstrated to be significantly complicated by the presence of multi-photon absorption in the low-energy region and large excess energies upon dissociation which is modelled by the RRKM theory. In both experiments two isomers for the clusters with $N = 8, 11, 12, 19$ need to be considered to explain the experimental results. Triple-capped trigonal prisms and double-capped square antiprisms are confirmed to be the driving building units for almost the entire size range. Three dominating fragmentation channels are observed, *i.e.* the loss of a tin atom for $N < 12$, a Sn_7 fragment for $N < 19$ and a Sn_{10} fragment for $N \geq 19$ with Sn_{15} subunits constituting recurring geometric motifs for $N > 20$. The prolate-to-quasispherical structural transition is found to occur at $30 < N \leq 40$ and is analyzed with respect to the observed optical behavior taking quantum chemical calculations and the Mie–Gans theory into account. Limitations of the experimental approach to study the geometric and electronic structure of the clusters at elevated temperatures due to vibrational excitation is also thoroughly discussed.

Received 10th March 2022,
Accepted 25th April 2022

DOI: 10.1039/d2cp01171a

rsc.li/pccp

1 Introduction

Group 14 of the periodic table, comprising C, Si, Ge, Sn, Pb (and Fl), is arguably the most significant group of elements in all chemistry. The metals lead and tin are widely known for their use in the production of structural components and alloys, the semiconductors silicon and germanium constitute

the foundation of modern technology and the nonmetal carbon, evidently, states the basis of organic life.¹ It is in particular this nonmetal-to-semiconductor-to-metal transition along the group of these tetrel elements (referring to the most common valency of four) that intrigues engineers and researchers alike. With tin being on the very edge of this transition, it exhibits, as a consequence, two stable allotropes, the gray diamond cubic α -Sn and the white body-centered tetragonal β -Sn, resembling the zero-gap semiconductor² (<286 K) and metal nature of this material, respectively. Albeit standing in the shadows of silicon (and also germanium) dominating the semiconductor industry, tin offers various desirable properties such as being non-toxic, inexpensive and a widespread element. Driven by the endeavor to further miniaturize electronic devices, silicon nanoparticles have already found their way into the microelectronic industry.^{3–6} Also tin nanoparticles are dealt in energy storage applications as promising anode material in next-generation batteries due to their high capacity.^{7–10} Since small clusters are well known for their physical properties being tremendously

Technical University of Darmstadt, Eduard-Zintl-Institut, Alarich-Weiss-Straße 8, 64287 Darmstadt, Germany. E-mail: andreas.lehr@tu-darmstadt.de

† Electronic supplementary information (ESI) available: Geometries, symmetries and energetics of all Sn_N^+ isomers; (relative) ellipsoid semi-axes of all Sn_N isomers; vibrational frequencies of all Sn_N isomers; dissociation and RRKM excess energies of all Sn_N isomers; Boltzmann correction for the fitted isomer mixtures in the electric beam deflection and photodissociation spectroscopy experiments of $\text{Sn}_8, \text{Sn}_{11}, \text{Sn}_{12}$ and Sn_{19} ; impact of the rotational temperature and computed electric dipole moment on the electric beam deflection profile demonstrated for Sn_{10} ; computed moments of inertia, electric dipole moment components and polarizabilities as well as experimentally extracted electric dipole moments and polarizabilities of all Sn_N isomers; TDDFT fundamental and optical band gaps for all Sn_N clusters. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d2cp01171a>

size, composition and charge state-dependent, thus being tunable, and with tin clusters showing similar structural growth patterns and optoelectronic properties as silicon clusters – as to be revealed by this study – a vast range of potential applications is expected to open up.

After the first mass spectrometric detection of small tin clusters by simple vaporization in 1952,¹¹ it took several years until their stabilities have been probed by means of determining atomization enthalpies.^{12–14} The time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopy of the Sn₂ dimer in 1982 provided accurate insights into the geometric and electronic structure^{15,16} and, besides early extended Hückel studies,^{17,18} opened up a playground for quantum chemists to study the low-lying excited states, equilibrium geometric constants and potential energy surfaces for small clusters up to Sn₆ employing extensive multi-reference configuration interaction methods.^{19–27} While on the theoretical side density functional theory (DFT) has become today's routine for investigating the geometries and electronic structure of larger clusters,^{28–51} there have only been a few experimental studies validating the manifold of proposed geometries. Mass spectrometric investigations alone^{52,53} or involving photoionization and photofragmentation^{54–59} are usually not capable for obtaining structural information. Cationic tin cluster geometries have been successfully examined by ion mobility^{42,60–62} and low-energy surface collision measurements^{63,64} revealing a prolate growth pattern, similar to observations made for silicon and germanium clusters⁶¹ before quasispherical structures become favorable again for larger clusters. To study anionic clusters photoelectron spectroscopy has been proven one of the most powerful tools,^{65–71} but also ion mobility, trapped ion diffraction and collision induced dissociation experiments have been conducted.^{39,41,45} When talking about charged tin clusters, it is worth mentioning that for cationic species the abnormally high melting temperatures above the bulk value have been discovered for the first time.^{36,72–77} Also, the icosahedral stannapherene cluster Sn₁₂^{2–} which was found by photoelectron spectroscopy^{78–81} has acquired huge interest due to being the scaffold for paramagnetic superatoms^{82–84} as well as its relation to Zintl ions and (inter-)metalloid compounds.^{85–98} Neutral clusters, however, are more difficult to probe experimentally. There are only two kinds of studies addressing the geometry discrimination of neutral tin clusters, one which measures the formation energies of tin cluster distributions consisting of hundreds of atoms calorimetrically^{99,100} and one which focuses on the structure elucidation of Sn_N clusters with *N* = 6–20 based on measuring the Stark effect in combination with photoionization and quantum chemical calculations.³⁷ The results presented here take up the findings of the latter study on the geometric evolution of small tin clusters, extend the size range and place special focus on the interplay between geometric structure and the optical absorption. Apart from a standalone study of a Sn₁₄ cluster,⁵¹ the optoelectronic characteristics lack entirely both experimental and theoretical investigations making this the first such study employing a combined photodissociation spectroscopy and electric beam deflection approach supported by demanding quantum chemical calculations.

2 Experimental methods

An extensive presentation of the methodology and experimental details are described for both experimental approaches elsewhere.^{101–105} Therefore, only a brief overview is given here. In general, neutral and charged Sn clusters are generated by a pulsed (10 Hz) and He buffer gas perfused laser vaporization source which can be cooled down *via* a cryogenic nozzle (*T*_{nozzle} ≥ 16 K) prior to the expansion into high vacuum and the subsequent formation of the molecular beam.

2.1 Electric beam deflection

In this experiment the molecular beam is formed by expansion into the high vacuum through a double-skimmer. Afterwards, it passes a mechanical shutter based on a hard drive disk^{106,107} which allows one to determine the velocity *v*_{*x*} of the clusters in flight direction *x*.¹⁰⁸ Two collimating slits shape the molecular beam to the rectangular profile of 0.4 mm width and 2.0 mm height. Here, the second collimating slit is located directly in front of the electric deflection unit which is based on the two-wire geometry to maintain a nearly constant gradient in the direction of deflection *z*.¹⁰⁹ The deflection is probed by a scanning slit aperture such that the intensities of the mass signals are measured in dependence of the position along the inhomogeneous field. The clusters are ionized by an F₂ excimer laser (7.89 eV) directly behind the scanning slit and detected in a time-of-flight mass spectrometer (TOF-MS). To avoid multiphoton ionization and photofragmentation a plane-concave lens widens the profile of the F₂ excimer laser along the direction of flight. To be able to interpret the beam deflection profiles, mass spectra with and without applied field are recorded alternatingly. Regarding the intensities of the beam deflection profiles shown in this work, these mass spectra pairs are recorded at every position in random order. In order to compare the beam deflection profiles from several experimental runs, the measured deflection *d*_{*z*} has to be displayed independently of the cluster velocity *v*_{*x*} which varies slightly in every run. Therefore, the measured deflection is converted into the mean projection of the dipole moment on the field direction $\bar{\mu}_{\text{el},z}$ of the Sn_{*N*} clusters. In eqn (1) *m*_{Sn} is the mass of the tin atom, *dE*_{*z*}/*dz* the electric field gradient and *l*₁ and *l*₂ the lengths of the electric field and field free region, respectively.

$$\bar{\mu}_{\text{el},z} = \frac{Nm_{\text{Sn}}v_x^2 d_z \left(\frac{dE_z}{dz} \right)^{-1}}{\frac{1}{2}l_1^2 + l_1l_2} \quad (1)$$

2.2 Photodissociation spectroscopy

After the expansion into high vacuum through a skimmer and thereby forming the molecular beam, an electric deflector is used to remove charged particles. The optical response is probed by longitudinal photodissociation spectroscopy employing an optical parametric oscillator combined with several harmonic generators, which covers the photon energy range of $\hbar\omega = 1.9–5.4$ eV. After the interaction with the dissociation laser, the neutral species are photoionized either by a Xe flash lamp (<10.3 eV) or an F₂ excimer laser (7.89 eV) and are detected by a TOF-MS.

The photon fluence is kept low to avoid multiphoton dissociation processes while recording photoionization mass spectra. Optical absorption spectra are measured by monitoring the mass signal depletion I/I_0 as a function of the photon energy $\hbar\omega$ and applying the Beer–Lambert law to calculate the dissociation cross section $\sigma(\hbar\omega)$ assuming an one-photon absorption process. In eqn (2) a perfect overlap between the dissociation laser and the molecular beam has to be guaranteed and the photon fluence ϕ needs to be determined in a separate experiment.

$$\sigma(\hbar\omega) = -\frac{1}{\phi} \ln \frac{I}{I_0} \quad (2)$$

All dissociation cross sections shown here have to be regarded as lower limits to the true absorption cross sections. This is because competing non-dissociative relaxation pathways, such as fluorescence, cannot be detected. In particular, for excitation energies smaller than or comparable to the threshold energy for dissociation, no dissociation is detectable during the experimental time scale in the range of a few 100 μs ,^{110,111} and thus no light absorption can then be observed. Therefore, the dissociation behavior must be taken into account when discussing the determined absorption cross sections, which is further deepened in Section 4.3.

3 Computational methods

3.1 Genetic algorithm

Suitable structural candidates of the Sn_N clusters with $N = 6$ –20, 25, 30, 40 are identified by means of an unbiased global optimization of the configurational space. This is accomplished with the help of the German Improved Genetic Algorithm (GIGA)¹¹² at a plane-wave DFT level of theory using Quantum Espresso v6.4.1.^{113,114} In this process, the PBE exchange–correlation (xc) functional^{115,116} and the ultrasoft RRKJ pseudopotential^{117,118} (36 core electrons for tin) with a plane-wave kinetic energy cutoff of 400 eV were employed. The box size of the unit cell is determined dynamically such that no duplicate clusters are closer than 16 Å and self-interaction can be neglected. Spin polarization was implemented and a small Methfessel–Paxton smearing¹¹⁹ as well as non-linear core corrections¹²⁰ were applied. The pool started with 15 up to 25 randomly generated structures for Sn_6 up to Sn_{20} . In order to render the search for symmetric structures more efficient, clusters containing triple-capped trigonal prism and double-capped square antiprism units have been used in the starting pool for Sn_{25} , Sn_{30} and Sn_{40} . The search routine was stopped when the most recent 1000 structures being generated did not appear below 1 eV relative to the pool global minimum (GM). For Sn_{40} , *i.e.*, a total of 5000 geometries were created. The results of the global optimization are analyzed with the help of our GA analysis software.¹¹²

3.2 Geometry optimization and frequency analyses

All lowest-lying isomers are locally reoptimized using Gaussian16¹²¹ and NWChem v6.8.1.^{122,123} Orbital-based DFT with tight optimization criteria and a high-density numerical grid is applied employing the PBE0/cc-pVTZ-PP^{124–126} and LC- ω PBEh/def2-TZVPP^{125,127,128} xc functional/basis set combinations

taking into account singlet and triplet spin configurations. Scalar relativistic corrections are effectively treated by the use of such pseudopotential-supported basis sets. The choice of the xc functional/basis set combination is justified by an extensive benchmark with experimental data of Sn_6 and Sn_7 ,⁵¹ as well as previous studies on doped tin clusters.^{129–132} CCSD(T)/cc-pVTZ-PP single-point energies on top of the PBE0/cc-pVTZ-PP optimized geometries have been computed using the domain-based local pair natural orbital (DLPNO) acceleration approach^{133–136} implemented in Orca v5.0.1.^{137–139} Furthermore, the CCSD(T) energies were computed using the TightPNO criteria and extrapolated to the complete basis set limit using the two-point extrapolation for the cc-pVTZ-PP and corresponding auxiliary basis sets.¹⁴⁰ Only those clusters were considered for the analysis of the experiment with a relative energy of $\Delta E \leq 0.20$ eV with respect to the predicted GM on either of the three levels of theory. Some final structural isomers of larger clusters have only been found from reoptimizing corresponding cationic GA candidates. An overview of all reoptimized cationic Sn_N^+ structures can be found in the ESI.† Harmonic frequency analyses are performed for all species in order to verify that the optimized geometries correspond to local minima on the potential energy surface. A summary of the vibrational frequencies of all structural isomers can be found in the ESI.†

3.3 Dielectric and optical response

The moments of inertia and the dielectric properties comprising the electric dipole moment components and the isotropic electronic polarizability were taken from PBE0/cc-pVTZ-PP results due to their already demonstrated good accuracy–cost balance for tin-based clusters.^{51,129–132} With these properties, electric deflection profiles can be predicted by simulating the rotational dynamics of an ensemble of clusters in the electric field. Here, a classical approach is considered, since even for low rotational temperatures rotational states of high angular momentum quantum number J are still significantly populated.¹⁰² To give an example, already a rotational temperature of $T_{\text{rot}} = 1$ K causes the rotational states of the smallest cluster under investigation, Sn_6 , to be significantly populated up to $J = 30$ considering a rotational constant of $B = 0.44$ m^{-1} . A canonical ensemble of 5000 clusters is set up with an individually defined rotational state and Boltzmann-distributed with a defined rotational temperature. These clusters enter the electric field adiabatically such that the given rotational state does not change when entering the inhomogeneous field. Within the field, the Euler equations for a classical rotor are solved in a trajectory simulation for every time step.^{102,141} The resulting distribution of the electric dipole moments of the ensemble is then convoluted with the Gaussian function describing the experimental beam profile without applied electric field. This procedure yields the simulated electric deflection profiles which can be compared to the experiment. Note that this approach is only valid for rigid rotors. The shift of the simulated deflection profile is connected to the computed electronic polarizability of the cluster.^{37,102} Since the rotational temperature can only be estimated for a given nozzle temperature and the electric dipole moments resulting from

quantum chemical calculations come with an uncertainty of up to 10–15%,¹⁴² it is necessary to investigate their influence on the simulated electric beam profiles of the tin clusters. For this, the electric deflection profile together with the classical trajectory simulations are shown exemplary for Sn₁₀ with varied values of the electric dipole moments and rotational temperatures in the ESI.† This cluster is well suited for such a study because there is only one structural isomer present, which possesses only one non-zero component of the electric dipole moment. The results indicate that both reducing the electric dipole moment component and increasing the rotational temperature also yield a simulated deflection profile which describes the experimental data to a good approximation, so that one has to keep in mind that there is a certain freedom in choosing these two parameters. Because the experimental data for larger clusters with $N > 18$ could only be obtained with a higher nozzle temperature of 30 K, setting the rotational temperature to $T_{\text{rot}} = 20$ K is considered appropriate.^{108,132} Furthermore, the calculation of an effective polarizability by using second-order perturbation theory (*cf.* ESI† for details) demonstrates that a rotational temperature of 20 K is the most reasonable choice for most cluster species. With these two things in mind, all trajectory simulations in this work have been carried out with the computed electric dipole moments and a rotational temperature of $T_{\text{rot}} = 20$ K for reasons of consistency.

Singlet excited states and corresponding transition dipole moments are calculated by means of time-dependent DFT (TDDFT) at the LC- ω PBEh/def2-TZVPP level of theory employing Gaussian16 and NWChem v6.8.1 to simulate the experimentally measured optical absorption spectra. Up to 1500 excited states for Sn₄₀ had to be considered in order to cover the experimental accessible photon energy range. A natural transition orbital (NTO) analysis has been carried out aiming for a more intuitive picture of which (mixed) orbitals are involved in particle-hole excitations.¹⁴³ The obtained oscillator strengths f are connected to the absorption cross sections σ by integration over the corresponding spectral bands given a certain full width at half maximum (FWHM), which is found to be 0.27 eV for photodissociation spectra recorded at 300 K and 0.20 eV at 32 K.

$$f = \frac{4\epsilon_0 m_e c}{\hbar e^2} \int_{\text{band}} d(\hbar\omega) \sigma(\hbar\omega) \quad (3)$$

0.911 Å⁻² eV⁻¹

This approach has been validated in a benchmark study of Sn₆ and Sn₇ as well as the already covered Sn₁₄ cluster.⁵¹ Here, the Sn₆ and Sn₇ clusters are shown again in order to exemplary draw a picture of the multiphoton absorption which is observed in many of the photodissociation spectra.

4 Preliminary considerations

4.1 Structural classification

In order to tackle the prolate shape transition and to conceptualize the cluster's prolateness, the cluster shapes are viewed

as ellipsoids with their three semiaxes A_i ($A_1 \geq A_2 \geq A_3$).

$$A_i = \sqrt{\frac{1}{Nm_{\text{Sn}}^2} \left(\sum_{j=1}^3 I_i - I_j \right)} \quad (4)$$

Herein, I_i gives the computed axis-dependent moments of inertia of the Sn _{N} clusters. A dimensionless relative quantity A_i^{rel} is chosen such that a perfect sphere gives a value of one and the prolateness can be measured by the deviation of the largest component A_1^{rel} from this value.^{144,145}

$$A_i^{\text{rel}} = \frac{3A_i}{\sum_{j=1}^3 A_j} \quad (5)$$

Fig. 1 depicts these semiaxes for all structural isomers; a corresponding table can be found in the ESI.† Clearly, the prolate growth pattern ($A_1^{\text{rel}} > A_2^{\text{rel}} \approx A_3^{\text{rel}}$) for clusters with more than approximately twelve atoms becomes apparent. This behavior continues for the whole size range studied, although quasispherical structures appear (here as an oblate spheroid with $A_1^{\text{rel}} \approx A_2^{\text{rel}} > A_3^{\text{rel}}$) and become competing candidates starting around Sn₄₀.

4.2 Fragmentation mechanisms

Before discussing the dielectric and optical behavior, it is worth looking first at the fragmentation mechanisms obtained for the investigated clusters. Since it is far less trivial to study this experimentally for neutral clusters compared to the charged species,^{42,63,64,111} the photodissociation experiment does not yield cluster-specific information on the photoinduced fragments. However, when varying the delay time of the spectroscopy laser, assuring that fragments will be ionized and detected by the

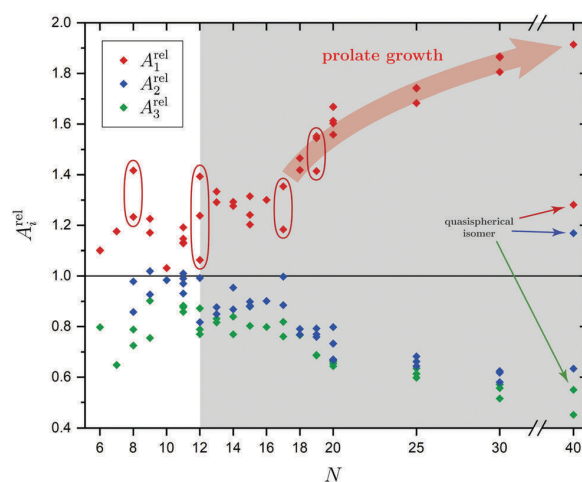


Fig. 1 Relative ellipsoid semiaxes A_i^{rel} based on the PBE0/cc-pVTZ-PP calculated moments of inertia shown for every optimized Sn _{N} structural isomer. A significant deviation from $A_1^{\text{rel}} = 1$ indicates a prolate geometry approximately starting from $N \geq 12$ as highlighted by the gray box. Those species with isomers showing a rather large difference in their prolateness are stressed by red ellipses.

TOF-MS, a considerable gain in the Sn₇ and Sn₁₀ mass signals is observed. This can be viewed as evidence for those fragmentation channels to be the most dominant ones. Moreover, dissociation energies for the energetically-lowest fragmentation paths have been calculated and compared with experimental values for the smallest clusters,¹⁴ as shown in Fig. 2 and further deepened in the ESI.† Although the correspondence of the calculated dissociation energies with the experimental ones is not quantitative, the trend with cluster size is covered reasonably well. Due to the particularly stable Sn₇ and Sn₁₀ units, three significant fragmentation channels can be observed. Sn_N clusters with $N < 12$ favor the loss of a tin atom. Clusters with $N < 19$ dissociate into a Sn₇ unit whereas clusters with $N \geq 19$ lead into a Sn₁₀ fragment and another daughter cluster. It should be noted that the Sn₁₅ unit is also comparatively stable which is in agreement with recent theoretical findings,^{44,47} but does not replace the Sn₁₀ fragmentation channel for this size range. Interestingly, the computed dissociation energies resemble quite well the anti-magic abundance pattern of the clusters Sn₁₃, Sn₁₄, Sn₁₇ and Sn₂₀, which fragment more easily given the energy difference between the F₂ excimer laser energy of 7.89 eV and their ionization potentials all being in the

range 6.17–6.43 eV.⁵⁹ The energetics of these dissociation mechanisms have a far-reaching impact on the evaluation of our photodissociation spectra when interpreted in terms of optical absorption, which is discussed in detail for Sn₆, Sn₇ and Sn₁₀ in Sections 5.1 and 5.2 taking also multiphoton processes into account.

4.3 Dissociation kinetics

To comprehend the fragmentation of the clusters on the experimental time scale, it is favorable to investigate the kinetics of the photodissociation process. Many small metal clusters have been found to fragment *via* statistical unimolecular dissociation¹¹⁰ such that the rate constant for dissociation k can be evaluated in terms of the Rice–Ramsperger–Kassel–Marcus (RRKM) theory.^{146–149}

$$k(E + E_{\text{int}}) = \frac{s n^{\ddagger} (E + E_{\text{int}}^{\ddagger} - E_{\text{D}})}{h \rho(E + E_{\text{int}})} \quad (6)$$

Here, E is the photon energy, E_{int} and $E_{\text{int}}^{\ddagger}$ the internal energy comprising the “active” vibrational and rotational degrees of freedom at the initial and transition state,¹⁵⁰ E_{D} the dissociation energy, s the reaction path degeneracy, n^{\ddagger} the sum of ro-vibrational states at the transition state and ρ the density of ro-vibrational states. The latter two quantities are computed employing the Beyer–Swinehart direct count algorithm.¹⁵¹ The reaction path degeneracy s varies depending on the dissociation process as well as the cluster geometry and is chosen individually for all structural isomers. To give some examples, s is set to the number of atoms for an atom-loss process of the Sn₆ and Sn₇ parent cluster, whereas it is lowered for larger clusters whenever there are peripheral tin atoms leaving behind a stable daughter subunit. The same holds for other fragmentation channels of larger clusters where a Sn₇ or Sn₁₀ cluster fragment is discernible in the parent cluster structure. The clusters are well known to have highly excited angular momentum already at very low rotational temperatures, which is why the angular momentum dependence in eqn (6) has been considered in the first place. However, in estimating approximate lifetimes of the clusters under experimental conditions, the angular momentum dependence is shown to cause only insignificant changes and could be reasonably dropped. Furthermore, it has been found to be of minor importance which vibrational mode is responsible for dissociation, especially as the cluster size increases. Therefore, anharmonic corrections to the vibrational frequencies have been neglected, although they can become important in certain situations due to the high degree of vibrational excitation common in unimolecular dissociation processes. The assumption is made that no activation barrier is related to the fragmentation process, thus drawing a direct relation between the transition state and dissociation energy for reactions of the type Sn_N → Sn_{N–M} + Sn_M. It should be noted that care has to be taken, since the activation barriers in general are not obtainable in a straightforward way and thus not regarded here. By calculating the rate of dissociation, lifetimes τ of the clusters can be estimated as a function of their excess energy $E - E_{\text{D}}$ as shown in Fig. 3 and listed fully in the ESI,† providing a useful insight into the dissociation behavior under the given experimental conditions. Due to the

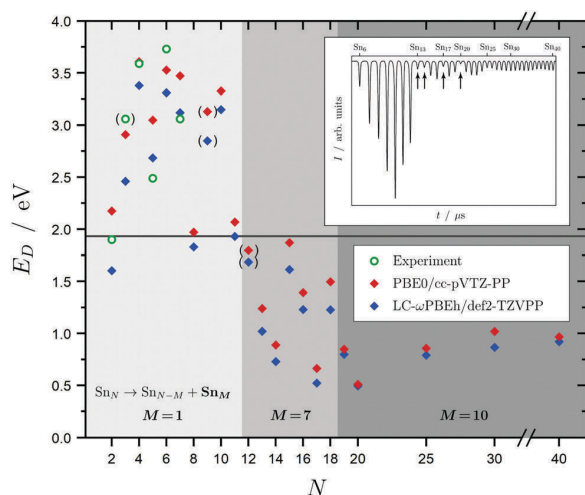


Fig. 2 Dissociation energies E_{D} in eV for the energetically most favorable fragmentation channels of the Sn_N clusters with $N = 2$ –20, 25, 30, 40 averaged over all isomers in the given energy range. Experimental values for the incremental dissociation energies are estimated based on atomization enthalpies obtained from Knudsen cell mass spectrometry.¹⁴ The horizontal line at 1.9 eV gives the smallest accessible single-photon energy available in our photodissociation experiment. Over the size range studied, three regions can be distinguished: dissociation under the loss of an atom (light gray), a Sn₇ fragment (gray) and a Sn₁₀ fragment (dark gray). Calculated dissociation energies in parentheses point to a differing fragmentation mechanism, *i.e.*, loss of a Sn₂ fragment for the Sn₉ parent cluster and loss of Sn₆ fragments for the Sn₁₂ parent cluster. The Sn₃ experimental dissociation energy in parentheses has been evaluated assuming a linear geometry¹² (in its lowest ¹A₁ and ³B₂ state Sn₃ is an isosceles triangle²¹) and has thus to be considered with care. The inset shows a typical time-of-flight mass spectrum after F₂ excimer laser photoionization (7.89 eV) of the Sn_N clusters given as arbitrary intensity I in dependence of the flight time t ; the naturally low-abundant clusters Sn₁₃, Sn₁₄, Sn₁₇ and Sn₂₀ are highlighted by arrows.

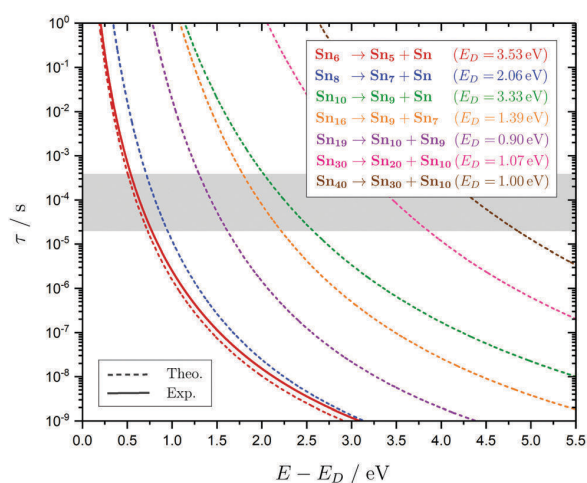


Fig. 3 RRKM lifetimes τ exemplary shown for the clusters Sn_6 , Sn_8 , Sn_{10} , Sn_{16} , Sn_{19} , Sn_{30} and Sn_{40} for the lowest-energy isomers as a function of the excess energy $E - E_D$. Dashed lines represent model results for the PBE0/cc-pVTZ-PP computed dissociation energies (also given in the top right box) and the solid line for Sn_6 shows the result based on the experimentally estimated dissociation energy of 3.73 eV.¹⁴ The gray area can be understood as an approximate flight time window of the clusters between encountering the dissociation laser and the detection in the TOF-MS within the photodissociation experiment.

neglected activation barrier, the calculated lifetime and rate of dissociation have to be seen as lower and upper limit, respectively. Taking the Sn_6 cluster as an example, the one-photon dissociation is expected to be detected at a photon energy of approximately 4.1 eV on the experimental time scale given the (calculated) dissociation energy of 3.53 eV.

5 Results

In the following subsections the geometries, the electric deflection profiles as well as the photodissociation spectra of the clusters, summarized in Fig. 4–9, will be discussed in detail. This joint experimental approach, often complementary in informational value, is demonstrated to be a powerful tool when combined with predictions from quantum chemistry to get a deeper understanding of the geometric and electronic structure of the clusters. It does not only shine light on the structural evolution of small tin clusters, but also yields details on the optical absorption and electronic structure of these particles.

5.1 Sn_6 and Sn_7

The conjectured structure of the Sn_6 hexamer is a distorted octahedron (D_{4h}). This structure is consistent with electric deflection measurements and is also found to be the GM in global structure optimization. Characteristic of the optical spectrum is a longest wavelength light absorption at 3.0 eV and a very strong band with a trident signature at 4.7 eV. Both bands are well reproduced with respect to their appearance by the TDDFT calculation, but the measured intensity of the band

at 4.7 eV is much lower than theoretically predicted. It should also be noted that the dissociation energy of Sn_6 has been found to be 3.73 eV,¹⁴ *i.e.*, the longest wavelength light absorption is below the dissociation threshold and therefore requires the absorption of more than one photon for dissociation. This finding is on par with the low energy region of the Sn_7 spectrum and is further investigated for this cluster. Fig. 3 shows the RRKM lifetime τ of the Sn_6 cluster (and others) as a function of the excess energy $E - E_D$ and provides more insight into the dissociation characteristics. Given a realistic experimental time window of 100 μs , the cluster's fragmentation (depletion) should only be detectable at photon energies around 0.6 eV higher than the dissociation energy, further emphasizing the likelihood of multiphoton absorption processes. This picture is not significantly altered when using the DFT predicted dissociation energy of 3.53 eV.

The corresponding structure of the heptamer Sn_7 is a pentagonal bipyramid (D_{5h}). This structure is also consistent with electric deflection measurements and global optimization. From 2.5–3.5 eV there is a weaker band with a trident shape and from 4.1–5.4 eV an intense band is observed, also consisting of three sub-bands. As for Sn_6 , the experimentally observed spectrum is reproduced almost quantitatively in terms of band shape by the TDDFT, although again the measured intensity of the band system at 4.1–5.4 eV is much lower than theoretically predicted. In contrast, the intensity of the bands between 2.5 and 3.5 eV is significantly increased compared to theory. To clarify the multiphoton nature of the light absorption, the dependence of the depletion on the laser fluence at three wavelengths was investigated, as shown in Fig. 4. It is found that a two-photon process is responsible for the observed band at 2.7 eV being below the experimental dissociation threshold of 3.06 eV.¹⁴ In contrast, the band at 4.3 eV results from a one-photon absorption. For the band at 3.4 eV, close above the dissociation threshold, both one- and two-photon absorption can lead to dissociation. Given the experimental dissociation energy of 3.06 eV¹⁴ and an excess energy of 0.8 eV, the clusters are not expected to fragment *via* a single photon at 3.4 eV. Since the clusters are assumed to be perfectly equilibrated in the nozzle, this discrepancy might be due to shortcomings in the RRKM model. Furthermore, the reported values for the absorption cross section were calculated from depletion *via* the Beer–Lambert law and thus do not capture the true character of the absorption process. This is the reason for the unusually large absorption cross sections at 2.5–3.5 eV compared to the band at 4.1–5.4 eV.

5.2 Sn_8 , Sn_9 and Sn_{10}

Two structural isomers have been identified for Sn_8 , on the one hand a polar single-capped pentagonal bipyramid (8-I) and on the other hand an unipolar double-capped octahedron with centrosymmetry (8-II). Both structural isomers appear to be present in the electric deflection experiment, with a clear predominance of the polar clusters at 16 K nozzle temperature. Both structural isomers contribute to the observed absorption spectrum at a nozzle temperature of 300 K. The bands at

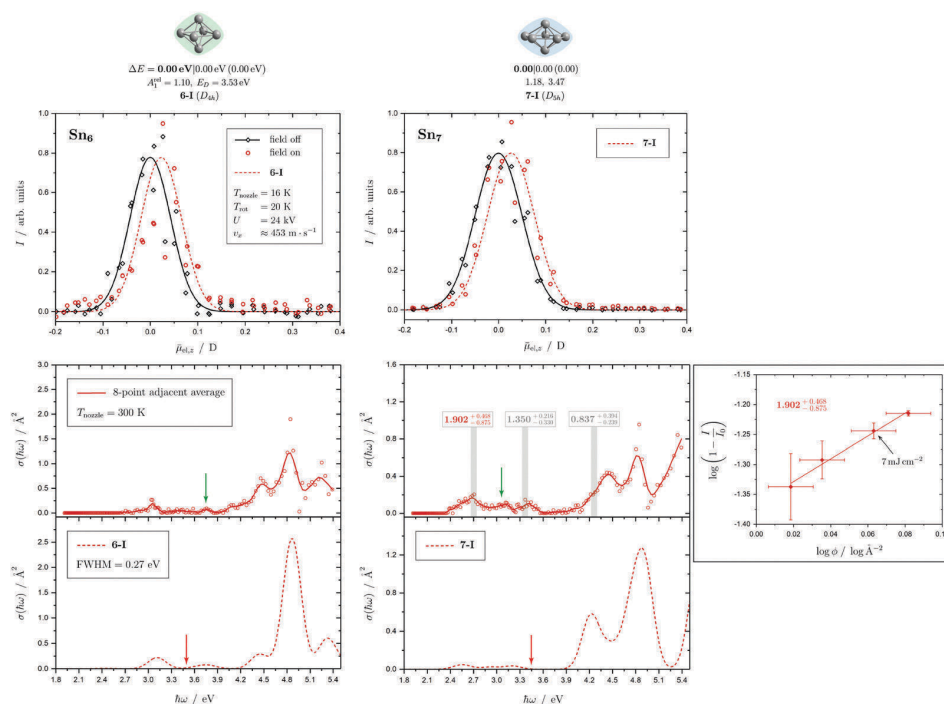


Fig. 4 Summary of all structural isomers (top), electric beam deflection measurements together with the corresponding classical trajectory simulations (center) and all photodissociation spectra together with the TDDFT simulations (bottom), here shown for the clusters Sn_6 and Sn_7 . This caption serves as basis also for the following figures. Top: The geometries are shown together with their molecular point groups. The first line gives the energies ΔE relative to the GM in eV at the PBE0/cc-pVTZ-PP[CCSD(T)/cc-pVTZ-PP(LC- ω PBEh/def2-TZVPP) levels of theory. The second line gives the largest dimensionless semiaxis A_1^{el} for an ellipsoid as a measure of the cluster's prolateness, followed by the dissociation energy E_D for the lowest fragmentation channel in eV at the PBE0/cc-pVTZ-PP level of theory. Recurring building units are highlighted in color: distorted octahedron (green), pentagonal bipyramid (blue), triple-capped trigonal prism (yellow), single- (violet) and double-capped square antiprism (red). All lowest-lying isomers have been found to be spin singlets. Center: The electric beam deflection profiles, given as arbitrary normalized intensity I as a function of the mean projection of the dipole moment on the field direction $\beta_{\text{el},z}/D$, are shown with (red circles) and without applied electric field (black diamonds). The latter one has been fitted by a Gaussian around the center of deflection (solid black line). The electric deflection profiles were recorded at lowest possible nozzle temperatures of 16 K and a deflection voltage of 24 kV for clusters $N \leq 19$ as well as 30 K and 20 kV for $N > 19$ assuming uniform rotational temperatures of 20 K. The velocities were measured to be $453 \pm 3 \text{ ms}^{-1}$. Trajectory simulations have been performed employing moments of inertia, dipole moments and polarizabilities at the PBE0/cc-pVTZ-PP level of theory (dashed lines). Bottom: The photodissociation spectra, given as absorption cross section σ as a function of the photon energy $h\nu$, are shown by discrete points (red circles) traced by an eight-point adjacent average (red solid line) to guide the eye. The photodissociation spectra were recorded at nozzle temperatures of 300 K (shown here) and 32 K (not shown here). For Sn_7 , at 2.70 eV (shown to the right), 3.35 eV and 4.25 eV, indicated by the gray vertical bars, the depletion $1 - I/I_0$ has been plotted against the photon fluence ϕ double-logarithmically, such that the number of absorbed photons can be extracted from the slope (given in gray boxes).^{110,152,153} The rather large uncertainties are due to the nature of the depletion experiment and are estimated from the deviation determined by the depletion and fluence error bars. Significantly lower energy densities than the indicated 7 mJ cm^{-2} in order to avoid such multiphoton absorption processes cannot be easily applied due to vanishingly small differences in mass signal ratios. TDDFT simulations were obtained at the LC- ω PBEh/def2-TZVPP level of theory by convoluting the discrete electronic transitions with Gaussians of an experimental FWHM of 0.27 eV at 300 K (dashed lines, shown here) and 0.20 eV at 32 K (dotted line, not shown here). Experimentally estimated dissociation energies are indicated by green arrows¹⁴ and computed dissociation energies at the PBE0/cc-pVTZ-PP level of theory for the energetically-lowest fragmentation channels averaged over all isomers are shown by red arrows when being above 1.8 eV.

3.7 and 4.1 eV result from the polar structure, the broad asymmetric band between 4.5–5.0 eV is mainly caused by the non-polar isomer. If the nozzle is cooled down to 32 K, the bands at 3.7 and 4.1 eV are enhanced, while the rising edge of the broad asymmetric band decreases. Hence, as the clusters are cooled, the fraction of the polar isomer increases significantly, just as observed in the electric deflection experiment at 16 K. Considering not only the intensity ratios directly obtained from electric deflection and spectral data, but also incorporating the impact of the temperature-dependent Boltzmann distribution (cf. ESI† for details), an upper bound for the energy difference ΔE

of the two isomers can be determined. Neglecting differences in vibrational frequencies and rotational constants, an estimated value of $\Delta E < 0.01 \text{ eV}$ is obtained, taking into account the different molecular point groups. Thus, the energy difference of almost 0.2 eV predicted theoretically is clearly too large. The fact that the CCSD(T) calculation only insignificantly improves on the relative energy of this isomer points towards the applied level of theory to be insufficient to accurately predict ΔE , possibility due to strongly contributing relativistic and static correlation effects. Due to the D_{2h} symmetry of isomer 8-II, a maximum isomer mixture I:II of 68:32 should be observed at large temperatures.

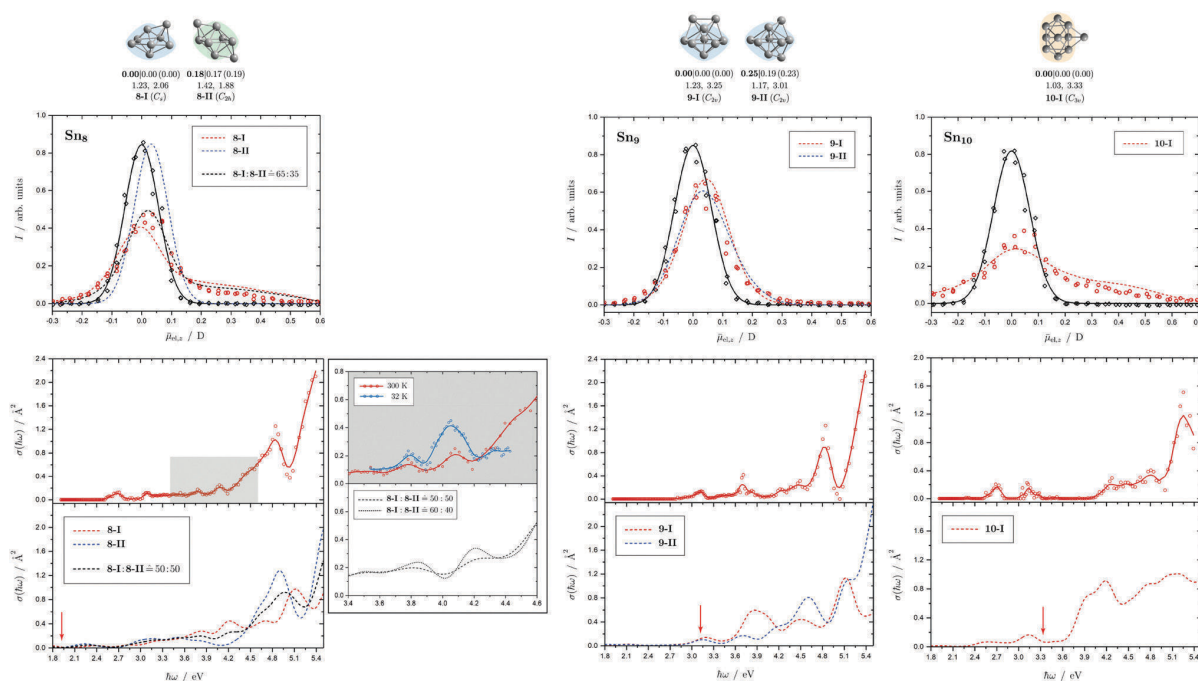


Fig. 5 Summary of all structural isomers (top), electric beam deflection measurements together with the corresponding trajectory simulations (center) and all photodissociation spectra together with the TDDFT simulations (bottom) for the clusters Sn_8 , Sn_9 and Sn_{10} . For details of this figure it is referred to the caption of Fig. 4. Bottom: For Sn_8 at 300 K an isomer ratio 8-I : 8-II \approx 50 : 50 is obtained which is shifted to 8-I : 8-II \approx 60 : 40 at 32 K.

Since the absorption spectrum at 300 K demonstrates isomer 8-II to be present in slightly higher proportion, the D_{2h} symmetry must be slightly broken which is also predicted at the LC- ω PBEh/def2-TZVPP level of theory (distortion towards C_s). Then a maximum isomer mixture of 50 : 50 should be possible which is also approximately confirmed in the optical experiment.

For Sn_9 , the previous quantum chemical calculations found a double-capped pentagonal bipyramid (9-II), which could explain the electric deflection behavior very well.³⁷ Global optimization now indicates a different structure as GM, which is also a double-capped pentagonal bipyramid (9-I). The electric dipole moments of the two structural isomers differ only slightly, such that the electric deflection experiment can also be described very well with the structure now predicted as GM. The absorption spectra are also similar, although the agreement with respect to the band signature in the region between 3.0 and 5.0 eV fits better with the new GM in comparison with the experiment. Therefore, it can be assumed that this structural isomer is experimentally present.

A quadruple-capped trigonal prism (C_{3v}) is found for Sn_{10} as the only low-energy structure in the global optimization. A distorted quadruple-capped trigonal prism with C_s symmetry, which has been identified as an energetically low-lying isomer in the cationic Sn_{10}^+ species, appears to be a transition state in the neutral system as discussed previously.³⁷ With the neutral structural isomer the electric deflection experiment can be described sufficiently well. The corresponding absorption spectrum shows a good agreement with the experimental photodissociation

spectrum. Both the two weak bands at 2.7 and 3.2 eV as well as the diffuse signature starting at 4.0 eV are correctly predicted theoretically, although the latter one is estimated to begin already at 3.7 eV by the TDDFT. With a comparatively large computed dissociation energy of 3.33 eV, this cluster is forecasted by the RRKM theory to fragment on the experimental time scale with one of the largest excess energies for its size range (*cf.* Fig. 3). This could be a reason why the shoulder of the absorption band at 3.7 eV in the theoretical absorption spectrum is suppressed in the photodissociation spectrum. Since the longest wavelength bands appear before and around this dissociation energy and, in comparison, have a high intensity, they are probably also due to multiphoton absorption processes.

