

Einfluss der Größe und Zusammensetzung auf die dielektrischen und magnetischen Eigenschaften von reinen und dotierten Tetrelclustern

Molekularstrahlableitexperimente in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen

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

Genehmigte Dissertation von Filip Rivic aus Offenbach am Main

Tag der Einreichung: 29. Mai 2024, Tag der Prüfung: 15. Juli 2024

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



TECHNISCHE
UNIVERSITÄT
DARMSTADT

Fachbereich Chemie
Eduard-Zintl-Institut für
Anorganische und
Physikalische Chemie
Arbeitskreis Prof. Schäfer

Einfluss der Größe und Zusammensetzung auf die dielektrischen und magnetischen Eigenschaften von reinen und dotierten Tetrelclustern
Molekularstrahlablexperimente in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen

Genehmigte Dissertation von Filip Rivic

1. Gutachten: Prof. Dr. Rolf Schäfer
2. Gutachten: Prof. Dr. Vera Krewald

Tag der Einreichung: 29. Mai 2024

Tag der Prüfung: 15. Juli 2024

Darmstadt, Technische Universität Darmstadt

Jahr der Veröffentlichung der Dissertation auf TUprints: 2024

Urheberrechtlich geschützt/ In Copyright:
<https://rightsstatements.org/page/InC/1.0/>

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden die dielektrischen und magnetischen Eigenschaften von reinen und dotierten neutralen Clustern aus Elementen der vierten Hauptgruppe des Periodensystems, die als Tetrele bezeichnet werden, in kryogenen Molekularstrahlablenkexperimenten systematisch in Abhängigkeit ihrer Größe und chemischer Zusammensetzung studiert. Durch die Untersuchung im Hochvakuum lassen sich die intrinsischen Eigenschaften der Cluster isoliert und unabhängig von Einflüssen der chemischen Umgebung bestimmen. Über die experimentelle Bestimmung des permanenten elektrischen Dipolmoments wird das strukturelle Wachstum der reinen Cluster analysiert, wobei bei den dotierten Clustern die magnetischen Eigenschaften im Fokus stehen. Vor allem stellt sich hierbei die Frage, unter welchen Voraussetzungen eine Aufspaltung des Clusterstrahls in diskrete Strahlkomponenten im Stern-Gerlach-Experiment stattfindet. Durch die Kopplung des Elektronenspins mit der Rotation des Clusters kann dieses Verhalten in der Regel nicht beobachtet werden, da es zur Spinrelaxation im Magnetfeld kommt. Die experimentellen Ergebnisse zu den dielektrischen und magnetischen Eigenschaften werden in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen basierend auf der Dichtefunktionaltheorie interpretiert.

Die beobachteten effektiven Polarisierbarkeiten von reinen Tetreleclustern mit über 30 Atomen, bestehend aus Si und Ge, liegen deutlich über dem Wert einer kleinen Kugel mit den dielektrischen Eigenschaften des entsprechenden Volumenmaterials. Für Si-Cluster wird sogar beobachtet, dass die Polarisierbarkeiten pro Atom mit der Größe der Cluster zunehmen, was darauf zurückzuführen ist, dass die Cluster trotz ihrer quasi-sphärischen Struktur permanente elektrische Dipolmomente besitzen. Nur im Fall von Pb-Clustern tendieren die gemessenen dielektrischen Eigenschaften ab einer Größe von etwa 50 Atomen gegen den Wert des Festkörpers. Es wird angenommen, dass diese Cluster Strukturen ausbilden, die Fragmenten der Festkörperstruktur ähneln. Eine detaillierte Untersuchung der geometrischen Struktur von kleineren Si- und Ge-Clustern zeigt, dass das Clusterwachstum bis zu einer Größe von etwa 30 Atomen eindimensional über prolate Strukturen erfolgt, die aus stabilen, sich wiederholenden Strukturbausteinen bestehen.