5.3 Sn_{11} and Sn_{12}

The electric deflection experiment indicates that already at nozzle temperatures above 50 K, the clusters with more than ten tin atoms are thermally excited to such an extent that the structures are no longer rigid but partially floppy. Accordingly, structure discrimination with the electric deflection experiment is only possible if the clusters are cooled down accordingly. In addition, the probability of finding several quasidegenerate structural isomers tends to increase. This is already the case for Sn_{11} . Of the total of four predicted structural isomers, two are energetically nearly degenerate. On the one hand a triple-capped square antiprism (11-I) and on the other hand a quintuple-capped trigonal prism (11-II) is predicted. The isomers 11-III and 11-IV become even less plausible when

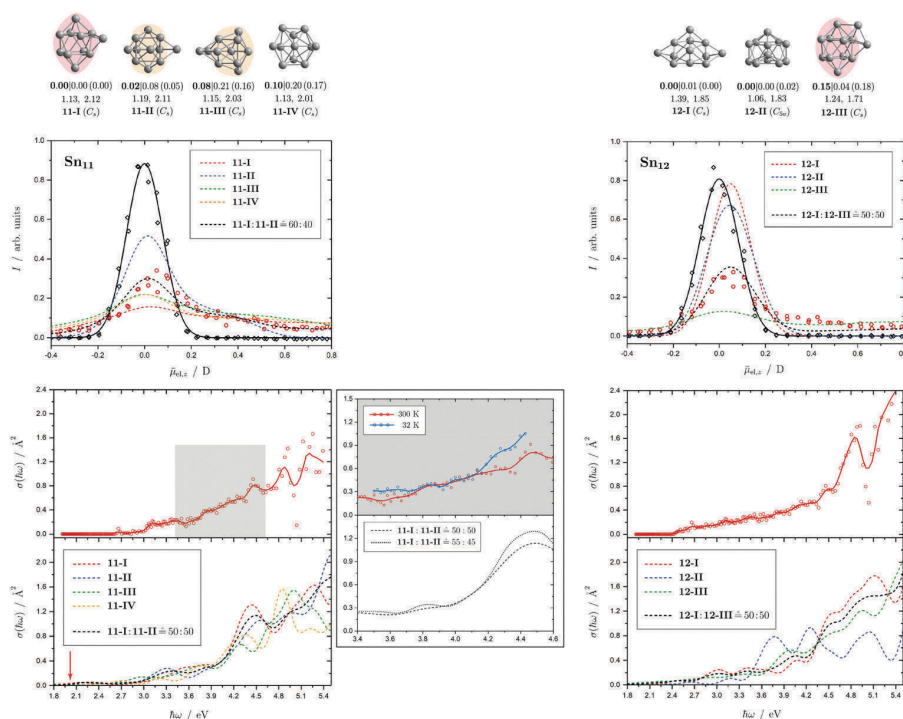


Fig. 6 Summary of all structural isomers (top), electric beam deflection measurements together with the corresponding trajectory simulations (center) and all photodissociation spectra together with the TDDFT simulations (bottom) for the clusters Sn₁₁ and Sn₁₂. For details of this figure it is referred to the caption of Fig. 4. Bottom: For Sn₁₁ at 300 K an isomer ratio 11-I : 11-II ≈ 50 : 50 is obtained which is shifted to 11-I : 11-II ≈ 55 : 45 at 32 K. For Sn₁₂ both at 300 K and 32 K (not shown) a fitted isomer mixture of approximately 12-I : 12-III ≈ 50 : 50 is found.

considering the CCSD(T) relative energies. The electric deflection experiment indicates that isomers 11-I and 11-II are present in an approximately similar ratio in the experiment. The calculated absorption spectra of both isomers can reproduce the measured spectrum quite well, especially the increase in light absorption from 3.1 eV. However, the calculated spectra possess a stronger patterning in the region between 3.5 and 5.4 eV than is observed experimentally. This could indicate that both structural isomers are present in the experiment, thus washing out the theoretically predicted signatures. Cooling the cluster nozzle down leads to a slight increase in the triple-capped square antiprism fraction, so that this structural isomer probably represents the GM.

For Sn₁₂, the structural isomers are predicted to be two quadruple-capped square antiprisms of which one is substantially distorted (12-I) and one being very polar (12-III) as well as an icosahedron with a missing corner (12-II). The electric deflection experiment indicates the presence of the very polar isomer 12-III and the less polar isomer 12-I. CCSD(T) calculations support this finding by lowering the relative energy of 12-III compared to the DFT results. The time-averaged electric dipole moment is already partially quenched at nozzle temperatures of 50 K, so that structural discrimination requires low nozzle temperatures here as well. The observed absorption spectrum can also be interpreted as a superposition of the two antiprisms, such that a slowly increasing light absorption starting at 2.5 eV is observed without

distinct absorption bands. Since the theoretically predicted absorption spectrum derived from the icosahedron has pronounced bands between 3.5 and 4.5 eV, this structural isomer can be excluded. It is interesting to note that the absorption spectrum of Sn₁₂ is nearly independent of the nozzle temperature indicating quasidegenerate structural isomers.

5.4 Sn₁₃, Sn₁₄, Sn₁₅ and Sn₁₆

The two structural isomers of Sn₁₃ are derived on the one hand from a triple-capped trigonal prism on which four more atoms are attached peripherally (13-I), and on the other hand from a pentagonal bipyramid, which is connected to a triple-capped trigonal prism *via* a triangular plane (13-II). This results in a slightly prolate shape in each case. An icosahedral isomer (*I_h*) predicted for cationic Sn₁₃⁺, which has already been observed experimentally,⁴² is also found for the neutral species ($\Delta E = 1.42$ eV) since the *a_g* HOMO is not subject to Jahn-Teller (and pseudo Jahn-Teller) stabilization, but is not expected to be particularly stable due to a lowered HOMO-LUMO gap. The electric deflection measurements can best be explained by the presence of 13-II, although 13-I cannot be completely excluded. Isomer 13-II also explains the observed absorption spectrum very well. The overall result is a poorly structured broad light absorption that starts at 2.5 eV and then increases continuously to 5.4 eV. The pronounced absorption band of 13-I at 4.7 eV cannot be observed experimentally. However, a small amount

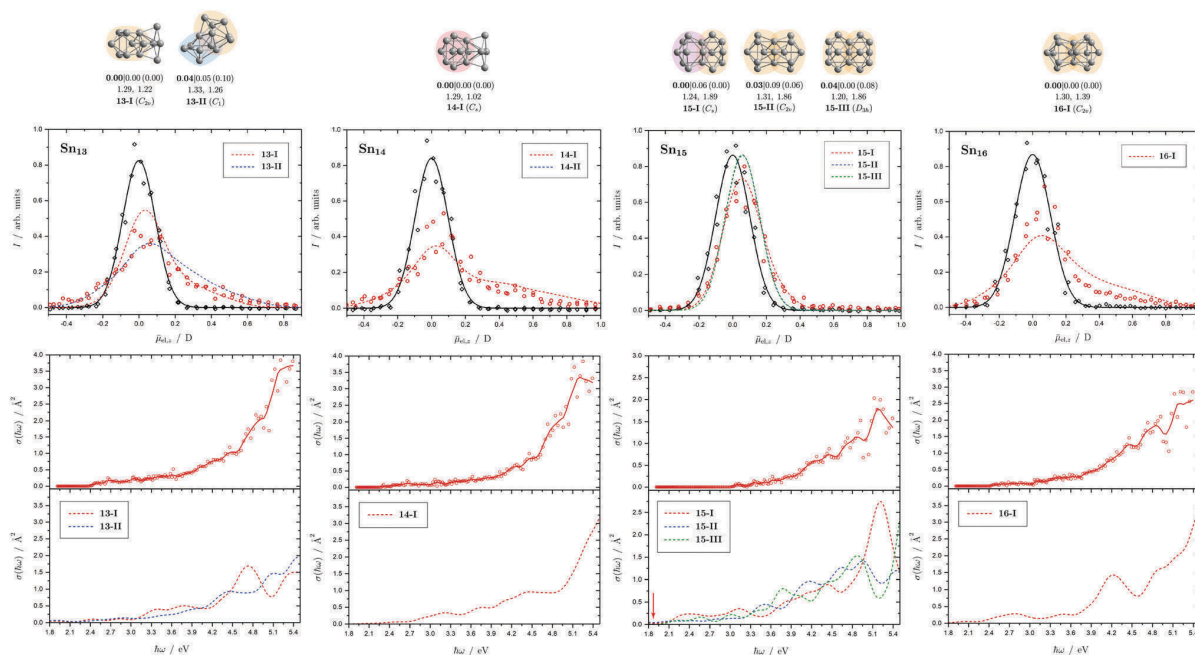


Fig. 7 Summary of all structural isomers (top), electric beam deflection measurements together with the corresponding trajectory simulations (center) and all photodissociation spectra together with the TDDFT simulations (bottom) for the clusters Sn₁₃, Sn₁₄, Sn₁₅ and Sn₁₆. For details of this figure it is referred to the caption of Fig. 4.

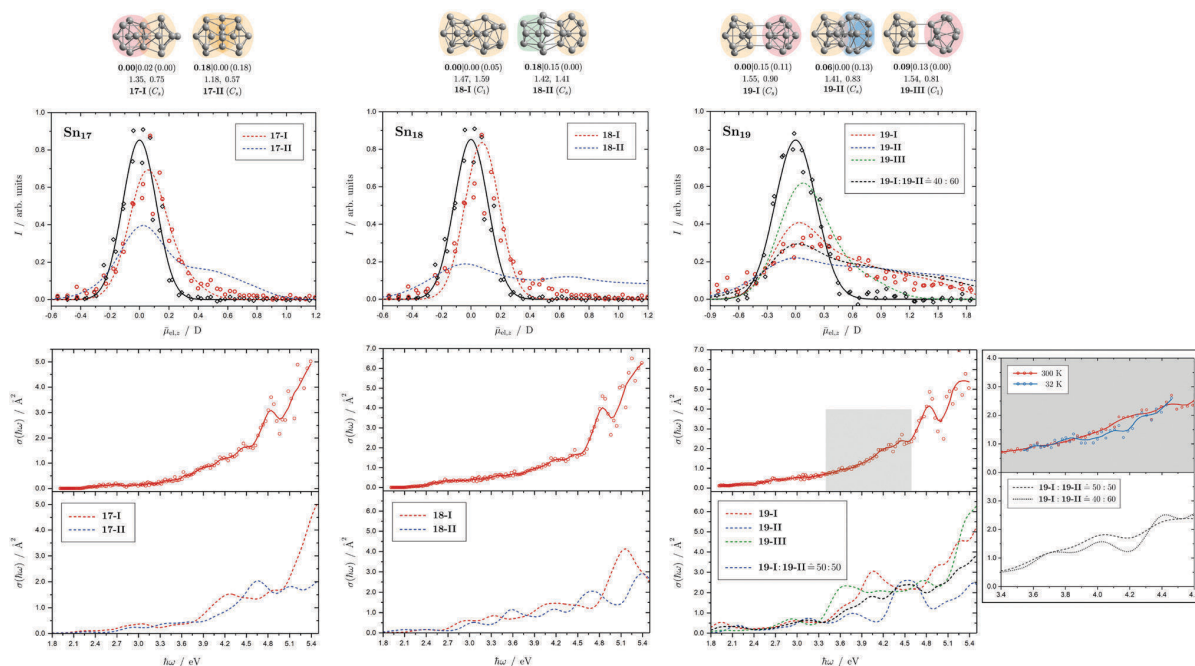


Fig. 8 Summary of all structural isomers (top), electric beam deflection measurements together with the corresponding trajectory simulations (center) and all photodissociation spectra together with the TDDFT simulations (bottom) for the clusters Sn₁₇, Sn₁₈ and Sn₁₉. For details of this figure it is referred to the caption of Fig. 4. Bottom: For Sn₁₉ at 300 K an isomer ratio 19-I : 19-II ≐ 50 : 50 is obtained which is shifted to 19-I : 19-II ≐ 40 : 60 at 32 K.

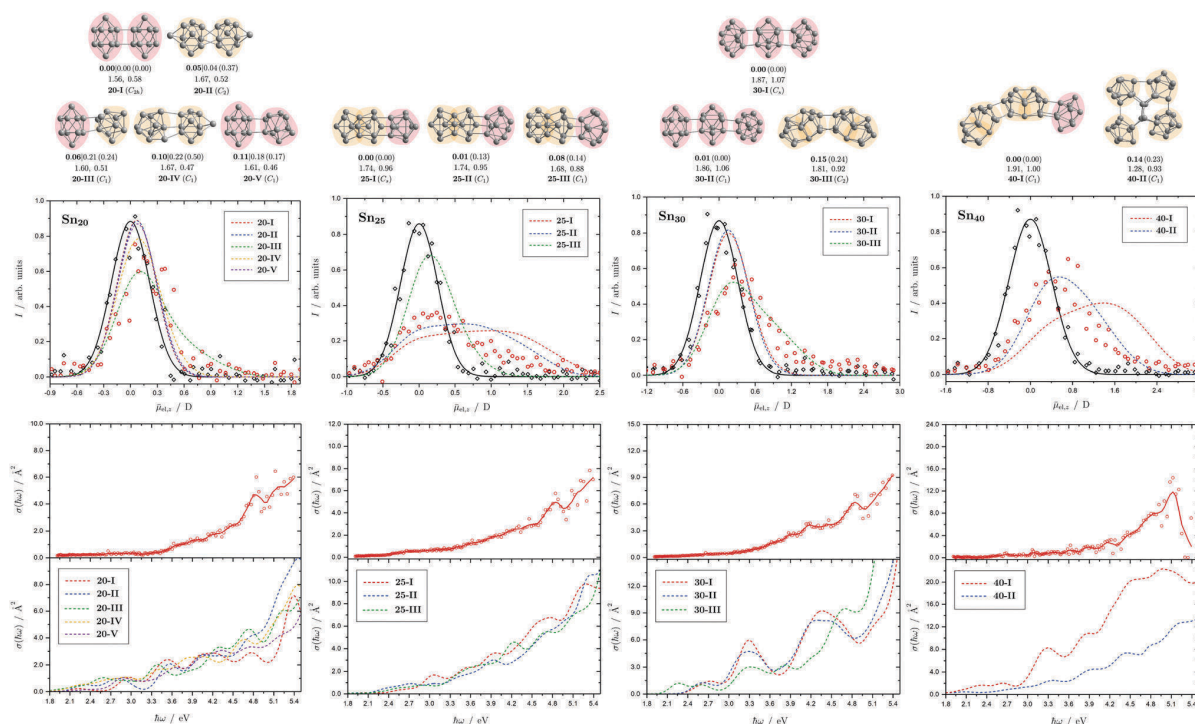


Fig. 9 Summary of all structural isomers (top), electric beam deflection measurements together with the corresponding trajectory simulations (center) and all photodissociation spectra together with the TDDFT simulations (bottom) for the clusters Sn_{20} , Sn_{25} , Sn_{30} and Sn_{40} . For details of this figure it is referred to the caption of Fig. 4.

of 13-I also cannot be excluded based on the absorption spectrum.

One structural isomer has been identified for Sn_{14} in the given energy range, which is derived from a double-capped square antiprism to which additional four atoms are attached on one side. Another isomer much higher in energy has already been discussed and can be excluded.⁵¹ The electric deflection data are matched reasonably well. The observed absorption spectrum of Sn_{14} is rather featureless, with light absorption starting at 2.6 eV, then remaining approximately constant until 3.5 eV, increasing and then raising again more strongly from 4.7 eV onward. The calculated absorption spectrum shows a similar course.

Three isomers of Sn_{15} were found here, which all share a triple-capped trigonal prism building unit. In 15-I it is connected *via* a triangular face with a capped square antiprism, whereas in 15-II and 15-III two trigonal prisms, each triple-capped, are linked by a triangular face. The electric deflection data are very well described by 15-I. The light absorption increases steadily starting from 3.0 eV and shows a distinct band at 5.0 eV, which is also theoretically obtained for 15-I. However, the predicted absorption bands between 2.0 and 3.0 eV are not observed experimentally, which may be related to the fact that the single-photon absorption taking place is not sufficient for the photodissociation of the clusters. The comparatively large dissociation energy in the RRKM picture supports this observation.

The predicted structure of Sn_{16} consists of two triple-capped trigonal prisms connected by a square plane. A series of related structures were found for the cationic Sn_{16}^+ , all corresponding to transition states of the neutral species. The neutral GM agrees moderately well with electric deflection measurements. The observed absorption spectrum can be well explained. On the one hand, this includes the onset of light absorption at 2.7 eV, which then remains approximately constant until 3.6 eV, followed by a stronger increase of the absorption cross sections until 5.4 eV. Only the theoretically predicted local maximum in the light absorption at 4.2 eV cannot be detected in such a pronounced way experimentally.

5.5 Sn_{17} , Sn_{18} and Sn_{19}

Two structural isomers are predicted for Sn_{17} , a prolate quadruple-capped trigonal prism attached *via* two atoms to a double-capped square antiprism (17-I) and a more compact isomer constructed by superimposition of three triple-capped trigonal prisms (17-II). The prolate structural isomer can describe the electric deflection data very well. The calculated absorption spectrum of isomer 17-I can also explain well the measured one, although the abrupt increase in light absorption at 4.0 eV is not particularly pronounced experimentally. The predicted rise at 4.5 eV to a plateau predicted for the more compact isomer is definitely not observed in experiment.

The structure of the predicted Sn_{18} GM (18-I) consists of two triple-capped trigonal prisms fused together. The second

structural isomer (18-II) contains a triple-capped trigonal prism connected to nine further atoms containing a distorted octahedron. While 18-II is very polar, 18-I has a low electric dipole moment and the electric deflection measurements are thus well described by isomer 18-I. The agreement between measured and calculated absorption spectra for 18-I is satisfactory, and in particular the strong increase in light absorption starting at 4.6 eV is well reproduced.

Three isomers are obtained for Sn_{19} , all of which are quite polar. The very prolate structures of 19-I and 19-III consist of two subunits linked together, each consisting of a triple-capped trigonal prism and a double-capped square antiprism. In contrast, 19-II is much more compact and also consists of a triple-capped trigonal prism connected to ten more atoms forming a superimposition of three pentagonal bipyramids. The electric deflection data indicate the presence of 19-I or 19-II, possibly both isomers are present together. All predicted optical spectra forecast a sudden increase in light absorption at 4.0 eV (19-I), 4.5 eV (19-II) and 3.5 eV (19-III). The fact that this is not observed experimentally points also to the presence of two structural isomers, presumably 19-I and 19-II, resulting in a rather uniform increase in light absorption. Lowering the nozzle temperature from 300 K to 32 K changes the course of the optical absorption slightly in favor of 19-II.

5.6 Sn_{20} , Sn_{25} , Sn_{30} and Sn_{40}

The structural elucidation of Sn_{20} using electric deflection data is particularly challenging. In fact, a total of five structural isomers were found in an energy range of 0.11 eV relative to the GM and all of them have considerably low vibrational frequencies (*cf.* corresponding frequency plot in ESI[†]). They are all strongly prolate structures built from two interconnected subunits, namely different combinations of quadruple-capped trigonal prisms and double-capped square antiprisms. Isomers 20-I, 20-II, and 20-V have electric dipole moments that are clearly too small to explain the electric deflection data. In contrast, the dipole moment of 20-III appears to be slightly too large and that of 20-IV again too small; possibly both isomers are also present together, with the proportion of the more polar isomer 20-III clearly predominating. The strong increase in light absorption predicted for 20-I, 20-II and 20-IV starting at 5.0 eV cannot be confirmed experimentally. 20-III also seems best suited to describe the course of the absorption spectrum.

For Sn_{25} , a total of three isomers were found with the GA. All isomers are combinations of two triple-capped trigonal prisms fused together *via* a triangular plane (two of them resembling isomer 15-II), each interconnected with a double-capped square antiprism. The electric deflection data can best be described by the GM or isomer 25-II, although the simulated beam profiles are further broadened and suggest a larger electric dipole moment. This can be explained by taking into account the vibrational excitation. Since the larger clusters exhibit very soft vibrational modes, it is reasonable to assume a significant vibrational excitation and, hence, a partial quenching of the observed electric dipole moment even at a nozzle temperature of 30 K. This is more pronounced for clusters with a larger electric dipole moment, which is why this effect is not as

prominent for the Sn_{20} cluster with even softer vibrational modes. The calculated absorption spectrum of isomer 25-I also fits very well to the rather structureless experimentally observed light absorption with a prominent peak at 4.8 eV, which, in contrast, is not predicted for 25-II and 25-III.

All structural isomers found for Sn_{30} resemble the prolate growth pattern either *via* interconnecting three double-capped square antiprisms (30-I and 30-II) or two 15-II units (30-III) indicating a similarity to the Sn_{25} cluster. The electric beam deflection profile is covered best by isomer 30-III (predicted as GM for the Sn_{30}^+ cluster), since 30-I and 30-II have dipole moment components being significantly too low. However, the additional presence of a very polar isomer being responsible for the large deflection is suggested. The absorption spectrum is again given by a monotonous increase with a characteristic signature between 3.9 and 5.1 eV. Since for the Sn_{30} cluster a significantly large excess energy is needed for photodissociation, the low-energy part of the spectrum is likely governed by multiphoton processes. Isomers 30-I and 30-II have strong peaks at 3.3 and 4.3 eV in common which are not observed experimentally and can thus be ruled out. Isomer 30-III yields a better correspondence although the features starting at 3.9 eV experimentally are predicted to appear approximately 0.8 eV below. Starting from Sn_{30} , the experimental absorption cross sections are substantially lower than forecasted by the TDDFT implying that non-dissociative relaxation pathways might play a growing role in clusters of this size regime.

Interestingly, two structurally distinct isomers for Sn_{40} were found. Isomer 40-I continues the prolate and thread-like shape evolution by adding a double-capped square antiprism to a 30-III unit and isomer 40-II fuses four triple-capped trigonal prisms together peripherally *via* four central atoms forming an oblate geometry and opening up the appearance of quasispherical structures. The electric deflection data disagree with the more polar isomer 40-I due to its overestimated electric dipole moment. Isomer 40-II gives a much better fit with deviations in the simulated deflection profile within the expected error range. The onset of light absorption in the photodissociation spectrum starts around 2.4 eV, which, compared to the particularly large excess energy needed for photodissociation, hints again towards involved multiphoton phenomena. The measured data points exhibit more scattering being due to a lower abundance in the mass spectra. Therefore, the decline in absorption cross section > 5.1 eV, where also the photon fluence is lowest and most fluctuating, has to be regarded with care. Whereas the strongly prolate isomer 40-I continues the trend of increasing light absorption with cluster size, the oblate isomer 40-II provides an absorption spectrum of significantly lower absorption cross section much better fitting the experimental course.

6 Discussion

6.1 Structural motifs and shape evolution

There are a few theoretical studies which deal with the structures of neutral Sn_N clusters up to $N = 20$,^{29–36,38,40,43,44,48–50} but

only one joint computational and experimental investigation³⁷ our results will be compared to. The structure elucidation is strongly improved by carrying out electric deflection measurements at 16 K together with additional photodissociation spectroscopy at 300 and 32 K as well as more sophisticated quantum chemical calculations. The pentagonal bipyramid found in the clusters with $N = 6-9$ is demonstrated not to be a dominant building unit for the assembly of larger clusters, but rather are the triple-capped trigonal prism and double-capped square antiprism which emerge at $N = 10$ and 11. New isomers could be confirmed to be (pro rata) present in the molecular beam for the clusters Sn_9 , Sn_{11} , Sn_{12} , Sn_{15} , Sn_{17} , Sn_{18} , Sn_{19} and Sn_{20} which were either not found before by the GA or did not show enough differences in their electric deflection profiles alone for an unambiguous assignment. The experimental results of the clusters Sn_8 , Sn_{11} , Sn_{12} and Sn_{19} suggest that more than one isomer, often differing in their polarities, are present in the molecular beam simultaneously, thus giving rise to a temperature-dependent study of their mixture and the energetics involved. While for the clusters Sn_8 , Sn_{11} and Sn_{19} a lowering of the nozzle temperature could adjust the isomer mixture in favor of a thermodynamically more stable structure, the cluster Sn_{12} shows a uniform distribution of the present isomers over the investigated temperature range.

The prolate growth pattern and the gradual transition to more compact or quasispherical structures of the semiconductor clusters Si, Ge and Sn is well-known by now and was first probed experimentally by Jarrold *et al.* who performed ion mobility measurements on Sn_N^+ clusters.⁶⁰ Up to at least $N = 65$ elongated geometries were found with quasispherical isomers starting to appear from $N = 35$, thus indicating a delayed structural rearrangement compared to cationic Si and Ge clusters.^{61,62} For Pb clusters quasispherical structures were discovered for all size regimes. However, non-vanishing electric dipole moments and anomalies in the electronic polarizabilities support a covalent rather than metallic bonding up to at least $N = 36$.¹⁵⁴ Cui *et al.* additionally found indirect evidence for the shape transition by recording photoelectron spectra of Sn_N^- clusters which pointed towards a semiconductor-to-metal transition at $N = 42$.⁸⁰ Many of the theoretically predicted structures were identified both in the neutral and cationic species, although often significantly distorted in the latter, but experimental evidence for the shape transition in neutral clusters is still sparse. Bachelors and Schäfer estimated the crossover region from elongated to quasispherical geometries calorimetrically to occur at $N = 45-85$.^{99,100} From our selected studies on the clusters Sn_{25} , Sn_{30} and Sn_{40} we can qualitatively confirm this observation. It is reasonable to believe that at least up to $N = 30$ prolate clusters are dominantly present in the molecular beam studies. The thread-like growth is characterized by connecting triple-capped trigonal prisms and double-capped square antiprisms as building blocks whose appearance already dates back to the smallest clusters under investigation. With Sn_{40} adopting an oblate plate-like motif, the gradual crossover in structure is limited to happen at $30 < N \leq 40$. This is also in agreement with DFT studies of Zang *et al.* who predict not only plate-like isomers for $40 \leq N \leq 44$, but also the existence of Y-shaped isomers for $36 \leq N \leq 39$ as emerging

quasispherical structures.⁴⁶ Li *et al.* further give indications for the presence of thread-like isomers as low-energy competitors up to $N = 50$ ⁴⁴ and above.⁴⁷

The evolution of elongated structures is also resembled by the cluster's binding energy, *i.e.* for an atomization or arbitrary dissociation process. As can be seen from Fig. 2, the dissociation energy for the lowest-energy fragmentation channel drops successively as the clusters start to grow in a prolate manner. Once a certain size is reached, it stays approximately constant due to the nearly invariable surface-to-volume ratio of the clusters, *i.e.* due to the approximately size-independent binding energy per atom.¹⁰⁰

6.2 Microscopic impact of shape on optical absorption

The electronic transitions in the absorption spectra of the Sn_N clusters below 7 eV are given by a complicated manifold of $5p \rightarrow 5p$ excitations with significant contributions of 5s orbitals both in the initial and final states. A d orbital polarization is present to a larger extent compared to Si and Ge clusters, but still pretty small. Already in the smallest clusters absorption bands correspond to many single-electron excitations with non-negligible oscillator strengths, which itself are most often described by more than two significantly contributing NTO pairs, impeding a clear and simple characterization of the nature of certain regions of the absorption spectra. It has been shown for Sn_6 that several reference configurations are required in order to adequately treat the low-lying excited states.²⁷ However, the oftentimes satisfactory up to quantitative agreement of the TDDFT spectra with the experimental course suggests that at least for the general features the disregard of multireference (and spin-orbit) effects is justified in several cases. Absorption spectra of the smallest clusters are dominated by distinct features which can be traced back to their molecular shape and symmetry as well as well separated (discrete) energy levels. From Sn_{12} onward, together with the approximate start of the prolate growth, the spectra become less inimitable, showing now a monotonous increase in light absorption. Interestingly, this observation is on par with findings from the absorption spectra of silicon clusters.¹⁵⁵⁻¹⁶⁰ This can partly be understood by the growing density of electronic states with cluster size, but does not explain fully the overall lack of features compared to the TDDFT absorption spectra. Although the vibrational finestructure has not been resolved in the photodissociation spectra, the large extent of vibrational excitation present at 300 K is causing a complicated hot band signature which is expected to, at least to some degree, alter the overall course of the measured spectrum. As already discussed in detail, the low-energy regime of the photodissociation spectra are frequently governed by multiphoton absorption as well as hidden absorption characteristics due to the cluster's excess energies needed for dissociation on the experimental time scale. Therefore, no reliable information can be extracted from the experimental absorption spectra and excited states computed by TDDFT have to be considered. In this regard no band gap closure has been observed for the size range studied and the optical band gap with an oscillator strength $f \geq 0.005$ is still above 1.0 eV for the Sn_{30} and Sn_{40} cluster, *inter alia*, because of their relative

stability (*cf.* band gap plot in ESI†) as predicted previously.⁴⁴ In the high-energy regime of the absorption spectra of larger clusters charge-transfer excitations become quite frequent, although they never appear as distinct and individual features.

Based on the analysis of the calculated electronic excitations, it would be of great interest to develop a microscopic picture which links the structural transition of the clusters to their optical absorption. This relation is well-documented for classical spheroids by the Mie-Gans theory utilizing dielectric functions of the corresponding bulk material.^{105,161,162} Whether this behavior also holds for the smallest clusters and if a plausible picture can be drawn quantum chemically is discussed in the following. Therefore, two cases have been examined in detail, the Sn₁₉ cluster which exhibits a more and less prolate isomer as well as the Sn₄₀ cluster which is shown to be strongly oblate, but has a very prolate isomer in theory too. The TDDFT spectra of the isomers 19-I and 19-II shown again in Fig. 10 are comparable in a sense that their low-energy region shares the same characteristics followed by an intense band at approximately 4.0 eV and 4.5 eV, respectively, before the absorption cross section continues to increase further. Interestingly, when the bonds connecting the two subunits in the more prolate isomer 19-I are compressed slightly, it is the

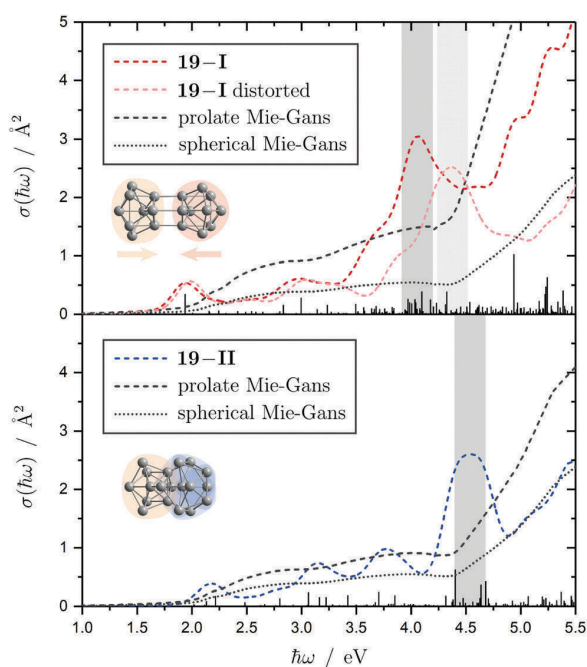


Fig. 10 Calculated Sn₁₉ absorption spectra for isomers 19-I (red) and 19-II (blue) at the LC- ω PBEh/def2-TZVPP level of theory. The discrete electronic transitions are convoluted by Gaussians with a FWHM of 0.27 eV. Characteristic absorption peaks are highlighted by gray bars. Additionally, an absorption spectrum is shown where the more prolate isomer 19-I is compressed about 0.15 Å along its C_s mirror plane (light red). The results of the Mie-Gans theory for a spherical and prolate particle (with an aspect ratio¹⁰⁵ of $A/B = 2.4$ for isomer 19-I and $A/B = 1.6$ resembling isomer 19-II) are depicted for comparison.

intense band which is shifted towards higher photon energies by roughly 0.6 eV causing a subsequent increase of the absorption cross section now appearing at > 5.0 eV. Due to the large amount of electronic transitions involved in this band, an unambiguous orbital picture could not be derived for this geometric alteration. However, it can be understood qualitatively in classical terms. The absorption spectrum of the undistorted isomer 19-I is quite well resembled by the Mie-Gans theory for a prolate spheroid with geometric dimensions taken from quantum chemistry. Upon distortion the predicted spectral course approaches the result of the Mie-Gans theory of a perfect sphere. The TDDFT spectrum of isomer 19-II being less prolate is already close to the result of a sphere. Regarding the prolate isomer 40-I and the experimentally suspected oblate isomer 40-II a similar agreement with the Mie-Gans theory is observed as depicted in Fig. 11.

One quantum chemical conspicuity is, however, worth noting. When comparing the distorted isomer 19-I to its undistorted structure (and also isomer 19-II to 19-I and isomer 40-II to 40-I) an increase in kinetic energy by about 1.5 eV is observed which can be traced back to those molecular orbitals involved in the transitions > 3.5 eV. This situation is remotely reminiscent of the particle-in-a-cylinder model which has been applied to explain longitudinal plasmon resonances in the absorption spectra of metal nanorods.¹⁶³ At first glance this problem does not seem to be transferable to prolate tin clusters with their intricate manifold of excitations leading to broad

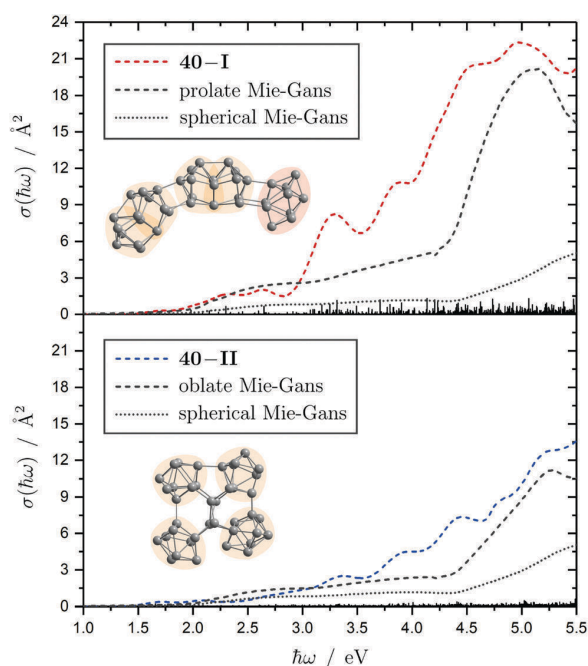


Fig. 11 Calculated Sn₄₀ absorption spectra for isomers 40-I (red) and 40-II (blue) at the LC- ω PBEh/def2-TZVPP level of theory. The discrete electronic transitions are convoluted by Gaussians with a FWHM of 0.27 eV. The results of the Mie-Gans theory for a spherical and prolate/oblate particle (with an aspect ratio¹⁰⁵ of $A/B = 3.7$ for isomer 40-I and $A/B = 0.4$ resembling isomer 40-II) are depicted for comparison.

absorption bands, but given that band gaps of semiconductor nanowires were also shown to depend on the wire diameter,^{164,165} the applicability of this approach should be further tested.

6.3 Limitations of the experimental methodology

In this study it became clear that both the electric deflection and the photodissociation spectroscopy experiment, though oftentimes being interpreted successfully, suffer from certain limitations which will be summarized in the following. The key assumption to interpret the electric deflection profiles is based on the clusters being rigid rotors. Especially larger Sn_N clusters, as discussed for $N \geq 20$, exhibit low vibrational modes and hence become floppy as a result of thermal excitation which partially quenches the electric dipole moment even at nozzle temperatures below 30 K. The electric dipole moments required for the classical trajectory simulations stem from DFT calculations and are often attributed with an error of up to 20%. Moreover, the rotational temperature, being responsible for populating the rotational states of the clusters in the trajectory simulation, is not known *a priori* and has to be estimated. For reasons of consistency the same rotational temperature of $T_{\text{rot}} = 20$ K is applied for all clusters, although larger clusters with $N \geq 19$ have been measured at higher nozzle temperatures of 30 K and thus likely have slightly higher rotational temperatures, too. In the ESI⁺ electric dipole moments and polarizabilities have been deduced from the experimental deflection profiles by fitting a Gaussian function containing information about the broadening and deflection based on a first-order perturbation theory treatment. Calculated effective polarizabilities based on second-order perturbation theory¹⁰² as a function of the experimental electric dipole moments agree well with experimentally extracted polarizabilities giving confidence in the chosen rotational temperature of $T_{\text{rot}} = 20$ K. This holds for many clusters even though they are treated as spherically-symmetric rotors, a clear contradiction to most of the clusters showing strongly prolate geometries. However, larger clusters exhibit effective polarizabilities which are too small compared to the experimentally extracted ones stressing again the thermal excitation of weak vibrational modes and the consequent quenching of the electric dipole moment. In some cases a Gaussian function is not an appropriate choice for the fit as is discussed for, *i.e.*, Sn_{11} in the ESI⁺. Whenever two isomers seem to be present in the molecular beam, two Gaussian functions need to be fitted hampering this task further and adding a certain degree of freedom to those deduced parameters.

The photodissociation spectrum corresponds to the true absorption spectrum only when there are no non-dissociative relaxation pathways present. The probability for this is expectedly altered over the studied size range of the clusters due to an increasing density of excited states with cluster size. In the spectra of the largest clusters the measured absorption cross sections are quite a bit lower than predicted by TDDFT which could owe to the mentioned phenomenon. Larger clusters with many vibrational modes and low dissociation energies are shown to exhibit great excess energies which impede a fragmentation on the experimental timescale rendering the

light absorption invisible to this action spectroscopy. The excess energy takes values up to >4 eV (for the Sn_{40} cluster) scrutinizing a large region of the spectrum as to whether it can be simply compared to TDDFT results. The low-energy regime is further complicated due to the tin clusters being prone to multiphoton absorption processes as demonstrated for the Sn_7 cluster and suspected to occur in several other species. Because of this no band gaps have been extracted here. Although the vibronic finestructure is not resolved, the significant excitation of virtually all vibrational modes at 300 K causes a complicated hot band structure which potentially alters the general course of the photodissociation spectrum slightly. Together with the electric deflection experiment, information on the energetics of the clusters have been obtained whenever more than one isomer were found to be present in the molecular beam simultaneously. This was possible due to the global assumption that the clusters are equilibrated within the nozzle. Although there is certain evidence for this assumption, it is still somewhat debatable whether the clusters are indeed perfectly equilibrated. It is also not fully clarified if a Boltzmann distribution of the thermally excited vibrational modes is the most appropriate assumption under the given conditions.

7 Conclusions

Electric beam deflection measurements and photodissociation spectroscopy together with quantum chemical calculations are applied to shine light on the geometric evolution as well as to unravel the optical absorption of neutral Sn_N clusters with $N = 6-20, 25, 30, 40$. In comparison to a previous study³⁷ the size range of the clusters is extended and the dielectric response is probed at a lower nozzle temperature of 16 K. An improved GA routine and more sophisticated levels of theory, including the hybrid functionals PBE0 and LC- ω PBEh plus CCSD(T) calculations, are employed for the structural reoptimization as well as the calculation of properties such as the electric dipole moments and polarizabilities. In this regard, new energetically low-lying isomers for clusters with $N = 9, 11, 12, 15, 17-20$ are confirmed to be (partially) present in the molecular beam. Triple-capped trigonal prisms and double-capped square antiprisms are identified as dominant building blocks over almost the entire size range with the former one building Sn_{15} subunits which are particularly conspicuous for clusters with $N > 20$. The clusters are shown to adopt prolate shapes up to at most the oblate Sn_{40} cluster from where quasispherical structures are expected to gradually take over. Although this structural transition is well known from studies on charged tin clusters, it can be regarded the first size-specific experimental evidence of this transition for neutral tin clusters. Fragmentation likely occurs *via* the loss of a tin atom for clusters with $N < 12$, a Sn_7 cluster for $N < 19$ and a Sn_{10} cluster for $N \geq 19$ based on computation and evidence given by photodissociation. The impact of the rotational temperature, the electric dipole moment and thermal excitation of vibrational modes on simulating electric deflection profiles is discussed diligently.

The latter manifests in the clusters becoming floppy and, hence, quenching the electric dipole moment to some extent. This was shown to be especially important for larger clusters with $N \geq 19$.

Photodissociation spectra of neutral tin clusters have been recorded for the first time illustrating similarities to absorption spectra of small silicon clusters. The spectra show distinct absorption features for the smallest clusters under study and become less structured with increasing cluster size starting approximately at $N = 12$ coinciding with the cluster's prolate growth. In many cases a comparison between the photodissociation spectra and absorption spectra predicted by TDDFT complement the results from the electric beam deflection leading to a more explicit structural elucidation. The electronic transitions are found to consist of a manifold of $5p \rightarrow 5p$ excitations with significant contribution of $5s$ orbitals hampering an unambiguous classification of the observed absorption bands and their relation to structure. However, the general course of the absorption spectra can be understood in terms of the classical Mie–Gans theory for prolate/oblate spheroids and spheres. By varying the laser fluence multiphoton absorption is detected to be present in the low-energy regime of the spectra of many clusters. Furthermore, the dissociation kinetics on the experimental time scale between photoexcitation and detection play a tremendous role. RRKM theory is applied to estimate excess energies required for excitation energies being sufficient to cause dissociation. These can be as low as 0.6 eV for the smallest cluster, Sn_6 , and can raise up to >4.0 eV for Sn_{40} rendering large parts of the absorption spectrum invisible for photodissociation. Thermal excitation of vibrational modes and coupling of vibrational and electronic degrees of freedom is expected to also contribute to the spectra recorded at 300 K, further washing out the spectral signature possibly due to hot bands.

In both conducted experiments the simultaneous presence of two isomers for the clusters with $N = 8, 11, 12$ and 19 is observed. By comparing the isomer ratios in the electric deflection experiment at 16 K and photodissociation spectroscopy experiment at 32 K and 300 K, information about the energetics and dynamics of the structural rearrangement of the cluster isomers can be obtained. The findings scrutinize the isomer's relative energies which seem to be overestimated by quantum chemistry. Here, it would be valuable if more sophisticated results incorporating the multireference and relativistic nature become available, but also to tackle vibronic excitations. For the future it is highly desirable to merge dielectric deflection and absorption spectroscopy in a combined experiment in order to perform isomer-selective (photodissociation) spectroscopy on these species.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

Financial support for this project was provided by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (Grant SCHA 885/15-2). A. L. thanks

the Verband der Chemischen Industrie for a scholarship. Extensive calculations were conducted for this work on the Lichtenberg high-performance computer of the Technical University of Darmstadt. The authors thank the Hessian Competence Center for High Performance Computing funded by the Hessen State Ministry of Higher Education, Research, and the Arts for helpful advice.

References

- 1 J.-X. Zhang, F. K. Sheong and Z. Lin, *50th Anniversary of Electron Counting Paradigms for Polyhedral Molecules. Structure and Bonding*, Springer International Publishing, 2021, ch. 5, pp. 197–257.
- 2 L. D. Anh, K. Takase, T. Chiba, Y. Kota, K. Takiguchi and M. Tanaka, *Adv. Mater.*, 2021, **33**, 2104645.
- 3 C. C. Striemer, R. Krishnan and P. M. Fauchet, *JOM*, 2004, **56**, 20–25.
- 4 L. Pavesi, L. Dal Negro, C. Mazzoleni, G. Franzò and F. Priolo, *J. Appl. Phys.*, 2004, **96**, 3164–3171.
- 5 L. Pavesi, *Silicon Nanocrystals: Fundamentals, Synthesis and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
- 6 X. Wen, P. Zhang, T. A. Smith, R. J. Anthony, U. R. Kortshagen, P. Yu, Y. Feng, S. Shrestha, G. Coniber and S. Huang, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 12469.
- 7 W. M. Zhang, J. S. Hu, Y. G. Guo, S. F. Zheng, L. S. Zhong, W. G. Song and L. J. Wan, *Adv. Mater.*, 2008, **20**, 1160–1165.
- 8 K. Kravchyk, L. Protesescu, M. I. Bodnarchuk, F. Krumeich, M. Yarema, M. Walter, C. Guntlin and M. V. Kovalenko, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 4199–4202.
- 9 Z. Zhu, S. Wang, J. Du, Q. Jin, T. Zhang, F. Cheng and J. Chen, *Nano Lett.*, 2014, **14**, 153–157.
- 10 L. R. Parent, Y. Cheng, P. V. Sushko, Y. Shao, J. Liu, C. M. Wang and N. D. Browning, *Nano Lett.*, 2015, **15**, 1177–1182.
- 11 R. E. Honig, *J. Chem. Phys.*, 1953, **21**, 573–574.
- 12 K. A. Gingerich, D. L. Cocke and U. V. Choudary, *Inorg. Chim. Acta*, 1975, **14**, 10–12.
- 13 K. A. Gingerich, E. A. Ramakrishnan and J. E. Kingcade, *High Temp. Sci.*, 1986, **21**, 1–15.
- 14 G. Meloni, R. W. Schmude, J. E. Kingcade and K. A. Gingerich, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 1852–1856.
- 15 V. E. Bondybey, M. Heaven and T. A. Miller, *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**, 3593–3598.
- 16 K. Pak, M. F. Cai, T. P. Dzugan and V. E. Bondybey, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 1988, **86**, 153–162.
- 17 A. B. Anderson, *J. Chem. Phys.*, 1975, **63**, 4430–4456.
- 18 L. L. Lohr, *Inorg. Chem.*, 1981, **20**, 4229–4235.
- 19 K. Balasubramanian and K. S. Pitzer, *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**, 321–327.
- 20 G. Pacchioni, *Mol. Phys.*, 1985, **55**, 211–223.
- 21 D. Dai and K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.*, 1986, **85**, 3401–3406.
- 22 D. Dai and K. Balasubramanian, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 9236–9243.

- 23 D. Dai and K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 8345–8353.
- 24 W. Plass, H. Stoll, H. Preuss and A. Savin, *J. Mol. Struct.*, 1995, **339**, 67–81.
- 25 D. Dai and K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.*, 1996, **100**, 19321–19325.
- 26 D. Dai and K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.*, 1998, **108**, 4379–4385.
- 27 C. Zhao and K. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 3121–3133.
- 28 L. Si-Dian, R. Johnston and J. Murrell, *Acta Phys.-Chim. Sin.*, 1993, **9**, 642–649.
- 29 P. Jackson, I. G. Dance, K. J. Fisher, G. D. Willett and G. E. Gadd, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, 1996, **157/158**, 329–343.
- 30 B. Wang, L. M. Molina, M. J. López, A. Rubio, J. A. Alonso and M. J. Stott, *Ann. Phys.*, 1998, **7**, 107–119.
- 31 Z. Y. Lu, C. Z. Wang and K. M. Ho, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2000, **61**, 2329–2334.
- 32 C. Jo and K. Lee, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 7268–7272.
- 33 C. Majumder, V. Kumar, H. Mizuseki and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2001, **64**, 233405.
- 34 R. Pushpa, S. Narasimhan and U. Waghmare, *J. Chem. Phys.*, 2004, **121**, 5211–5220.
- 35 C. Majumder, V. Kumar, H. Mizuseki and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2005, **71**, 035401.
- 36 S. Krishnamurthy, K. Joshi, D. G. Kanhere and S. A. Blundell, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2006, **73**, 045419.
- 37 S. Schäfer, B. Assadollahzadeh, M. Mehring, P. Schwerdtfeger and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 12312–12319.
- 38 C. C. Yang and S. Li, *J. Phys. Chem. C*, 2009, **113**, 14207–14212.
- 39 E. Oger, R. Kelting, P. Weis, A. Lechtken, D. Schooss, N. R. Crawford, R. Ahlrichs and M. M. Kappes, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 124305.
- 40 B. Assadollahzadeh, S. Schäfer and P. Schwerdtfeger, *J. Comput. Chem.*, 2010, **31**, 929–937.
- 41 A. Lechtken, N. Drebov, R. Ahlrichs, M. M. Kappes and D. Schooss, *J. Chem. Phys.*, 2010, **132**, 211102.
- 42 N. Drebov, E. Oger, T. Rapps, R. Kelting, D. Schooss, P. Weis, M. M. Kappes and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 2010, **133**, 224302.
- 43 N. Drebov and R. Ahlrichs, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 124308.
- 44 H. Li, H. Du, W. Chen, Q. Q. Shan, Q. Sun, Z. X. Guo and Y. Jia, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 231–236.
- 45 A. Wiesel, N. Drebov, T. Rapps, R. Ahlrichs, U. Schwarz, R. Kelting, P. Weis, M. M. Kappes and D. Schooss, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2012, **14**, 234–245.
- 46 Q. Zang, G. Chen and W. Lu, *Chem. Phys. Lett.*, 2012, **552**, 69–72.
- 47 H. Li, W. Chen, F. Wang, Q. Sun, Z. X. Guo and Y. Jia, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 1831–1836.
- 48 Q. J. Zang, G. J. Chen, W. Qin, L. Z. Zhao and W. C. Lü, *Chem. Res. Chin. Univ.*, 2013, **29**, 579–583.
- 49 P. G. A. Leyva, E. M. Sosa-Hernández, J. M. Montejano-Carrizales and F. Aguilera-Granja, *Eur. Phys. J. D*, 2015, **69**, 1–7.
- 50 D. Wu, Q. Du, X. Wu, R. Shi, L. Sai, X. Liang, X. Huang and J. Zhao, *J. Chem. Phys.*, 2019, **150**, 174304.
- 51 A. Lehr, M. Jäger, M. Gleditzsch, F. Rivic and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, **11**, 7827–7831.
- 52 J. Drowart and P. Goldfinger, *Angew. Chem.*, 1967, **13**, 589–628.
- 53 T. P. Martin and H. Schaber, *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**, 855–858.
- 54 J. R. Heath, Y. Liu, S. C. O'Brien, Q.-L. Zhang, R. F. Curl, F. K. Tittel and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.*, 1985, **83**, 5520–5526.
- 55 J. C. Phillips, *J. Chem. Phys.*, 1987, **87**, 1712–1716.
- 56 K. LaiHing, R. G. Wheeler, W. L. Wilson and M. A. Duncan, *J. Chem. Phys.*, 1987, **87**, 3401–3409.
- 57 M. Watanabe, Y. Saito, S. Nishigaki and T. Noda, *Jpn. J. Appl. Phys.*, 1988, **27**, 344–347.
- 58 D. S. Cornett, M. Peschke, K. LaiHing, P. Y. Cheng, K. F. Willey and M. A. Duncan, *Rev. Sci. Instrum.*, 1992, **63**, 2177–2186.
- 59 S. Yoshida, K. Fuke and I. Introduction, *Chem. Phys.*, 1999, **111**, 3880–3890.
- 60 A. A. Shvartsburg and M. F. Jarrold, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 1999, **60**, 1235–1239.
- 61 A. A. Shvartsburg and M. F. Jarrold, *Chem. Phys. Lett.*, 2000, **317**, 615–618.
- 62 A. A. Shvartsburg, R. R. Hudgins, P. Dugourd and M. F. Jarrold, *Chem. Soc. Rev.*, 2001, **30**, 26–35.
- 63 Y. Tai, J. Murakami, C. Majumder, V. Kumar, H. Mizuseki and Y. Kawazoe, *J. Chem. Phys.*, 2002, **117**, 4317–4322.
- 64 Y. Tai, J. Murakami, C. Majumder, V. Kumar, H. Alizuseki and Y. Kawazoe, *Eur. Phys. J. D*, 2003, **24**, 295–298.
- 65 G. Ganteför, M. Gausa, K. H. Meiwes-Broer and H. O. Lutz, *Faraday Discuss.*, 1988, **86**, 197–208.
- 66 G. Ganteför, M. Gausa, K. H. Meiwes-Broer and H. O. Lutz, *Z. Phys. D*, 1989, **12**, 405–409.
- 67 J. Ho, M. L. Polak and W. C. Lineberger, *J. Chem. Phys.*, 1992, **96**, 144–154.
- 68 J. Thøgersen, L. D. Steele, M. Scheer, C. A. Brodie and H. K. Haugen, *J. Phys. B*, 1996, **29**, 1323–1330.
- 69 V. D. Moravec, S. A. Klopčič and C. C. Jarrold, *J. Chem. Phys.*, 1999, **110**, 5079–5088.
- 70 Y. Negishi, H. Kawamata, A. Nakajima and K. Kaya, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, 2000, **106**, 117–125.
- 71 S. Osmekhin, M. Tchapyguine, M. H. Mikkilä, M. Huttula, T. Andersson, O. Björneholm and S. Aksela, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 2010, **81**, 023203.
- 72 A. A. Shvartsburg and M. F. Jarrold, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **85**, 2530–2532.
- 73 H. Haberland, *Phys. World*, 2000, **13**, 27–28.
- 74 K. Joshi, D. G. Kanhere and S. A. Blundell, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2002, **66**, 155329.
- 75 K. Joshi, D. G. Kanhere and S. A. Blundell, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2003, **67**, 235413.

- 76 F. C. Chuang, C. Z. Wang, S. Ögüt, J. R. Chelikowsky and K. M. Ho, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2004, **69**, 165408.
- 77 G. A. Breaux, D. A. Hillman, C. M. Neal and M. F. Jarrold, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 8755–8759.
- 78 L. F. Cui, X. Huang, L. M. Wang, D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, J. Li and L. S. Wang, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 8390–8391.
- 79 S. Cantrill, *Nat. Nanotechnol.*, 2006, DOI: [10.1038/nnano.2006.11](https://doi.org/10.1038/nnano.2006.11).
- 80 L. F. Cui, L. M. Wang and L. S. Wang, *J. Chem. Phys.*, 2007, **126**, 064505.
- 81 L.-F. Cui, X. Huang, L.-M. Wang, J. Li and L.-S. Wang, *Angew. Chem.*, 2007, **119**, 756–759.
- 82 V. Kumar and Y. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**, 2677–2679.
- 83 U. Rohrmann and R. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.*, 2013, **111**, 133401.
- 84 T. M. Fuchs and R. Schäfer, *Phys. Rev. A*, 2018, **98**, 063411.
- 85 S. Bobev and S. C. Sevov, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 5361–5364.
- 86 B. Kesanli, J. Fettingner and B. Eichhorn, *Chem. – Eur. J.*, 2001, **7**, 5277–5285.
- 87 M. Brynda, R. Herber, P. B. Hitchcock, M. F. Lappert, I. Nowik, P. P. Power, A. V. Protchenko, A. Růžicka and J. Steiner, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2006, **45**, 4333–4337.
- 88 S. J. Kim, S. D. Hoffman and T. F. Fässler, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2007, **46**, 3144–3148.
- 89 G. Prabusankar, A. Kempter, C. Gemel, M. K. Schöter and R. A. Fischer, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2008, **47**, 7234–7237.
- 90 C. Schrenk, I. Schellenberg, R. Pöttgen and A. Schnepf, *Dalton Trans.*, 2010, **39**, 1872–1876.
- 91 J. Q. Wang, S. Stegmaier, B. Wahl and T. F. Fässler, *Chem. – Eur. J.*, 2010, **16**, 1793–1798.
- 92 S. Stegmaier and T. F. Fässler, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 19758–19768.
- 93 C. Schrenk, F. Winter, R. Pöttgen and A. Schnepf, *Chem. – Eur. J.*, 2015, **21**, 2992–2997.
- 94 J. Wiederkehr, C. Wölper and S. Schulz, *Chem. Commun.*, 2016, **52**, 12282–12285.
- 95 A. P. Purdy, R. J. Butcher, J. P. Yesinowski, S. A. Fischer, D. Gunlycke and B. L. Chaloux, *Inorg. Chem.*, 2018, **57**, 4921.
- 96 M. Binder, C. Schrenk and A. Schnepf, *Chem. Commun.*, 2019, **55**, 12148–12151.
- 97 L. Qiao, C. Zhang, C. C. Shu, H. W. Morgan, J. E. McGrady and Z. M. Sun, *J. Am. Chem. Soc.*, 2020, **142**, 13288–13293.
- 98 J. E. McGrady, F. Weigend and S. Dehnen, *Chem. Soc. Rev.*, 2022, **51**, 628–649.
- 99 T. Bachelis and R. Schäfer, *Chem. Phys. Lett.*, 1999, **300**, 177–182.
- 100 T. Bachelis, R. Schäfer and H. J. Güntherodt, *Phys. Rev. Lett.*, 2000, **84**, 4890–4893.
- 101 S. Schäfer, M. Mehring, R. Schäfer and P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 2007, **76**, 052515.
- 102 S. Heiles and R. Schäfer, *Dielectric Properties of Isolated Clusters: Beam Deflection Studies*, Springer, Heidelberg, 2014.
- 103 A. Shayeghi, R. L. Johnston and R. Schäfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 19715–19723.
- 104 M. Jäger, A. Shayeghi, V. Klippenstein, R. L. Johnston and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, 2018, **149**, 244308.
- 105 A. Lehr, M. Jäger and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. C*, 2020, **124**, 1070–1076.
- 106 L. P. Maguire, S. Szilagyí and R. E. Scholten, *Rev. Sci. Instrum.*, 2004, **75**, 3077–3079.
- 107 L. P. Maguire, S. Szilagyí and R. E. Scholten, *Rev. Sci. Instrum.*, 2007, **78**, 019903.
- 108 T. M. Fuchs, F. Rivic and R. Schäfer, *Phys. Rev. A*, 2021, **104**, 012820.
- 109 J. M. Kellogg, I. I. Rabi, N. F. Ramsey and J. R. Zacharias, *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 728–743.
- 110 U. Ray, M. F. Jarrold, J. E. Bower and J. S. Kraus, *J. Chem. Phys.*, 1989, **91**, 2912–2921.
- 111 M. F. Jarrold and E. C. Honea, *J. Phys. Chem.*, 1991, **95**, 9181–9185.
- 112 M. Jäger, R. Schäfer and R. L. Johnston, *Nanoscale*, 2019, **11**, 9042–9052.
- 113 P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. De Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougousis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari and R. M. Wentzcovitch, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009, **21**, 395502.
- 114 P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. B. Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R. A. Distasio Jr., A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N. L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. Otero-de-la Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu and S. Baroni, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2017, **29**, 465901.
- 115 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868.
- 116 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**, 1396.
- 117 D. Vanderbilt, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1985, **32**, 8412–8415.
- 118 A. M. Rappe, K. M. Rabe, E. Kaxiras and J. D. Joannopoulos, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1990, **41**, 1227–1230.
- 119 M. Methfessel and A. T. Paxton, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1989, **40**, 3616–3621.
- 120 S. Louie, S. Froyen and L. Cohen, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1982, **26**, 1738–1742.
- 121 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato,

- A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman and D. J. Fox, *Gaussian 16, Revision C.01*, 2016.
- 122 M. Valiev, E. J. Bylaska, N. Govind, K. Kowalski, T. P. Straatsma, H. J. Van Dam, D. Wang, J. Nieplocha, E. Apra, T. L. Windus and W. A. De Jong, *Comp. Phys. Commun.*, 2010, **181**, 1477–1489.
- 123 E. Aprà, E. J. Bylaska, W. A. De Jong, N. Govind, K. Kowalski, T. P. Straatsma, M. Valiev, H. J. Van Dam, Y. Alexeev, J. Anchell, V. Anisimov, F. W. Aquino, R. Attafynn, J. Autschbach, N. P. Bauman, J. C. Becca, D. E. Bernholdt, K. Bhaskaran-Nair, S. Bogatko, P. Borowski, J. Boschen, J. Brabec, A. Bruner, E. Cauët, Y. Chen, G. N. Chuev, C. J. Cramer, J. Daily, M. J. Deegan, T. H. Dunning, M. Dupuis, K. G. Dyall, G. I. Fann, S. A. Fischer, A. Fonari, H. Früchtl, L. Gagliardi, J. Garza, N. Gawande, S. Ghosh, K. Glaesemann, A. W. Götz, J. Hammond, V. Helms, E. D. Hermes, K. Hirao, S. Hirata, M. Jacquelin, L. Jensen, B. G. Johnson, H. Jónsson, R. A. Kendall, M. Klemm, R. Kobayashi, V. Konkov, S. Krishnamoorthy, M. Krishnan, Z. Lin, R. D. Lins, R. J. Littlefield, A. J. Logsdail, K. Lopata, W. Ma, A. V. Marenich, J. Martin Del Campo, D. Mejia-Rodriguez, J. E. Moore, J. M. Mullin, T. Nakajima, D. R. Nascimento, J. A. Nichols, P. J. Nichols, J. Nieplocha, A. Otero-De-La-Roza, B. Palmer, A. Panyala, T. Pirojsirikul, B. Peng, R. Peverati, J. Pittner, L. Pollack, R. M. Richard, P. Sadayappan, G. C. Schatz, W. A. Shelton, D. W. Silverstein, D. M. Smith, T. A. Soares, D. Song, M. Swart, H. L. Taylor, G. S. Thomas, V. Tipparaju, D. G. Truhlar, K. Tsemekhman, T. Van Voorhis, A. Vázquez-Mayagoitia, P. Verma, O. Villa, A. Vishnu, K. D. Vogiatzis, D. Wang, J. H. Weare, M. J. Williamson, T. L. Windus, K. Woliński, A. T. Wong, Q. Wu, C. Yang, Q. Yu, M. Zacharias, Z. Zhang, Y. Zhao and R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.*, 2020, **152**, 184102.
- 124 J. P. Perdew, M. Ernzerhof and K. Burke, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 9982–9985.
- 125 B. Metz, H. Stoll and M. Dolg, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 2563–2569.
- 126 K. A. Peterson, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 11099–11112.
- 127 M. A. Rohrdanz, K. M. Martins and J. M. Herbert, *J. Chem. Phys.*, 2009, **130**, 054112.
- 128 F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3297–3305.
- 129 S. Heiles, R. L. Johnston and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 7756–7764.
- 130 M. Gleditzsch, M. Jäger, L. F. Pašteka, A. Shayeghi and R. Schäfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, **21**, 24478–24488.
- 131 M. Gleditzsch, T. M. Fuchs and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A*, 2019, **123**, 1434–1444.
- 132 M. Gleditzsch, L. F. Pašteka, D. A. Götz, A. Shayeghi, R. L. Johnston and R. Schäfer, *Nanoscale*, 2019, **11**, 12878–12888.
- 133 C. Riplinger, B. Sandhoefer, A. Hansen and F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2013, **139**, 134101.
- 134 D. G. Liakos, M. Sparta, M. K. Kesharwani, J. M. Martin and F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.*, 2015, **11**, 1525–1539.
- 135 D. G. Liakos and F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.*, 2015, **11**, 4054–4063.
- 136 C. Riplinger, P. Pinski, U. Becker, E. F. Valeev and F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2016, **144**, 024109.
- 137 F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, 2012, **2**, 73–78.
- 138 F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, 2018, **8**, 4–9.
- 139 F. Neese, F. Wennmohs, U. Becker and C. Riplinger, *J. Chem. Phys.*, 2020, **152**, 224108.
- 140 D. G. Truhlar, *Chem. Phys. Lett.*, 1998, **294**, 45–48.
- 141 P. Dugourd, R. Antoine, M. Abd El Rahim, D. Rayane, M. Broyer and F. Calvo, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **423**, 13–16.
- 142 S. Heiles, S. Schäfer and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 034303.
- 143 R. L. Martin, *J. Chem. Phys.*, 2003, **118**, 4775–4777.
- 144 A. Heilmann, M. Quinten and J. Werner, *Eur. Phys. J. B*, 1998, **3**, 455–461.
- 145 V. G. Grigoryan, M. Springborg, H. Minassian and A. Melikyan, *Comput. Theor. Chem.*, 2013, **1021**, 197–205.
- 146 O. K. Rice and H. C. Ramsperger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1927, **49**, 1617–1629.
- 147 O. K. Rice and H. C. Ramsperger, *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 617–620.
- 148 R. A. Marcus and O. K. Rice, *J. Phys. Colloid Chem.*, 1951, **55**, 894–908.
- 149 R. A. Marcus, *J. Chem. Phys.*, 1952, **20**, 359–364.
- 150 R. G. Gilbert and S. C. Smith, *Theory of Unimolecular and Recombination Reactions*, Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1990.
- 151 T. Beyer and D. F. Swinehart, *Commun. ACM*, 1973, **16**, 379.
- 152 M. F. Jarrold and K. M. Creegan, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.*, 1990, **102**, 161–181.
- 153 Y. Shi, V. A. Spasov and K. M. Ervin, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 938–949.
- 154 D. A. Götz, A. Shayeghi, R. L. Johnston, P. Schwerdtfeger and R. Schäfer, *Nanoscale*, 2016, **8**, 11153–11160.
- 155 K. D. Rinnen and M. L. Mandich, *Phys. Rev. Lett.*, 1992, **69**, 1823–1826.
- 156 K. D. Rinnen and M. L. Mandich, *Z. Phys. D*, 1993, **26**, 147–149.

- 157 E. C. Honea, J. S. Kraus, J. E. Bower and M. F. Jarrold, *Z. Phys. D*, 1993, **26**, 141–143.
- 158 A. Rubio, J. Alonso, X. Blase, L. Balbás and S. Louie, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 247–250.
- 159 Y. Z. Lan, Y. L. Feng, Y. H. Wen and B. T. Teng, *J. Mol. Struct.*, 2008, **854**, 63–69.
- 160 L.-Z. Zhao, W.-C. Lu, W. Qin, Q.-J. Zang, K. M. Ho and C. Z. Wang, *J. Phys. Chem. A*, 2017, **121**, 6388–6397.
- 161 G. Mie, *Ann. Phys.*, 1908, **330**, 377–445.
- 162 R. Gans, *Ann. Phys.*, 1912, **342**, 881–900.
- 163 H. E. Johnson and C. M. Aikens, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 4445–4450.
- 164 H. Yu, J. Li, R. A. Loomis, L. W. Wang and W. E. Buhro, *Nat. Mater.*, 2003, **2**, 517–520.
- 165 H. Yu, J. Li, R. A. Loomis, P. C. Gibbons, L. W. Wang and W. E. Buhro, *J. Am. Chem. Soc.*, 2003, **125**, 16168–16169.

Optical Absorption of Atomically-Precise Sn₁₄ Nanoclusters: The Antagonistic Interplay of Ligand Stabilization, Molecular Symmetry, and Solvatochromism

Andreas Lehr,* Marc Jäger, Martin Gleditsch, Filip Rivic, and Rolf Schäfer



Cite This: *J. Phys. Chem. Lett.* 2020, 11, 7827–7831



Read Online

ACCESS |



Metrics & More

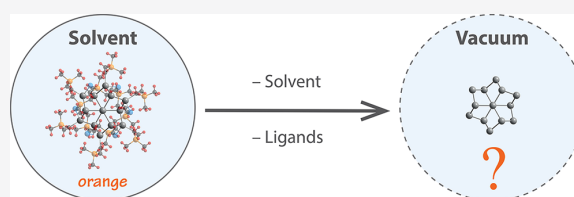


Article Recommendations



Supporting Information

ABSTRACT: The synthesis of atomically precise clusters is nowadays well established. The study of isolated clusters in the gas phase has also become an approved field of research. Although both approaches examine the same research objects, namely nanoclusters, little is known about to what extent results from gas phase studies can be transferred to colloidal systems and vice versa. In particular, it is not yet sufficiently understood how ligands influence the geometric and electronic structure of clusters from an experimental point of view. By comparing a ligand-stabilized tin nanocluster in solution with an isolated species in the gas phase and considering different geometric arrangements with the same number of tin atoms, the impacts of ligand stabilization, molecular symmetry, and solvatochromism on the optical behavior are thoroughly worked out for the first time.



Sophisticated preparation methods now allow the synthesis of ligand-stabilized metal and semiconductor clusters of defined sizes.^{1,2} By investigating isolated clusters of the same size in the gas phase it is thus possible to determine the influence of ligand stabilization on the geometric and electronic properties of the clusters. Purdy and co-workers recently reported the synthesis of a tin nanocluster³ with the composition Sn₁₄Cl₆(CH₂SiMe₃)₁₂, which contains only 4-fold-coordinated tin atoms (Figure 1) and is different from low-valent and predominantly metallic-bonded Sn₁₄ substructures found as enneahedra in Zintl phases.⁴ This bears

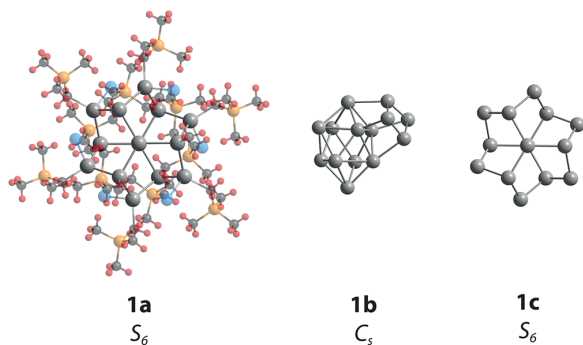


Figure 1. Comparison of the ligand-stabilized Sn₁₄ cluster **1a**³ and its locally-optimized Sn₁₄ fragment **1c** in S₆ symmetry with the global minimum structure **1b** found in gas-phase experiments in the C_s symmetry. Sn atoms are shown in gray, Cl atoms in blue, Si atoms in orange, C atoms in black, and H atoms in red.

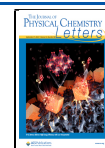
similarities to the elementary gray α -tin, although the geometric arrangement of the atoms in the cluster differs from that of the diamond structure of gray α -tin. A solution of the nanocluster in benzene shows increasing light absorption with decreasing wavelengths noticeably starting from about 500 nm, i.e., crystals of the nanocluster possess an orange color.

To study the influence of ligands, we prepared isolated neutral Sn₁₄ clusters in the gas phase and investigated their geometric and optical properties. To determine the geometric structure of the isolated clusters, the Stark effect was measured (Supporting Information).⁵ For this purpose, the deflection of a molecular beam by an inhomogeneous electric field was recorded. The deflection of the clusters depends on the electronic polarizability and the permanent electric dipole moment, the latter being the structure-sensitive property. The presence of a permanent dipole moment leads to a broadening of the molecular beam since the deflecting force depends on the orientation of the dipole moment relative to the electric field. In contrast, the polarizability solely causes an average displacement of the molecular beam since the induced dipole moment always points in the field direction.⁶ Figure 2 shows the deflection behavior of the molecular beam with bare Sn₁₄ clusters. The intensity profile of the Sn₁₄ clusters without an

Received: July 17, 2020

Accepted: August 21, 2020

Published: August 21, 2020



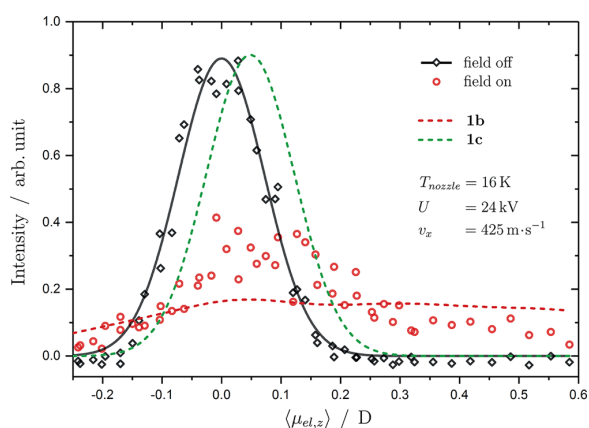


Figure 2. Experimental beam deflection results for the isolated gas phase cluster **1b** (red) and the hypothetical Sn_{14} fragment **1c** (green) with the electrical field switched off (black diamonds) and on (red circles) along with the simulated beam profiles (dashed lines) at the PBE0/cc-pVTZ-PP level of theory. $\langle \mu_{el,z} \rangle$ is the observed electric dipole moment in the field direction averaged over the length of the deflection unit and all quantum states. The experimental results were fitted by Gaussians (black solid line). The experimental key parameters comprise the applied deflection voltage U , the temperature T_{nozzle} of the cryogenic nozzle, and the cluster's velocity v_x in the molecular beam direction.

electric field was contrasted with the deflection results when the electric field was applied. There is clearly an apparent increased broadening of the molecular beam, i.e., the isolated Sn_{14} cluster is polar. In contrast, the structure of the ligand-stabilized cluster has an inversion center, i.e., a displacement of the molecular beam would only take place here. This already proves that the ligands have a great influence on the geometric structure and cause the structure to favor a centrosymmetric arrangement of the tin atoms. To infer the topology of the isolated clusters from the measured molecular beam profile, the rotational dynamics of the clusters in the electric field must be simulated by taking the electrical dipole moment into account.^{7,8} For this purpose, a global optimization was carried out first.⁹ For the structural isomer with the lowest energy (Figure 1), a dipole moment of 1.01 D was predicted. The corresponding simulation of the beam profile is presented in Figure 2. There is an overall good match with the experimental data, but the value of the predicted dipole moment appears to be a little too large. Since the next structural isomer is already 0.2 eV higher in energy than the predicted ground state and has an even higher dipole moment when employing density function theory (DFT), one can be quite certain that the structural isomer **1b** is present in the molecular beam experiments (Figures S2 and S3). The structure of the gas-phase cluster is derived from a double-capped square antiprism, which is additionally capped on a square face with four further atoms. This results in a prolate shape and a polar cluster structure.

If one compares the bond lengths, it is noticeable that the bond lengths in the isolated cluster **1b** span a large range between 2.81 and 3.29 Å while bond lengths between 2.80 and 2.83 Å were observed in the ligand-stabilized cluster **1a** (Figure S4). The significantly longer bond lengths in the isolated cluster are related to the different coordination numbers. The average coordination number is 4.3 for the gas-phase cluster,

whereas in the ligand-stabilized cluster one Sn atom is only surrounded by 2.7 further Sn atoms on average. Almost nothing changes if one removes the ligand skeleton and carries out a local structure optimization. The corresponding structure **1c** is shown in Figure 1 and also has an S_6 symmetry with bond lengths comparable to those of the ligand-stabilized cluster **1a**. Global optimization, on the other hand, leads again to the lowest energy structural isomer **1b**. The S_6 fragment has a series of very soft vibrational modes (Table S1) that provide a rapid pathway toward structural reorganization.

The next step is to analyze the electronic structure of the isolated and ligand-stabilized clusters. Laser dissociation spectroscopy was used to determine the absorption spectrum of the isolated cluster (Supporting Information).¹⁰ For this purpose, it was observed how the intensity of the molecular beam decreases depending on the wavelength of the laser as a result of a photoinduced dissociation after light absorption. The obtained values of the absorption cross sections are to be regarded as a lower limit, since non-dissociative relaxation processes cannot be detected in this experiment.¹¹ At the same time, the optical spectra were calculated using time-dependent density functional theory (TDDFT).¹² Figure 3 illustrates the

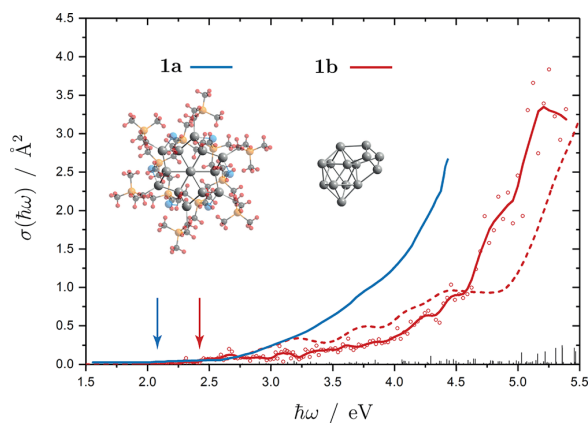


Figure 3. Comparison of experimental (solid lines) and theoretical (dashed lines) absorption spectra of the ligand-stabilized Sn_{14} cluster **1a** (blue) and the isolated gas phase cluster **1b** (red). The absorption cross section σ is shown as a function of the photon energy $\hbar\omega$. While the theoretical spectrum was calculated at the LC- ω PBEBh/def2-TZVPP level of theory with up to 500 excited states, experimental results stem from UV-vis spectroscopy in a benzene solution³ and photodissociation spectroscopy studies in the gas phase for species **1a** and species **1b**, respectively. The red solid line represents a five-point adjacent average over discrete photon energies, which are shown as red circles. The blue and red arrows indicate the onset of the experimental absorption spectra where the corresponding cross section exceeds a value of 0.05 \AA^2 .

experimentally measured spectra for the isolated and ligand-stabilized clusters.³ The ligand-stabilized cluster shows an evenly increasing light absorption from approximately 2.0 eV, becoming noticeably strong from around 2.5 eV ($\hat{=} 500 \text{ nm}$) onward without any discrete absorption peaks being visible. The observed absorption spectrum of the bare Sn_{14} cluster is also rather smooth. The light absorption starts at 2.4 eV, remains approximately constant until 3.5 eV, and then increases and rises further at 4.7 eV. However, at 2.7 and 3.1 eV two smaller discrete absorption peaks in the visible spectral

range (blue and violet) can be identified. The calculated absorption spectrum for the bare Sn_{14} cluster also presented in Figure 3 shows a similar course. Overall, the spectrum of the isolated cluster **1b** is blueshifted by about 0.4 eV compared to that of the ligand-stabilized species **1a**.

To illustrate the influence of the ligands, an absorption spectrum was calculated for the ligand-stabilized cluster **1a** in a simplified form where the $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ligands were substituted by $-\text{CH}_3$ groups (Figure S2) as well as for the hypothetical Sn_{14} fragment **1c** without ligands, as shown in Figure 4. If one compares the calculated absorption spectra, it

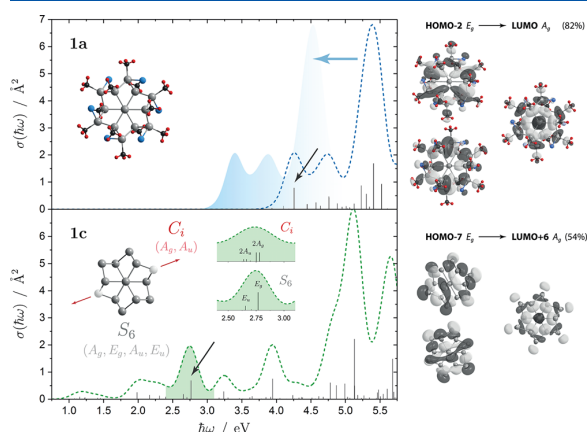


Figure 4. Comparison of simulated absorption spectra of the simplified ligand-stabilized Sn_{14} cluster **1a** (blue) with the hypothetical Sn_{14} fragment **1c** in absence of ligands (green). The absorption cross section σ is shown as a function of the photon energy $\hbar\omega$. Extensive TDDFT calculations were performed at the LC- ω PBEh/def2-TZVPP level of theory with up to 350 excited states being considered. The estimated redshift of $\Delta(\hbar\omega)_{\text{solv}} = -0.86$ eV in the absorption spectrum based on VEM calculations is due to the solvatochromic effect of the nonpolar solvent and is indicated by a blue arrow. The selected electronic excitations, indicated by black arrows, share the same transition nature as is highlighted below by their MOs, which give the main contributions (shown in percentage) of a corresponding NTO analysis. As exemplary shown for this transition at 2.76 eV (green area) in the case of species **1c**, a lowering of the point group symmetry from S_6 to C_i lifts the degeneracy of the corresponding HOMOs, resulting in an overall broadening of the spectral shape.

is noticeable that the S_6 fragment shows intense absorption peaks in the visible spectral range and that the associated spectrum is shifted by more than 2.0 eV to longer wavelengths compared to that of the structural isomer **1b** in Figure 3. The intense transitions in the Sn_{14} fragment **1c** are related to the high symmetry of the cluster core. If the cluster is distorted perpendicular to the S_6 symmetry axis (maintaining C_i symmetry), the degeneracy of the electronic E_g and E_u states is lifted toward $A_g \oplus A_g$ and $A_u \oplus A_u$, respectively, and the intensive transitions are smoothed. If the ligands are added in the next step, the corresponding absorption spectrum is shifted by about 1.5 eV to shorter wavelengths. This can be seen, for example, from the intensive transition at 2.7 eV for the Sn_{14} fragment **1c** by looking at the main molecular orbital (MO) contributions of the associated natural transition orbitals (NTOs) given as percentages. The selected transition in Figure 4 is found in the ligand-stabilized cluster **1a** at 4.3 eV

and can be assigned to the HOMO-2 \rightarrow LUMO excitation. The ligands therefore cancel a large part of the redshift of the absorption spectrum of the S_6 fragment compared to that of the structural isomer **1b**.

The blueshift of the optical absorption results from the interaction of valence states of the Sn_{14} fragment **1c** with symmetry-adapted orbitals of the $-\text{Cl}$ and $-\text{CH}_3$ ligands. This is shown schematically in the energy level diagram in Figure 5.

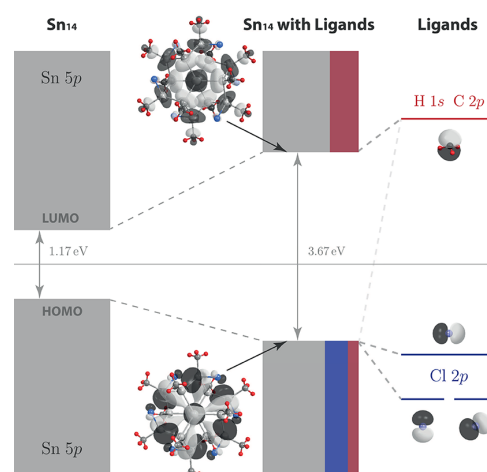


Figure 5. In the schematic energy level diagram, the occupied and unoccupied states of the Sn_{14} fragment **1c** (left) and the ligand-stabilized Sn_{14} cluster **1a** (center) are each represented by blocks. Corresponding MOs for species **1a** are displayed to explain bonding and antibonding effects imposed by the free ligand states (right) of the $-\text{Cl}$ and the $-\text{CH}_3$ groups. The percentage composition of the electronic states within the presented HOMO and LUMO region is given by the color scheme for the tin (gray) and chlorine (blue) atoms as well as the methyl groups (red). The substitution of the $-\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ ligands by $-\text{CH}_3$ groups has not been found to conceptually alter this simplified orbital picture within the applied LC- ω PBEh/def2-TZVPP level of theory.

For a detailed analysis, refer to Figure S6. The chlorine ligands cause an energetic stabilization of the occupied MOs, while the methyl ligands primarily affect the unoccupied states. The lowest-lying unoccupied orbitals are destabilized by an antibonding interaction, and the HOMO-LUMO gap is increased by almost 2.5 eV compared to the bare Sn_{14} fragment **1c** as a result. This explanation is additionally supported by taking into account the energetic position of free ligand states with a 2p orbital character (Figure S6).

The resulting absorption spectrum is additionally shifted and smoothed by the surrounding solvent molecules. The impact of solvents on a solute by stabilizing or destabilizing the ground and excited states is manifold and can be attributed to effects such as solvent polarization, solvent-solute dispersion, exchange repulsion, or charge transfer. In total, either a red- or blueshift of the absorption spectrum was observed, and the spectral shape was altered since excited states can be affected independently. Benzene as a nonpolar solvent¹³ used by Purdy et al.³ only has small contributions from electrostatic interactions, which would cause the spectrum to shift to shorter wavelengths that do not need to be taken into account here. This is also because the electric dipole moment is zero due to the presence of an inversion center in the ground state

of the ligand-stabilized cluster **1a**. Even with the geometry being optimized in the excited states, causing the S_6 symmetry to break slightly, only a small change in the excited-state dipole moment is expected compared to that of the ground state. The solvent–solute dispersion, on the other hand, can have a large magnitude in nonpolar solvents depending on the difference in the ground and excited state polarizabilities. This leads to a significant redshift when the latter quantity is larger than the ground state polarizability, corresponding to an energetic stabilization of the excited states. Therefore, an attempt was made to estimate the solvatochromic shift by applying the vertical excitation model (VEM) within the TDDFT framework (Supporting Information).¹⁴ By studying the first excited state only, a significant difference in energy of 0.86 eV toward shorter wavelengths has already been found (Figure 4) and is in good agreement with simple predictions from the Onsager reaction field model and the dispersion extension.^{15,16} The onset of the simulated absorption spectrum now coincides well with the experimental findings.³ It is anticipated that the experimentally observed broadening of the spectrum can be simulated when all low-lying excited states are treated explicitly and the absorption spectrum is computed as a superposition of different ligand-stabilized conformational structures.^{17–19} Ultimately, when comparing the experimental spectrum of the ligand-stabilized cluster in solution with the gas phase spectrum, only a moderate redshift of the light absorption results, as depicted in Figure 3. In conclusion, it can be stated that the high symmetry of the cluster fragment together with the ligands and the nonpolar solvent have a major and antagonistic influence on the absorption spectrum of Sn_{14} nanoclusters.

For the first time, a thorough comparison between an isolated nanocluster and a ligand-stabilized nanocluster was performed. The unexpected similarity in the absorption spectra of the isolated cluster in the gas phase and the ligand-stabilized nanoparticle in solution can be successfully tackled by taking into account an interplay of various physicochemical phenomena. Ligands have been found to stabilize the highly symmetric topology of the cluster and cause a considerable blueshift in the onset of the absorption cross section, which to some extent cancels the solvatochromic redshift imposed by the nonpolar solvent. The lowered symmetry of the isolated cluster is shown to further smear the intense absorption characteristics found for the bare tin cluster fragment without ligands, creating a resemblance between the experimentally observed spectral shapes with a shift of only 0.4 eV. The extent to which this observation is transferable to other cluster systems (e.g., magic-sized isoelectronic CdTe nanoclusters²⁰) must be shown by future studies. Ideally suited for this purpose would be experiments on bare and ligand-stabilized clusters in the gas phase.

■ ASSOCIATED CONTENT

SI Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpcllett.0c02183>.

Description of the electric beam deflection experiment, classical trajectory simulations, and results for all gas-phase structural isomers **1b**; description of the photodissociation spectroscopy experiment and benchmark results for a selection of pure tin clusters; details on the computation of quantum chemical properties compris-

ing the GA for global optimizations, DFT for local reoptimizations, and frequency analyses as well as TDDFT for electronic excitation spectra in the absence and presence of a solvent employing the VEM; summary of geometries and dielectric characteristics of structures **1a** and **1c** as well as all isomers of **1b**; vibrational frequencies for **1c** and all isomers of **1b**; absorption spectra of all structures **1a**, **1b**, and **1c** for varying α functionals; and extensive energy level diagrams and partial DOS analyses for structures **1a** and **1c** as well as the free chlorine and methyl ligands (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Andreas Lehr – Eduard-Zintl-Institut, Technical University of Darmstadt, 64287 Darmstadt, Germany; orcid.org/0000-0002-9630-1056; Email: lehr@cluster.pc.chemie.tu-darmstadt.de

Authors

Marc Jäger – Eduard-Zintl-Institut, Technical University of Darmstadt, 64287 Darmstadt, Germany; orcid.org/0000-0001-5692-6900

Martin Gleditzsch – Eduard-Zintl-Institut, Technical University of Darmstadt, 64287 Darmstadt, Germany; orcid.org/0000-0001-5703-0129

Filip Rivic – Eduard-Zintl-Institut, Technical University of Darmstadt, 64287 Darmstadt, Germany; orcid.org/0000-0002-6492-198X

Rolf Schäfer – Eduard-Zintl-Institut, Technical University of Darmstadt, 64287 Darmstadt, Germany

Complete contact information is available at:

<https://pubs.acs.org/10.1021/acs.jpcllett.0c02183>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

Financial support for this project was provided by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (Grant SCHA 885/15-2). A.L. gratefully acknowledges the Verband der Chemischen Industrie for scholarship funds. M.J. gratefully thanks the Merck'sche Gesellschaft für Kunst und Wissenschaft e.V. for a scholarship. Extensive calculations were conducted for this work on the Lichtenberg high-performance computer of the Technical University of Darmstadt. The authors thank the Hessian Competence Center for High Performance Computing funded by the Hessen State Ministry of Higher Education, Research, and the Arts for helpful advice. We also thank A. Purdy for providing the coordinates of their ligand-stabilized tin cluster.

■ REFERENCES

- (1) Beecher, A. N.; Yang, X.; Palmer, J. H.; LaGrassa, A. L.; Juhas, P.; Billinge, S. J. L.; Owen, J. S. Atomic Structures and Gram Scale Synthesis of Three Tetrahedral Quantum Dots. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 10645–10653.
- (2) Wan, X.-K.; Wang, J.-Q.; Nan, Z.-A.; Wang, Q.-M. Ligand Effects in Catalysis by Atomically Precise Gold Nanoclusters. *Sci. Adv.* **2017**, *3*, No. e1701823.
- (3) Purdy, A. P.; Butcher, R. J.; Yesinowski, J. P.; Fischer, S. A.; Gunlycke, D.; Chaloux, B. L. Synthesis and Structure of

$\text{Sn}_{14}\text{Cl}_6(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_{12}$: Toward Nanoclusters of 4-Coordinate α -Sn. *Inorg. Chem.* **2018**, *57*, 4921–4925.

(4) Kim, S. J.; Hoffman, S. D.; Fässler, T. F. $\text{Na}_{29}\text{Zn}_{24}\text{Sn}_{32}$: A Zintl Phase Containing a Novel Type of $\{\text{Sn}_{14}\}$ Enneahedra and Heteroatomic $\{\text{Zn}_8\text{Sn}_4\}$ Icosahedra. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 3144–3148.