Für die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften werden diamagnetische Sn-Cluster von etwa 10 bis 15 Atomen einfach mit paramagnetischen Atomen dotiert. Die Dotierung mit $3d$ -Übergangsmetallen zeigt dabei, dass die magnetischen Eigenschaften nicht nur vom paramagnetischen Dotierungsatom, sondern auch von der Anzahl der diamagnetischen Sn-Atome abhängen. Hierfür sind hauptsächlich Änderungen in der Spinmultiplizität die Ursache, die auch durch das Auswechseln des Dotierungsatoms auftreten.

Bei der Dotierung von Sn-Clustern mit Triel-Atomen konnte für einen Teil der untersuchten Spezies superatomares Verhalten beobachtet werden. Hierbei wurde herausgearbeitet, wie die lokale Symmetrie im Cluster den g -Faktor beeinflusst, und damit erstmals experimentell gezeigt, welche Auswirkung die Spin-Bahn-Kopplung für das Auftreten des superatomaren Verhaltens hat.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden neben den bisher etablierten Verfahren zur Messung der elektrischen und magnetischen Ablenkung auch neue Methoden entwickelt, bei denen die magnetischen und elektrischen Felder in Kombination genutzt werden. Damit ist es möglich, die entsprechenden Ablenkexperimente an selektierten Fraktionen des Molekularstrahls durchzuführen und erstmals aufzuzeigen, wie der Stark- und Zeeman-Effekt bei molekularen Clustern zusammenhängen. Es konnte damit eindeutig nachgewiesen werden, dass für manche Cluster zwei Strukturisomere gleichzeitig im Molekularstrahl existieren.

Die hier gezeigten Untersuchungen an einer Vielzahl von reinen und dotierten Systemen geben somit einen detaillierten Einblick in das Zusammenwirken von geometrischer und elektronischer Struktur mit den magnetischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Größe und Zusammensetzung von Tetreleclustern.

Abstract

In this work the dielectric and magnetic properties of pure and doped neutral clusters made from the elements of the fourth main group from the periodic table, the tetrels, are systematically studied in cryogenic molecular beam deflection experiments regarding their size and composition. With the investigation of these properties in high-vacuum it is possible to determine the intrinsic properties without the influence of a chemical. The structural growth of the pure clusters is analyzed by experimentally determining the permanent electric dipole moment, whereas for the doped clusters the focus lies on the magnetic properties. The main question here is under what conditions the cluster beam splits into discrete beam components within the Stern-Gerlach magnet. Due to the coupling of the electron spin with the rotation of the clusters, spin relaxation takes place and the splitting in discrete beam components is normally suppressed. The experimental data regarding the dielectric and magnetic properties are discussed in combination with quantum-chemical calculations based on the density functional theory.

The observed effective polarizabilities of pure tetrel clusters with over 30 atoms containing Si and Ge are much higher than the value for a small sphere with the dielectric properties of the corresponding bulk material. For Si clusters, it is even observed that the polarizabilities per atom increase with the size of the clusters, which is due to the fact that the clusters have permanent electric dipole moments despite their quasi-spherical structure. Only in the case of Pb clusters do the measured dielectric properties tend towards the value of the bulk material above a size of around 50 atoms. It is assumed that these clusters form structures that resemble fragments of the solid state structure. A detailed investigation of the geometric structure of smaller Si and Ge clusters shows that cluster growth up to a size of about 30 atoms occurs one-dimensionally via prolate structures consisting of stable and repeating structural building blocks.

For the investigation of the magnetic properties, diamagnetic Sn clusters of about 10 to 15 atoms are singly doped with paramagnetic atoms. Doping with $3d$ transition metals shows that the magnetic properties depend not only on the paramagnetic dopant atom, but also on the number of diamagnetic Sn atoms. This is mainly due to changes in the spin multiplicity, which also occur when the dopant atom is replaced.

By doping the Sn cages with triel atoms, for most species a partially superatomic behaviour can be observed. Here, it could be seen how the local symmetry of the cluster influences the g -factor and thus demonstrated experimentally for the first time which effects the spin-orbit coupling has on the occurrence of superatomic behaviour.