(5) Teschmit, N.; Horke, D. A.; Küpper, J. Spatially Separating the Conformers of a Dipeptide. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2018**, *57*, 13775–13779.

(6) Heiles, S.; Schäfer, R. *Dielectric Properties of Isolated Clusters: Beam Detection Studies*; Springer: Heidelberg, Germany, 2014.

(7) Heiles, S.; Schäfer, S.; Schäfer, R. On the Rotational Temperature and Structure Dependence of Electric Field Deflection Experiments: A Case Study of Germanium Clusters. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, No. 034303.

(8) Dugourd, P.; Antoine, R.; El Rahim, M. A.; Rayane, D.; Broyer, M.; Calvo, F. Molecular Dynamics Simulations of Molecular Beam Deflection Experiments. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *423*, 13–16.

(9) Jäger, M.; Schäfer, R.; Johnston, R. L. GIGA: A Versatile Genetic Algorithm for Free and Supported Clusters and Nanoparticles in the Presence of Ligands. *Nanoscale* **2019**, *11*, 9042–9052.

(10) Jäger, M.; Shayeghi, A.; Klippenstein, V.; Johnston, R. L.; Schäfer, R. Chemical Bonding in Initial Building Blocks of Semiconductors: Geometrical Structures and Optical Absorption Spectra of Isolated CdSe_2^+ and Cd_2Se_2^+ Species. *J. Chem. Phys.* **2018**, *149*, 244308.

(11) Lehr, A.; Jäger, M.; Schäfer, R. Optical Properties of Si_n^+ ($n = 6$ –100) Clusters: The Approach to Bulk Behavior. *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 1070–1076.

(12) Shayeghi, A.; Pašteka, L. F.; Götz, D. A.; Schwerdtfeger, P.; Schäfer, R. Spin-Orbit Effects in Optical Spectra of Gold-Silver Trimers. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 9108–9114.

(13) Inagaki, T. Absorption Spectra of Pure Liquid Benzene in the Ultraviolet Region. *J. Chem. Phys.* **1972**, *57*, 2526–2530.

(14) Marenich, A. V.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G.; Guido, C. A.; Mennucci, B.; Scalmani, G.; Frisch, M. J. Practical Computation of Electronic Excitation in Solution: Vertical Excitation Model. *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 2143–2161.

(15) Marenich, A.; Cramer, C. J.; Truhlar, D. G. Uniform Treatment of Solute-Solvent Dispersion in the Ground and Excited Electronic States of the Solute Based on a Solvation Model with State-Specific Polarizability. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9*, 3649–3659.

(16) Budzák, Š.; Laurent, A. D.; Laurence, C.; Medved, M.; Jacquemin, D. Solvatochromic Shifts in UV-Vis Absorption Spectra: The Challenging Case of 4-Nitropyridine N-Oxide. *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, 1919–1929.

(17) Puglisi, A.; Giovannini, T.; Antonov, L.; Cappelli, C. Interplay Between Conformational and Solvent Effects in UV-Visible Absorption Spectra: Curcumin Tautomers as a Case Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21*, 15504–15514.

(18) Simm, G. N.; Türtscher, P. L.; Reiher, M. Systematic Microsolvation Approach with a Cluster-Continuum Scheme and Conformational Sampling. *J. Comput. Chem.* **2020**, *41*, 1144–1155.

(19) Gómez, S.; Giovannini, T.; Cappelli, C. Absorption Spectra of Xanthenes in Aqueous Solution: A Computational Study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2020**, *22*, 5929–5941.

(20) Wang, Y.; Zhou, Y.; Zhang, Y.; Buhro, W. E. Magic-Size II-VI Nanoclusters as Synthons for Flat Colloidal Nanocrystals. *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1165–1177.

4.3 Die magische Zahl 13

Den Tetrelclustern mit 13 Atomen kommt eine besondere Bedeutung in Hinblick auf das Zusammenspiel von Geometrie und elektronischer Struktur zu. Während die neutralen Clusterspezies aus Silicium, Germanium und Zinn prolate Strukturen mit einem großen elektrischen Dipolmoment ausbilden, legen quantenchemische Rechnungen zu Blei eine unpolare ikosaedrische Grundzustandskonfiguration nahe. Anhand des Energieniveaudiagramms in Abbildung 4.1 wird ersichtlich, dass die Ausbildung eines Ikosaeders durch die energetisch günstige Lage der $3S$ -Schale (rot, HOMO) bedingt ist. Dies ist beim neutralen Pb_{13} -Cluster eine Folge der relativistischen s -Orbitalkontraktion und einer daraus folgenden starken energetischen Absenkung der $3S$ -Schale unter die $1G$ -Schale (blau, LUMO). Es ist wichtig zu erwähnen,

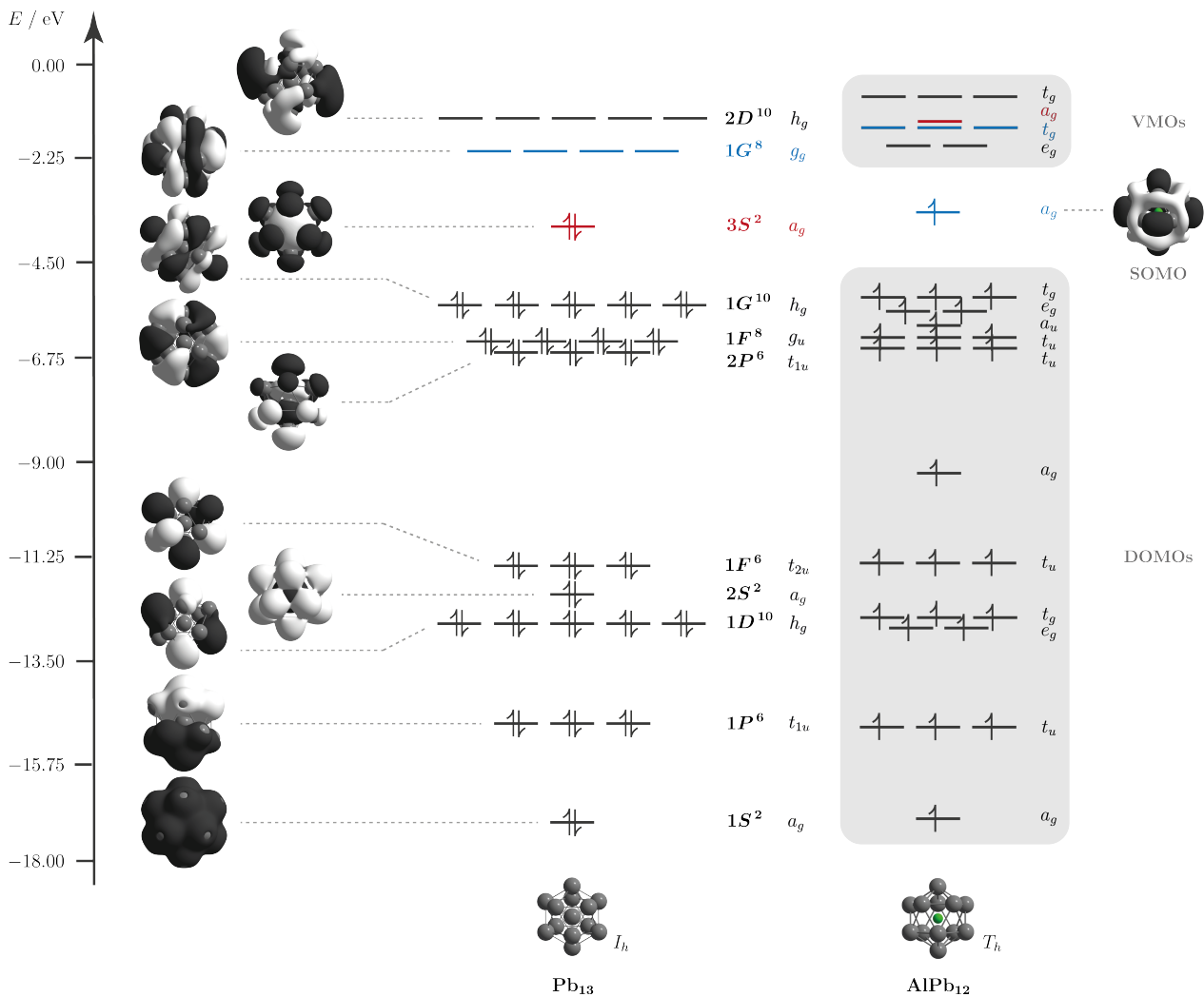


Abb. 4.1: MO-Diagramm des ikosaedrischen Pb_{13} -Clusters (links) und des pyritohedralen $AIPb_{12}$ -Clusters (rechts, nur α -Spinorbitale) basierend auf dem Theorielevel PBE0/def2-TZVPP. Die MOs des Pb_{13} werden durch die abgeschlossenen Schalen S , P , D , F , G repräsentiert und deren Isoflächen spiegeln die Kugelflächenfunktionen mit der Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl $L = 0, 1, 2, 3, 4$ in sphärischer Symmetrie wider. ^[162] Die grauen Kästen beim $AIPb_{12}$ deuten die doppelt besetzten (DOMOs) und virtuellen MOs (VMOs) an.

dass die die Kugelflächenfunktionen abbildenden MOs, die mit einer Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl $L > 2$ korrespondieren ($1F$ - und $1G$ -Schale), im Kristallfeld der I_h -Symmetrie so aufspalten, dass eine maximale Entartung von fünf resultiert. Dieses Verhalten ist mit verantwortlich für die energetische Lage der $3S$ -Schale und erklärt auch die außerordentliche Stabilität dieses „magischen“ Clusters mit 52 Elektronen, die nicht durch einfache Elektronen-Abzählkonzepte allein verständlich ist. Auf Basis dieser Elektronenstruktur wird klar, unter welchen Bedingungen eine (Einfach-)Dotierung schwerer Tetrelcluster mit 13 Atomen ebenfalls zu hochsymmetrischen Geometrien führt, die zudem paramagnetisch sind. Dem Energieniveaudiagramm des ikosaedrischen Pb_{13} -Clusters ist das des pyritohedralen $AlPb_{12}$ -Clusters gegenübergestellt. Die p-Dotierung führt zu einem Austausch des endohedral eingeschlossenen Bleiatoms durch ein Aluminiumatom unter Verlust der ikosaedrischen Symmetrie und Ausbildung eines paramagnetischen Spin-Dubletts. Zwei Auffälligkeiten stechen hervor: Das MO mit a_g -Symmetrie, das sich großteils aus dem $3s$ -Orbital des endohedral eingeschlossenen Aluminiums zusammensetzt (rot, entspricht $3S$ -Schale im Pb_{13} -Cluster), liegt nun nicht mehr energetisch abgesenkt vor und in T_h -Symmetrie sind die MOs mit Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl $L > 1$ weiter aufgespalten, sodass eine maximale Entartung von drei resultiert. Beide Effekte führen dazu, dass sich der Cluster durch Verzerrung der Ikosaedersymmetrie stabilisiert und das SOMO (blau, engl. *singly-occupied molecular orbital*) mit ebenfalls a_g -Symmetrie nun einen beträchtlichen Bahndrehimpuls im Vergleich zur $3S$ -Schale des Pb_{13} -Clusters besitzt. Damit einher gehen faszinierende magnetische Eigenschaften, die sich unter anderem in ungewöhnlichen Werten des elektronischen g -Faktors widerspiegeln und in den nachfolgenden Publikationen thematisiert werden.

Neben dem Einfluss der p-Dotierung auf das magnetische Verhalten soll auch eine Verknüpfung zu den zuvor thematisierten optischen Eigenschaften der reinen Tetrelcluster aufgezeigt werden. Hierzu werden die mittels TDDFT simulierten Absorptionsspektren des reinen Sn_{13} und Sn_{13}^+ sowie des p-dotierten $GaSn_{12}$ und $GaPb_{12}$ in Abbildung 4.2 betrachtet. Während der neutrale Sn_{13} -Cluster lediglich ein C_1 -Isomer besitzt, zeigt sich beim kationischen Sn_{13}^+ -Cluster der Ikosaeder als energetisch niedrigliegendes Strukturisomer in Folge der relativistischen s -Orbitalkontraktion. Dies konnte sogar experimentell bereits nachgewiesen werden. ^[163] Aus denselben Gründen, wie zuvor für den $AlPb_{12}$ -Cluster diskutiert, zeigt der p-dotierte $GaSn_{12}$ -Cluster eine pyritohedrale Grundzustandskonfiguration. Interessanterweise besitzt das Bleianalogon $GaPb_{12}$ eine ikosaedrische Symmetrie im Grundzustand, was auf die d -Blockkontraktion des Galliums (relativ zum leichteren Aluminium und zum schwereren Indium) zurückzuführen ist, wodurch das nichtbindende Ga $5s$ -Orbital energetisch herabgesetzt wird und das neue SOMO bildet (vgl. rotes MO mit a_g -Symmetrie in Abbildung 4.1). ^[164] Die Symmetrie der Cluster sowie deren Paramagnetismus spiegelt sich auch in den Absorptionsspektren wider. Die C_1 -Isomere der $Sn_{13}^{(+)}$ -Cluster zeigen eine näherungsweise monoton ansteigende Zunahme des Absorptionsquerschnitts mit der Energie, die aus einer Überlagerung vieler wenig intensiver Anregungen des Typs $5p \rightarrow 5p$ resultieren. Die fundamentalen Bandlücken (Pfeile) und die Lage der optischen Absorption von 5 % bezogen auf die bei 5,4 eV (Balken) liegen bei ähnlichen Photonenenergien, wobei die der paramagnetischen Systeme leicht rotverschoben sind. Beim I_h -Isomer ist dagegen eine große energetische Separation zwischen fundamentaler Bandlücke und optischer Absorption zu erkennen mit einer spektralen Signatur, die entartungsbedingt durch scharfe intensive Banden gekennzeichnet ist. Der zum Sn_{13}^+ -Cluster (valenz-)isoelektronische $GaSn_{12}$ -Cluster weist einen ähnlichen spektralen Verlauf auf, wobei kleine Unterschiede auf den partiellen Verlust der Entartung im Übergang zur T_h -Symmetrie zurückzuführen sind. Der Austausch der Tetrelemente des Clusterkäfigs von Zinn zu Blei hat stärkere Auswirkungen auf das Absorptionsspektrum. Die fundamentale Bandlücke und die optische Absorption sind nun beide durch den signifikanten Beitrag des Bleis deutlich rotverschoben, deren energetische Separation untereinander ist aber immer noch sehr ausgeprägt. Am meisten fällt jedoch auf, dass während sich die optischen Spektren nur marginal voneinander unterscheiden, und auch die dielektrischen Eigenschaften ähnlich sind, die elektronischen g -Faktoren zwischen

I_h - und T_h -Isomere hingegen extrem ändern. Das Experiment der magnetischen Ablenkung ist daher hier die Methode der Wahl, um die Strukturisomere zu diskriminieren. Die physikalischen Ursachen des gequenchten g -Faktors des I_h -Isomers verglichen mit dem stark erhöhten g -Faktor des T_h -Isomers, das auf einen großen SOC-Beitrag hindeutet, werden in den folgenden Kapiteln näher erläutert.

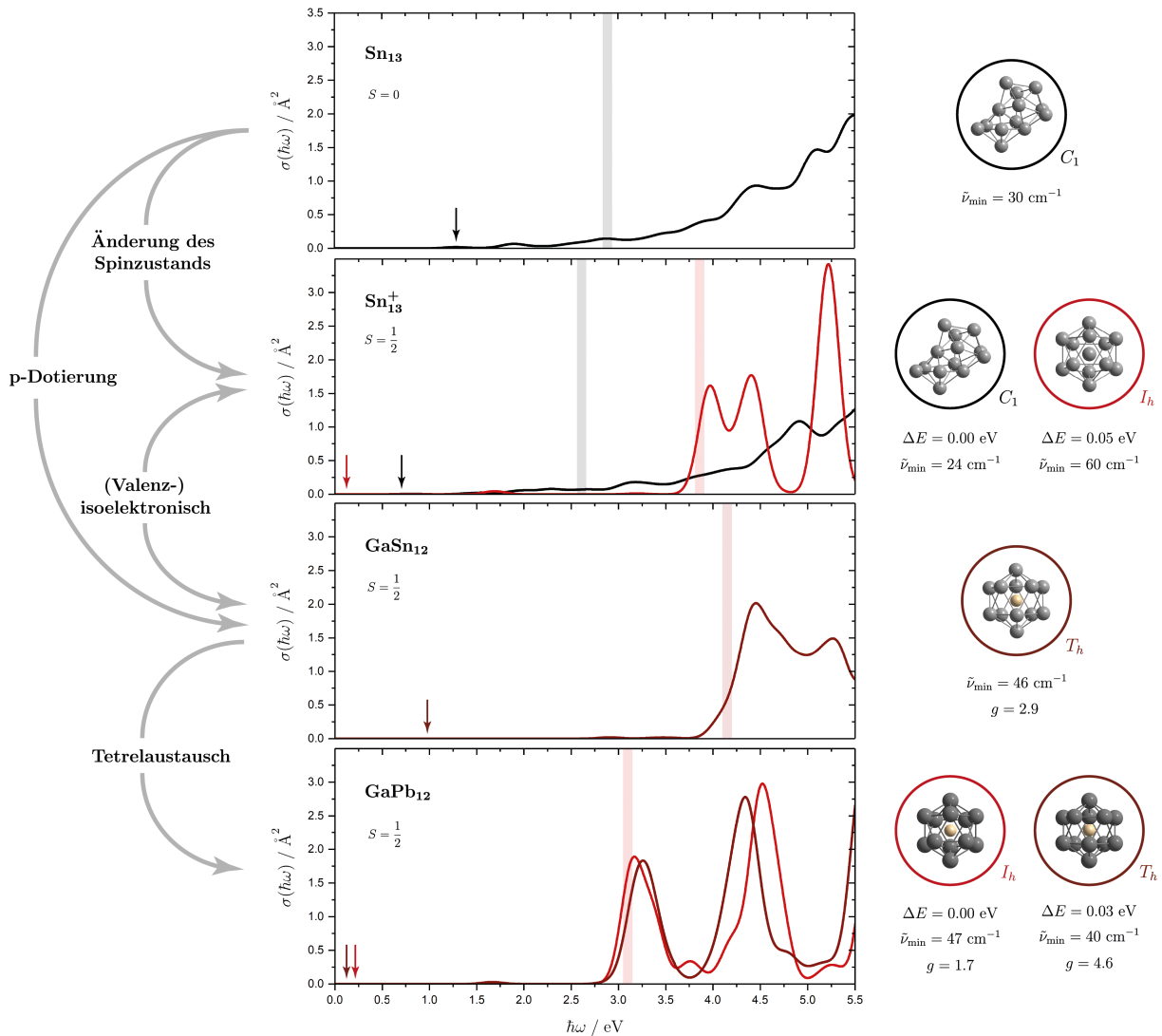


Abb. 4.2: Einfluss des Spinzustands bzw. der Ladung, der Dotierung, des Tetrelaustauschs und der Symmetrie auf die berechneten Absorptionsspektren am Beispiel von Sn_{13} , Sn_{13}^+ , GaSn_{12} und GaPb_{12} . Spektren der Cluster in C_1 -Symmetrie sind in schwarz, in I_h -Symmetrie in rot und in T_h -Symmetrie in dunkelrot gezeigt. Der erste elektronische Übergang ist mit einem Pfeil, das Erreichen von 5% des Absorptionsquerschnittes bis 5,4 eV mit einem Balken gekennzeichnet. Die Absorptionsspektren $\sigma(\hbar\omega)$ wurden auf dem Theorielevel LC- ω PBEh/def2-TZVPP, die relativen Energiedifferenzen ΔE und die niedrigsten Schwingungsfrequenzen $\tilde{\nu}_{\text{min}}$ auf dem Theorielevel PBE0/def2-TZVPP und die elektronischen g -Faktoren auf dem Theorielevel DKH-PBE0/DKH-def2-TZVPP berechnet.

4.4 p-Dotierte Zinncluster: $M\text{Sn}_{12}$

Der p-dotierte Tetrelcluster AlSn_{12} ist nach dem Übergangsmetall-dotierten Cluster MnSn_{12} ^[43] ein weiteres System für das eine superatomare Aufspaltung im magnetischen Ablenkexperiment beobachtet werden konnte, hier jedoch interessanterweise mit einem deutlich von $g \approx 2$ abweichenden elektronischen g -Faktor bei einer Gesamtspinquantenzahl von $S = \frac{1}{2}$. ^[65] Das im Anschluss daran durchgeführte elektrische Ablenkexperiment deutet jedoch auf das Vorliegen zwei sich in ihrer Polarität deutlich unterscheidender Strukturisomere hin. Diesen Sachverhalt galt es durch kombinierte Ablenkexperimente, wobei nacheinander sowohl der Stark- als auch der Zeeman-Effekt verfolgt wurde, für die mit den Trielen Aluminium, Gallium und Indium dotierten Zinncluster ($M\text{Sn}_{12}$ mit $M = \text{Al, Ga, In}$) zu untersuchen.

In magnetischen Ablenkexperimenten ist bei Düsentemperaturen von 16 K neben der superatomaren Komponente üblicherweise auch eine paramagnetische Komponente sichtbar, die Brillouin-Verhalten zeigt und auf schwingungsangeregte Cluster zurückzuführen ist. Das Vorliegen eines weiteren Strukturisomers, das sich nicht superatomar unter den gegebenen experimentellen Bedingungen verhält, würde ebenfalls ein solches Brillouin-Verhalten zeigen, was die Vermutung nahelegt, dass das unpolare Strukturisomer im elektrischen Ablenkexperiment dem superatomaren Strukturisomer im magnetischen Ablenkexperiment entspricht. Durch Kombination beider Ablenkexperimente kann durch Selektion einer dieser beiden Fraktionen (magnetisch: Brillouin/superatomar oder elektrisch: polar/unpolar), die dann im Anschluss entweder elektrisch oder magnetisch weiter abgelenkt wird, genau dieser Zusammenhang bestätigt werden. Weiterhin lässt sich mit Hilfe quantenchemischer Rechnungen das superatomare Verhalten mit der pyritohedralen Geometrie der Cluster in Verbindung bringen, die eine geringe Kreuzungsdichte im Rovibrations-Zeeman-Diagramm aufweisen. Dadurch ist es möglich, obwohl jede Kreuzung rein adiabatisch durchlaufen wird, dass superatomares Verhalten überhaupt erst beobachtet wird. Die Spin-Flip-Wahrscheinlichkeit wird entscheidend vom elektronischen g -Faktor bestimmt, der mit den ermittelten Werten von $g = 2,6 - 2,7$ auf einen beachtlichen Beitrag der SOC hindeutet. Um das Zustandekommen dieser großen g -Faktoren in der pyritohedralen Symmetrie aufzuklären, wurden LRT-Rechnungen für verschiedene Clustergeometrien ausgehend von einer fiktiven ikosaedrischen Symmetrie durchgeführt. Basierend auf dem SOS-Ansatz konnte eine den g -Faktor beeinflussende, dominante Anregung in T_h -Symmetrie identifiziert werden, die sich auf die aufgespaltenen MO-Paare bezieht, die in I_h -Symmetrie entartet vorliegen (vgl. blaue, unbesetzte $1G$ -Schale in Abbildung 4.1). Die große Abweichung des g -Faktors verglichen mit dem Wert des freien Elektrons ist daher eine Folge einer nicht allzu großen Energiedifferenz zwischen den aufgespaltenen MOs, die darüber hinaus einen signifikanten Bahndrehimpuls aufweisen. Das auf dem SOS-Ansatz basierende quantenchemische Modell ist damit in der Lage magnetische Ablenkexperimente semiquantitativ zu deuten und liefert darüber hinaus neue Erkenntnisse, inwiefern magnetische Eigenschaften dotierter Tetrelcluster mit der geometrischen und elektronischen Struktur verknüpft sind.

Joint electric and magnetic beam deflection experiments and quantum chemical studies of $M\text{Sn}_{12}$ clusters ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$): on the interplay of geometric structure and magnetic properties in nanoalloys[†]

Filip Rivic,[†] Andreas Lehr,[‡] Thomas M. Fuchs[†] and Rolf Schäfer[†]

Received 3rd May 2022, Accepted 10th June 2022

DOI: 10.1039/d2fd00091a

$M\text{Sn}_{12}$ clusters ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) were studied in electric and magnetic beam deflection experiments at temperatures of 16 K and 30 K. For all three species, the results of the electric beam deflection experiments indicate the presence of two structural isomers of which one is considerably polar. The magnetic beam deflection experiments show atom-like beam splitting (superatomic behavior) with g -factors of 2.6–2.7 for a fraction of the clusters in the molecular beam, indicating significant spin–orbit coupling. On the one hand, we investigate by several experiments combining electric and magnetic deflectors how the superatomic and polar fractions are linked proving the correlation of the Stark and Zeeman effects. On the other hand, the magnetic deflection behavior is examined more thoroughly by performing quantum chemical calculations. By systematic distortion of an artificial icosahedral tin cage towards the global minimum structure, which has a pyritohedral geometry, the shifts in the magnitude of the g -factor are found to be mainly caused by a single dominant electronic excitation. This allows one to develop a semi-quantitative understanding of the magnetic behavior. On the basis of avoided crossings in the rotational Zeeman diagram, simulations of the magnetic beam deflection comprising computed rotational constants, vibrational modes, g -factors and spin–rotation coupling constants are performed which resemble our experimental findings in satisfactory agreement. With this, a better understanding of the magnetic properties of nanoalloy clusters can be achieved. However, the geometric structures of the polar isomers are still unknown.

Technical University of Darmstadt, Eduard-Zintl-Institut, Alarich-Weiss-Straße 8, 64287 Darmstadt, Germany.
E-mail: flip.rivic@tu-darmstadt.de; andreas.lehr@tu-darmstadt.de

[†] Electronic supplementary information (ESI) available: In-depth computational details, cartesian coordinates and extended list of AlSn_{12} structural isomers as well as further information on MO diagrams and g -factors. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d2fd00091a>

[‡] These authors contributed equally to this work.

1 Introduction

Electric and magnetic beam deflection experiments are well established tools to investigate the Stark and Zeeman effects of isolated atoms and clusters.^{1–6} In this way, the dielectric and magnetic susceptibilities can be determined, in order to systematically study the influence of size,^{7,8} geometry^{9–11} and chemical composition^{12–14} on the dielectric and magnetic behavior of nanoalloy clusters.

In order to work out the interplay between geometric structure and magnetic properties, single p-doped tetrel clusters are studied experimentally and quantum chemically. Such doped clusters are ideal model systems to better understand the interaction of an individual paramagnetic defect in a diamagnetic host on the nanoscale. Group 13 elements (Al, Ga, In) act as dopant atoms, which form endohedral complexes with tin clusters.^{15–17} Taking the bimetallic species $M\text{Sn}_{12}$ with $M = \text{Al, Ga, In}$ as examples, we systematically investigate which structural isomers are formed and how the geometric arrangement of the atoms affects the magnetic properties, the g -factor in particular. For this purpose, molecular beam experiments are used together with theoretical methods for global optimization as well as the description of the magnetic properties. On the one hand, the experimental work focuses on measuring the Stark effect in order to discriminate the geometric structure of the isomers present. On the other hand, the magnetic behavior is studied using Stern–Gerlach experiments. The combination of electric and magnetic deflection experiments proves the existence of a nonpolar and a polar structural isomer and allows the correlation between the Stark and Zeeman effects of these two isomers to be studied. In a previous work on AlSn_{12} , this approach revealed not only the presence of two structural isomers in the molecular beam experiments but also an interdependency of the nonpolar and superatomic properties.¹⁶ With the help of a global optimization strategy, an attempt is then made to clarify the spatial arrangement of the atoms in the two isomers. Since the nonpolar isomers show superatomic behavior at low temperatures, they are ideally suited to reveal correlations between the geometric and the electronic structure and thus also the magnetic behavior. In particular, the spin density on the doping atoms and the g -factor of the bimetallic clusters depend sensitively on the spatial arrangement of the atoms. The observed correlation can be interpreted semi-quantitatively by considering spin–orbit effects. Hence, the impact of spin–orbit coupling on the analysis of the magnetic deflection behavior of isolated nanoalloy clusters is considered for the first time.

2 Experiment and theory

2.1 Experimental methods

The experimental setup is described in detail elsewhere,^{5,17–19} therefore only a brief overview is given here. The molecular beam is generated in a pulsed laser vaporization source (LVS) by focusing a frequency-doubled Nd:YAG laser onto a rotating and translating alloyed target rod containing 5 at% aluminum, gallium or indium in tin. Helium gas is fed to the emerging plasma through a pulsed valve and clusters are formed in an aggregation chamber. The helium–cluster mixture is thermalized in a cryogenic nozzle with a temperature T_{nozzle} of 16 K or 30 K and expands through a double-skimmer into high vacuum. The molecular beam

passes two collimating slits before going through two deflection units with either an inhomogeneous electric field ($d\Gamma_{\text{el}}/dz = 4 \times 10^9 \text{ V m}^{-2}$) or magnetic field ($d\Gamma_{\text{mag}}/dz = 349 \text{ Tm}^{-1}$) applied. Both are generated by a two-wire geometry.^{20,21} The clusters are ionized by an F_2 excimer laser and detected in a time-of-flight mass spectrometer (TOF-MS). The deflection is probed by a scanning slit unit just before photoionization. The positions of the scanning slit are approached in random order. First, a mass spectrum without field is recorded. Then, at the same position, the field is applied and the deflected beam profile is measured directly afterwards. In order to compare several beam profiles from independent experimental runs, the measured deflection $d_{i,z}$ of a cluster species is converted to the mean projection of the dipole moment $\bar{\mu}_{i,z}$ on the field direction

$$\bar{\mu}_{i,z} = \frac{d_{i,z} m v_x^2}{\frac{l_{i,1}^2}{2} + l_{i,1} l_{i,2}} \left(\frac{d\Gamma_i}{dz} \right)^{-1}, \quad (1)$$

with cluster mass m , field length $l_{i,1}$, drift length $l_{i,2}$, electric or magnetic field Γ_i and $i \in \{\text{el}, \text{mag}\}$. Note that $\bar{\mu}_{i,z}$ is proportional to $d_{i,z}$ but allows a depiction of several deflection profiles together independent of the velocities v_x . The latter is measured with a mechanical shutter based on a hard drive disk.²²

2.2 Computational methods

The conducted calculations comprise the genetic algorithm for scanning the coordination space in order to obtain suitable structural candidates, a reoptimization and frequency analysis on a higher level of theory including the calculation of geometric and dielectric properties as well as the computation of magnetic properties. Only a compact presentation of the applied methodology will be given here and for extensive technical details readers are referred to the ESI.†

The global optimization was performed using the German Improved Genetic Algorithm (GIGA)²³ based on spin-restricted plane-wave density functional theory (DFT) using Quantum Espresso v6.4.1^{24,25} incorporating the PBE exchange–correlation (xc) functional.^{26,27} All identified structural candidates were then locally reoptimized using spin-unrestricted Gaussian orbital DFT at the PBE0/def2-TZVPP^{28–30} level of theory in Gaussian16³¹ as well as Orca v5.0.2.^{32–34} The choice of the xc functional/basis set combination was justified by extensive previous studies on bare tin,^{35–38} bare lead^{10,39} and doped tin clusters.^{14,40–42} Energetically-relevant isomers were considered for the calculation of electric dipole moments, unrestricted spin densities and vibrational frequencies. DLPNO-CCSD(T)/cc-pVTZ-PP^{43–48} single-point energies were additionally computed as implemented in Orca. The computation of the g -matrix and the hyperfine coupling constant were done within the EPR/NMR module of Orca employing the scalar relativistically-parametrized second-order Douglas–Kroll–Hess (DKH2)⁴⁹ and zeroth-order regular approximation (ZORA) Hamiltonians.⁵⁰ It was assured that geometry optimizations for all structural isomers at the relativistic level yield insignificant differences to the nonrelativistic PBE0/def2-TZVPP results. Furthermore, the spin–orbit coupling operators are treated by the spin–orbit mean field (SOMF) approach.⁵¹ The g -matrices were calculated both at the DKH-PBE0/(SARC-)DKH-def2-TZVPP and ZORA-PBE0/(SARC-)ZORA-def2-TZVPP level of theory,^{52,53} yielding very similar results, whereas hyperfine coupling constants were only obtained using the ZORA method.

2.3 Theory of magnetic properties

Magnetic deflection experiments on superatomic clusters allow the cluster's electronic g -factor to be determined.^{16,54–58} Additionally, they shine light on the hyperfine and (electron) spin–rotation coupling to some extent.^{55,59–64} All three quantities are of key importance in describing and interpreting the experimental deflection data. In this study, an effort was made to provide a computational routine for accessing these properties with DFT calculations. Theoretically, these properties are introduced in the phenomenological spin Hamiltonian \hat{H}_{Spin} with μ_{B} being the Bohr magneton, \mathbf{B} the magnetic flux density, \mathbf{g} the g -matrix, $\hat{\mathbf{S}}$ the fictitious spin operator, $\mathbf{A}^{(A)}$ the hyperfine coupling matrix of nucleus A , $\hat{\mathbf{I}}^{(A)}$ the nuclear spin operator of nucleus A , Δ^{SR} the (electron) spin–rotation coupling matrix and $\hat{\mathbf{J}}$ the total rotational angular momentum operator.

$$\hat{H}_{\text{Spin}} = \mu_{\text{B}} \mathbf{B} \mathbf{g} \hat{\mathbf{S}} + \sum_A \hat{\mathbf{S}} \mathbf{A}^{(A)} \hat{\mathbf{I}}^{(A)} + \hat{\mathbf{S}} \Delta^{\text{SR}} \hat{\mathbf{J}} \quad (2)$$

The strategy is to first construct a “true” Hamiltonian containing the nonrelativistic Born–Oppenheimer (BO) contribution, the relativistic contribution, composed of the scalar-relativistic part incorporating the DKH2 or ZORA method as well as the effective spin–orbit part, and the magnetic field-dependent contribution. By comparison of this Hamiltonian with the spin Hamiltonian of eqn (2), sum-over-states (SOS) expressions for the three properties can be derived.^{65–69} Following this procedure, only the g -matrix and the hyperfine coupling matrix $\mathbf{A}^{(A)}$ are computed specifically, whereas the spin–rotation coupling matrix Δ^{SR} is estimated from Curl's perturbative treatment^{70,71} which links it to the g -matrix elements, once calculated, *via*

$$g_{ab} = g_e \delta_{ab} - \frac{1}{\hbar^2} \sum_k \Delta_{ak}^{\text{SR}} I_{kb}, \quad (3)$$

with g_e being the free-electron g -factor and I_{ab} the elements of the inertial tensor with $a, b \in \{x, y, z\}$. Since the hyperfine coupling constant is solely calculated to give a precise measure of the atom-specific ground-state spin density, owing to the Fermi-contact contribution becoming the dominant part, readers are referred to the literature for computational details.^{69,72} Hence, the evaluation of the g -matrix is the main focus of this study.

Spin–orbit coupling (SOC) effects are crucial for the prediction of magnetic properties and their treatment requires particular care. In the case of the g -matrix the magnetic-field dependent contribution is given by the spin- and orbital-Zeeman Hamiltonian.^{68,73} It is well known that the g -matrix can be subdivided into $\mathbf{g} = g_e \mathbf{1} + \Delta \mathbf{g}^{(\text{RMC})} + \Delta \mathbf{g}^{(\text{GC})} + \Delta \mathbf{g}^{(\text{OZ/SOC})}$ with $\Delta \mathbf{g}^{(\text{RMC})}$ being the relativistic mass correction, $\Delta \mathbf{g}^{(\text{GC})}$ the gauge correction and $\Delta \mathbf{g}^{(\text{OZ/SOC})}$ the orbital-Zeeman–spin–orbit coupling cross term arising to second order⁶⁸ and making up >99% of the total Δg -shift for the studied clusters. It can be shown^{67,69} that the SOS expression following the selection rule $\Delta S = S_0 - S_n = 0$, with S_0 referring to the spin quantum number of the electronic ground state (later on simply S) and S_n to the spin quantum number of the n th excited electronic state, is given by

$$\Delta g_{ab}^{(\text{OZ/SOC})} = -\frac{1}{S_0} \sum_n \Delta_n^{-1} \delta_{S_0 S_n} \times \left\{ \left\langle \psi_0^{S_0 S_0} \left| \sum_i \hat{I}_{i,a} \right| \psi_n^{S_n S_n} \right\rangle \left\langle \psi_n^{S_n S_n} \left| \sum_{i,A} \xi(r_{iA}) \hat{I}_{iA,b} \hat{S}_{i,0} \right| \psi_0^{S_0 S_0} \right\rangle + \left\langle \psi_0^{S_0 S_0} \left| \sum_{i,A} \xi(r_{iA}) \hat{I}_{iA,a} \hat{S}_{i,0} \right| \psi_n^{S_n S_n} \right\rangle \left\langle \psi_n^{S_n S_n} \left| \sum_i \hat{I}_{i,b} \right| \psi_0^{S_0 S_0} \right\rangle \right\}. \quad (4)$$

Here, $\Delta_n = E_n - E_0$ is the energy difference between the ground and excited states. The electronic wavefunction ψ_I^{SM} of state I is written for the standard state of the magnetic spin quantum number $M_S = S_0$. Arising from the orbital-Zeeman Hamiltonian, $\hat{I}_i = \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i$ is the orbital angular momentum of electron i with respect to the global origin (introducing a gauge dependence). As a consequence of the approximated spin-orbit coupling, $\xi(r_{iA})$ is introduced as a spacial operator depending on the internal coordinate $r_{iA} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{R}_A|$ with \mathbf{r}_i being the electronic coordinate of electron i and \mathbf{R}_A the nuclear coordinate of nucleus A . Hence, \hat{I}_{iA} is the orbital angular momentum operator of electron i with respect to nucleus A and \hat{S}_i the spin angular momentum operator of electron i .⁶⁹ It should be noted that the relation only holds for cases where the ground state is energetically well separated from the excited state manifold.^{69,73} Even though the form of eqn (4) is suited for decoding the origin of the Δg -shift in terms of the energy level diagrams taking unrestricted molecular orbitals (MOs) into account, the infinite SOS and the inaccessible complete BO eigenspectrum often impede its direct evaluation.^{69,73}

In Orca the orbital-Zeeman-spin-orbit coupling contribution to the g -matrix is computed by applying the linear-response theory. From eqn (2) it is clear that the g -matrix can be written as the second derivative of the energy with respect to the magnetic flux density \mathbf{B} and the total spin \mathcal{S} . Treating these quantities as perturbations, a connection can be made between the SOS expression and the spin density matrix $P_{\mu\nu}^\sigma$ cast in terms of the MO coefficients with $\sigma = \{\alpha, \beta\}$.⁷⁴

$$\Delta g_{ab}^{(\text{OZ/SOC})} = -\frac{1}{S_0} \sum_{\mu,\nu} \frac{\partial P_{\mu\nu}^{\alpha-\beta}}{\partial B_a} \langle \phi_\mu | \hat{h}_b^{\text{SOMF}} | \phi_\nu \rangle \quad (5)$$

Rather than using the approximated spin-orbit coupling that emerged in eqn (4), the SOMF theory is applied as indicated by \hat{h}_{SOMF} .⁵¹ The orbitals $\{\phi\}$ represent the atomic orbital (AO) basis set. Connecting the g -factor to the spin density is arguably the most common way to interpret the calculated results in the literature.⁷⁵⁻⁷⁸ However, while eqn (5) is well suited for a “black box” prediction of the g -matrix, it is less ideal for a detailed analysis due to its rather technical implementation.⁷⁴ Thus, eqn (4) constitutes the basis for a semi-quantitative discussion of the origin of the Δg -shift experimentally observed in this study.

3 Results and discussion

3.1 Electric deflection experiments

Fig. 1c–e show the resulting beam profiles of the electric deflection experiments on MSn_{12} ($M = \text{Al, Ga, In}$) at a nozzle temperature of 16 K. A scheme of the experimental setup is shown in Fig. 1a. The experiments with AlSn_{12} and GaSn_{12}

were carried out with collimators with a slit width of 400 μm , those with InSn_{12} with a slit width of 200 μm . Isotopically pure tin (^{120}Sn) was used for the experiments on InSn_{12} , such that the mass signal of $\text{In}^{120}\text{Sn}_{12}$ is well separated from the signal of $^{120}\text{Sn}_{13}$ in the recorded mass spectra. Note that it was shown for AlSn_{12} that the electric beam deflection is independent of the use of native or isotopically pure tin.¹⁶ To interpret the experimental data, it is important to note that the deflection of the clusters depends on the electronic polarizability and the permanent electric dipole moment, the latter being the structure-sensitive property.^{5,35} For rigid clusters, the presence of a permanent dipole moment leads to a broadening of the molecular beam, since the deflecting force depends on the orientation of the dipole moment relative to the electric field. In contrast, the polarizability causes only a single-sided shift of the molecular beam, because the induced dipole moment aligns with the direction of the field.^{5,79} In the case of polar clusters (nonvanishing permanent electric dipole moment), which are, additionally, vibrationally excited and therefore the electric dipole moment starts to fluctuate with respect to the body-fixed coordinate system, the broadening of the molecular beam can partially or even completely disappear. This means that the observed mean permanent electric dipole moment is partially or completely quenched due to the floppiness of the clusters.^{5,79} Conversely, the detection of a molecular beam broadening always indicates the presence of a polar structural isomer.

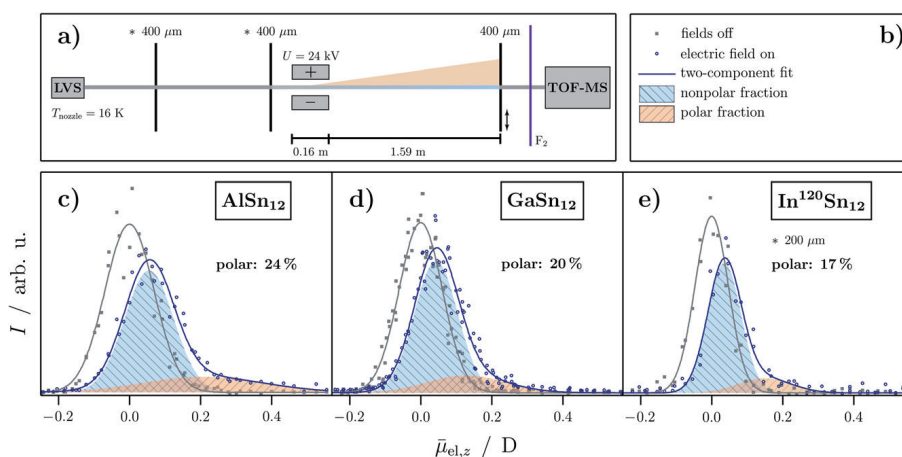


Fig. 1 (a) Scheme of the experimental setup for electric beam deflection experiments with an indicated separation of the molecular beam into a nonpolar (blue) and polar (orange) fraction. Here, the numbers above the collimator slits refer to the slit width. The asterisk indicates that another slit width is used for InSn_{12} . (c)–(e) Experimental data of the electric beam deflection given as intensity I as a function of the projection of the observed electric dipole moment on the field direction averaged over the length of the deflection unit and all quantum states $\bar{\mu}_{\text{el},z}$ for MSn_{12} ($M = \text{Al},^{16}\text{Ga}, \text{In}$) at $T_{\text{nozzle}} = 16$ K and a deflection voltage of $U = 24$ kV. The gray squares represent the cluster intensity without applied field whereas blue open circles represent the intensity with applied electric field. Gaussians are fitted to the experimental data (solid lines in the corresponding colors). The nonpolar fraction in the beam profile with applied field is indicated by a shaded blue Gaussian with the same width as the gray one and the polar fraction is shown as a shaded orange area. In (b) the corresponding legend to the graphs is shown.

The beam profiles shown in Fig. 1c–e can be interpreted by the presence of a nonpolar main component, which accounts for 76% to 83% of the total cluster intensity. This component only leads to a shift of the molecular beam. The remaining part comes from a polar fraction, whose beam profile is shifted and broadened and is therefore also responsible for the tailing of the molecular beam. The total deflection can be described quantitatively by approximating the amounts of the polar and nonpolar components using two Gaussian functions. Although this procedure is only valid within the framework of first-order perturbation theory,⁵ it was shown that this is an appropriate way to analyze the electric beam profiles.¹⁶ Here, the Gaussian function associated with the polar component is shifted and broadened. This analysis results in a proportion of the polar fraction of 24% for AlSn₁₂, which decreases to 17% in the case of InSn₁₂. Note that on the one hand these percentages serve only as a lower bound, since some part of the polar cluster's deflection can be quenched due to thermal excitation (rotational and vibrational). This will be further discussed in Sec. 3.3. In addition, the permanent dipole moment of the polar fraction appears to be slightly smaller for GaSn₁₂ and InSn₁₂ than for AlSn₁₂, since the broadening of the polar fraction is less evident. In summary, the electric beam profiles indicate the presence of a nonpolar and a polar structural isomer as shown recently for AlSn₁₂.¹⁶

3.2 Magnetic deflection experiments

Fig. 2c–e show the results of the magnetic deflection experiments of MSn₁₂ (M = Al, Ga, In) at a nozzle temperature of 16 K. The molecular beam was collimated to 200 μm before deflection for a better separation of the components. Cluster deflection in an inhomogeneous magnetic field depends on both molecular symmetry and vibrational excitation.^{12,63} If clusters are thermally excited, the vibrational modes act like an internal heat bath enabling fast spin transitions. Then only a single-sided deflection of the molecular beam is observed, which is quantitatively described by the high-temperature limit of the Brillouin function.⁸⁰ For a total spin quantum number $S = 1/2$, taking typical velocities in the flight direction of about 420 m s⁻¹ and reasonable vibrational temperatures of $T_{\text{vib}} = 45$ K¹⁷ into account, only a shift of $d_{i,z} = 0.035$ mm ($\bar{\mu}_{\text{mag},z} = 0.035 \mu_{\text{B}}$) is expected under the present experimental conditions, which is significantly smaller than the collimating slit and, therefore, hardly detectable with this apparatus. If the clusters are rigid and highly symmetrical, the molecular beam can split symmetrically into $2S + 1$ beamlets, *i.e.* superatomic magnetic behavior can be observed and the z -component of the magnetic dipole moment is a constant of motion. The beam profile can then be described by $2S + 1$ Gaussians of the same width as the beam profile without applied field. The positions of their centers are then given by

$$\bar{\mu}_{\text{mag},z} = gM_S\mu_{\text{B}}, \quad (6)$$

with the magnetic spin quantum number $M_S = -S, -S + 1, \dots, S$ and the (isotropic) g -factor. With decreasing molecular symmetry, the beam splitting is reduced and can vanish even for rigid clusters. This is related to an increased density of rotational states and thus an increased number of avoided crossings in the rotational Zeeman diagram, since the spin state can change at each of these

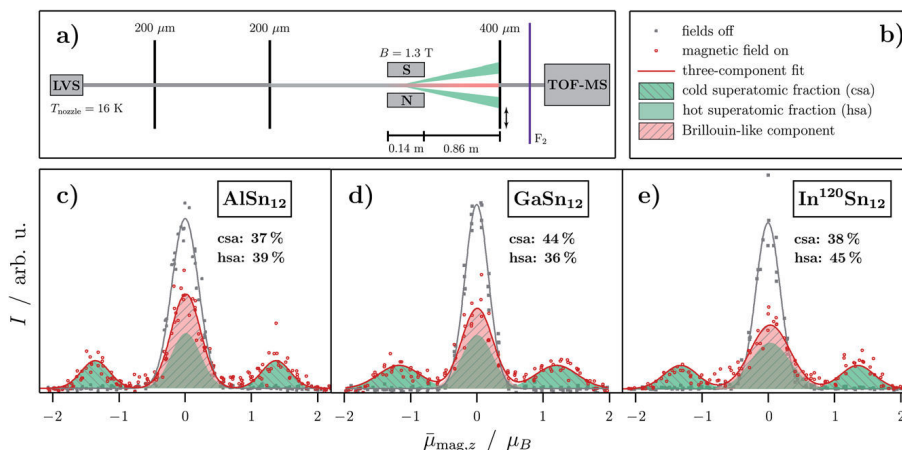


Fig. 2 (a) Scheme of the experimental setup for magnetic beam deflection experiments with an indicated separation of the molecular beam into a Brillouin (red) and superatomic (green) component. (c)–(e) Experimental data of the magnetic beam deflection given as intensity I as a function of the projection of the observed magnetic dipole moment on the field direction averaged over the length of the deflection unit and all quantum states $\bar{\mu}_{\text{mag},z}$ for MSn_{12} ($M = \text{Al},^{16}\text{Ga}, \text{In}$) at $T_{\text{nozzle}} = 16$ K and an applied magnetic flux density of $B = 1.3$ T. The gray squares represent the cluster intensity without applied field whereas red open circles represent the intensity with applied magnetic field. Gaussians are fitted to the experimental data (solid lines in the corresponding colors). The Brillouin component in the beam profile with applied field is indicated by a shaded red Gaussian and the superatomic components are shown as shaded green areas. The vibrationally-excited nonpolar clusters with quenched superatomic behavior are also depicted in green and referred to as the hot superatomic fraction. In (b) the corresponding legend to the graphs is shown.

avoided crossings while the total angular momentum is conserved. The results in Fig. 2c–e show that the molecular beam splits into three beamlets, with the central part showing almost no deflection and accounting for 56–63% of the total beam intensity. The two outer beamlets at $\bar{\mu}_{\text{mag},z} \approx \pm 1.35 \mu_{\text{B}}$ account for 37–44%. This fraction of clusters behaves magnetically like an atom with $M_{\text{S}} = \pm 1/2$. Thus, the superatomic clusters represent a spin-1/2 system with values for the g -factor of 2.6–2.7, roughly independent of the doping atom. The strong deviation of the g -factor from the value of the free electron indicates an additional orbital moment in the clusters.⁶⁴ In contrast to the splitting of an atomic beam, the beamlets are slightly broadened towards the central peak. This is probably due to rigid clusters changing their spin state within the magnetic field. This occurs because even if the magnetic field is perfectly aligned, the deflection of the clusters covers a range of magnetic flux density of about 30 mT, so that an avoided crossing can be passed through and a spin transition occurs. Because of this, the outer beam components are smeared towards the central peak. This effect seems to be more pronounced for GaSn_{12} and InSn_{12} . Whether this is related to the fact that in these experiments the magnet was less optimally aligned than with AlSn_{12} is still unclear. Additionally, it should be mentioned that the magnetic beam deflection of the AlSn_{12} cluster is independent of the use of native or isotopically pure tin.⁶⁴

The central beam component consists of two parts: on the one hand the polar,¹⁶ less symmetrical clusters whose magnetic behavior is described by the

Brillouin function and on the other hand vibrationally-excited nonpolar clusters. This latter fraction is labelled as the hot superatomic fraction in Fig. 2. Here, the vibrational excitation leads to an increased number of avoided crossings such that Brillouin-like behavior also results. It is assumed in each case that the spin state changes at most of the avoided crossings, so that there is only a barely measurable average deflection over the entire flight path in the magnet.⁶³ The discussion of the g -factors in connection with the electronic structure of the clusters in Sec. 3.4 shows that this requirement is very well met in the clusters examined here.

Thus, the hypothesis of two isomers with different polarity allows a coherent explanation of the magnetic deflection results for all cluster species discussed here. As will be shown later, the highly symmetrical structure of the nonpolar isomers consists of a dopant atom (Al, Ga or In) that is endohedrally encapsulated in a Sn_{12} cage (*cf.* Sec. 3.4). Quantum chemical calculations suggest T_h symmetry, *i.e.* the presence of a spherical rotor with low-density (degenerate) rotational states. Hence, the experimentally-observed majority of the nonpolar, vibrationally not excited clusters can fly through the magnet without passing even a single avoided crossing and superatomic behavior is observed. The fractions of vibrationally excited clusters given in Fig. 2 are plausible taking vibrational temperatures around 45 K and wavenumbers for the lowest-lying vibrational modes of 30–50 cm^{-1} into account. With GaSn_{12} , for example, one would expect that the amount of vibrationally not excited clusters is about as large as that of the vibrationally excited ones, so that the central beam component in the Stern–Gerlach experiment consists of about 33% polar clusters (regardless of their vibrational state) and about 67% vibrationally excited nonpolar clusters. The magnetic deflection profiles are further discussed in Sec. 3.5 with regard to the avoided-crossing model.

3.3 Double-deflection experiments

To further support the hypothesis that there are two structural isomers present in the molecular beam and to find out how the Stark and Zeeman effects are related for the two isomers, double-deflection experiments were performed.

Fig. 3c and d show how the electric deflection changes for AlSn_{12} when either the superatomic (Fig. 3c) or the Brillouin fraction (Fig. 3d) is filtered out with the help of the Stern–Gerlach magnet. For the investigation of the electric deflection of the Brillouin component, the electric field is permanently applied while the magnetic field is switched on and off. In order to transmit the superatomic fraction, the electric deflector must be shifted slightly as indicated in the scheme of the experiment in Fig. 3b. Additionally, the deflection voltage is increased in both experiments compared to the pure electric deflection experiments, since the field-free path is shorter and a similar deflection can be achieved this way. For the sake of the stability of the cluster intensities the experiments are carried out at $T_{\text{nozzle}} = 30$ K, in contrast to $T_{\text{nozzle}} = 16$ K in Sec. 3.1 and 3.2. It was shown before that at this nozzle temperature the electric and magnetic deflection is comparable to the experiments at $T_{\text{nozzle}} = 16$ K, however, the superatomic fraction is reduced by about 30% for the AlSn_{12} cluster.^{16,17} Fig. 3d shows how the beam profile of a superatomic beamlet changes, if the electric field is switched on. Only a displacement of the molecular beam is observed, *i.e.* the tailing has completely

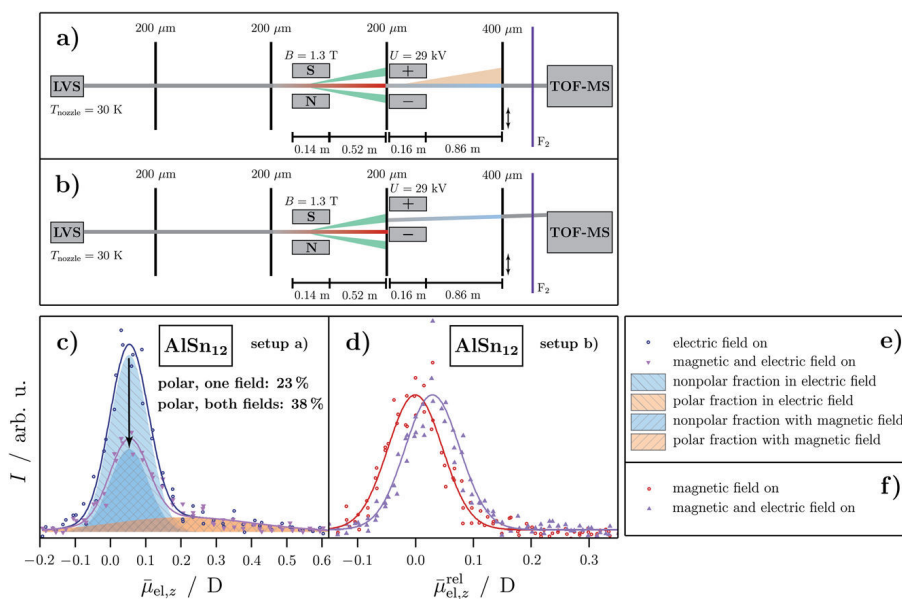


Fig. 3 Schemes of the experimental setup for the combined deflection experiments in which (a) the Brillouin and (b) a superatomic component is further deflected in the electric field. The fractions are indicated in the same color as in the previous figures. Here, too, an additional collimating slit is installed directly in front of the electric deflector to filter out the corresponding fraction. (c) and (d) Experimental data of the combined deflection experiments given as intensity I as a function of the projection of the observed electric dipole moment on the field direction averaged over the length of the deflection unit and all quantum states $\bar{\mu}_{el,z}$ for AlSn_{12} at $T_{\text{nozzle}} = 30$ K. Note that the designation of the axis in (d) is changed to a relative projection of the mean electric dipole moment on the direction of the field axis $\bar{\mu}_{el,z}^{rel}$. A magnetic flux density of $B = 1.3$ T and a deflection voltage of $U = 29$ kV are applied. The blue open circles represent the intensity with only the applied electric field whereas the violet upside down triangles show the beam profile with both magnetic and electric field switched on. For the other setup, the red open circles indicate the intensity with only the magnetic field switched on and the violet upright triangles show the intensity with both fields applied. Gaussians are fitted to the experimental data (solid lines in the corresponding colors). The polar and nonpolar fractions are indicated by a shaded blue and orange area, analogous to the color scheme in Fig. 1 while an arrow indicates the reduction of the nonpolar fraction. In (e) and (f) the corresponding legends for the graphs are shown.

disappeared. This observation demonstrates that the superatomic fraction consists exclusively of nonpolar clusters. Since the reference beam profile has been measured with the magnetic field switched on, the designation of the axis is changed to a relative projection of the mean electric dipole moment on the direction of the field axis $\bar{\mu}_{el,z}^{rel}$. In contrast, if the Brillouin fraction is selected by an aperture, then one can clearly see in Fig. 3c that the nonpolar component decreases while the polar component, *i.e.* the tailing, remains constant. However, the nonpolar fraction does not disappear completely which is due to the fact that this component also consists of polar isomers which are thermally excited and, therefore, show a quenched electric dipole moment. From the degree of the decrease of the nonpolar component or the relative increase of the amount of polar clusters, it follows that the number of vibrationally not excited nonpolar clusters is approximately the same as the number of clusters that are vibrationally

excited. Note that the shift and width of the Gaussians for both the polar and nonpolar fraction is the same as in Fig. 1. Therefore, the results of these double-deflection experiments are consistent with the analysis of the Stern–Gerlach experiments in Fig. 2.

Conversely, an enrichment of the nonpolar fraction in the molecular beam by using the electric deflector causes the Brillouin contribution to decrease in the magnetic deflection experiment, as shown in Fig. 4c–e, while the superatomic fraction remains constant. The remaining Brillouin fraction consists of vibrationally excited nonpolar clusters and also of some polar clusters because the electric beam profiles of the two structural isomers partially overlap. It has to be mentioned that the percentage of the superatomic fractions for each cluster species here differs slightly from the ones determined in Sec. 3.2. The deviation is attributed to slight changes in the cluster source settings.¹⁶ However, the trend is the same for all nanoalloy clusters investigated as shown in Fig. 2. The fact that the decrease in the Brillouin component is the smallest for InSn_{12} is due to the fact that the amount of the polar component is lowest for this cluster species. The double-deflection experiments not only support the hypothesis that there are two structural isomers, but also prove that the vibrationally not excited nonpolar clusters behave superatomically, while the polar fraction shows exclusively Brillouin-like behavior.

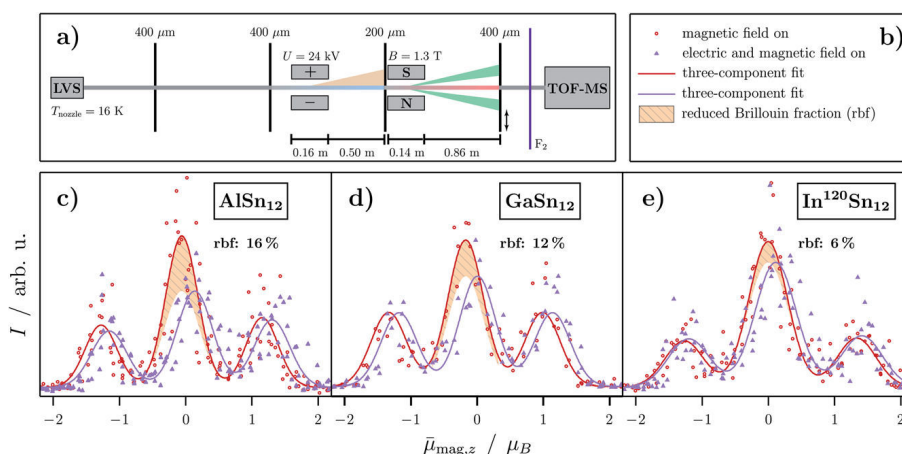


Fig. 4 (a) Scheme of the experimental setup for the combined electric and magnetic beam deflection experiments with the corresponding indicated components in the same color as in the previous figures. Here, an additional collimating slit is installed directly in front of the magnet to increase the separation of the beamlets. (c)–(e) Experimental data of the combined deflection experiments given as intensity I as a function of the projection of the observed magnetic dipole moment on the field direction averaged over the length of the deflection unit and all quantum states $\bar{\mu}_{\text{mag},z}$ for MSn_{12} ($M = \text{Al},^{16} \text{Ga}, \text{In}$) at $T_{\text{nozzle}} = 16 \text{ K}$. A deflection voltage of $U = 24 \text{ kV}$ and a magnetic flux density of $B = 1.3 \text{ T}$ are applied. The red open circles represent the intensity with only the applied magnetic field whereas the violet upright triangles show the beam profile with both electric and magnetic field on. Gaussians are fitted to the experimental data (solid lines in the corresponding colors). The intensity filtered out by the electric field originating from the polar fraction is indicated by a shaded orange area, analogous to the color scheme in Fig. 1. Note that the overall shift in the beam profile with both fields applied originates from the electric polarizability of the cluster species (cf. Fig. 1c–e). In (b) the corresponding legend to the graphs is shown.

3.4 Quantum chemical results

In order to interpret the magnetic behavior quantitatively, a global structure optimization was performed. It turned out that the lowest-lying isomers with $S = 1/2$ are predicted to be those with pyritohedral T_h symmetry (*cf.* Table 1).

In addition, other nonpolar structural isomers with D_{3d} symmetry are also observed, which, however, are higher in energy at the CCSD(T) level of theory. Based on the electric deflection experiments it is not possible to distinguish between these structural isomers, which all have an inversion center and are therefore nonpolar. However, the predicted magnetic properties are sometimes very different. Since the D_{3d} molecular point group corresponds to a symmetrical rotor, the degeneracy of the rotational states is lifted up to a factor of 2 for different values of the magnetic rotational quantum number. Hence, the number of rotational states increases substantially compared to the T_h structure¹⁷ which results in a significantly increased number of avoided crossings in the rotational Zeeman diagram, such that clusters with D_{3d} symmetries are not expected to show superatomic behavior (*cf.* Sec. 3.5). In order to better understand the impact of the symmetry on the electronic structure and the magnetic properties, the transition from an artificial I_h symmetry (not a local minimum) to the T_h symmetry of the GM was systematically investigated taking a “hypothetical” reaction coordinate X into account, *i.e.* $X = +1.00$ at the T_h symmetry of the GM and $X = 0.00$ at the artificial I_h symmetry. This is shown in Fig. 5.

Starting with the GM structure of AlSn_{12} in T_h symmetry ($X = +1.00$), one sees that the singly-occupied α -MO (A_g α -SOMO) consists essentially of 5p-AOs of the Sn atoms. This SOMO is closely related to the triply-degenerate lowest-lying unoccupied MOs (T_g α -LUMO). For the hypothetical case of a singly ionized cluster with I_h symmetry ($X = 0.00$), *i.e.* for $I_h\text{-AlSn}_{12}^+$, these four MOs would be degenerate. As can be understood from the SOS expression in eqn (4), the energetic difference $\Delta E = E_{\text{LUMO}} - E_{\text{SOMO}}$ between the A_g α -SOMO and the triply-degenerate T_g α -LUMO and their similar orbital shapes (due to originating from the same set of orbitals in I_h symmetry) are crucial to the value of the g -factor. The impact of other “transitions”, especially those involving the A_g α -LUMO+2 with spin density solely on the Al atom, is found to be insignificant. The energy difference ΔE in particular increases with the magnitude of distortion X with respect to I_h symmetry and with it the g -factor decreases, *i.e.* the g -factor depicts the correlation between geometric and electronic structure. In other words, the dependence of the g -factor on the distortion X can be captured as a consequence of the spin-orbit interaction. The calculated g -factors for the T_h symmetry ($X = +1.00$) agree reasonably well with the experimentally determined value. This also excludes the possibility that the nonpolar clusters in the experiment possess I_h symmetry. However, the calculation of the g -factor for the I_h symmetry should be treated with caution, since the unpaired electron distorts the geometric structure of the degenerate ground state due to Jahn–Teller stabilization and the SOS expression breaks down for nearly degenerate ground states (*cf.* the ESI† for details).

The energy level diagram of InSn_{12} is very similar to that of AlSn_{12} . Also for GaSn_{12} the predicted g -factors of the T_h structure agree reasonably well with the experiment. It is interesting, however, that the orbital character of the SOMO changes when the transition to I_h symmetry occurs. For small values of the distortion X , the α -SOMO is now entirely composed of the 4s-AO of the central Ga

Table 1 Overview of the calculated results for the T_h and D_{3d} geometries of MSn_{12} with $M = Al, Ga, In$. Relative energy differences ΔE are given for the PBE0/def2-TZVPP and CCSD(T)/cc-pVTZ-PP level of theory, while the former is used for the computation of electric dipole moments μ_{el} , isotropic rotational constants B_{iso} and vibrational frequencies $\tilde{\nu}$. The isotropic g_{iso} -factors are calculated at the DKH-PBE0/(SARC-IDKH-def2-TZVPP level of theory and the isotropic hyperfine coupling constants $A_{iso}^{(A)}$ of the central atoms are calculated at the ZORA-PBE0/(SARC-ZORA-def2-TZVPP level of theory. The isotropic spin-rotation coupling constant Δ_{iso}^{SR} is estimated from the Curt equation (cf. eqn(3))

	AlSn ₁₂		GaSn ₁₂		InSn ₁₂	
	T_h	D_{3d}	T_h	D_{3d}	T_h	D_{3d}
ΔE^{PBE0}	0.000	0.007	0.000	0.066	0.004	0.000
$\Delta E^{CCSD(T)}$	0.000	0.066	0.000	0.190	0.000	0.087
μ_{el}	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
B_{iso}	0.194	0.194	0.194	0.193	0.188	0.187
$\tilde{\nu}$	46.79 (t_g) 58.43 (e_g) 64.58 (e_u) 66.67 (t_u) 81.51 (t_g) : : 2.92	19.22 (a_{2g}) 46.82 (e_g) 54.32 (e_u) 63.67 (a_{1u}) 72.67 (e_u) : : 2.90	45.80 (t_g) 58.68 (e_g) 65.96 (e_u) 66.67 (t_u) 79.55 (t_g) : : 2.93	27.40 (e_g) 31.14 (e_u) 49.25 (a_{2g}) 58.17 (a_{1g}) 68.74 (a_{1u}) : : 2.47	35.01 (t_g) 54.24 (e_g) 61.09 (t_u) 71.12 (e_u) 75.50 (t_g) : : 2.92	42.36 (a_{2g}) 48.54 (e_u) 49.66 (e_g) 58.28 (a_{1u}) 69.18 (e_u) : : 2.88
$g_{iso}^{(A)}$	-5.93 (^{27}Al)	-7.45 (^{27}Al)	0.65 (^{69}Ga)	773.18 (^{69}Ga)	-34.35 (^{115}In)	-27.33 (^{115}In)
Δ_{iso}^{SR}	-4.46	-4.36	-4.53	-2.26	-4.33	-4.12

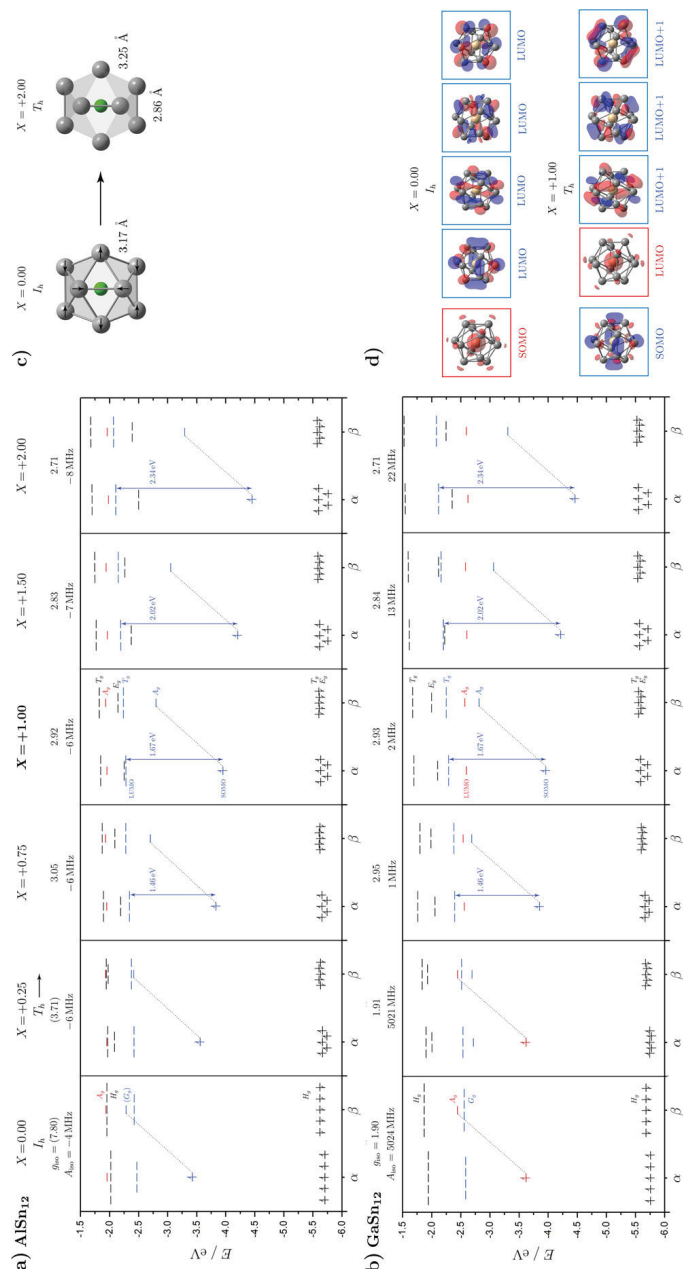


Fig. 5 Spin-unrestricted MO energy diagrams of (a) AlSn₁₂ (qualitatively similar to InSn₁₂) and (b) GaSn₁₂ as a function of the cluster's distortion from I_h towards T_h symmetry. The X -parameter is a measure of the linearly-scaled distortion based on the perfect icosahedron ($X = 0.00$) and the GM structure ($X = +1.00$) as is illustrated for AlSn₁₂ in (c). At $X = +2.00$ one set of 6 Sn-Sn bond lengths is compressed by 0.31 Å and another set of the remaining 24 Sn-Sn bonds is elongated by 0.08 Å with respect to the icosahedral Sn-Sn bond length of 3.17 Å. Computed isotropic g_{iso} -factors and hyperfine coupling constants $A_{\text{iso}}^{(A)}$ of the central atoms at the DKH-PBE0/(SARC-)DKH-def2-TZVPP and ZORA-PBE0/(SARC-)ZORA-def2-TZVPP level of theory are shown. MOs with spin density solely distributed over the Sn cage are highlighted in blue and those with spin density bounded on the central atom are highlighted in red. Their shape is displayed for GaSn₁₂ in (d).

atom. This affects the hyperfine coupling constant $A^{(\text{Ga})}$ of the central atom, which is now increased by 3 orders of magnitude because the Fermi contact term becomes dominant and the spin density is now localized almost exclusively on the Ga atom. In addition, the g -factor is now much closer to the value of the free electron, *i.e.* SOC effects have almost completely disappeared. Due to the correlation between geometric and electronic structure, a T_h symmetry can also be clearly assigned to the nonpolar isomer of GaSn_{12} .

In conclusion, the large magnitude of the Δg -shift is a consequence of several factors. First, the spin densities of the SOMO and LUMO are very similar, because they stem from the same degenerate set of orbitals in I_h symmetry, and thus the MO coefficients entering eqn (4) (roughly representing the spin densities) are rather large. Second, the LUMO is triply degenerate and adds a factor of three in the SOS expression. Third, the Sn cage contributes with a highly spin-orbit relevant set of atomic orbitals entailing a large SOC constant. Fourth, least significant but still important is the SOMO–LUMO energy difference which is not too large overall.

The SOC which determines the value of the g -factor in T_h symmetry of the nonpolar structural isomers is also of great importance for the spin dynamics of the clusters in the Stern–Gerlach magnet. This is because the SOC makes an additional contribution to the spin–rotation coupling. Based on eqn (3), it is possible to take the isotropic value of the g -factor into account in order to estimate the contribution to the isotropic spin–rotational coupling constant $\Delta_{\text{iso}}^{\text{SR}}$ that stems from spin–orbit coupling.

$$\Delta_{\text{iso}}^{\text{SR}} \approx - \frac{\hbar^2 \Delta g_{\text{iso}}}{I_{\text{iso}}} \quad (7)$$

With the experimentally determined g -factor of 2.7 for, *e.g.*, AlSn_{12} and the calculated rotational constant of 0.19 m^{-1} , a value with the magnitude of at least $1 \times 10^{-7} \text{ eV}$ results for $\Delta_{\text{iso}}^{\text{SR}}$. The impact of this value on the spin dynamics of the nanoalloy clusters will be discussed in the next section.

3.5 Avoided-crossing model

To gain a further insight into the magnetic properties of the MSn_{12} ($M = \text{Al, Ga, In}$) clusters, the data given by quantum chemical calculations discussed above can be used to apply a microscopic model based on avoided-crossings in the rotational Zeeman diagram.^{60,61} The simulation routine is described elsewhere in detail^{62,63} and, therefore, only a brief explanation will be given here. For the nozzle temperatures in the experiments shown in this work, the rotational and spin–Zeeman energies are dominating. For a system with $S = 1/2$, every rotational state splits up in the magnetic field into two different spin–Zeeman levels with $M_S = \pm 1/2$. Due to the manifold of thermally accessible rotational levels, crossings of states with different spin quantum numbers occur. These crossings are avoided if the total angular momentum quantum number in the field direction is conserved.^{61,63,81,82} The spin–rotational coupling constant $\Delta_{\text{iso}}^{\text{SR}}$ and the rate of change of the magnetic flux density dB/dt determine if the cluster changes its spin state after passing the crossing. In the case of a diabatic traverse which is favored for small $\Delta_{\text{iso}}^{\text{SR}}$ and high values of dB/dt the spin state

remains unchanged, whereas in the case of an adiabatic traverse the spin state changes. If a change of spin state occurs within the magnetic field, the deflection changes accordingly, *i.e.* superatomic behavior is quenched and only an average deflection is observed. The probability of such a spin-flip is quantitatively given by the Landau-Zener formula in eqn (8).

$$p_{\text{ad}} = 1 - \exp\left(-\frac{(\Delta_{\text{iso}}^{\text{SR}})^2}{g_{\text{iso}}\mu_{\text{B}}\hbar|M_{\text{S}} - M_{\text{S}'}|\frac{d\tilde{B}}{dt}}\right) \quad (8)$$

With a magnitude of at least 1×10^{-7} eV for $\Delta_{\text{iso}}^{\text{SR}}$ and a rate of approximately $dB/dt = 100 \text{ Ts}^{-1}$ a value of $p_{\text{ad}} \approx 100\%$ is obtained. This means that a spin-flip occurs on practically every avoided crossing. However, since the deflection of the clusters is very small within the Stern-Gerlach magnet ($\sim 100 \mu\text{m}$), the average number of crossings is less than one for clusters with T_{h} symmetry. For the simulation of the magnetic deflection profiles, 5000 particles are generated with randomly chosen magnetic spin quantum numbers M_{S} as well as Boltzmann-weighted rotational angular momentum and vibrational quantum numbers. This is valid since no magnetic field is present in the cluster source. The rotational and vibrational degrees of freedom characterized by the rotational constant \tilde{B} and the vibrational frequencies $\tilde{\nu}$ are then populated using a Boltzmann distribution. This approach might not be exactly true,⁸³ but is a reasonable assumption for the source used in this work because the clusters are thermalized by the helium carrier gas in the cryogenic nozzle and, therefore, represent a canonical ensemble in the molecular beam deflection experiments.^{5,84} However, it was shown that the rotational and vibrational degrees of freedom are cooled with different efficiency^{56,59,85} such that two different temperatures must be assumed.

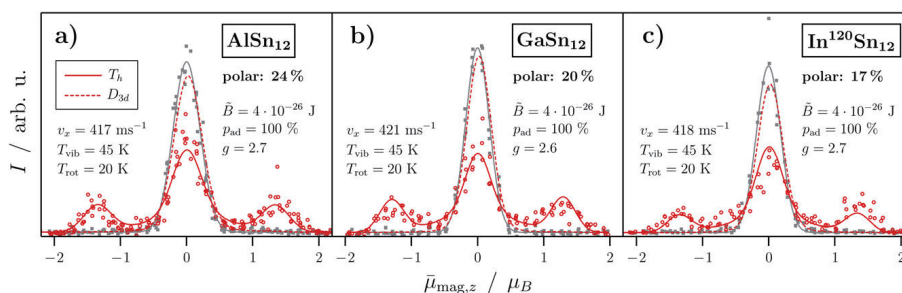


Fig. 6 The simulation of the experimentally measured magnetic deflection based on the avoided-crossing model for both T_{h} (red solid line) and D_{3d} (red dashed line) symmetry for (a) AlSn_{12} , (b) GaSn_{12} and (c) $\text{In}_{120}\text{Sn}_{12}$. The intensity I is given as a function of the projection of the observed magnetic dipole moment on the field direction averaged over the length of the deflection unit and all quantum states $\tilde{\mu}_{\text{mag},z}$. The rotational and vibrational temperature T_{rot} and T_{vib} were estimated on the basis of the cluster source parameters whereas the velocity in flight direction v_x is measured directly after the deflection experiments. The values of \tilde{B}_{iso} and p_{ad} are given by results from quantum chemical calculations (*cf.* Sec. 3.4). The rest of the color code and the symbols are analogous to the ones in Fig. 2.

Fig. 6 shows the resulting simulations based on the avoided-crossing model for the $M\text{Sn}_{12}$ cluster with $M = \text{Al}, \text{Ga}$ and In . Here, the simulation is carried out for both isomers with T_h symmetry (nonpolar, spherical rotor) and with D_{3d} symmetry (nonpolar, symmetrical rotor) taking a vibrational temperature of $T_{\text{vib}} = 45$ K and a rotational temperature of $T_{\text{rot}} = 20$ K into account, which were shown to be reasonable for this cluster source,¹⁷ and considering the quantum chemical parameters presented in Table 1. Additionally, a polar fraction with Brillouin-like behavior was considered. Note that neither the geometrical structure nor the ratio of both isomers in the molecular beam change with applying the magnetic field. The beam profile without applied magnetic field cannot be simulated with respect to the ratio of the isomers, since it is described by a simple Gaussian function independent of the number of isomers present in the molecular beam and their magnetic properties. For the g -factors a value of about 2.7 (AlSn_{12} and InSn_{12}) and 2.6 (GaSn_{12}) is chosen in close agreement with the calculated g_{iso} values. The simulations confirm that the magnetic deflection profiles for all three cluster species show both superatomic and Brillouin-like behavior taking the considered rotational and vibrational temperatures as well as the parameters given by quantum chemical calculations into account. Note that the smearing of the superatomic beamlets towards the central beam component originates from clusters changing their spin state on the path through the magnet and therefore already showing a reduced magnetic moment. Clusters that change their spin state several times within the magnetic field result in the central beamlet and show Brillouin-like behavior. This is already the case for rigid clusters with D_{3d} symmetry as well as for all polar isomers and clusters which are vibrationally excited. These results also demonstrate how crucial the alignment of the Stern–Gerlach magnet is in order to prevent any avoided crossing for at least the majority of the nonpolar clusters.

4 Conclusion and open questions

In this work, electric and magnetic beam deflection experiments were performed on $M\text{Sn}_{12}$ ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$) clusters. Also the magnetic deflection of a molecular beam enriched with nonpolar isomers of $M\text{Sn}_{12}$ was performed. Additionally, electric beam deflection experiments were carried out separately on the superatomic and Brillouin-like component of the AlSn_{12} cluster for the first time. Not only was the presence of two isomers observed for all cluster species, with one being highly and one less symmetrical, but also the correlation between the superatomic and nonpolar behavior was confirmed. The magnetic properties of these clusters were investigated more thoroughly and a simple semi-quantitative picture could be drawn explaining the abnormally large g -factors taking into account the dominant electronic excitation in a SOS treatment. With results obtained by the quantum chemical calculations, the magnetic deflection profiles were simulated on the basis of the avoided-crossing model. The simulations match the experimental results in very good agreement for all cluster species. Here, the quantum chemical calculations give important complementary insight into the magnetic properties of the p-doped tetrel nanoalloy clusters.

A number of polar structural isomers are predicted in the global optimization as well. However, all of these isomers are at least 0.3 eV higher in energy than the global minimum with T_h symmetry. Their presence in the molecular beam experiments is therefore highly improbable (*cf.* the ESI†).^{14,86,87} An open question

is therefore what is the geometric structure of the polar fraction? A second question is concerned with the magnitude of the electric dipole moment of the polar isomers and why the corresponding fraction decreases from Al to Ga and In. A methodology that combines deflection experiments with electronic or vibrational spectroscopy might be useful here. With the help of a Stern–Gerlach magnet for example, only the superatomic component could be transmitted *via* an aperture and then examined spectroscopically. The resulting changes in the photodepletion spectra could be directly related to the absorption behavior of the two structural isomers calculated with quantum chemical methods.^{38,88} On the one hand, this would then allow an independent confirmation that the nonpolar isomer has T_h symmetry and, on the other hand, the polar isomer could possibly be identified in this way. Hence, by using electric or magnetic deflectors, an isomer-selective spectroscopic investigation of nanoscale bimetal clusters would be conceivable in principle. It is also not yet understood why, for GaSn_{12} , the A_g MO solely built from the 4s-AO contribution, as predicted by quantum chemistry, is energetically stabilized to a much larger degree than in AlSn_{12} and InSn_{12} . In this context, it would also be interesting to study how the replacement of Sn by Ge and Pb affects the magnetic behavior. Are structures with T_h symmetry also formed that are superatomic? Or is the D_{3d} symmetry preferred so that only a Brillouin-like behavior is observed for these symmetrical rotors? Does the increase in spin–orbit coupling in substituting Sn by Pb result in even larger g -factor deviations from the free-electron value? Overall, combined electric/magnetic deflection measurements offer a highly capable tool to uncover correlations in the geometric and electronic structure and thus help to better understand the magnetic behavior of nanoalloy clusters.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

Financial support for this project was provided by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (Grant SCHA 885/16-2). A. L. thanks the Verband der Chemischen Industrie for a scholarship. This work is funded by the Federal Ministry of Education and Research (BMBF) and the state of Hesse as part of the NHR Program.

References

- 1 W. A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.*, 1993, **65**, 611–676.
- 2 K. D. Bonin and V. V. Kresin, *Electric-Dipole Polarizabilities of Atoms, Molecules, and Clusters*, World Scientific Publishing, Singapore, 1997.
- 3 J. A. Becker, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 1997, **36**, 1390–1404.
- 4 W. A. de Heer and V. V. Kresin, in *Handbook of Nanophysics: Clusters and Fullerenes*, CRC Press, Boca Raton, 2010, ch. 10.
- 5 R. Schäfer and S. Heiles, *Dielectric Properties of Isolated Clusters: Beam Deflection Studies*, Springer, Heidelberg, 2014.
- 6 D. J. Merthe and V. V. Kresin, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, **7**, 4879–4883.

Paper

- 7 R. Moro, S. Yin, X. Xu and W. A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **93**, 086803.
- 8 R. Moro, X. Xu, S. Yin and W. A. D. Heer, *Science*, 2007, **1265**, 1265–1270.
- 9 S. Schäfer, S. Heiles, J. A. Becker and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 044304.
- 10 D. A. Götz, A. Shayeghi, R. L. Johnston, P. Schwerdtfeger and R. Schäfer, *Nanoscale*, 2016, **8**, 11153–11160.
- 11 A. Diaz-Bachs, M. I. Katsnelson and A. Kirilyuk, *New J. Phys.*, 2018, **20**, 043042.
- 12 U. Rohrmann, P. Schwerdtfeger and R. Schäfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 23952–23966.
- 13 Á. Carrera and E. Marceca, *J. Phys. Chem. A*, 2015, **119**, 4207–4213.
- 14 M. Gleditsch, L. F. Pašteka, D. A. Götz, A. Shayeghi, R. L. Johnston and R. Schäfer, *Nanoscale*, 2019, **11**, 12878–12888.
- 15 D. L. Chen, W. Q. Tian, W. C. Lu and C. C. Sun, *J. Chem. Phys.*, 2006, **124**, 154313.
- 16 F. Rivic, T. M. Fuchs and R. Schäfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, **23**, 9971–9979.
- 17 T. M. Fuchs, F. Rivic and R. Schäfer, *Phys. Rev. A*, 2021, **104**, 012820.
- 18 S. Schäfer, M. Mehring, R. Schäfer and P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 2007, **76**, 052515.
- 19 U. Rohrmann, S. Schäfer and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 12115–12121.
- 20 I. I. Rabi, J. M. B. Kellogg and J. R. Zacharias, *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 157–163.
- 21 J. M. B. Kellogg, I. I. Rabi, N. F. Ramsey and J. R. Zacharias, *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 728–743.
- 22 L. P. Maguire, S. Szilagyí and R. E. Scholten, *Rev. Sci. Instrum.*, 2004, **75**, 3077–3079.
- 23 M. Jäger, R. Schäfer and R. L. Johnston, *Nanoscale*, 2019, **11**, 9042–9052.
- 24 P. Giannozzi, S. Baroni, N. Bonini, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, G. L. Chiarotti, M. Cococcioni, I. Dabo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, S. Fabris, G. Fratesi, R. Gebauer, U. Gerstmann, C. Gougoussis, A. Kokalj, M. Lazzeri, L. Martin-Samos, N. Marzari, F. Mauri, R. Mazzarello, S. Paolini, A. Pasquarello, L. Paulatto, C. Sbraccia, S. Scandolo, G. Sclauzero, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, P. Umari and R. M. Wentzcovitch, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2009, **21**, 395502.
- 25 P. Giannozzi, O. Andreussi, T. Brumme, O. Bunau, M. Buongiorno Nardelli, M. Calandra, R. Car, C. Cavazzoni, D. Ceresoli, M. Cococcioni, N. Colonna, I. Carnimeo, A. Dal Corso, S. de Gironcoli, P. Delugas, R. A. DiStasio, A. Ferretti, A. Floris, G. Fratesi, G. Fugallo, R. Gebauer, U. Gerstmann, F. Giustino, T. Gorni, J. Jia, M. Kawamura, H.-Y. Ko, A. Kokalj, E. Küçükbenli, M. Lazzeri, M. Marsili, N. Marzari, F. Mauri, N. L. Nguyen, H.-V. Nguyen, A. Otero-de-la Roza, L. Paulatto, S. Poncé, D. Rocca, R. Sabatini, B. Santra, M. Schlipf, A. P. Seitsonen, A. Smogunov, I. Timrov, T. Thonhauser, P. Umari, N. Vast, X. Wu and S. Baroni, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2017, **29**, 465901.
- 26 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868.
- 27 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1997, **78**, 1396.
- 28 J. P. Perdew, M. Ernzerhof and K. Burke, *J. Chem. Phys.*, 1996, **105**, 9982–9985.
- 29 B. Metz, H. Stoll and M. Dolg, *J. Chem. Phys.*, 2000, **113**, 2563–2569.
- 30 F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3297–3305.