As part of this work, in addition to the previously established methods for measuring electric and magnetic deflection, new methods were developed in which the magnetic and electric fields are combined. This makes it possible to carry out the deflection experiments on selected fractions of the molecular beam and to show for the first time how the Stark and Zeeman effects are related in molecular clusters. With this, it was possible to show that for some clusters two structural isomers exist simultaneously in the molecular beam.

The investigations of this many pure and doped cluster systems presented here provide a detailed insight into the interaction of the geometric and electronic structure with the magnetic properties in regard to the size and composition of tetrel clusters.

Publikationen

Die folgenden Arbeiten, die einen Teil der vorliegenden Dissertation bilden, sind bereits in internationalen *peer-review* Fachzeitschriften veröffentlicht worden:

- [F. Rivic](#) and R. Schäfer, *Magnetism of single-doped paramagnetic tin clusters studied by temperature-dependent Stern-Gerlach experiments with enhanced sensitivity: Impact of the diamagnetic ligand field and paramagnetic dopant*, Phys. Chem. Chem. Phys. **26**, 12982-12992 (2024).
- [F. Rivic](#), A. Lehr, R. Schäfer, *Dielectric Behavior and Prolate Growth Patterns of Silicon Clusters Si_N with $N = 12-30$ by Cryogenic Electric Beam Deflection*, J. Phys. Chem. A **128**, 1853-1862 (2024).
- [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).
- [F. Rivic](#), A. Lehr, T. M. Fuchs, R. Schäfer, *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. **242**, 231-251 (2023).
- [F. Rivic](#), T. M. Fuchs, 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).

Weitere Veröffentlichungen, die im Rahmen der Promotion entstanden sind, aber nicht in der vorliegenden schriftlichen Ausarbeitung eingebunden wurden, sind im Folgenden gelistet:

- 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).
- A. Lehr, F. Rivic, M. Jäger, M. Gleditzsch, R. Schäfer, *Optical Absorption and Shape Transition in Neutral Sn_N Clusters with $N \leq 40$ Clusters: A Photodissociation Spectroscopy and Electric Beam Deflection Study*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**, 11616-11635 (2022).
- T. M. Fuchs, F. Rivic, 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).
- 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 (2020).

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Cluster in inhomogenen Feldern	3
2.1	Beschreibung der elektrischen Ablenkung	4
2.2	Beschreibung der magnetischen Ablenkung	8
3	Quantenchemische Methoden	14
4	Experimentalteil	16
4.1	Messaufbau und Ablauf der Ablenkexperimente	16
4.2	Messmethoden	18
5	Elektrische Dipolmomente reiner nanoskaliger Tetrelcluster	22
5.1	Untersuchung des prolaten Wachstums kleinerer Si-Cluster	22
5.2	Größenabhängige elektrische Dipolmomente quasi-sphärischer Si-Cluster	33
5.3	Größenabhängige elektrische Dipolmomente quasi-sphärischer Ge- und Pb-Cluster	41
5.4	Strukturdiskriminierung kleinerer Ge-Cluster	43
6	Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die magnetischen Eigenschaften von einfach dotierten Sn-Clustern	50
6.1	Magnetische Eigenschaften von Sn_NTM mit $\text{TM} = \text{Cr, Mn, Fe}$	50
6.2	Dotierte Cluster mit $S=1/2$	66
7	Ausblick	105
7.1	Weiterführende Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften	105
7.2	Messungen an isomeraselektierten Clusterstrahlen	108
	Literaturverzeichnis	VI