- 31 M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. J. A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman and D. J. Fox, *Gaussian 16, Revision C.01*, 2016.
- 32 F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, 2012, **2**, 73–78.
- 33 F. Neese, *Wiley Interdiscip. Rev.: Comput. Mol. Sci.*, 2018, **8**, 1–6.
- 34 F. Neese, F. Wennmo, U. Becker and C. Riplinger, *J. Chem. Phys.*, 2020, **152**, 224108.
- 35 S. Schäfer, B. Assadollahzadeh, M. Mehring, P. Schwerdtfeger and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 12312–12319.
- 36 B. Assadollahzadeh, S. Schäfer and P. Schwerdtfeger, *J. Comput. Chem.*, 2010, **31**, 929–937.
- 37 A. Lehr, M. Jäger, M. Gleditsch, F. Rivic and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, **11**, 7827–7831.
- 38 A. Lehr, F. Rivic, M. Jäger, M. Gleditsch and R. Schäfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, **24**, 11616–11635.
- 39 D. A. Götz, A. Shayeghi, R. L. Johnston, P. Schwerdtfeger and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, 2014, **140**, 164313.
- 40 S. Heiles, R. L. Johnston and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A*, 2012, **116**, 7756–7764.
- 41 M. Gleditsch, T. M. Fuchs and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A*, 2019, **123**, 1434–1444.
- 42 M. Gleditsch, M. Jäger, L. F. Pašteka, A. Shayeghi and R. Schäfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, **21**, 24478–24488.
- 43 D. E. Woon and T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 1358–1371.
- 44 K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, H. Stoll and M. Dolg, *J. Chem. Phys.*, 2003, **119**, 11113–11123.
- 45 C. Riplinger, B. Sandhoefer, A. Hansen and F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2013, **139**, 134101.
- 46 D. G. Liakos, M. Sparta, M. K. Kesharwani, J. M. Martin and F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.*, 2015, **11**, 224108.
- 47 D. G. Liakos and F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.*, 2015, **11**, 4054–4063.
- 48 C. Riplinger, P. Pinski, U. Becker, E. F. Valeev and F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2016, **144**, 024109.
- 49 B. Sandhoefer and F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2012, **137**, 094102.
- 50 F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2001, **115**, 11080–11096.
- 51 F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2005, **122**, 034107.
- 52 D. A. Pantazis, X. Y. Chen, C. R. Landis and F. Neese, *J. Chem. Theory Comput.*, 2008, **4**, 908–919.
- 53 J. D. Rolfes, F. Neese and D. A. Pantazis, *J. Comput. Chem.*, 2020, **41**, 1842–1849.
- 54 W. de Heer, P. Milani and A. Châtelain, *Z. Phys. D*, 1991, **19**, 241–245.

- 55 K. Miyajima, S. Yabushita, M. B. Knickelbein and A. Nakajima, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 8473–8480.
- 56 U. Rohrmann and R. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.*, 2013, **111**, 133401.
- 57 U. Rohrmann and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 10958–10961.
- 58 A. Diaz-Bachs, M. I. Katsnelson and A. Kirilyuk, *New J. Phys.*, 2018, **20**, 043042.
- 59 I. M. Billas, A. Châtelain and W. A. De Heer, *J. Magn. Magn. Mater.*, 1997, **168**, 64–84.
- 60 X. Xu, S. Yin, R. Moro and W. A. De Heer, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**, 237209.
- 61 X. Xu, S. Yin, R. Moro and W. A. de Heer, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2008, **78**, 054430.
- 62 T. M. Fuchs and R. Schäfer, *Phys. Rev. A*, 2018, **98**, 063411.
- 63 T. M. Fuchs and R. Schäfer, *Phys. Rev. A*, 2019, **100**, 12512.
- 64 T. M. Fuchs and R. Schäfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, **23**, 11334–11344.
- 65 R. McWeeny, *J. Chem. Phys.*, 1965, **42**, 1717–1725.
- 66 R. McWeeny and B. Sutcliffe, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, Academic Press, London, 1969.
- 67 R. McWeeney, *Spins in Chemistry*, Academic Press, New York, 1970.
- 68 J. E. Harriman, *Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance*, Academic Press, New York, 1978.
- 69 F. Neese and E. I. Solomon, *Inorg. Chem.*, 1998, **37**, 6568–6582.
- 70 R. F. Curl, *Mol. Phys.*, 1965, **9**, 585–597.
- 71 G. Tarczay, P. G. Szalay and J. Gauss, *J. Phys. Chem. A*, 2010, **114**, 9246–9252.
- 72 F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 164112.
- 73 F. Neese, in *EPR Spectroscopy: Fundamentals and Methods*, ed. D. Goldfarb and S. Stoll, Wiley, Chichester, 2018, ch. 7.
- 74 V. A. Tran and F. Neese, *J. Chem. Phys.*, 2020, **153**, 054105.
- 75 M. Kaupp, C. Remenyi, J. Vaara, O. L. Malkina and V. G. Malkin, *J. Am. Chem. Soc.*, 2002, **124**, 2709–2722.
- 76 C. Remenyi and M. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 11399–11413.
- 77 M. Witwicki, *ChemPhysChem*, 2015, **16**, 1912–1925.
- 78 S. Schott, E. R. McNellis, C. B. Nielsen, H. Y. Chen, S. Watanabe, H. Tanaka, I. McCulloch, K. Takimiya, J. Sinova and H. Siringhaus, *Nat. Commun.*, 2017, **8**, 1–10.
- 79 R. Moro, R. Rabinovitch, C. Xia and V. V. Kresin, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**, 123401.
- 80 C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, Wiley, New York, 2005.
- 81 W. A. De Heer, P. Milani and A. Chtelain, *Phys. Rev. Lett.*, 1990, **65**, 488–491.
- 82 P. Ballone, P. Milani and W. A. De Heer, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 1991, **44**, 10350–10353.
- 83 R. E. Smalley, *Laser Chem.*, 1983, **2**, 167–184.
- 84 X. Xu, PhD thesis, Georgia Institute of Technology, 2007.
- 85 J. A. Becker and W. A. De Heer, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 1237–1243.
- 86 A. Shayeghi, C. J. Heard, R. L. Johnston and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, 2014, **140**, 054312.
- 87 A. Shayeghi, D. A. Götz, R. L. Johnston and R. Schäfer, *Eur. Phys. J. D*, 2015, **69**, 1–5.
- 88 A. Shayeghi, R. L. Johnston and R. Schäfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 19715–19723.

4.5 p-Dotierte Bleicluster: MPb_{12}

Eine der aufregenden Vorhersagen des SOS-Modells war, dass p-dotierte Bleicluster pyritohedrales Symmetrie elektronische g -Faktoren besitzen müssten, die etwa 1,5 Mal größer sind als die der entsprechenden p-dotierten Zinncluster. Der experimentelle Nachweis über magnetische Ablenkexperimente erschwert sich durch die deutlich größere Masse des Bleis, die eine kleinere Rotationskonstante und weichere Schwingungsmoden mit sich bringt und zu einer erhöhten Zustandsdichte im Rovibrations-Zeeman-Diagramm führt. Es zeigt daher ein geringerer Anteil der p-dotierten Bleicluster eine superatomare Aufspaltung, aus der sich der g -Faktor extrahieren lässt.

Für die Cluster AlPb_{12} und InPb_{12} können in Stern-Gerlach-Experimenten bei Düsentemperaturen von 10 K trotzdem superatomare Fraktionen beobachtet werden, die mit sehr hohen elektronischen g -Faktoren von $g = 3,5 - 4,0$ korrespondieren. Das Ablenkprofil des GaPb_{12} -Clusters hingegen deutet kontraintuitiv auf einen g -Faktor von $g < 2,0$ hin. Mit der Coupled Cluster-Theorie wird für die Cluster AlPb_{12} und InPb_{12} ein pyritohedrales Strukturisomer als globales Minimum vorhergesagt, für den GaPb_{12} -Cluster dagegen ein ikosaedrisches Strukturisomer. Der SOS-Ansatz dient auch hier als qualitative Grundlage, um den g -Faktor zu deuten. Neben einer kleinen Gesamtspinquanzenzahl von $S = \frac{1}{2}$, sind eine große SOC-Konstante des Tetrelements, geringe Energiedifferenzen zwischen den MO-Paaren der elektronischen Anregungen und signifikante Bahndrehimpulsanteile dieser MOs entscheidend, um eine große Abweichung vom Wert des g -Faktors des freien Elektrons zu generieren. Der SOS-Ansatz verliert jedoch zunehmend seine Gültigkeit für quasientartete Grundzustände und starke SOC-Effekte, wie sie im Fall der p-dotierten Bleicluster vorliegen, sodass hier die LRT im Rahmen der DFT nicht für eine quantitative Berechnung verwendet werden kann. Aufwendige Multireferenzrechnungen unter Verwendung der CASSCF/NEVPT2-Methode und der QDPT gewährleisten eine balancierte Beschreibung der (statischen und dynamischen) Elektronenkorrelation sowie der SOC. Durch Variation des aktiven Orbitalraums und der Anzahl an angeregten elektronischen Zuständen lässt sich der Einfluss individueller Anregungen gezielt untersuchen. Für die Cluster AlPb_{12} und InPb_{12} leisten Anregungen des Typs $\text{SOMO} \rightarrow \text{VMO}$ und $\text{DOMO} \rightarrow \text{SOMO}$ die dominierenden positiven Beiträge zum g -Faktor, während Anregungen des Typs $\text{DOMO} \rightarrow \text{VMO}$ den berechneten g -Faktor leicht erniedrigen und in das experimentell beobachtete Fenster schieben. Die Sonderstellung des GaPb_{12} -Clusters ist ebenfalls anhand von Abbildung 4.1 zu verstehen. Die $3S$ -Schale (SOMO, rot) ist durch ein nichtbindendes $5s$ -Orbital des Galliums charakterisiert und wird aufgrund der d -Blockkontraktion im Vergleich zum Aluminium und zum Indium energetisch herabgesenkt. Als neuer elektronischer Grundzustand ohne Bahndrehimpulsanteil stabilisiert dieser die I_h -gegenüber der T_h -Symmetrie. Der elektronische g -Faktor wird demnach lediglich durch Anregungen des Typs $\text{DOMO} \rightarrow \text{VMO}$ erniedrigt, die nicht das SOMO beinhalten. Es konnte daher gezeigt werden, dass die äußerst großen g -Faktoren in den Clustern AlPb_{12} und InPb_{12} fast ausschließlich durch den ausgeprägten SOC-Effekt des Bleikäfigs vermittelt werden, wohingegen im GaPb_{12} -Cluster das Zentralatom eine leitende Rolle einnimmt und so einen faszinierenden Einblick in die Metall-Metall-Wechselwirkung sowie die magnetischen Eigenschaften auf molekularer Ebene verschafft.

Enhanced Electronic g -Factors in Magic Number Main Group Bimetallic Nanoclusters

Andreas Lehr,* Filip Rivic, and Rolf Schäfer



Cite This: *J. Am. Chem. Soc.* 2023, 145, 2070–2074



Read Online

ACCESS |



Metrics & More



Article Recommendations



Supporting Information

ABSTRACT: We report the observation of large electronic g -factors in magic number main group bimetallic nanoclusters by performing Stern–Gerlach deflection experiments at 10 K. The clusters AlPb_{12} and InPb_{12} exhibit values of $g = 3.5\text{--}4.0$, whereas GaPb_{12} clusters surprisingly reveal a value of $g < 2.0$. Multireference *ab initio* methods are applied to unmask the origin of the g -factors and to gain insight into the electronic structure. The interplay of the pyritohedral molecular symmetry, a particularly strong spin–orbit coupling involved in the ground state, and the presence of low-lying degenerate excited states causes large positive g -factors in AlPb_{12} and InPb_{12} . Contrarily, the spin–orbit coupling in the GaPb_{12} ground state is completely quenched. This is due to the d -block contraction lowering the nonbonding Ga $5s$ orbital and consequently forming an icosahedral ground state. Thus, endohedral p -doped tetrel clusters, composed of purely main group elements, state a novel and unique class of magnetic compounds and their study contributes to a more profound understanding of the metal–metal interaction in polynuclear clusters as well as magnetism at the molecular level.

Molecular magnetism is a thriving field of research driven by its auspicious applications in quantum technologies and molecular spintronics.^{1–4} Many of the groundbreaking discoveries were made with single-molecule magnets containing d - and f -block elements which serve as paramagnetic centers.^{5–8} Similar to the subclass of metallofullerenes,^{9–12} tetrel clusters p -doped with elements of the triel group (Al, Ga, In) are also known to form magnetically relevant endohedral cage structures, purely based on main group elements.^{13–16} The study of their magnetic properties such as the electronic g -factor does not only reveal a deep insight into the electronic structure, but also shines light on the metal–ligand (notably the metal–metal) interaction.^{17–19} The recent observation of large g -factors in tin-based clusters of pyritohedral symmetry points toward a substantial impact of the spin–orbit coupling (SOC) on the magnetism of such clusters.^{20–23} We now confirm the conjectured existence of even larger g -factors in lead-based clusters, which are tunable by exchange of the triel dopant, stating the by far largest g -factors of any molecular compound composed of main group elements only^{24–31} and also in comparison to most single-ion magnets of high (local) symmetry.³²

The clusters of the type MPb_{12} with $M = \text{Al, Ga, In}$ are prepared in a laser vaporization source cryogenically cooled to 10 K by focusing the second harmonic of a Nd:YAG laser onto a translating and rotating target rod (~ 10 at.% M in Pb) in a pulsed He atmosphere.^{22,33} After formation of a molecular beam, they pass a Stern–Gerlach deflection unit with an inhomogeneous magnetic field ($\text{dB}/\text{dz} = 379 \text{ Tm}^{-1}$). The clusters are then ionized by an F_2 excimer laser and detected in a time-of-flight mass spectrometer. Significantly increased mass signals of MPb_{12} relative to both pure and doped lead clusters are observed indicating enhanced stabilities of these magic species (cf. Supporting Information).^{34,35} The deflection d_z

perpendicular to the molecular beam is probed by a scanning slit unit just before photoionization. Taking the mass m and velocity v_x of the cluster as well as the field gradient dB/dz into account, the projection of the magnetic dipole moment $\bar{\mu}_{\text{mag},z}$ along the field axis is calculated from d_z .²⁰

For the interpretation of the experimental deflection data, i.e. extracting the electronic g -factor, in addition to the electronic Zeeman interaction also the rotational dynamics has to be considered. Most of the clusters will traverse many avoided crossings by passing through the magnet. In that case only a single-sided deflection is observed.^{36,37} For a $S = 1/2$ spin system this deflection is only in the range of a few tens of micrometers and therefore hardly detectable.³⁸ However, depending on their rovibrational state, some clusters will travel through the magnet without passing any avoided crossing, i.e. for these clusters $\bar{\mu}_{\text{mag},z}$ is a constant of motion and they behave magnetically like an atom (superatomic response).^{36,39} These clusters get considerably deflected, and from $\bar{\mu}_{\text{mag},z}$ the g -factor is easily determined by $\bar{\mu}_{\text{mag},z} = M_{\text{sg}} \mu_B$. There are two ways of making this superatomic behavior visible: On the one hand, the deflection profiles can be directly analyzed. Here, the superatomic fraction becomes visible in the wings. On the other hand, one can generate a difference deflection profile. The superatomic behavior then leads to a maximum excess of cluster intensity at $\bar{\mu}_{\text{mag},z} = \pm 1/2 g \mu_B$ if a value of $S = 1/2$ is considered.

Received: December 6, 2022

Published: January 19, 2023



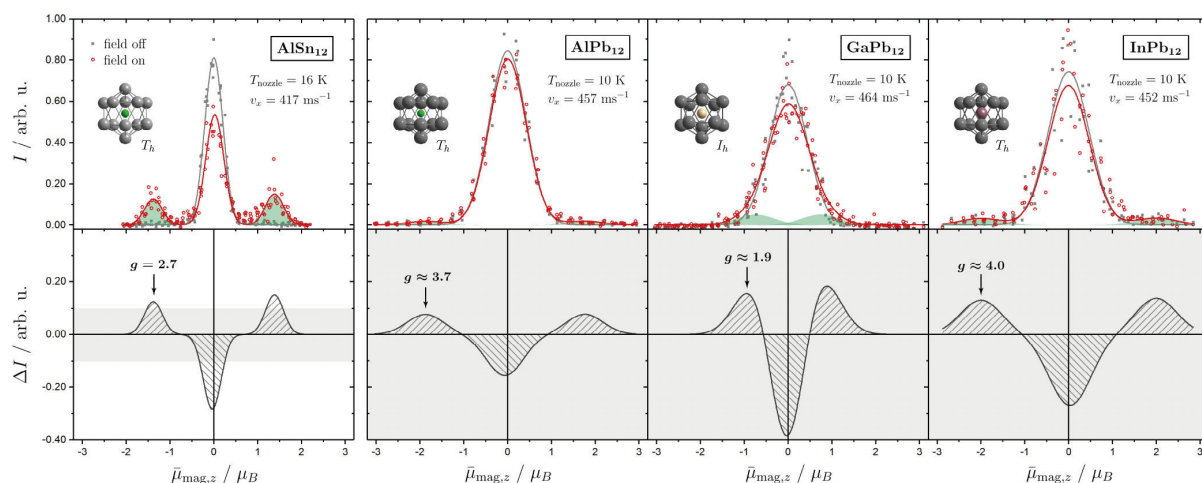


Figure 1. Magnetic deflection profiles (top) and difference profiles (bottom) of AlSn_{12} ^{20,21,23} and MPb_{12} with $M = \text{Al, Ga, In}$ shown as arbitrary intensity I as a function of the mean magnetic dipole moment projected on the field direction $\bar{\mu}_{\text{mag},z}$. The deflection data are fitted by a convolution of 3 Gaussians of which the ones corresponding to the superatomic fractions are highlighted in green. The difference profiles result from subtracting the Gaussian fits without applied field (gray line) from the ones with applied field (red line) and are enlarged for the MPb_{12} clusters (gray box).

The Stern–Gerlach deflection measurements of the clusters AlSn_{12} and MPb_{12} are presented in Figure 1. A well resolved superatomic fraction is observed for AlSn_{12} . The two beamlets at $\bar{\mu}_{\text{mag},z}$ around $\pm 1.35 \mu_B$ clearly demonstrate the presence of a $S = 1/2$ spin state. The g -factor is either determined from the beam profile or from the maxima of the difference profile to be 2.7. Also for MPb_{12} the superatomic fraction is visible in the wings of the beam profile. However, this fraction is more clearly recognizable in the difference profiles. A g -factor close to 4 is found for AlPb_{12} and InPb_{12} , while a value smaller than 2 is observed for GaPb_{12} . A more rigorous determination of the g -factors is obtained from a simulation of the deflection profiles considering the number of avoided-crossings^{40,41} and a subsequent statistical error analysis (cf. Supporting Information); the results are shown in Table 1.

Table 1. Experimental and *ab initio* Calculated g -Factors of GaPb_{12} and InPb_{12} ^a

	exp.	QDPT/CAS(11,15)			
		SA(15)-		extended ^b	
		CASSCF	NEVPT2	CASSCF	NEVPT2
GaPb_{12} (I_h)	1.3–1.7	2.00	2.00	1.92	1.86
InPb_{12} (T_h)	3.7–4.2	3.51	3.88	3.49	3.84

^aExperimental estimates stem from a RMSD analysis of simulations employing the avoided-crossing model. ^bSA(20)- for GaPb_{12} and SA(18)- for InPb_{12} .

The reason for the superatomic behavior of MPb_{12} to be significantly less pronounced than that of AlSn_{12} is due to the significantly larger mass of Pb compared to Sn, because this reduces the rotational constant, and the vibrational modes being softer for MPb_{12} (cf. Supporting Information). Both effects result in a lower fraction of rovibrational states that show superatomic behavior. In the case of AlPb_{12} and InPb_{12} , one has to take additionally into account that more avoided crossings are passed due to the large g -factor, because the potential energy changes more strongly with the magnetic field.

In order to discuss this unusual magnetic behavior, i.e. the giant g -factors observed for AlPb_{12} and InPb_{12} as well as the anomaly of the Ga dopant, the geometric structure of the clusters must be considered. Therefore, electric deflection experiments are performed indicating the presence of a fraction of nonpolar isomers for all MPb_{12} clusters (cf. Supporting Information). A genetic algorithm-based global optimization⁴² followed by a local optimization at the PBE0/def2-TZVPP and single-point calculations at the CCSD(T)/def2-TZVPP level of theory supports these experimental findings and suggests pyritohedral T_h geometries for AlPb_{12} and InPb_{12} and an icosahedral I_h geometry for GaPb_{12} (cf. Supporting Information).

To grasp the origin of the large g -factors observed for AlPb_{12} and InPb_{12} as well as the role of the Ga dopant on the magnetic and geometric structure, we derived a quantum chemical picture both using qualitative arguments from perturbation theory as well as comprehensive multireference *ab initio* calculations. In the former the g -factor can be written to second order by taking into account the relevant electronic states (sum-over-states approach).^{43–45} Here, Δ denotes the energy difference of a certain excited electronic state relative to the ground state. The matrix elements arising between the orbital Zeeman and the SOC interaction can be further evaluated by introduction of molecular orbitals (MOs) and the SOC constant ζ^A of element A (cf. Supporting Information). Considering an isotropic g -matrix in cubic symmetry, it is found that the g -shift $\Delta g = g - g_e$ relative to the free electron value g_e becomes large, when

1. S is small,
2. ζ^A of the tetrel atom is large,
3. Δ between the selected electronic states is small,
4. the degree of degeneracy in the selected electronic states is large,
5. the MO shapes of the excitation pair are “similar” (due to the multiplied MO coefficients),
6. the amount of tetrel atoms with significantly large MO coefficients is large, and

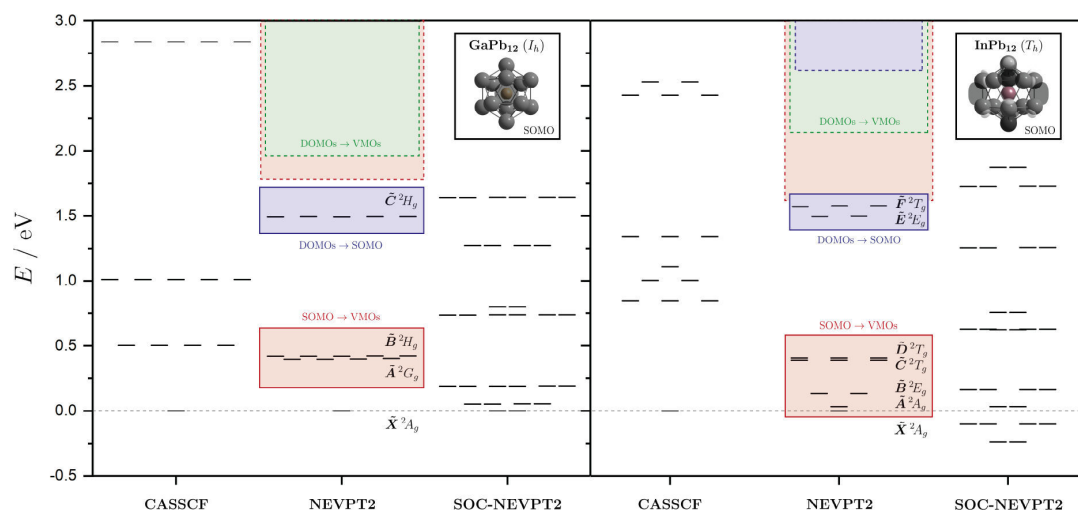


Figure 2. Electronic states of GaPb₁₂ and InPb₁₂ calculated at the SA(15)-CASSCF(11,15) level of theory as well as adding dynamic correlation via NEVPT2 and SOC via SOC-NEVPT2. The ground state \tilde{X}^2A_g is completely characterized by the SOMO (top right). Excited states with configurations corresponding to excitations of the types SOMO→VMOs (red), DOMOs→SOMO (blue) and DOMOs→VMOs (green) are highlighted. The location of the higher-lying excited state manifold is estimated from extended CASSCF/NEVPT2 calculations.

7. the orbital angular momentum contributions are large (due to the matrix elements).

Two aspects stand out in particular: First, the SOC constant of Pb with $\zeta^{\text{Pb}} = 1.61 \text{ eV}^{46}$ is roughly three times larger than the one of Sn shifting the g -factors already to the correct order of magnitude. Second, only those excitations contribute that involve MOs with a nonvanishing angular momentum.

While this approach allows one to create a sense of what impacts the g -factor, its actual computation is hindered by the breakdown of the sum-over-states approach for low-lying excited states and the finite-order treatment of such strong SOC effects.^{44,47} Employing the complete active space self-consistent field method (CASSCF) and the N -electron valence state perturbation theory (NEVPT2) in conjunction with the quasi-degenerate perturbation theory (QDPT), the location and character of the contributing electronic states can be properly addressed and the SOC is treated up to infinite order.^{47–49} The clusters GaPb₁₂ and InPb₁₂ are focused on representatively in the following. Figure 2 shows explicit electronic states at the CASSCF/SARC-DKH-def2-TZVPP level of theory with dynamic correlation added via the NEVPT2 and SOC via the QDPT, denoted SOC-NEVPT2. The active space CAS(11,15) comprises one electron in the a_g singly occupied MO (SOMO), ten electrons in e_g and t_g doubly occupied MOs (DOMOs), and the lowest nine virtual MOs (VMOs) of a_g , e_g and t_g symmetry and is found to give balanced configurations for a state average (SA) over 15 excited states while still being computationally feasible (cf. Supporting Information). The excited states are described by dominant configurations which correspond to two classes of excitations, i.e. the SOMO→VMOs and the DOMOs→SOMO excitations. The first excitations of the type DOMOs→VMOs are located within the higher-lying state manifold and require an extension of the SA (but not the CAS) to be included.

In InPb₁₂ the electronic ground state \tilde{X} is characterized by the SOMO, i.e. the cluster's spin density is solely distributed over the Pb cage. The importance of dynamic correlation is reflected in the strong lowering in energy of all considered

excited states \tilde{A} to \tilde{F} and generates a quasi-degenerate ground state. When the SOC is added via the QDPT, the ground state is substantially stabilized by 0.24 eV and the degeneracy of the 2T_g states is lifted further. As shown in Table 1, the g -factor is calculated to be 3.88 at the NEVPT2 level of theory with strong positive contributions from the \tilde{C} as well as the \tilde{E} and \tilde{F} states due to similar shapes of the constituting MOs of the excitation pairs while being up to 3-fold degenerate at the same time. Extending the SA to include the first set of the missing DOMOs→VMOs excitations lowers the g -factor to a small degree, which can be understood from multiplying the contributing MO coefficients in detail (cf. Supporting Information). Incorporating more excited states requires the CAS to be extended as well. Finding a balanced selection of orbitals and states quickly becomes a tedious and computationally challenging task. Hence, the true g -factor can only be approached by this method, but further contributions are expected to be minor.

Surprisingly at first sight, the ground state \tilde{X} of GaPb₁₂ adopts a nondegenerate configuration fully characterized by a SOMO that resembles an almost pure Ga 5s orbital. The energetic location of this nonbonding orbital follows the order Ga < In < Al (in InPb₁₂ excited state \tilde{A}) and can be understood from the interplay of two effects: On the one hand, the d -block contraction lowers the Ga 5s (In 6s) orbital due to a less effective screening of the nuclear charge by the Ga 3d (In 4d) orbitals. On the other hand, a scalar relativistic effect leads to a further contraction which is particularly relevant for In, i.e. the 6s orbital of In now appears below the Al 4s orbital.⁵⁰ As a consequence, the SOMO and therefore the ground state of GaPb₁₂ is not prone to SOC, and including excited states of the excitation types SOMO→VMOs and DOMOs→SOMO does not affect the computed g -factors. It is not before the SA is extended to contain DOMOs→VMOs excitations that the g -factor begins to decrease to 1.86 for the same reasons observed in InPb₁₂, however, here to a stronger degree due to a 5-fold degeneracy in the contributing electronic states. To account for more higher-lying excited states, which probably shift the g -

factor further down into the experimental range, seems to be more important for GaPb₁₂ than for InPb₁₂.

In conclusion, we have provided experimental evidence for the single p-doped lead clusters AlPb₁₂ and InPb₁₂ of pyritohedral symmetry to exhibit giant electronic *g*-factors. Driven by the *d*-block contraction, GaPb₁₂ clusters exhibit a significantly lowered Ga 5s orbital that favors an icosahedral ground state. Lacking any orbital angular momentum, the observed *g*-factor is remarkably lowered showing only contributions from excitations which do not involve the SOMO. Thus, the large *g*-factors are found to be a result purely mediated by the lead ligands, whereas the quenched *g*-factor corresponds to a protruding role of the triel dopant enabling a fascinating glimpse into the metal–metal interaction in polynuclear main group clusters and its impact on the magnetism at the molecular level.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.2c12959>.

Mass spectra of ~10 at.% M in Pb with M = Al, Ga, In, electric and enlarged magnetic deflection profiles of MPb₁₂, technical details on the quantum chemical calculations, extended list of MPb₁₂ isomers, Cartesian coordinates, rotational constants and vibrational frequencies, derivation of the *g*-factor sum-over-states expression, CASSCF orbitals and state configurations for GaPb₁₂ and InPb₁₂ as well as avoided-crossing model simulations of the magnetic deflection profiles together with an error analysis for extracting the *g*-factors of MPb₁₂ (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Andreas Lehr – Eduard-Zintl Institute, Technical University of Darmstadt, 64287 Darmstadt, Germany; orcid.org/0000-0002-9630-1056; Email: andreas.lehr@tu-darmstadt.de

Authors

Filip Rivic – Eduard-Zintl Institute, Technical University of Darmstadt, 64287 Darmstadt, Germany; orcid.org/0000-0002-6492-198X

Rolf Schäfer – Eduard-Zintl Institute, Technical University of Darmstadt, 64287 Darmstadt, Germany

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.2c12959>

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

Financial support for this project was provided by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (Grant SCHA 885/16-2). We thank Vera Krewald for fruitful discussions on the role of the triel atom doping as well as Lisa Steuernagel and Roman Kornievskii for assistance with the magnetic and electric beam deflection experiments. The authors gratefully acknowledge the computing time provided to them on the high-performance computer Lichtenberg at the NHR Centers NHR4CES at TU

Darmstadt. A.L. thanks the Verband der Chemischen Industrie for a scholarship.

■ REFERENCES

- (1) Leuenberger, M. N.; Loss, D. Quantum computing in molecular magnets. *Nature* **2001**, *410*, 789–793.
- (2) Bogani, L.; Wernsdorfer, W. Molecular spintronics using single-molecule magnets. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 179–186.
- (3) Coronado, E. Molecular magnetism: from chemical design to spin control in molecules, materials and devices. *Nat. Rev. Mater.* **2020**, *5*, 87–104.
- (4) Moreno-Pineda, E.; Wernsdorfer, W. Measuring molecular magnets for quantum technologies. *Nat. Rev. Phys.* **2021**, *3*, 645–659.
- (5) Woodruff, D. N.; Winpenny, R. E. P.; Layfield, R. A. Lanthanide single-molecule magnets. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5110–5148.
- (6) Guo, F. S.; Bar, A. K.; Layfield, R. A. Main group chemistry at the interface with molecular magnetism. *Chem. Rev.* **2019**, *119*, 8479–8505.
- (7) Shao, D.; Wang, X. Y. Development of single-molecule magnets. *Chin. J. Chem.* **2020**, *38*, 1005–1018.
- (8) Zabala-Lekuona, A.; Seco, J. M.; Colacio, E. Single-molecule magnets: from Mn₁₂-ac to dysprosium metallocenes, a travel in time. *Coord. Chem. Rev.* **2021**, *441*, 213984.
- (9) Chaur, M. N.; Melin, F.; Ortiz, A. L.; Echegoyen, L. Chemical, electrochemical, and structural properties of endohedral metallofullerenes. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 7514–7538.
- (10) Rodríguez-Fortea, A.; Balch, A. L.; Poblet, J. M. Endohedral metallofullerenes: a unique host–guest association. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 3551–3563.
- (11) Lu, X.; Feng, L.; Akasaka, T.; Nagase, S. Current status and future developments of endohedral metallofullerenes. *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7723–7760.
- (12) Popov, A. A.; Yang, S.; Dunsch, L. Endohedral fullerenes. *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 5989–6113.
- (13) Chen, Z.; Neukermans, S.; Wang, X.; Janssens, E.; Zhou, Z.; Silverans, R. E.; King, R. B.; Von Ragué Schleyer, P.; Lievens, P. To achieve stable spherical clusters: general principles and experimental confirmations. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 12829–12834.
- (14) Zhao, J.; Huang, X.; Jin, P.; Chen, Z. Magnetic properties of atomic clusters and endohedral metallofullerenes. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289–290*, 315–340.
- (15) Roduner, E. Superatom chemistry: promising properties of near-spherical noble metal clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20*, 23812–23826.
- (16) Zhao, J.; Du, Q.; Zhou, S.; Kumar, V. Endohedrally doped cage clusters. *Chem. Rev.* **2020**, *120*, 9021–9163.
- (17) Remenyi, C.; Kaupp, M. Where is the spin? Understanding electronic structure and *g*-tensors for ruthenium complexes with redox-active quinonoid ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11399–11413.
- (18) Chibotaru, L. F.; Ungur, L. Negative *g*-factors, Berry phases, and magnetic properties of complexes. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 246403.
- (19) Cirri, A.; Silakov, A.; Lear, B. J. Ligand control over the electronic properties within the metallic core of gold nanoparticles. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 11750–11753.
- (20) Rivic, F.; Fuchs, T. M.; Schäfer, R. Discriminating the influence of thermal excitation and the presence of structural isomers on the Stark and Zeeman effect of AlSn₁₂ clusters by combined electric and magnetic beam deflection experiments. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 9971–9979.
- (21) Fuchs, T. M.; Schäfer, R. Influence of nuclear spins on electron spin coherence in isolated, p-doped tin clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2021**, *23*, 11334–11344.
- (22) Fuchs, T. M.; Rivic, F.; Schäfer, R. Determining the translational and internal temperatures of isolated metal clusters: a comprehensive approach based on molecular-beam-deflection experiments. *Phys. Rev. A* **2021**, *104*, 012820.

- (23) Rivic, F.; Lehr, A.; Fuchs, T. M.; Schäfer, R. Joint electric and magnetic beam deflection experiments and quantum chemical studies of $M\text{Sn}_{12}$ clusters ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$): on the interplay of geometric structure and magnetic properties in nanoalloys. *Faraday Discuss.* **2023**, Advance Article. DOI: 10.1039/D2FD00091A.
- (24) Fässler, T. F.; Hunziker, M. Homoatomic ninevertex polyhedra of group XIV elements. Crystal structures and paramagnetic properties of $[\text{K}-(2,2,2\text{-crypt})]_6\text{E}_9\cdot 1.5$ ethylenediamine·0.5 toluene, $E = \text{Sn}$ and Pb . *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 837–844.
- (25) Fässler, T. F.; Schütz, U. Conformation isomerism of nonagermanide ions. Crystal structures of brown and red $[\text{K}-(2,2,2\text{-crypt})]_6\text{Ge}_9\text{Ge}_x(\text{ethylenediamine})_x$ ($x = 0.5, 1.5$). *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1866–1870.
- (26) Fässler, T. F.; Hunziker, M.; Spahr, M. E.; Lueken, H.; Schilder, H. Homoatomic clusters E_9^{3-} with $E = \text{Ge}, \text{Sn}$, and Pb : EPR spectra, magnetism and electrochemistry. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 692–700.
- (27) Power, P. P. Persistent and stable radicals of the heavier main group elements and related species. *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 789–809.
- (28) Richards, A. F.; Eichler, B. E.; Brynda, M.; Olmstead, M. M.; Power, P. P. Metal-rich, neutral and cationic organotin clusters. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2602–2605.
- (29) Mandal, S.; Liu, R.; Reber, A. C.; Qian, M.; Saavedra, H. M.; Ke, X.; Schiffer, P.; Sen, S.; Weiss, P. S.; Khanna, S. N.; Sen, A. The Zintl ion $[\text{As}_7]^{2-}$: an example of an electron-deficient As_x radical anion. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 3126–3128.
- (30) Waibel, M.; Fässler, T. F. Mixed Si/Ge nine-atom Zintl clusters: ESI mass spectrometric investigations and single-crystal structure determination of paramagnetic $[\text{Si}_{9-x}\text{Ge}_x]^{3-}$. *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5861–5866.
- (31) Cutsail, G. E. Applications of electron paramagnetic resonance spectroscopy to heavy main-group radicals. *Dalton Trans.* **2020**, *49*, 12128–12135.
- (32) Baldoví, J. J.; Cardona-Serra, S.; Clemente-Juan, J. M.; Coronado, E.; Gaita-Ariño, A.; Palií, A. Rational design of single-ion magnets and spin qubits based on mononuclear lanthanoid complexes. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 12565–12574.
- (33) Schäfer, S.; Mehring, M.; Schäfer, R.; Schwerdtfeger, P. Polarizabilities of Ba and Ba_2 : comparison of molecular beam experiments with relativistic quantum chemistry. *Phys. Rev. A* **2007**, *76*, 052515.
- (34) Neukermans, S.; Janssens, E.; Chen, Z. F.; Silverans, R. E.; Schleyer, P. V.; Lievens, P. Extremely stable metal-encapsulated AlPb_{10}^+ and AlPb_{12}^+ clusters: mass-spectrometric discovery and density functional theory study. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 10–13.
- (35) Bhattacharyya, S.; Nguyen, T. T.; De Haeck, J.; Hansen, K.; Lievens, P.; Janssens, E. Mass-selected photodissociation studies of AlPb_n^+ clusters ($n = 7\text{--}16$): evidence for the extraordinary stability of AlPb_{10}^+ and AlPb_{12}^+ . *Phys. Rev. B* **2013**, *87*, 054103.
- (36) Becker, J. A.; De Heer, W. A. The ferromagnetism of iron and nickel clusters in a molecular beam. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 1237–1243.
- (37) Rohrmann, U.; Schäfer, S.; Schäfer, R. Size- and temperature-dependent magnetic response of molecular cage clusters: manganese-doped tin clusters. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 12115–12121.
- (38) Fuchs, T. M.; Schäfer, R. Double Stern-Gerlach experiments on $\text{Mn}@Sn_{12}$: refocusing of a paramagnetic superatom. *Phys. Rev. A* **2018**, *98*, 063411.
- (39) Rohrmann, U.; Schäfer, R. Stern-Gerlach experiments on $\text{Mn}@Sn_{12}$: identification of a paramagnetic superatom and vibrationally induced spin orientation. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 133401.
- (40) Xu, X.; Yin, S.; Moro, R.; De Heer, W. A. Magnetic moments and adiabatic magnetization of free cobalt clusters. *Phys. Rev. Lett.* **2005**, *95*, 237209.
- (41) Fuchs, T. M.; Schäfer, R. Effect of vibrational excitation and spin-rotation coupling on Stern-Gerlach experiments: a detailed case study on GdSn_{15} as an asymmetric rotor. *Phys. Rev. A* **2019**, *100*, 012512.
- (42) Jäger, M.; Schäfer, R.; Johnston, R. L. GIGA: a versatile genetic algorithm for free and supported clusters and nanoparticles in the presence of ligands. *Nanoscale* **2019**, *11*, 9042–9052.
- (43) McWeeny, R. On the origin of spin-Hamiltonian parameters. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 1717–1725.
- (44) Neese, F.; Solomon, E. I. Calculation of zero-field splittings, g -values and the relativistic nephelauxetic effect in transition metal complexes. Application to high-spin ferric complexes. *In: Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6568–6582.
- (45) Neese, F. Sum-over-states based multireference *ab initio* calculation of EPR spin Hamiltonian parameters for transition metal complexes. A case study. *Magn. Reson. Chem.* **2004**, *42*, 187–198.
- (46) Martin, W. Table of spin-orbit energies for p -electrons in neutral atomic (core) np configurations. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **1971**, *75A*, 109–111.
- (47) Atanasov, M.; Aravena, D.; Sutura, E.; Bill, E.; Maganas, D.; Neese, F. First principles approach to the electronic structure, magnetic anisotropy and spin relaxation in mononuclear 3d-transition metal single molecule magnets. *Coord. Chem. Rev.* **2015**, *289–290*, 177–214.
- (48) Lan, T. N.; Chalupský, J.; Yanai, T. Molecular g -tensors from analytical response theory and quasi-degenerate perturbation theory in the framework of complete active space self-consistent field method. *Mol. Phys.* **2015**, *113*, 1750–1767.
- (49) Singh, S. K.; Atanasov, M.; Neese, F. Challenges in multireference perturbation theory for the calculations of the g -tensor of first-row transition-metal complexes. *J. Chem. Theory Comput.* **2018**, *14*, 4662–4677.
- (50) Jones, R. O. Simulated annealing study of neutral and charged clusters: Al_n and Ga_n . *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 1194–1206.

5 Ausblick

Der Ausblick gliedert sich in zwei Teile. Zunächst wird eine Erweiterung der in Kapitel 2.1 eingeführten Molekularstrahlapparatur zur Photodissoziationsspektroskopie vorgestellt. Diese umfasst die Ergänzung mit einem Reflektron-TOF-MS, mit dem die Auflösung der Photodissoziationsspektren massenselektierter kationischer Cluster erhöht wird, sodass auch die Schwingungsfeinstruktur in den Absorptionsbanden kleiner kalter Cluster sichtbar gemacht werden kann. Durch den zusätzlichen Einbau einer elektrischen oder alternativ magnetischen Ablenkeinheit lassen sich neutrale Clusterisomere, die sich z.B. in ihrer Polarität oder ihrem Magnetismus unterscheiden, separat voneinander spektroskopieren. Daneben wurde der Einfluss des Dotieratoms auf das Wechselspiel zwischen der Molekülsymmetrie und den magnetischen Eigenschaften über die p-Dotierung hinaus untersucht. Neben weiteren Spin-Dublett-Systemen wird auch die Auswirkung ausgewählter *d*- und *f*-Blockelemente als Dotieratom untersucht. Germanium, Zinn und Blei dienen dabei als Tetrelkäfigelemente.

5.1 Schwingungsaufgelöste und isomeraselektive Spektroskopie

Ein die Auflösung der Photodissoziationsspektren limitierender Faktor ist die Bandbreite des OPOs, die laut Hersteller 5 cm^{-1} beträgt, jedoch abhängig von der gewählten Photonenenergie ist. Aus einer resonanzverstärkten Einfarben-Zweiphotonen-Photoionisationsstudie ((1+1)-REMPI) der 260 nm-Absorptionsbande des Benzols wird die Halbwertsbreite des OPOs bei 260 nm $\cong 4,77\text{ eV}$ auf knapp unter 10 cm^{-1} abgeschätzt^[165] und ermöglicht damit prinzipiell das Studium von Schwingungsprogressionen mit Frequenzen ab etwa 40 cm^{-1} . Cluster vor allem schwerer Elemente besitzen abhängig von ihrer Atomanzahl und Molekülsymmetrie häufig viele Normalmoden, die unter Raumtemperaturbedingungen angeregt vorliegen. Die Feinstruktur der Absorptionsspektren verkompliziert sich immens durch die Existenz heißer Banden. Daher können Schwingungsprogressionen derart überlagern und koppeln, dass keine Details der Bandenstruktur erkennbar sind. Eine effiziente Kühlung innerhalb der Laserverdampfungsquelle ist damit eine entscheidende Voraussetzung zur Aufnahme schwingungsaufgelöster Photodissoziationsspektren. In diesem Hinblick wurden erste Testmessungen an dem bereits in der Literatur beschriebenen und in vorherigen Arbeiten untersuchten Metallcluster Ag_4^+ durchgeführt.^[35, 166] Abbildung 5.1 zeigt den Ausschnitt des Photodissoziationsspektrums der intensiven plasmonenartigen Bande um 3,1 eV bei verschiedenen Düsentemperaturen. Während die Absorption in allen Messungen in etwa bei derselben Photonenenergie beginnt anzusteigen, nimmt die Breite der Bande mit sinkender Düsentemperatur ab, was anhand der eingezeichneten Halbwertsbreiten zu erkennen ist. Die spektrale Signatur ist demnach deutlich durch die Schwingungstemperatur der Cluster beeinflusst und in einem nächsten Schritt gilt es diesen Bereich mit einer minimalen Schrittweite des OPOs von circa 3 cm^{-1} abzufahren. Um kurz das physikalische Interesse an diesem Tetramer zu motivieren, sei auf das komplizierte Wechselspiel zwischen der vibronischen Kopplung, einem Jahn-Teller-Effekt des Typs ${}^2E_u \otimes (b_{1g} \oplus b_{2g})$ ^[167, 168] und der SOC hingewiesen. Da die D_{4h} -Konfiguration ($\tilde{X} {}^2E_u$) energetisch entfernt vom rhomboedrischen D_{2h} -Grundzustand ($\tilde{X} {}^2B_{2u}$) liegt und der SOC-Effekt des Silbers nicht sonderlich groß ist, wird der Einfluss auf das Absorptionsspektrum als eher gering eingeschätzt. Die vibronische Kopplung zwischen den energetisch eng benachbarten elektronischen Zuständen \tilde{C} und \tilde{E} über die Schwingungsmode $\tilde{\nu}_4$ sowie zwischen den Zuständen \tilde{D} und \tilde{E} über die Schwingungsmode $\tilde{\nu}_1$ hat jedoch erwartungsgemäß weitreichende Auswirkungen auf die Schwingungsfeinstruktur. Die im Vergleich zur theoretischen Vorhersage erhöhte Oszillatorenstärke der Absorptionsbande bei circa 2,9 eV könnte auf das *vibronic intensity borrowing* im Rahmen des

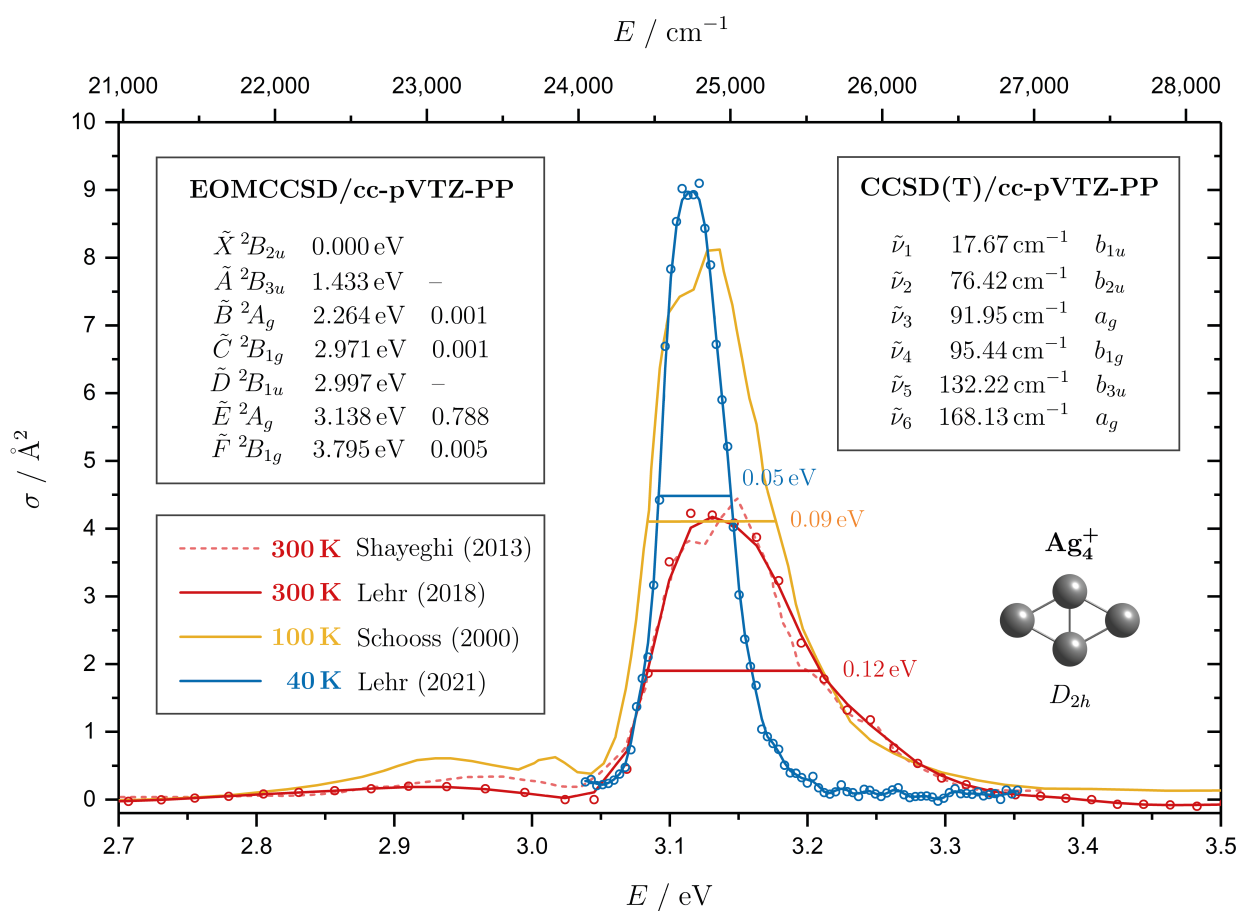


Abb. 5.1: Photodissoziationspektren des Clusters Ag_4^+ bei verschiedenen Düsentemperaturen im Vergleich mit der Literatur. ^[35, 166] Die Halbwertsbreiten der Spektralbanden bei 3,1 – 3,2 eV sind als horizontale Linien gekennzeichnet. Die Anregungsenergien und Oszillatorenstärken der elektronischen Zustände wurden auf dem Theorielevel EOMCCSD/cc-pVTZ-PP, die Schwingungsfrequenzen auf dem Theorielevel CCSD(T)/cc-pVTZ-PP berechnet.

Herzberg-Teller-Effekts zurückzuführen sein, wodurch sowohl der elektronische Zustand \tilde{C} über die Schwingungsmode $\tilde{\nu}_2$ oder $\tilde{\nu}_5$, als auch der elektronische Zustand \tilde{D} über die Schwingungsmode $\tilde{\nu}_3$ oder $\tilde{\nu}_6$ betroffen wäre.

Die Auflösung der Photodissoziationspektren wird darüber hinaus bisher durch das Messprinzip der Depletionsspektroskopie begrenzt, bei der Differenzen zwischen dem dissoziierten und dem nichtdissoziierten Muttersignal der Clusterkationen mit und ohne Spektroskopielaser detektiert werden. Natürlich schwankende Signalintensitäten im Puls-zu-Puls-Betrieb nehmen so über das Lambert-Beer-Gesetz direkten Einfluss auf die gewonnenen Absorptionsquerschnitte. Eine Strategie, um den Einfluss der Massensignalschwankungen mit und ohne Spektroskopielaser zu reduzieren, besteht in der (alleinigen) Detektion der dissoziierten Tochtersignale auf „weißem Untergrund“. Dies bringt zwei Konsequenzen mit sich: Zum einen muss der Lichtabsorption eine Massenselektion vorausgehen, damit die detektierten Fragmentensignale nicht mit den Massensignalen anderer Cluster im Molekularstrahl überlagern. Zum anderen können nur kationische Cluster spektroskopiert werden, da sich neutrale Cluster nicht ablenken und massenselektieren lassen. Vorausgehende Studien legen nahe, dass sich die Photodissoziationspektroskopie im Umkehrpunkt eines Reflektoren-TOF-MS besonders gut eignet, um Fragmentionen von Muttersignal

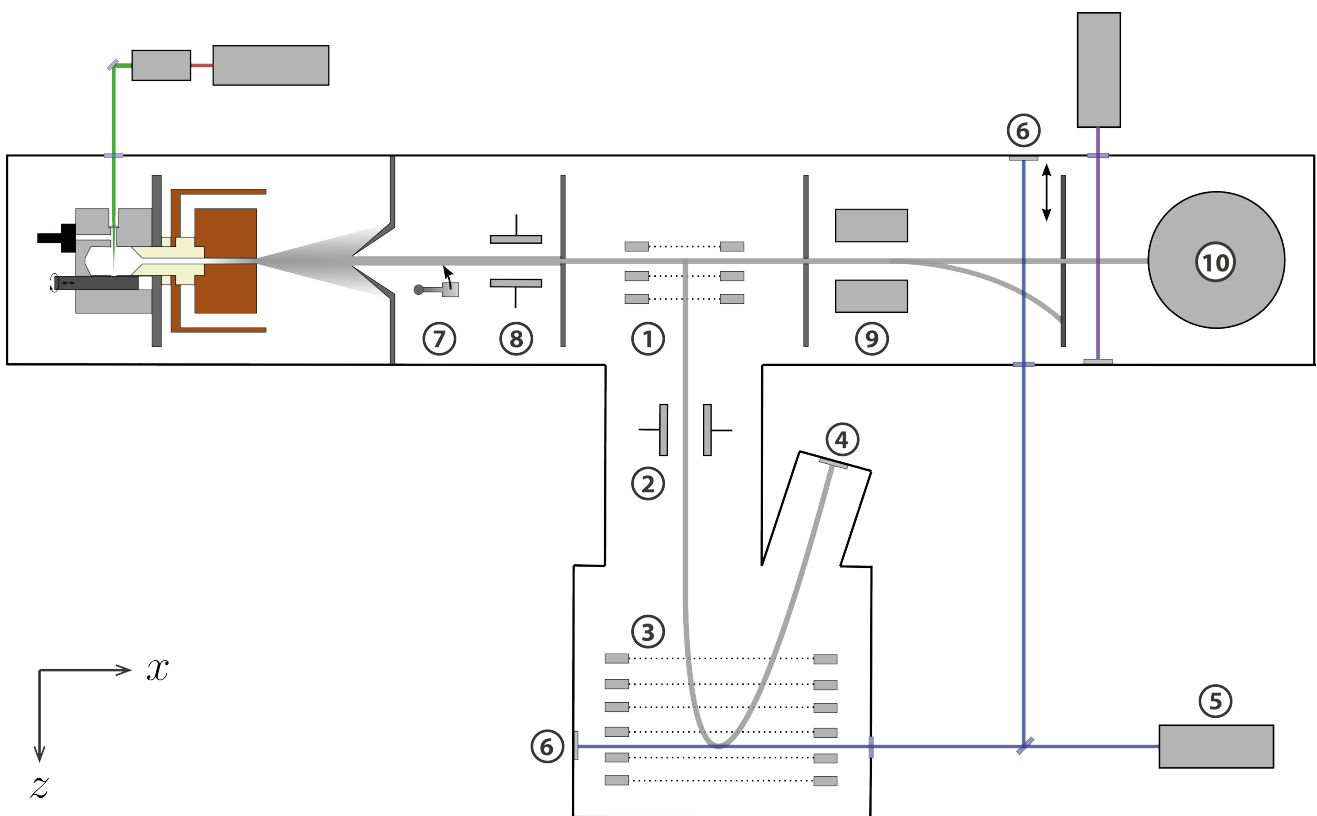


Abb. 5.2: Schematische, nicht-maßstabsgetreue Darstellung einer potentiellen Molekularstrahlapparatur zur schwingungsaufgelösten Photodissoziationsspektroskopie kationischer Cluster über ein Reflektron-TOF-MS und zur isomeraselektiven Photodissoziationsspektroskopie neutraler Cluster in Kombination mit einem elektrischen oder magnetischen Ablenkexperiment. Für eine detaillierte Beschreibung der Teilkomponenten wird auf den Text verwiesen.

abzutrennen. ^[169–171] Ein entsprechender Aufbau ist in Abbildung 5.2 illustriert, wobei unbeschriftete Teilkomponenten der Abbildung 2.6 zu entnehmen sind. Zusätzliche orthogonal angeordnete Beschleunigungsnetze im Wiley-McLaren-Aufbau **1** lenken die kationischen Cluster in $+z$ -Richtung ab, wo sie zwei gepulst betriebene Ablenkplatten zur Massenselektion **2** passieren. ^[172–174] Ist die Auflösung der Massenselektionseinheit nicht ausreichend, um benachbarte Spezies voneinander zu trennen, ist auch der Einbau eines Quadrupolmassenfilters an Position **8** denkbar. Im elektrischen Feldgradienten eines Reflektrons **3** wird die Flugbahn der Cluster umgekehrt, der Einfluss der kinetischen Energieverteilung auf die Flugzeit reduziert und so die Auflösung der Massenspektren gegenüber einem herkömmlichen TOF-MS erhöht. Neben einer Detektionseinheit **4** kann der zusätzliche Einbau von Ionenoptiken wie etwa Einzellinsen hinter der Massenselektion und hinter dem Reflektron sinnvoll sein, um die kationischen Cluster auf ihrer Flugbahn nicht zu stark divergieren zu lassen. Werden die Cluster im Umkehrpunkt des Reflektrons von der UV-Vis-Laserstrahlung der OPO/OPO-HG-Einheit **5** getroffen, kommt es zur Fragmentation auf der Flugstrecke zwischen Reflektron und Detektionseinheit. Das Auflösungsvermögen der Fragmentensignale entspricht dann das eines linearen TOF-MS. Die Schwierigkeit liegt nun darin, die Ablenkspannungen des Reflektrons und den Einschusszeitpunkt des Spektroskopielasers so zu optimieren, dass die Cluster im Umkehrpunkt fokussiert werden und möglichst viele Fragmentationen unterschiedlicher Masse die Detektionseinheit erreichen. ^[170] Da in diesem Aufbau der Spektroskopielaser den Molekular-

strahl orthogonal trifft, kann dessen Energie durch ein transparentes Fenster über einen Energiemonitor **6** überwacht werden, ohne die Apparatur belüften zu müssen. Die Spektroskopie neutraler Cluster ist in Anlehnung an den alten Aufbau unter Verwendung einer Blende weiterhin möglich. Die Detektion erfolgt dann wie zuvor über die dissoziationsinduzierte Abnahme des Muttersignals.

Die Deutung der Absorptionsspektren wird erschwert, wenn mehrere Strukturisomere einer Clusterpezies zeitgleich im Molekularstrahl vorliegen. Eine der Spektroskopie vorausgehende Auftrennung dieser Isomere ist daher von besonderem Interesse. In dieser Arbeit behandelte Beispiele hierfür sind der Sn_{12} -Cluster ^[34], sowie die Cluster MSn_{12} ^[44] und MPb_{12} ^[45] mit $M = \text{Al, Ga, In}$. In all diesen Fällen unterscheiden sich die neutralen Strukturisomere signifikant in ihrer Polarität und eine elektrische Ablenkeinheit kann zur Isomeraselektion genutzt werden. In der in Abbildung 5.2 vorgestellten modifizierten Molekularstrahlapparatur kann in Analogie zu Kapitel 2.2.1 eine mechanische Verschlusseinheit **7** eingebaut werden, um die Geschwindigkeitsverteilungen der Cluster im Zusammenspiel mit einem F_2 -Excimerlaser zu bestimmen. Geladene Cluster lassen sich im Anschluss über eine Ablenkelektrode **8** aus dem Molekularstrahl entfernen. Die neutralen Cluster passieren einen Kollimator und erreichen die elektrische Ablenkeinheit **9**. Es sei betont, dass auch für dieses Telexperiment hinreichend kalte Cluster unabdingbar für eine ausgeprägte elektrische Ablenkung des polaren Strukturisomers sind. Um ein Absorptionsspektrum aufzunehmen, das vollständig durch das polare Isomer gegeben ist und nicht mit dem unpolaren Isomer überlappt, muss die verschiebbare Schlitzblende für die hier genannten Cluster in Richtung des positiven elektrischen Feldgradienten verschoben werden. Die Schwierigkeit in der Realisierung dieses Experiments liegt in der Erzeugung hoher Signalintensitäten der zu untersuchenden Clusterpezies, die für die Depletionsmessung des Muttersignals benötigt werden. Die polaren Komponenten der Cluster betragen gerade einmal 10 – 15 % an der genannten Schlitzblendenposition verglichen mit dem Maximum des unabgelenkten Strahlprofils. Ein TOF-MS **10** mit ausreichend sensitiver Detektionseinheit spielt hierbei eine zentrale Rolle. Das Absorptionsspektrum des unpolaren Isomers kann dann aus der Differenz des überlagerten Absorptionsspektrums und dem Absorptionsspektrum des polaren Isomers erhalten werden. Anstelle einer elektrischen Ablenkeinheit ist auch die Verwendung einer magnetischen Ablenkeinheit denkbar, mit der sich zumindest prinzipiell die superatomare (unpolare) Komponente der Cluster MSn_{12} spektroskopieren ließe.

5.2 Dotierungsvariation paramagnetischer Tetrelcluster

Der Einfluss der Molekülsymmetrie auf die magnetischen Eigenschaften wurde am Beispiel der p-Dotierung an Zinn- und Bleiclustern mit 13 Atomen verdeutlicht. Hierbei half insbesondere das quantenchemische Studium der Elektronenstruktur dabei, den elektronischen g -Faktor beim strukturellen Übergang von der ikosaedrischen (I_h) zur pyritohedralen Symmetrie (T_h) verständlich zu machen. Die Fähigkeit der Tetrelelemente Germanium, Zinn und Blei in diesem Größenbereich endohedrale Strukturen auszubilden (Silizium und Kohlenstoff benötigen mindestens 16 und 28 Atome), ermöglicht es, das entwickelte Modell auf symmetrische und asymmetrische Rotatoren auszuweiten. Dazu sollen im Folgenden neben der Dotierung mit einem Atom der Tritelgruppe, das ein ungepaartes p -Elektron beiträgt (p^1 -Dotierung), auch Beispiele der s^1 - und d^1 -Dotierung betrachtet werden. Besonders spannend sind Cluster mit Dotieratomen der d - und f -Blockelemente, die mehr als ein ungepaartes Elektron besitzen und damit auch in Abwesenheit eines externen Magnetfelds eine Nullfeldaufspaltung aufweisen können. Hierzu soll exemplarisch die d^n -Dotierung am Beispiel des Chroms, Mangans und Eisens mit 13 Atomen sowie die f^n -Dotierung am Beispiel des Europiums und Gadoliniums mit 11 Atomen betrachtet werden. Eine Übersicht der Strukturisomere ist in den Abbildungen 5.3 und 5.4 gezeigt. Die Strukturoptimierungen erfolgten nicht global über den GA, sondern lokal aus hochsymmetrischen Referenzkonfigurationen der Punktgruppen I_h , O_h , T_h , D_{5d} , D_{3d} , D_{6h} und D_{2h} auf dem Theorielevel der DFT. Die über die LRT berechneten magnetischen

Eigenschaften dienen lediglich als erste Anhaltspunkte. Beispielsweise wird der elektronische g -Faktor für AlSn_{12} um 0,3 und der des AlPb_{12} um etwa 1,2 von der DFT im Vergleich zum Experiment überschätzt.

s^1 -Dotierung ($S = \frac{1}{2}$)

Sowohl die Alkalimetalle ($M = \text{Li, Na, Ka}$) mit der Elektronenkonfiguration ns^1 wie auch die Münzmetalle der Kupfergruppe ($M = \text{Cu, Ag, Au}$) mit der Elektronenkonfiguration $(n-1)d^{10}ns^1$ tragen ein ungepaartes s -Elektron bei. Die Tetrelcluster dotiert mit Atomen der Alkalimetalle bevorzugen alle eine C_{5v} -Symmetrie, die als Untergruppe der D_{5d} -Punktgruppe (vgl. LiSn_{12}) unter Verlust der Inversionssymmetrie aufgefasst werden kann. Lediglich der Cluster KSn_{12} weist ein zusätzliches energetisch tiefliegendes D_{3d} -Isomer auf. Die Alkalimetalle Rubidium und Caesium führen bei Dotierung des Zinns aufgrund ihrer großen räumlichen Ausdehnung zu exohedralen Strukturen und sind hier nicht gelistet. Die Natrium-dotierten Cluster zeigen wie zu erwarten sinkende Schwingungsfrequenzen entlang der Tetrelgruppe. Der elektronische g -Faktor sollte einem steigenden Trend entlang der Tetrelgruppe mit zunehmender SOC-Konstante bei vergleichbarer Elektronenstruktur folgen, was für NaGe_{12} und NaSn_{12} auch beobachtet werden kann. Der Cluster NaPb_{12} weist hingegen einen etwas kleineren g -Faktor auf, der mit einer reduzierten Energiedifferenz zu den virtuellen MOs zu korrelieren scheint. Besonders auffällig ist das abweichende Verhalten des Clusters KSn_{12} , der im Gegensatz zur Lithium- und Natriumdotierung auf einen g -Faktor von $g < 2,0$ hindeutet, obwohl das nichtbindende $4s$ -Orbital des Kaliums, wie auch das $2s$ - und das $3s$ -Orbital des Lithiums und Natriums, tief innerhalb der besetzten MOs liegt und nicht entscheidend zum g -Faktor beiträgt. Die Ursache des geänderten Vorzeichens in der Abweichung des g -Faktors relativ zum Wert des freien Elektrons ist auf eine Änderung der Reihenfolge der besetzten MOs um das SOMO herum zurückzuführen. Dies ist womöglich die Konsequenz einer stärkeren Wechselwirkung der $3p$ -Elektronen des Kaliums mit den $5p$ -Elektronen des Zinnkäfigs aufgrund einer großen räumlichen Ausdehnung des Kaliumatoms. Interessanterweise zeigt der Cluster NaSn_{12} ebenfalls eine superatomare Aufspaltung im magnetischen Ablenkexperiment mit einem g -Faktor von $g \approx 2,2$. Nach bisherigem Erkenntnisstand muss hierfür der Cluster entweder ein sphärischer Rotator (z.B. I_h -Symmetrie) mit einer geringen Zustandsdichte im Rovibrations-Zeeman-Diagramm sein oder die Wahrscheinlichkeit für Spin-Flips p_{ad} muss gegen null gehen, was für g -Faktoren sehr nahe $g = 2,0$ erfüllt ist. Der eindeutig von der Theorie (auch unter Verwendung weiterer Hybridfunktionale) vorhergesagte symmetrische Rotator (C_{5v} -Symmetrie) mit einem g -Faktor von $g = 2,3$ steht also im Widerspruch zu den experimentellen Befunden, weshalb dieser Cluster von besonderem Interesse für zukünftige Studien ist. Die Cluster dotiert mit Atomen der Münzmetalle bilden zu den Alkalimetall-dotierten Clustern verwandte Strukturen mit D_{5d} -Symmetrie aus. Auch hier liegen die nichtbindenden $4s$ -, $5s$ - und $6s$ -Orbitale des Kupfers, Silbers und Golds tief innerhalb der besetzten MOs und sind nicht für den g -Faktor entscheidend. Während die Reihenfolge der besetzten MOs der Münzmetall-dotierten Cluster um das SOMO herum sehr ähnlich ist, variiert die Reihenfolge mancher virtuellen MOs, insbesondere wenn diese einen antibindenden Charakter mit signifikanten s -Orbitalbeitrag aufweisen. Dies betrifft vor allem den Cluster AuSn_{12} , der die größte Energiedifferenz zu derartigen virtuellen MOs besitzt und damit den erniedrigten g -Faktor erklären könnte.

p^1 -Dotierung ($S = \frac{1}{2}$)

Die Dotieratome der Trielgruppe ($M = \text{B, Al, Ga, In, Tl}$) mit der Elektronenkonfiguration ns^2np^1 tragen ein ungepaartes p -Elektron bei. Der Einfluss der Trielatome Aluminium, Gallium und Indium wurde bereits ausgiebig diskutiert und wird hier um Cluster mit einem Germaniumkäfig sowie der Bor- und Thalliumdotierung ergänzt. Während in den Clustern mit einem Zinn- und Bleikäfig sphärische Strukturisomere mit T_h - und I_h -Symmetrie experimentell nachgewiesen werden konnten, deuten Rechnungen auf bevorzugte







































M	MGe ₁₂	MSn ₁₂	MPb ₁₂
Li		 <i>D</i> _{5d} 0.000 39 2.42	
Na	 <i>C</i> _{5v} 0.000 67 2.14	 <i>C</i> _{5v} 0.000 57 2.32	 <i>C</i> _{5v} 0.000 42 2.20
K		 <i>C</i> _{5v} 0.000 38 1.78	 <i>D</i> _{3d} 0.007 14 1.69
Cu		 <i>D</i> _{5d} 0.000 53 2.41	
Ag		 <i>D</i> _{5d} 0.000 61 2.53	
Au		 <i>D</i> _{5d} 0.000 60 2.32	
B	 <i>C</i> _s 0.000 26 2.15	 <i>C</i> _s 0.000 22 2.45	 <i>I</i> _h 0.000 52 —
Al	 <i>D</i> _{3d} 0.000 61 2.33	 <i>T</i> _h 0.000 47 3.02	 <i>T</i> _h 0.000 39 4.94
	 <i>T</i> _h 0.023 36 2.35	 <i>D</i> _{3d} 0.007 19 3.00	 <i>D</i> _{3d} 0.026 23 3.44
Ga	 <i>D</i> _{3d} 0.000 65 2.33	 <i>T</i> _h 0.000 46 3.03	 <i>D</i> _{3d} 0.000 31 2.51
		 <i>D</i> _{3d} 0.066 27 2.61	 <i>I</i> _h 0.005 47 1.75
In	 <i>D</i> _{3d} 0.000 41 2.31	 <i>D</i> _{3d} 0.000 42 2.97	 <i>T</i> _h 0.000 34 4.88
		 <i>T</i> _h 0.004 35 3.01	
Tl	 <i>C</i> _s 0.000 35 2.13	 <i>D</i> _{3d} 0.000 46 2.96	 <i>I</i> _h 0.000 47 —
		 <i>T</i> _h 0.011 30 3.02	 <i>T</i> _h 0.045 33 —
		 <i>D</i> _{3d} 0.089 19 2.67	
Sc		 <i>D</i> _{3d} 0.000 45 1.53	
		 <i>D</i> _{2h} 0.001 6 1.53	
Y		 <i>C</i> ₂ 0.000 15 1.82	
		 <i>D</i> _{3d} 0.086 18 1.73	
		 <i>C</i> _{2h} 0.089 15 1.77	

Abb. 5.3: Übersicht einer Auswahl an s^1 -, p^1 - und d^1 -dotierten Tetrelcluster des Typs MGe₁₂, MSn₁₂ und MPb₁₂ unter Angabe der Punktgruppe, der relativen Energiedifferenz ΔE in eV zum globalen Minimum, der niedrigsten Schwingungsfrequenz $\tilde{\nu}_{\min}$ in cm⁻¹ und des isotropen elektronischen g -Faktors. Alle Rechnungen wurden auf dem Theorielevel (DKH-)PBE0/(DKH-)def2-TZVPP durchgeführt.

D_{3d} -Strukturen im Fall eines Germaniumkäfigs hin. Die Käfiggröße ist hierbei ein wichtiger Einflussfaktor und die Cluster mit Germaniumkäfig stabilisieren sich durch Verzerrung, so dass ein symmetrischer Rotator resultiert. Durch die Simulation magnetischer Ablenkprofile auf Basis des *avoided-crossing models* konnte gezeigt werden, dass für die D_{3d} -Strukturisomere keine superatomare Aufspaltung unter den experimentellen Bedingungen resultieren kann. ^[44] Mit dem Dotieratom Thallium scheint eine räumliche Ausdehnung erreicht, die im Fall des Germaniumkäfigs exo- über endohedrale Strukturen bevorzugt. Bezüglich der Bordotierung wurden eine Reihe an weniger symmetrischen endohedralen Isomeren gefunden, die im Fall des BPb_{12} etwa 0,5 eV über dem Strukturisomer mit I_h -Symmetrie, im Fall des BGe_{12} jedoch etwa 1,6 eV darunter liegen. Da keine globale Optimierung durchgeführt wurde, ist es denkbar, dass weitere auf asymmetrischen Rotatoren basierende Struktur motive für die Bor-dotieren Cluster existieren, die energetisch noch tiefer liegen. Für die schwereren Trielatome, beginnend ab Aluminium, befinden sich diese Strukturisomere energetisch deutlich zu weit weg oder stellen kein lokales Minimum auf der Potentialfläche dar und kommen daher nicht für eine Erklärung der im elektrischen Ablenkexperiment beobachteten polaren Isomere in Frage. ^[44, 45] Anhand der Aluminium-dotierten Strukturisomere mit T_h -Symmetrie kommt der entlang der Tetrelgruppe zunehmende g -Faktor im Einklang mit dem SOS-Modell klar zum Vorschein.

d^1 -Dotierung ($S = \frac{1}{2}$)

Die Dotieratome der Scandiumgruppe ($M = \text{Sc}, \text{Y}$) mit der Elektronenkonfiguration $ns^2(n-1)d^1$ tragen ein ungepaartes d -Elektron bei. Die Elemente Lanthan und Actinium besitzen dieselbe Elektronenkonfiguration und werden manchmal ebenfalls zur Scandiumgruppe gezählt, sind aber ähnlich zu Rubidium und Caesium (wie auch Thallium) derart räumlich ausgedehnt, dass bei Dotierung des Zinns exohedrale Strukturen resultieren. Zwei Struktur motive scheinen für diese Spezies dominant, zum einen eines mit D_{3d} -Symmetrie und zum anderen eines mit D_{2h} -Symmetrie sowie darauf basierende weiter verzerrte Strukturen. Das SOMO dieser Cluster ist energetisch isoliert von den restlichen besetzten MOs und vollständig durch das d -Orbital des Dotieratoms charakterisiert. Ein ebenfalls isolierter Satz an virtuellen MOs ist fast ausschließlich durch die übrigen d -Orbitale des Dotieratoms gegeben und Anregungen zwischen diesen MOs sind vermutlich die Ursache der äußerst kleinen g -Faktoren mit $g = 1,5$ im Fall des ScSn_{12} -Clusters. In diesem Hinblick wäre eine theoretische Untersuchung der Cluster ScGe_{12} und ScPb_{12} interessant, wobei deren elektronische g -Faktoren weniger stark vom Tetrelkäfig beeinflusst werden sollten.

d^n -Dotierung ($S > \frac{1}{2}$)

In Clustern mit mehr als einem ungepaarten Elektron verkompliziert sich nicht nur die Deutung der elektronischen g -Faktoren in Bezug auf deren Elektronenkonfiguration deutlich, sondern es wächst auch die Zustandsdichte im Rovibrations-Zeeman-Diagramm, sodass die Beobachtung einer superatomaren Aufspaltung in $(2S + 1)$ -Spinkomponenten unter den experimentell realisierbaren Bedingungen nur für gegen null gehende Spin-Flip-Wahrscheinlichkeiten gegeben ist. Die Kopplung mehrerer Elektronenspins führt darüber hinaus zur Nullfeldaufspaltung der ursprünglich entarteten Spinmikrozustände, wenn das Kristallfeld um das Dotieratom anisotrop, der Cluster also kein sphärischer Rotator ist. Der Cluster MnSn_{12} ist das einzige System mit $S > \frac{1}{2}$ für das eine superatomare Aufspaltung gemäß einem elektronischen g -Faktor von $g \approx 2,0^\dagger$ beobachtet werden konnte. ^[43, 90] Der Cluster stabilisiert eine Spinkonfiguration mit $S = \frac{5}{2}$ durch Aufspaltung der $1G$ -Schale in I_h -Symmetrie (vgl. Abbildung 4.1), die das SOMO und das

[†] Kürzlich durchgeführte magnetische Ablenkexperimente deuten eher auf einen elektronischen g -Faktor knapp unterhalb $g = 1,9$ hin. Ob diesem experimentellen Befund zu trauen ist und wie das mit der Beobachtung einer rein superatomaren Aufspaltung im Einklang steht, gilt es in zukünftigen experimentellen und theoretischen Bemühungen herauszufinden.













M	MGe ₁₂	MSn ₁₂ bzw. MSn ₁₀	MPb ₁₂
Cr $S = 2$	 D_{5d} 0.000 72 1.96 9.33(1.40)	 D_{5d} 0.000 60 1.80 15.96(5.08)	 D_{5d} 0.000 47 —
Mn $S = \frac{5}{2}$	 I_h 0.000 85 1.99 0.00(0.00)	 I_h 0.000 66 1.97 0.01(0.00)	 I_h 0.000 52 1.88 0.07(0.01)
Fe $S = 2$	 C_{2h} 0.000 9 2.06 17.35(2.78)	 D_{2h} 0.000 27 2.08 13.21(0.10)	 D_{2h} 0.000 22 2.06 —  D_{5d} 0.003 35 2.05 —
Eu $S = \frac{7}{2}$		 C_s 0.000 34 2.00 1.52(0.36)	
Gd $S = 4$		 C_s 0.000 33 1.95 7.73(0.39)	

Abb. 5.4: Übersicht einer Auswahl an d^n - und f^n -dotierten Tetrelclustern des Typs MGe₁₂, MSn₁₂ bzw. MSn₁₀ und MPb₁₂ unter Angabe der Punktgruppe, der relativen Energiedifferenz ΔE in eV zum globalen Minimum, der niedrigsten Schwingungsfrequenz $\tilde{\nu}_{\min}$ in cm^{-1} , des isotropen elektronischen g -Faktors und des axialen (transversalen) isotropen Nullfeldaufspaltungsfaktors $D(E)$ in cm^{-1} . Alle Rechnungen wurden auf dem Theorielevel (DKH)-PBE0/(DKH)-def2-TZVPP durchgeführt.

erste VMO bilden und hauptsächlich durch Beiträge der $5p$ -Elektronen des Zinns charakterisiert werden. Die $3p$ - $3d$ - und $4s$ -Orbitale des Mangans (Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]4s^23d^5$) liegen energetisch nicht allzu weit entfernt darunter, tragen aber vermutlich nur insignifikant zum g -Faktor bei, da die virtuellen MOs von den $5p$ -Orbitalen des Zinns dominiert werden. Wie genau der nur marginal vom Wert des freien Elektrons abweichende g -Faktor verstanden werden kann, muss in Zukunft näher geklärt werden. Denkbar sind sowohl starke Abweichungen der Gestalt der an den Anregungen beteiligten MOs, die sich aus den $5p$ -Elektronen des Zinns zusammensetzen, wie auch sich kompensierende Effekte. Da sich die energetische Lage der Valenzzustände um das SOMO herum zwischen Germanium, Zinn und Blei nur wenig ändert, scheint der abnehmende g -Faktor entlang der Tetrelgruppe durch die SOC vermittelt. Die symmetriebedingt verschwindende Nullfeldaufspaltung wird von der LRT korrekt wiedergegeben. Das Wegnehmen und Hinzufügen eines Elektrons durch die Dotierung mit den Übergangsmetallen Chrom (Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]4s^13d^5$) und Eisen (Elektronenkonfiguration $[\text{Ar}]4s^23d^6$) wurde ebenfalls theoretisch untersucht. Hier werden D_{5d} -Strukturen mit g -Faktoren leicht unterhalb von $g = 2,0$ für die Chrom-dotierten Tetrelcluster und (verzernte) D_{2h} -Strukturen mit g -Faktoren leicht oberhalb von $g = 2,0$ für die Eisen-dotierten Tetrelcluster vorhergesagt. Das magnetische Verhalten soll hier nicht weiter diskutiert werden, da noch nicht abschließend geklärt ist, inwieweit die von der DFT prognostizierte Spinkonfiguration von $S = 2$ überhaupt verlässlich ist. Den Einfluss der Nullfeldaufspaltung auf die Simulation magnetischer Ablenkprofile quantitativ zu erfassen, ist Gegenstand aktueller Bemühungen.

f^n -Dotierung ($S > \frac{1}{2}$)

Die Dotieratome Europium (Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]6s^24f^7$) und Gadolinium (Elektronenkonfiguration $[\text{Xe}]6s^24f^75d^1$) der Lanthanoide können als f -Schalenanaloga der d -Blockübergangsmetalle Mangan und Eisen aufgefasst werden und wurden in der Vergangenheit mittels magnetischer Molekularstrahlableitung untersucht. ^[57, 77] Die Ablenkprofile der Cluster EuSn_{10} und GdSn_{10} zeigen beide eine Verschiebung und Verbreiterung in Gradientenrichtung, ersterer jedoch zusätzlich ein ausgeprägtes Ausschmieren entgegen der Gradientenrichtung, was in Summe zu einer symmetrischeren Verbreiterung führt. Aus der Verschiebung bei einer Düsentemperatur von 100 K lässt sich für beide Cluster ein elektronischer g -Faktor nahe $g \approx 2,0$ mit einem Gesamtspin von $S = \frac{7}{2}$ für das Europium- und $S = 4$ für das Gadolinium-dotierte System ableiten. Dies steht im Einklang mit den Vorhersagen der DFT. Die Cluster sind exohedrale asymmetrische Rotatoren mit vergleichbaren Schwingungsfrequenzen, weshalb die Unterschiede in den Ablenkprofilen nicht auf die Molekülsymmetrie oder die Schwingungsanregung allein zurückgeführt werden können. Zur Erklärung wurden auf Basis des *avoided-crossing models* unterschiedliche Spin-Flip-Wahrscheinlichkeiten angenommen, für den Cluster EuSn_{10} eine Änderung des Spinzustands an nur 1 % der verbotenen Kreuzungen und für den Cluster GdSn_{10} eine Änderung des Spinzustands an jeder verbotenen Kreuzung. Dies verdeutlicht, weshalb statistisch für einen Teil der EuSn_{10} -Cluster eine positive Steigung im Rovibrations-Zeeman-Diagramm resultiert. Dieser Erklärungsansatz wird durch neue LRT-Rechnungen unterstützt, die mit einem g -Faktor von $g = 1,95$ eine stärkere Abweichung vom Wert des freien Elektrons für den GdSn_{10} -Cluster vorhersagen. Über die Curl-Formel abgeschätzte isotrope Werte des Spin-Rotationskopplungstensors von $\Delta^{\text{SR}} = 1 \cdot 10^{-9}$ eV und $\Delta^{\text{SR}} = 5 \cdot 10^{-8}$ eV für die Cluster EuSn_{10} und GdSn_{10} resultieren in genau den angenommenen Wahrscheinlichkeiten für eine Änderung des Spinzustands.

Abkürzungsverzeichnis

Allgemeine Abkürzungen

arb. u.	willkürliche Einheiten (engl. <i>arbitrary units</i>)
Abb.	Abbildung
bzw.	beziehungsweise
cf.	vergleiche (lat. <i>confer</i>)
engl.	englisch
lat.	lateinisch
Tab.	Tabelle
z.B.	zum Beispiel

Experimentelle Abkürzungen

BBO	β -Bariumborat
DSO	digitales Speicheroszilloskop
IR	Infrarot
IW	Idlerwelle
Nd:YAG	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat-Laser
OPO	optisch parametrischer Oszillator
OPO-HG	an den OPO anschließende Vervielfachereinheit
PC	Personal Computer
PG	Pulsgenerator
SFG	Summenfrequenzmischung (engl. <i>sum frequency generation</i>)
SHG	Frequenzverdopplung (engl. <i>second harmonic generation</i>)
SW	Signalwelle
THG	Frequenzverdreifung (engl. <i>third harmonic generation</i>)
TOF-MS	Flugzeitmassenspektrometer (engl. <i>time-of-flight mass spectrometry</i>)
UV-Vis	ultraviolett-sichtbar (engl. <i>ultraviolet-visible</i>)

Theoretische Abkürzungen

α, β	Festkörpermodifikationen (z.B. α -Sn und β -Sn)
BO	Born-Oppenheimer
CASSCF	<i>complete active space self-consistent field</i>
CCSD(T)	<i>coupled cluster with single, double and perturbative triple excitations</i>
DFT	(zeitunabhängige) Dichtefunktionaltheorie (engl. <i>density functional theory</i>)
DKH	Douglas-Kroll-Hess
DOMO	doppelt besetztes Molekülorbital (engl. <i>doubly-occupied molecular orbital</i>)
DOS	Zustandsdichte (engl. <i>density of states</i>)
EOMCCSD	<i>equation-of-motion coupled cluster with single and double excitations</i>

FOPT	Störungstheorie erster Ordnung (engl. <i>first-order perturbation theory</i>)
GA	Genetischer Algorithmus
GC	Eichkorrektur (engl. <i>gauge correction</i>)
HF	Hyperfeinwechselwirkung (engl. <i>hyperfine interaction</i>)
HOMO	höchstes besetztes Molekülorbital (engl. <i>highest-occupied molecular orbital</i>)
IC	innere Umwandlung (engl. <i>internal conversion</i>)
ISC	Interkombination (engl. <i>intersystem crossing</i>)
IVR	<i>intramolecular vibrational energy redistribution</i>
LC- ω PBEh	langreichweitenkorrigiertes Hybridfunktional auf Basis des Funktionals PBE
LRT	<i>linear response theory</i>
LUMO	niedrigstes unbesetztes Molekülorbital (engl. <i>lowest-unoccupied molecular orbital</i>)
MCSCF	<i>multi-configurational self-consistent field</i>
MRCI	<i>multi-reference configuration interaction</i>
MO	Molekülorbital
NEVPT2	<i>N-electron valence state second-order perturbation theory</i>
NQ	Kern-Quadrupolwechselwirkung (engl. <i>nuclear quadrupole interaction</i>)
NSS	Kernspin-Kernspin-Wechselwirkung (engl. <i>nuclear spin-nuclear spin interaction</i>)
NTO	natürliches Übergangorbital (engl. <i>natural transition orbital</i>)
OZ	Bahn-Zeeman (engl. <i>orbital-Zeeman</i>)
PBE0	Hybridfunktional auf Basis des Funktionals PBE
pw-DFT	Ebene-Wellen-Dichtefunktionaltheorie (engl. <i>plane-wave density functional theory</i>)
QDPT	<i>quasi-degenerate perturbation theory</i>
REMPI	resonanzverstärkte Mehrphotonenionisation (engl. <i>resonance-enhanced multiphoton ionization</i>)
RMC	relativistische Massenkorrektur (engl. <i>relativistic mass correction</i>)
RRKM	Rice-Rampsberger-Kassel-Marcus
SR	Skalarrelativistik bzw. Spin-Rotation
SOC	Spin-Bahn-Kopplung (engl. <i>spin-orbit coupling</i>)
SOMF	<i>spin-orbit mean field</i>
SOMO	einfach besetztes Molekülorbital (engl. <i>singly-occupied molecular orbital</i>)
SOPT	Störungstheorie zweiter Ordnung (engl. <i>second-order perturbation theory</i>)
SOS	Summation über elektronisch angeregte Zustände (engl. <i>sum-over-states</i>)
TDDFT	zeitabhängige Dichtefunktionaltheorie (engl. <i>time-dependent density functional theory</i>)
VMO	virtuelles Molekülorbital (engl. <i>virtual molecular orbital</i>)
ZFS	Nullfeldaufspaltung (engl. <i>zero-field splitting</i>)
ZORA	<i>zeroth-order regular approximation</i>

Physikalische Konstanten

α	Feinstrukturkonstante
c	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum
e	Elementarladung
ϵ_0	elektrische Feldkonstante
g_e	elektronischer g -Faktor des freien Elektrons
h	Plancksches Wirkungsquantum
\hbar	reduziertes Plancksches Wirkungsquantum

k_B	Boltzmannkonstante
m_e	Elektronenmasse
μ_B	Bohrsches Magneton
μ_N	Kernmagneton

Physikalische Variablen

a, b, c	Halbachsen beschreibende Parameter eines Ellipsoids
$A_{\text{el}}, A_{\text{mag}}$	apparativer Parameter der elektrischen bzw. magnetischen Ablenkungsmessung
\mathbf{A}	Hyperfeinkopplungstensor
α, β	Quantenzustände (z.B. Spin)
α_{el}	elektrischer Polarisierbarkeitstensor
α_{eff}	effektiver Polarisierbarkeitstensor
\mathbf{B}	magnetischer Flussdichtevektor
\tilde{B}_{rot}	Rotationskonstante
c	(zeitabhängiger) Entwicklungskoeffizient
χ	Vielteilchenwellenfunktion der Kerne
$d_{\text{el},z}, d_{\text{mag},z}$	elektrische bzw. magnetische Ablenkung in z -Richtung (Schlitzblendenposition)
\mathbf{D}	Nullfeldaufspaltungstensor
δ	Kronecker-Delta
Δ	Energiedifferenz zwischen elektronischen Zuständen
Δ^{SR}	Spin-Rotationskopplungstensor
e	Exzentrizität eines Ellipsoids
\mathbf{e}	Einheitsvektor
E	Energie
\mathbf{E}	elektrischer Feldstärkevektor
ϵ	Energie eines stationären Zustands
ϵ_1, ϵ_2	Real- bzw. Imaginärteil der relativen Permittivität des Feskörpers
ϵ_m	Permittivität des umgebenden Mediums
f	Oszillatorenstärke
g, \mathbf{g}	elektronischer g -Faktor bzw. elektronische g -Matrix
g_N	g -Matrix des Kerns
Γ	vereihlichende Größe der elektrischen Felstärke E_z und der magnetischen Flussdichte B_z in z -Richtung
\hat{h}^{SR}	effektiver skalarrelativistischer Einelektronen-Hamiltonoperator
$\hat{\mathcal{H}}$	Hamiltonoperator
I	(Strahlungs-)Intensität bzw. Stromstärke
$\hat{\mathbf{I}}$	Kernspindrehimpulsvektoroperator
J, \mathbf{J}	Gesamtdrehimpulsquantenzahl bzw. -vektor bzw. Kernspin-Kernspinkopplungstensor
k	Geschwindigkeitskonstante
m	Masse
M_J	magnetische Gesamtdrehimpulsquantenzahl
M_S	magnetische Gesamspindrehimpulsquantenzahl
$\hat{\boldsymbol{\mu}}$	Dipolmomentvektoroperator
$\boldsymbol{\mu}_{\text{el}}, \boldsymbol{\mu}_{\text{mag}}$	elektrischer bzw. magnetischer Dipolmomentvektor

$\bar{\mu}_{\text{el},z}, \bar{\mu}_{\text{mag},z}$	Projektion des elektrischen bzw. magnetischen Dipolmomentvektors eines Teilchens auf die z -Achse
$\langle \mu_{\text{el},z} \rangle, \langle \mu_{\text{mag},z} \rangle$	Ensemblemittelwert der Projektion des elektrischen bzw. magnetischen Dipolmomentvektors auf die z -Achse
$\boldsymbol{\mu}_{\text{el},0}, \boldsymbol{\mu}_{\text{mag},0}$	permanenter elektrischer bzw. magnetischer Dipolmomentvektor
$\boldsymbol{\mu}_{\text{el,ind}}$	induzierter elektrischer Dipolmomentvektor
μ_{fi}	Übergangsdipolmoment der Anregung $ f\rangle \leftarrow i\rangle$
n	Anzahl der (Valenz-)Elektronen bzw. Anzahl der Photonen bzw. rovibratorische Zustandssumme
N	Anzahl der Atome bzw. der Vertices eines Polyeders
$\tilde{\nu}$	Wellenzahl
∇	Nabla-Vektoroperator
\hat{l}	Einelektronen-Bahndrehimpulsvektoroperator
L, \mathbf{L}	Gesamtbahndrehimpulsquantenzahl bzw. -vektor
λ	Wellenlänge
ω	Kreisfrequenz
p_{ad}	Spin-Flip-Wahrscheinlichkeit an verbotenen Zustandskreuzungen
\mathbf{p}	Impulsvektor
P_{fi}	Besetzungswahrscheinlichkeit der Anregung $ f\rangle \leftarrow i\rangle$
ϕ	Photonenfluenz bzw. Einteilchenwellenfunktion
ψ	(elektronische) Vielteilchenwellenfunktion
Ψ	Produktwellenfunktion elektronischer und nuklearer Freiheitsgrade
q	Ladung
q_m^{\ominus}	molekulare Zustandssumme unter Standardbedingungen
\mathbf{Q}	Kern-Quadrupolkopplungstensor
r_s	Wigner-Seitz-Radius
$R, \hat{\mathbf{R}}$	Rotationsdrehimpulsquantenzahl bzw. -vektoroperator
\mathbf{R}	Raumkoordinatenvektor des Kerns
ρ	Dipolmomentverteilungsfunktion bzw. rovibratorische Zustandssdichte
ρ_S	spektrale Energiedichte
s	Entartungsfaktor entlang eines Reaktionspfads
\hat{s}	Einelektronen-Spindrehimpulsvektoroperator
$S, \mathbf{S}, \hat{\mathbf{S}}$	Gesamtspindrehimpulsquantenzahl bzw. -vektor bzw. -vektoroperator
σ	Absorptionsquerschnitt
$\boldsymbol{\sigma}$	elektronischer Spinkoordinatenvektor
t	Zeit
T	Temperatur
U	Spannung
v	Schwingungsquantenzahl
\mathbf{v}	Geschwindigkeitsvektor
V	Volumen
x, y, z	Kartesische Raumkoordinaten (vektoriell: \mathbf{r})
\mathbf{x}	elektronischer Koordinatenvektor (umfasst Raum- und Spinkoordinaten)
ξ	effektiver radialer Operator der Spin-Bahn-Kopplung
\hat{z}	effektiver Operator der <i>spin-orbit mean field theory</i>
Z	Kernladungszahl

Literaturverzeichnis

- [1] A. Krüger, *Neue Kohlenstoffmaterialien: Eine Einführung* (Teubner, Wiesbaden, 2007).
- [2] H. Haberland, *Clusters of Atoms and Molecules: Theory, Experiment, and Clusters of Atoms* (Springer, Heidelberg, 1994).
- [3] E. Roduner, *Nanosopic Materials: Size-Dependent Phenomena* (Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2006).
- [4] L. Bergmann und C. Schaefer, *Lehrbuch der Experimentalphysik Band 5: Gase, Nanosysteme, Flüssigkeiten*, Berlin, 2006.
- [5] G. von Helden et al., „Carbon Cluster Cations With up to 84 Atoms: Structures, Formation, Mechanism, and Reactivity“, *J. Phys. Chem.* **97**, 8182–8192 (1993).
- [6] A. van Orden und R. J. Saykally, „Small Carbon Clusters: Spectroscopy, Structure, and Energetics“, *Chem. Rev.* **98**, 2313–2357 (1998).
- [7] V. Queneau und S. C. Sevov, „Ge₉⁴⁻: A Deltahedral Zintl Ion Now Made in the Solid-State“, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **36**, 1754–1756 (1997).
- [8] M. F. Jarrold et al., „Silicon Cluster Ions: Evidence for a Structural Transition“, *Phys. Rev. Lett.* **67**, 2994–2997 (1991).
- [9] J. Hunter, J. L. Fye und M. F. Jarrold, „Structural Transitions in Size-Selected Germanium Cluster Ions“, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2063–2066 (1994).
- [10] A. A. Shvartsburg und M. F. Jarrold, „Tin Clusters Adopt Prolate Geometries“, *Phys. Rev. A* **60**, 1235–1239 (1999).
- [11] A. A. Shvartsburg und M. F. Jarrold, „Transition From Covalent to Metallic Behavior in Group-14 Clusters“, *Chem. Phys. Lett.* **317**, 615–618 (2000).
- [12] W. A. de Heer et al., „Electronic Shell Structure and Metal Clusters“, *Solid State Phys.* **40**, 93–181 (1987).
- [13] W. A. de Heer, „The Physics of Simple Metal Clusters: Experimental Aspects and Simple Models“, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611–676 (1993).
- [14] K. Wade, „The Structural Significance of the Number of Skeletal Bonding Electron-Pairs in Carboranes, the Higher Boranes and Borane Anions, and Various Transition-Metal Carbonyl Cluster Compounds“, *J. Chem. Soc. D*, 792–793 (1971).
- [15] D. M. P. Mingos, „A General Theory for Cluster and Ring Compounds of the Main Group and Transition Elements“, *Nat. Phys. Sci.* **236**, 99–102 (1972).
- [16] D. M. P. Mingos, „Polyhedral Skeletal Electron Pair Approach“, *Acc. Chem. Res.* **17**, 311–319 (1984).
- [17] L. F. Cui et al., „Sn₁₂²⁻: Stannaspherene“, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 8390–8391 (2006).
- [18] L. F. Cui et al., „Pb₁₂²⁻: Plumbaspherene“, *J. Phys. Chem. A* **110**, 10169–10172 (2006).
- [19] A. Hirsch, Z. Chen und H. Jiao, „Spherical Aromaticity in *I_h* Symmetrical Fullerenes: The 2(*N* + 1)² Rule“, *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 3915–3917 (2000).
- [20] J. Zhao et al., „Endohedrally Doped Cage Clusters“, *Chem. Rev.* **120**, 9021–9163 (2020).

-
- [21] J.-X. Zhang, F. K. Sheong und Z. Lin, „Structure and Bonding of Group 14 Clusters: Wade’s Rules and Beyond“, in *50th Anniversary of Electron Counting Paradigms for Polyhedral Molecules: Structure and Bonding*, hrsg. von D. M. P. Mingos (Springer, Heidelberg, 2021) Kap. 5.
- [22] P. W. Dunk et al., „The Smallest Stable Fullerene, M@C₂₈ (M = Ti, Zr, U): Stabilization and Growth from Carbon Vapor“, *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 9380–9389 (2012).
- [23] A. A. Popov, S. Yang und L. Dunsch, „Endohedral Fullerenes“, *Chem. Rev.* **113**, 5989–6113 (2013).
- [24] V. Kumar und Y. Kawazoe, „Metal-Encapsulated Fullerenelike and Cubic Caged Clusters of Silicon“, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 045503 (2001).
- [25] H. Tsunoyama et al., „Development of Integrated Dry-Wet Synthesis Method for Metal Encapsulating Silicon Cage Superatoms of M@Si₁₆ (M = Ti and Ta)“, *J. Phys. Chem. C* **121**, 20507–20516 (2017).
- [26] M. D. Morse et al., „Spectroscopic Studies of the Jet-Cooled Copper Trimer“, *J. Chem. Phys.* **79**, 5316–5328 (1983).
- [27] P. Y. Cheng et al., „Resonance-Enhanced Photodissociation Spectroscopy of Mass-Selected Metal Cluster Cations“, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Process.* **102**, 67–80 (1990).
- [28] R. L. Johnston, „Evolving Better Nanoparticles: Genetic Algorithms for Optimising Cluster Geometries“, *Dalton Trans.*, 4193–4207 (2003).
- [29] G. Mie, „Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metallösungen“, *Ann. Phys.* **25**, 377–445 (1908).
- [30] R. Gans, „Über die Form ultramikroskopischer Goldteilchen“, *Ann. Phys.* **37**, 881–900 (1912).
- [31] M. Quinten, *Optical Properties of Nanoparticle Systems: Mie and Beyond* (Wiley-VCH, Weinheim, 2011).
- [32] J. C. Idrobo et al., „First-Principles Absorption Spectra of Si_n (n = 20–28) Clusters: Time-Dependent Local-Density Approximation versus Predictions From Mie Theory“, *Phys. Rev. B* **74**, 153410 (2006).
- [33] A. Lehr, M. Jäger und R. Schäfer, „Optical Properties of Si_n⁺ (n = 6 – 100) Clusters: The Approach to Bulk Behavior“, *J. Phys. Chem. C* **124**, 1070–1076 (2020).
- [34] A. Lehr et al., „Optical Absorption and Shape Transition in Neutral Sn_N Clusters with N ≤ 40: A Photodissociation Spectroscopy and Electric Beam Deflection Study“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**, 11616–11635 (2022).
- [35] A. Shayeghi, R. L. Johnston und R. Schäfer, „Evaluation of Photodissociation Spectroscopy as a Structure Elucidation Tool for Isolated Clusters: A Case Study of Ag₄⁺ and Au₄⁺“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 19715–19723 (2013).
- [36] A. Lehr et al., „Optical Absorption of Atomically-Precise Sn₁₄ Nanoclusters: The Antagonistic Interplay of Ligand-Stabilization, Molecular Symmetry, and Solvatochromism“, *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 7827–7831 (2020).
- [37] S. Heiles und R. Schäfer, *Dielectric Properties of Isolated Clusters: Beam Deflection Studies* (Springer, Heidelberg, 2014).
- [38] S. Schäfer et al., „Structure and Electric Properties of Sn_N Clusters (N = 6 – 20) from Combined Electric Deflection Experiments and Quantum Theoretical Studies“, *J. Phys. Chem. A* **112**, 12312–12319 (2008).
- [39] S. Heiles, S. Schäfer und R. Schäfer, „On the Rotational Temperature and Structure Dependence of Electric Field Deflection Experiments: A Case Study of Germanium Clusters“, *J. Chem. Phys.* **135**, 034303 (2011).

-
- [40] D. A. Götz et al., „Gas Phase Structures of Bare Si₈ and Si₁₁ Clusters from Molecular Beam Electric Deflection Experiments“, J. Chem. Phys. **136**, 186101 (2012).
- [41] D. A. Götz et al., „Structural Evolution and Metallicity of Lead Clusters“, Nanoscale **8**, 11153–11160 (2016).
- [42] W. Gerlach und O. Stern, „Der experimentelle Nachweis der Richtungsquantelung im Magnetfeld“, Z. Phys. **9**, 349–352 (1922).
- [43] U. Rohrmann und R. Schäfer, „Stern-Gerlach Experiments on Mn@Sn₁₂: Identification of a Paramagnetic Superatom and Vibrationally Induced Spin Orientation“, Phys. Rev. Lett. **111**, 133401 (2013).
- [44] F. Rivic et al., „Joint Electric and Magnetic Beam Deflection Experiments and Quantum Chemical Studies of MSn₁₂ Clusters (M = Al, Ga, In): On the Interplay of Geometric Structure and Magnetic Properties in Nanoalloys“, Faraday Discuss. **242**, 231–251 (2022).
- [45] A. Lehr, F. Rivic und R. Schäfer, „Enhanced Electronic *g*-Factors in Magic Number Main Group Bimetallic Nanoclusters“, J. Am. Chem. Soc. **145**, 2070–2074 (2023).
- [46] M. F. Jarrold und K. M. Creegan, „Optical Spectroscopy of Metal Clusters: Cu₄⁺“, Chem. Phys. Lett. **166**, 116–122 (1990).
- [47] U. Ray et al., „Photodissociation Kinetics of Aluminum Cluster Ions: Determination of Cluster Dissociation Energies“, J. Chem. Phys. **91**, 2912–2921 (1989).
- [48] M. F. Jarrold und K. M. Creegan, „Photodissociation of Copper Clusters, Cu_{*n*}⁺ (*n* = 3 – 8), in the 370-710 nm Wavelength Region“, Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. **102**, 161–181 (1990).
- [49] S. Schäfer, „Der Stark-Effekt als Werkzeug zur Strukturaufklärung isolierter Cluster“, Diss. (Technical University of Darmstadt, 2008).
- [50] W. C. Wiley und I. McLaren, „Time-of-Flight Mass Spectrometer with Improved Resolution“, Rev. Sci. Instrum. **26**, 956–963 (1955).
- [51] D. Bahat et al., „Generation and Detection of Intense Cluster Beams“, J. Phys. Chem. **91**, 2460–2462 (1987).
- [52] A. Shayeghi, „Bindungsverhältnisse und optisches Verhalten kleinster Gold-Silber-Legierungsbau- steine“, Diss. (Technical University of Darmstadt, 2016).
- [53] M. Jäger, „Optoelektronische Eigenschaften molekularer Halbleitersysteme“, Diss. (Technical University of Darmstadt, 2021).
- [54] R. W. Boyd, *Nonlinear Optics*, 4. Aufl. (Academic Press, London, 2020).
- [55] M. Jäger et al., „Chemical Bonding in Initial Building Blocks of Semiconductors: Geometrical Structures and Optical Absorption Spectra of Isolated CdSe₂⁺ and Cd₂Se₂⁺ Species“, J. Chem. Phys. **149**, 244308 (2018).
- [56] S. Yoshida und K. Fuke, „Photoionization Studies of Germanium and Tin Clusters in the Energy Region of 5.0-8.8 eV: Ionization Potentials for Ge_{*n*} (*n* = 2 – 57) and Sn_{*n*} (*n* = 2 – 41)“, J. Chem. Phys. **111**, 3880–3890 (1999).
- [57] T. M. Fuchs, „Spindynamik dotierter Zinncluster im Molekularstrahl“, Diss. (Technical University of Darmstadt, 2021).
- [58] T. M. Fuchs, F. Rivic und R. Schäfer, „Determining the Translational and Internal Temperatures of Isolated Metal Clusters: A Comprehensive Approach Based on Molecular-Beam-Deflection Experiments“, Phys. Rev. A **104**, 012820 (2021).

-
- [59] L. P. Maguire, S. Szilagyí und R. E. Scholten, „High Performance Laser Shutter Using a Hard Disk Drive Voice-Coil Actuator“, *Rev. Sci. Instrum.* **75**, 3077–3079 (2004).
- [60] R. E. Scholten, „Enhanced Laser Shutter Using a Hard Disk Drive Rotary Voice-Coil Actuator“, *Rev. Sci. Instrum.* **78**, 026101 (2007).
- [61] N. F. Ramsey, *Molecular Beams* (Oxford University Press, Oxford, 1956).
- [62] H. D. Pauly, *Atom, Molecule, and Cluster Beams I: Basic Theory, Production and Detection of Thermal Energy Beams* (Springer, Heidelberg, 2000).
- [63] I. I. Rabi et al., „The Molecular Beam Resonance Method for Measuring Nuclear Magnetic Moments: The Magnetic Moments of ${}^6\text{Li}$, ${}^7\text{Li}$ and ${}^{19}\text{F}$ “, *Phys. Rev.* **55**, 526–535 (1939).
- [64] T. M. Fuchs und R. Schäfer, „Molecular Beam Magnetic Resonance Coupled with a Cryogenically Cooled, Pulsed Laser Vaporization Source and Time-of-Flight Mass Spectrometry“, *Meas. Sci. Technol.* **32**, 035502 (2021).
- [65] F. Rivic, T. M. Fuchs und R. Schäfer, „Discriminating the Influence of Thermal Excitation and the Presence of Structural Isomers on the Stark and Zeeman Effect of AlSn_{12} Clusters by Combined Electric and Magnetic Beam Deflection Experiments“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 9971–9979 (2021).
- [66] S. Schäfer und R. Schäfer, „Dielectric Response of Germanium Clusters“, *Phys. Rev. B* **77**, 205211 (2008).
- [67] S. Schäfer et al., „Electric Deflection Studies on Lead Clusters“, *J. Chem. Phys.* **129**, 044304 (2008).
- [68] S. Heiles, S. Schäfer und R. Schäfer, „Mass Spectrometry and Beam Deflection Studies of Tin-Lead Nanoalloy Clusters“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 247–253 (2010).
- [69] S. M. Kast, S. Schäfer und R. Schäfer, „Thermally Induced Polarizabilities and Dipole Moments of Small Tin Clusters“, *J. Chem. Phys.* **136**, 134320 (2012).
- [70] D. A. Götz, S. Heiles und R. Schäfer, „Polarizabilities of Si_N ($N = 8 - 75$) Clusters From Molecular Beam Electric Deflection Experiments“, *Eur. Phys. J. D* **66**, 293 (2012).
- [71] S. Schäfer und R. Schäfer, „New Molecular Cage Clusters of Pb by Encapsulation of Mg“, *ChemPhysChem* **9**, 1925–1929 (2008).
- [72] S. Heiles, R. L. Johnston und R. Schäfer, „Bismuth-Doped Tin Clusters: Experimental and Theoretical Studies of Neutral Zintl Analogues“, *J. Phys. Chem. A* **116**, 7756–7764 (2012).
- [73] U. Rohrmann, P. Schwerdtfeger und R. Schäfer, „Atomic Domain Magnetic Nanoalloys: Interplay Between Molecular Structure and Temperature Dependent Magnetic and Dielectric Properties in Manganese Doped Tin Clusters“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 23952–23966 (2014).
- [74] M. Gleditsch, T. M. Fuchs und R. Schäfer, „N-Doping at the Sub-Nanoscale: Dielectric and Magnetic Response of Neutral Phosphorus-Doped Tin Clusters“, *J. Phys. Chem. A* **123**, 1434–1444 (2019).
- [75] M. Gleditsch et al., „Gold Doping of Tin Clusters: Exo- vs. Endohedral Complexes“, *Nanoscale* **11**, 12878–12888 (2019).
- [76] M. Gleditsch et al., „Doping Effects on the Geometric and Electronic Structure of Tin Clusters“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, 24478–24488 (2019).
- [77] T. M. Fuchs, M. Gleditsch und R. Schäfer, „Local Coordination Numbers of up to 19 in Gadolinium-Tin Alloy Nanoclusters“, *J. Chem. Phys.* **153**, 164308 (2020).
- [78] G. F. Bertsch und K. Yabana, „Cold Cluster Ferromagnetism“, *Phys. Rev. A* **49**, 1930–1932 (1994).

-
- [79] M. Schnell, C. Herwig und J. A. Becker, „Analysis of Semiconductor Cluster Beam Polarization Taking Small Permanent Dipole Moments into Account“, *Z. Phys. Chem.* **217**, 1003–1030 (2003).
- [80] P. M. P. Langevin, „Sur la théorie du magnétisme“, *J. Phys. Theor. Appl.* **4**, 678–693 (1905).
- [81] T. L. Hill, *An Introduction to Statistical Thermodynamics* (Dover Publications, New York, 1986).
- [82] C. H. Townes und A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy* (Dover Publications, New York, 1975).
- [83] H. W. Kroto, *Molecular Rotation Spectra* (Dover Publications, New York, 2003).
- [84] Y. P. Chang et al., „Spatially-Controlled Complex Molecules and Their Applications“, *Int. Rev. Phys. Chem.* **34**, 557–590 (2015).
- [85] J. Wang et al., „Spatial Separation of the Conformers of Methyl Vinyl Ketone“, *J. Phys. Chem. A* **124**, 8341–8345 (2020).
- [86] P. Dugourd et al., „Molecular Dynamics Simulations of Molecular Beam Deflection Experiments“, *Chem. Phys. Lett.* **423**, 13–16 (2006).
- [87] D. M. Cox et al., „Aluminum Clusters: Magnetic Properties“, *J. Chem. Phys.* **84**, 4651–4656 (1986).
- [88] C. Zener, „Non-Adiabatic Crossing of Energy Levels“, *Proc. Roy. Soc. A* **137**, 696–702 (1932).
- [89] R. F. Curl, „The Relationship Between Electron Spin Rotation Coupling Constants and g -Tensor Components“, *Mol. Phys.* **9**, 585–597 (1965).
- [90] T. M. Fuchs und R. Schäfer, „Double Stern-Gerlach Experiments on Mn@Sn_{12} : Refocusing of a Paramagnetic Superatom“, *Phys. Rev. A* **98**, 063411 (2018).
- [91] H. Lueken, *Magnetochemie: Eine Einführung in Theorie und Anwendung* (Teubner, Stuttgart, 1999).
- [92] U. Rohrmann, S. Schäfer und R. Schäfer, „Size- and Temperature-Dependent Magnetic Response of Molecular Cage Clusters: Manganese-Doped Tin Clusters“, *J. Phys. Chem. A* **113**, 12115–12121 (2009).
- [93] X. Xu et al., „Magnetic Moments and Adiabatic Magnetization of Free Cobalt Clusters“, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 237209 (2005).
- [94] T. M. Fuchs und R. Schäfer, „Effect of Vibrational Excitation and Spin-Rotation Coupling on Stern-Gerlach Experiments: A Detailed Case Study on GdSn_{15} as an Asymmetric Rotor“, *Phys. Rev. A* **100**, 012512 (2019).
- [95] R. Schinke, *Photodissociation Dynamics: Spectroscopy and Fragmentation of Small Polyatomic Molecules* (Cambridge University Press, Cambridge, 1993).
- [96] H. Haken und H. C. Wolf, *Molekülphysik und Quantenchemie: Einführung in die experimentellen und theoretischen Grundlagen*, 5. Aufl. (Springer, Heidelberg, 2006).
- [97] P. F. Bernath, *Spectra of Atoms and Molecules*, 3. Aufl. (Oxford University Press, Oxford, 2016).
- [98] R. Loudon, *The Quantum Theory of Light*, 3. Aufl. (Oxford University Press, Oxford, 2000).
- [99] U. Kreibig und M. Vollmer, *Optical Properties of Metal Clusters* (Springer, Heidelberg, 1995).
- [100] W. Thomas, „Über die Zahl der Dispersionselektronen, die einem stationären Zustande zugeordnet sind (Vorläufige Mitteilung)“, *Naturwissenschaften* **13**, 627 (1925).
- [101] F. Reiche und W. Thomas, „Über die Zahl der Dispersionselektronen, die einem stationären Zustand zugeordnet sind“, *Z. Phys.* **34**, 510–525 (1925).
- [102] W. Kuhn, „Über die Gesamtstärke von einem Zustande ausgehenden Absorptionslinien“, *Z. Phys.* **33**, 408–412 (1925).

-
- [103] A. N. Heays, A. D. Bosman und E. F. van Dishoeck, „Photodissociation and Photoionisation of Atoms and Molecules of Astrophysical Interest“, *Astron. Astrophys.* **602**, 1–62 (2017).
- [104] J. L. McHale, *Molecular Spectroscopy*, 2. Aufl. (CRC Press, Boca Raton, 2017).
- [105] E. F. van Dishoeck und R. Visser, „Molecular Photodissociation“, in *Laboratory Astrochemistry: From Molecules Throuh Nanoparticles to Grains*, hrsg. von S. Schlemmer et al. (Wiley-VCH, Weinheim, 2015) Kap. 4.
- [106] G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure: III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules*, 2. Aufl. (Krieger Publishing, Malabar, 1966).
- [107] A. J. Dobbyn, D. H. Mordaunt und R. Schinke, „Molecular Photodissociation“, in *Springer Handbook of Atomic, Molecular, and Optical Physics*, hrsg. von G. W. F. Drake (Springer, Heidelberg, 2006) Kap. 34.
- [108] A. Jabłoński, „Efficiency of Anti-Stokes Fluorescence in Dyes“, *Nature* **131**, 839–840 (1933).
- [109] M. Olivucci, *Computational Photochemistry* (Elsevier, Amsterdam, 2005).
- [110] H.-D. Meyer, F. Gatti und G. A. Worth, *Multidimensional Quantum Dynamics: MCTDH Theory and Applications* (Wiley-VCH, Weinheim, 2009).
- [111] F. Gatti, *Molecular Quantum Dynamics: From Theory to Applications* (Springer, Heidelberg, 2014).
- [112] L. González und R. Lindh, *Quantum Chemistry and Dynamics of Excited States: Methods and Applications* (John Wiley und Sons, Hoboken, 2021).
- [113] M. Baer, *Beyond Born-Oppenheimer: Conical Intersections and Electronic Nonadiabatic Coupling Terms* (John Wiley und Sons, Hoboken, 2006).
- [114] H. Eyring, „The Activated Complex in Chemical Reactions“, *J. Chem. Phys.* **3**, 107–135 (1935).
- [115] O. K. Rice und H. C. Ramsperger, „Theories of Unimolecular Gas Reactions at Low Pressures“, *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 1617–1629 (1927).
- [116] L. S. Kassel, „Studies in Homogeneous Gas Reactions I“, *J. Phys. Chem.* **32**, 225–242 (1928).
- [117] R. A. Marcus, „Unimolecular Dissociations and Free Radical Recombination Reactions“, *J. Chem. Phys.* **20**, 359–364 (1952).
- [118] M. Broyer et al., „Size-Selective Depletion Spectroscopy of Predissociated States of Na₃“, *Phys. Rev. Lett.* **57**, 1851–1854 (1986).
- [119] A. O’Keefe et al., „Cavity Ring Down Dye Laser Spectroscopy of Jet-Cooled Metal Clusters : Cu₂ and Cu₃“, *Chem. Phys. Lett.* **172**, 214–218 (1990).
- [120] Š. Vajda et al., „Observation of Predissociated Excited States in Mixed Alkali Trimer Clusters Na₂K and K₂Na: Time-Resolved Spectroscopy of Bound-Free Transitions“, *J. Phys. Chem. A* **5639**, 4066–4068 (1998).
- [121] M. D. Morse, „Predissociation Measurements of Bond Dissociation Energies“, *Acc. Chem. Res.* **52**, 119–126 (2019).
- [122] R. G. Gilbert und S. C. Smith, *Theory of Unimolecular and Recombination Reactions* (Blackwell Scientific Publications, Oxford, 1990).
- [123] T. Baer und W. L. Hase, *Unimolecular Reaction Dynamics: Theory and Experiments* (Oxford University Press, Oxford, 1996).
- [124] T. Beyer und D. F. Swinehart, „Algorithm 448: Number of Multiply-Restricted Partitions“, *Commun. ACM* **16**, 379 (1973).

-
- [125] F. Neese und E. I. Solomon, „Interpretation and Calculation of Spin-Hamiltonian Parameters in Transition Metal Complexes“, in *Magnetism: Molecules to Materials IV: Nanosized Magnetic Materials*, hrsg. von J. S. Miller und M. Drillon (Wiley-VCH, Weinheim, 2001) Kap. 9.
- [126] W. Liu, *Handbook of Relativistic Quantum Chemistry* (Springer, Weinheim, 2017).
- [127] K. G. Dyall und K. Fægri, *Introduction to Relativistic Quantum Chemistry* (Oxford University Press, Oxford, 2007).
- [128] M. Reiher und A. Wolf, *Relativistic Quantum Chemistry: The Fundamental Theory of Molecular Science*, 2. Aufl. (Wiley-VCH, Weinheim, 2015).
- [129] B. A. Heß et al., „A Mean-Field Spin-Orbit Method Applicable to Correlated Wavefunctions“, *Chem. Phys. Lett.* **251**, 365–371 (1996).
- [130] F. Neese, „Efficient and Accurate Approximations to the Molecular Spin-Orbit Coupling Operator and Their Use in Molecular g -Tensor Calculations“, *J. Chem. Phys.* **122**, 034107 (2005).
- [131] F. Neese und E. I. Solomon, „Calculation of Zero-Field Splittings, g -Values and the Relativistic Nephelauxetic Effect in Transition Metal Complexes: Application to High-Spin Ferric Complexes“, *Inorg. Chem.* **37**, 6568–6582 (1998).
- [132] R. McWeeny, *Methods of Molecular Quantum Mechanics*, 2. Aufl. (Academic Press, San Diego, 1992).
- [133] F. Neese, „Metal and Ligand Hyperfine Couplings in Transition Metal Complexes: The Effect of Spin-Orbit Coupling as Studied by Coupled Perturbed Kohn-Sham Theory“, *J. Chem. Phys.* **118**, 3939–3948 (2003).
- [134] F. Neese, „Quantum Chemistry and EPR Parameters“, in *EPR Spectroscopy: Fundamentals and Methods*, hrsg. von D. Goldfarb und S. Stoll (John Wiley und Sons, Chichester, 2018) Kap. 7.
- [135] J. E. Harriman, *Theoretical Foundations of Electron Spin Resonance* (Academic Press, New York, 1978).
- [136] T. Helgaker, P. Jørgensen und J. Olsen, *Molecular Electronic-Structure Theory* (John Wiley und Sons, Hoboken, 2000).
- [137] I. Shavitt und R. J. Bartlett, *Many-Body Methods in Chemistry and Physics: MBPT and Coupled-Cluster Theory* (Cambridge University Press, Cambridge, 2009).
- [138] C. A. Ullrich, *Time-Dependent Density-Functional Theory: Concepts and Applications* (Oxford University Press, Oxford, 2012).
- [139] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 3. Aufl. (John Wiley und Sons, Chichester, 2017), S. 624.
- [140] F. Baletto und R. Ferrando, „Structural Properties of Nanoclusters: Energetic, Thermodynamic, and Kinetic Effects“, *Rev. Mod. Phys.* **77**, 371–423 (2005).
- [141] W. Branz et al., „Structural Transition in $(C_{60})_n$ Clusters“, *Phys. Rev. B* **66**, 094107 (2002).
- [142] S. Heiles, „Strukturdiskriminierung kleiner anorganischer Cluster durch evolutionäre Algorithmen in Kombination mit elektrischen Ablenkmessungen“, Diss. (Technical University of Darmstadt, 2012).
- [143] M. Jäger, R. Schäfer und R. L. Johnston, „GIGA: A Versatile Genetic Algorithm for Free and Supported Clusters and Nanoparticles in the Presence of Ligands“, *Nanoscale* **11**, 9042–9052 (2019).
- [144] A. Shayeghi et al., „Pool-BCGA: A Parallelised Generation-Free Genetic Algorithm for the *ab initio* Global Optimisation of Nanoalloy Clusters“, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 2104–2112 (2015).

-
- [145] J. B. Davis et al., „The Birmingham Parallel Genetic Algorithm and its Application to the Direct DFT Global Optimisation of Ir_N (N = 10 – 20) Clusters“, *Nanoscale* **7**, 14032–14038 (2015).
- [146] M. A. L. Marques et al., *Fundamentals of Time-Dependent Density Functional Theory* (Springer, Heidelberg, 2012).
- [147] R. S. Mulliken, „Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions I“, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833–1840 (1955).
- [148] R. L. Martin, „Natural Transition Orbitals“, *J. Chem. Phys.* **118**, 4775–4777 (2003).
- [149] F. Rivic, A. Lehr und R. Schäfer, „Scaling of the Permanent Electric Dipole Moment in Isolated Silicon Clusters with Near-Spherical Shape“, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **10**. 1039/d3cp00926b (2023).
- [150] A. Dreuw und M. Head-Gordon, „Single-Reference *ab initio* Methods for the Calculation of Excited States of Large Molecules“, *Chem. Rev.* **105**, 4009–4037 (2005).
- [151] F. Neese, „Prediction of Electron Paramagnetic Resonance *g*-Values Using Coupled Perturbed Hartree-Fock and Kohn-Sham Theory“, *J. Chem. Phys.* **115**, 11080–11096 (2001).
- [152] M. Kaupp et al., „Density Functional Calculations of Electronic *g*-Tensors for Semiquinone Radical Anions: The Role of Hydrogen Bonding and Substituent Effects“, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 2709–2722 (2002).
- [153] C. Remenyi und M. Kaupp, „Where is the Spin? Understanding Electronic Structure and *g*-Tensors for Ruthenium Complexes with Redox-Active Quinonoid Ligands“, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 11399–11413 (2005).
- [154] M. Witwicki, „Theoretical Characterisation of Phosphinyl Radicals and Their Magnetic Properties: *g*-Matrix“, *ChemPhysChem* **16**, 1912–1925 (2015).
- [155] S. Schott et al., „Tuning the Effective Spin-Orbit Coupling in Molecular Semiconductors“, *Nat. Commun.* **8**, 15200 (2017).
- [156] D. Ganyushin und F. Neese, „First-Principles Calculations of Zero-Field Splitting Parameters“, *J. Chem. Phys.* **125**, 024103 (2006).
- [157] S. K. Singh, M. Atanasov und F. Neese, „Challenges in Multireference Perturbation Theory for the Calculations of the *g*-Tensor of First-Row Transition-Metal Complexes“, *J. Chem. Theory Comput.* **14**, 4662–4677 (2018).
- [158] S. Vancoillie, P. Å. Malmqvist und K. Pierloot, „Calculation of EPR *g*-Tensors for Transition-Metal Complexes Based on Multiconfigurational Perturbation Theory (CASPT2)“, *ChemPhysChem* **8**, 1803–1815 (2007).
- [159] H. M. Moylan und J. J. McDouall, „Electronic *g*-Tensors in U^V Complexes - A Computational Study“, *Chem. Eur. J.* **23**, 7798–7808 (2017).
- [160] D. Ganyushin und F. Neese, „A Fully Variational Spin-Orbit Coupled Complete Active Space Self-Consistent Field Approach: Application to Electron Paramagnetic Resonance *g*-Tensors“, *J. Chem. Phys.* **138**, 104113 (2013).
- [161] A. P. Purdy et al., „Synthesis and Structure of Sn₁₄Cl₆(CH₂SiMe₃)₁₂: Toward Nanoclusters of 4-Coordinate α -Sn“, *Inorg. Chem.* **57**, 4921–4925 (2018).
- [162] S. Neukermans et al., „Extremely Stable Metal-Encapsulated AlPb₁₀⁺ and AlPb₁₂⁺ Clusters: Mass-Spectrometric Discovery and Density Functional Theory Study“, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 163401 (2004).

-
- [163] N. Drebov et al., „Structures of Tin Cluster Cations Sn_3^+ to Sn_{15}^+ “, J. Chem. Phys. **133**, 224302 (2010).
- [164] R. O. Jones, „Simulated Annealing Study of Neutral and Charged Clusters: Al_n and Ga_n “, J. Chem. Phys. **99**, 1194–1206 (1993).
- [165] F. Döppel, *Charakterisierung und Anwendung eines piezoelektrisch gesteuerten Ventils*, Techn. Ber. (Technical University of Darmstadt, 2020).
- [166] D. Schooss et al., „Photodissociation Spectroscopy of $\text{Ag}_4^+(\text{N}_2)_m$, $m = 0 - 4$ “, J. Chem. Phys. **113**, 5361–5371 (2000).
- [167] I. B. Bersuker, „Modern Aspects of the Jahn-Teller Effect Theory and Applications to Molecular Problems“, Chem. Rev. **101**, 1067–1114 (2001).
- [168] D. Majumdar et al., „Jahn-Teller and Pseudo Jahn-Teller Effects: Influences on the Electronic Structures of Small Transition, Main Group and Mixed Metal Clusters“, Struct. Chem. **31**, 7–23 (2020).
- [169] K. LaiHing et al., „Photodissociation in a Reflectron Time-of-Flight Mass Spectrometer: A Novel Mass Spectrometry/Mass Spectrometry Configuration for High-Mass Systems“, Anal. Chem. **61**, 1458–1460 (1989).
- [170] D. S. Cornett et al., „Reflectron Time-of-Flight Mass Spectrometer for Laser Photodissociation“, Rev. Sci. Instrum. **63**, 2177–2186 (1992).
- [171] K. F. Willey et al., „Cluster-Ion Photodissociation and Spectroscopy in a Reflectron Time-of-Flight Mass Spectrometer“, in *Time-of-Flight Mass Spectrometry*, hrsg. von R. J. Cotter (ACS Symposium Series, Washington, 1993) Kap. 4.
- [172] K. D. Rinnen et al., „Construction of a Shuttered Time-of-Flight Mass Spectrometer for Selective Ion Detection“, Rev. Sci. Instrum. **60**, 717–719 (1989).
- [173] R. Weinkauff et al., „Laser Tandem Mass Spectrometry in a Time-of-Flight Instrument“, Z. Naturforsch. **44a**, 1219–1225 (1989).
- [174] H. Haberland et al., „Converting a Reflectron Time-of-Flight Mass Spectrometer into a Tandem Instrument“, Rev. Sci. Instrum. **62**, 2368–2371 (1991).

Danksagung

Mein Dank gilt all denen, die mich über die letzten Jahre hinweg fachlich wie persönlich unterstützt und damit wesentlich zum Zustandekommen dieser Arbeit beigetragen haben. Namentlich seien die nachfolgenden Personen und Institutionen erwähnt.

Herrn Prof. Rolf Schäfer danke ich für den Einblick in das spannende Forschungsfeld der Cluster, sowie die Betreuung und Unterstützung während der Doktorarbeit. Das Maß an Freiheit, das einem hier in der Forschung zukommt, ist auch an Universitäten nicht selbstverständlich.

Herrn Prof. Graham A. Worth und Dr. Michael A. Parkes des University College Londons danke ich für die Gastfreundschaft und Betreuung während meines der Promotion vorausgehenden Auslandsaufenthalts, bei dem das theoretische Fundament der Photochemie ausgebaut wurde.

Dem Fonds der Chemischen Industrie danke ich für das Vertrauen in mein Forschungsvorhaben und die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Kekulé-Stipendiums.

Meinen (ehemaligen) Kollegen Dr. Thomas M. Fuchs, Dr. Martin Gleditzsch, Dr. Marc Jäger und Filip Rivic sei für die enge kollegiale und wissenschaftliche Zusammenarbeit ein besonderer Dank ausgesprochen. Des Weiteren trugen Dr. Julian Baranyai, David Büchner, Alexander Macion, Florian Neuberger, Dr. Oxana Sander, Timo Schwab, Torben Schmidt und Heike Hoffmann zu einer zwanglosen Atmosphäre bei und für deren Hilfsbereitschaft möchte ich ebenfalls danken. An dieser Stelle seien auch die Praktikanten erwähnt, die durch Forschungsarbeiten und Thesen an Teilgebieten dieser Arbeit mitgewirkt haben.

Herrn Prof. Michael C. Böhm und Dr. Gustavo G. Rondina verdanke ich das Wecken meines Interesses für die Theoretische Physikalische Chemie. Frau Prof. Vera Krewald und Dr. Armin Shayeghi sind zielführende fachliche Gespräche anzurechnen. Herrn Guido Göritz, Dr. Robert Jäger und Herrn Günther Piller verdanke ich die Unterstützung in experimentellen, die Spektroskopie und Vakuumtechnologie betreffenden Belangen.

Die Mechanik- und Elektronikwerkstatt des Fachbereichs stellen einen Eckpfeiler in der Planung und Umsetzung komplizierter Werkstücke dar, ohne deren Hilfe die Bedienung, die Instandhaltung und der Ausbau der Molekularstrahlapparatur nicht möglich gewesen wäre. Stellvertretend sei Herrn Martin Schwarz und Herrn Matthias Guse gedankt. Dr. Benjamin Juhl und Herrn Christian Griebel ist die technische Unterstützung im Zusammenhang mit dem Lichtenberg-Hochleistungsrechner zu würdigen.

Freunden und Familie danke ich herzlich für die uneingeschränkte Unterstützung und deren Verständnis dafür, mich ideell frei entfalten zu können.

Erklärungen laut Promotionsordnung

§ 8 Abs. 1 lit. c PromO

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt.

§ 8 Abs. 1 lit. d PromO

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§ 9 Abs. 1 PromO

Ich versichere hiermit, dass die vorliegende Dissertation selbstständig nur unter Verwendung der angegebenen Quellen verfasst wurde.

§ 9 Abs. 2 PromO

Diese Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Ort, Datum

Andreas Lehr

Erklärung zum Eigenanteil der Veröffentlichungen

Im Folgenden ist aufgelistet, mit welchem Anteil ich an den Veröffentlichungen beteiligt war.

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt **75%**.

1. A. Lehr, M. Jäger, R. Schäfer, Optical Properties of Si_n^+ ($n = 6 - 100$) Clusters: The Approach to Bulk Behavior, *J. Phys. Chem. C* **124**, 1070-1076 (2020).

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt **60%**.

2. A. Lehr, M. Jäger, M. Gleditzsch, F. Rivic, R. Schäfer, Optical Absorption of Atomically-Precise Sn_{14} Nanoclusters: The Antagonistic Interplay of Ligand Stabilization, Molecular Symmetry and Solvatochromism, *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 7827-7831 (2020).

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt **65%**.

3. A. Lehr, F. Rivic, M. Jäger, M. Gleditzsch, R. Schäfer, Optical Absorption and Shape Transition in Neutral Sn_N Clusters with $N \leq 40$: A Photodissociation Spectroscopy and Electric Beam Deflection Study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**, 11616-11635 (2022).

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt **40%**.

4. F. Rivic, A. Lehr, T. M. Fuchs, R. Schäfer, Joint Electric and Magnetic Beam Deflection Experiments and Quantum Chemical Studies of MSn_{12} Clusters ($M = \text{Al, Ga, In}$): On the Interplay of Geometric Structure and Magnetic Properties in Nanoalloys, *Faraday Discuss.* **242**, 231-251 (2023).

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt **65%**.

5. A. Lehr, F. Rivic, R. Schäfer, Enhanced Electronic g -Factors in Magic Number Main Group Bimetallic Nanoclusters, *J. Am. Chem. Soc.* **145**, 2070-2074 (2023).

Ort, Datum

Andreas Lehr

Erklärung zur Begutachtung der Veröffentlichungen

Weder Referent (Prof. Dr. Rolf Schäfer) noch Korreferentin (Prof. Dr. Vera Krewald) der vorliegenden kumulativen Doktorarbeit waren an der Begutachtung der nachfolgenden Veröffentlichungen beteiligt:

1. A. Lehr, M. Jäger, R. Schäfer, Optical Properties of Si_n^+ ($n = 6-100$) Clusters: The Approach to Bulk Behavior, *J. Phys. Chem. C* **124**, 1070-1076 (2020).
2. A. Lehr, M. Jäger, M. Gleditzsch, F. Rivic, R. Schäfer, Optical Absorption of Atomically-Precise Sn_{14} Nanoclusters: The Antagonistic Interplay of Ligand Stabilization, Molecular Symmetry and Solvatochromism, *J. Phys. Chem. Lett.* **11**, 7827-7831 (2020).
3. A. Lehr, F. Rivic, M. Jäger, M. Gleditzsch, R. Schäfer, Optical Absorption and Shape Transition in Neutral Sn_N Clusters with $N \leq 40$: A Photodissociation Spectroscopy and Electric Beam Deflection Study, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**, 11616-11635 (2022).
4. F. Rivic, A. Lehr, T. M. Fuchs, R. Schäfer, Joint Electric and Magnetic Beam Deflection Experiments and Quantum Chemical Studies of MSn_{12} Clusters ($M = \text{Al, Ga, In}$): On the Interplay of Geometric Structure and Magnetic Properties in Nanoalloys, *Faraday Discuss.* **242**, 231-251 (2023).
5. A. Lehr, F. Rivic, R. Schäfer, Enhanced Electronic g -Factors in Magic Number Main Group Bimetallic Nanoclusters, *J. Am. Chem. Soc.* **145**, 2070-2074 (2023).

Ort, Datum

Referent
(Prof. Dr. Rolf Schäfer)

Korreferentin
(Prof. Dr. Vera Krewald)