1 Einleitung

In einem berühmten Vortrag im Jahr 1959 mit dem Titel „*There's Plenty of Room at the Bottom*“ (zu deutsch: „Viel Spielraum am Boden“) stellt Richard Feynman erstmals die Idee vor, durch die Manipulation einzelner Atome Maschinen auf mikroskopischer Ebene herzustellen [1], und legt damit die Grundlage der modernen Nanotechnologie [2, 3]. Seither wird die Untersuchung der physiko-chemischen Eigenschaften von Nanomaterialien und deren möglichen Anwendungen immer weiter vorangetrieben. Ansammlungen von ein paar wenigen bis einigen hundert Atomen, die als Cluster bezeichnet werden, sind ideale nanoskalige Modellsysteme, da sie atompräzise hergestellt werden können und somit möglich machen, den Übergang vom molekularen bis zum makroskopischen Verhalten systematisch studieren zu können [2, 4]. Da sich ihre dielektrischen und magnetischen Eigenschaften durch das Hinzufügen, Wegnehmen oder Austauschen eines einzelnen Atoms drastisch verändern können [5, 6], ist es denkbar Cluster für zukünftige Anwendungen atompräzise maßzuschneidern. Die dielektrischen Eigenschaften der Cluster sind für zukünftige Anwendungen beispielsweise bei der Energieumwandlung, der Sensorik oder der Informationstechnik [3, 7, 8] entscheidend. Aufgrund ihrer ungewöhnlichen geometrischen Strukturen sind sie dabei teilweise stärker polarisierbar als das entsprechende Volumenmaterial [9, 10]. Aber auch ihr magnetisches Verhalten ist von großem Interesse, beispielsweise für Anwendungen als Speichermedien [11, 12] oder Quantenbits [13, 14].

Die Elemente der vierten Hauptgruppe, die als Tetrel bezeichnet werden, zeichnen sich dadurch aus, dass die physikalischen Eigenschaften der makroskopischen Festkörper ausgehend vom nichtmetallischen Kohlenstoff über die Halbmetalle Si und Ge bis hin zu den metallischen Elementen Sn und Pb grundverschieden sind. Silizium ist zusätzlich das wichtigste Element der Halbleitertechnologie. Sie bilden zudem molekulare Käfigstrukturen aus, die mit vielen anderen Elementen des Periodensystems dotiert werden [15–20] und dabei sogar teilweise an der Atmosphäre stabil sein können [21–23]. Durch größere Anordnungen von solchen endohedral dotierten Käfigstrukturen ist es denkbar, Quantensysteme mit hohen Spin-Dekohärenzzeiten herzustellen [24–26].

Um die intrinsischen Eigenschaften solcher Nanocluster zu studieren, ist es notwendig, Umgebungseinflüsse möglichst auszuschließen. Für die Untersuchung von intrinsischen Eigenschaften sind deshalb Molekularstrahlablenkexperimente im Vakuum eine besonders geeignete und etablierte Methode [27–32]. Um die Ergebnisse der Ablenkexperimente deuten zu können, braucht es jedoch detaillierte Informationen bezüglich der geometrischen und elektronischen Struktur der untersuchten Systeme. Diese können mithilfe von quantenchemischen Rechnungen auf Basis der Dichtefunktionaltheorie erhalten werden und ermöglichen in der Kombination mit den experimentellen Befunden einen tiefergehenden Einblick in die physiko-chemischen Eigenschaften der Cluster.

In der vorliegenden Arbeit werden daher die elektrischen und magnetischen Eigenschaften von reinen und einfach dotierten Tetrelclustern in Molekularstrahlablenkexperimenten systematisch untersucht. Zunächst werden auf diese Weise die Polarisierbarkeiten und elektrischen Dipolmomente von reinen Tetrelclustern in Abhängigkeit der Anzahl an Atomen verfolgt. Dadurch ergeben sich wichtige Beobachtungen zum Clusterwachstum und der Übergang im dielektrischen Verhalten vom Atom zum Festkörper kann analysiert werden [9, 33, 34].

Durch die paramagnetische Dotierung von einzelnen Sn-Clustern kann das magnetische Verhalten in Abhängigkeit der Dotierungsatome, sowie der Anzahl an Atomen des diamagnetischen Tetrelkäfigs systematisch studiert werden. Hierbei geht es vor allem um die Fragestellung, unter welchen Voraussetzungen die Cluster im Stern-Gerlach-Experiment ein atomähnliches, sogenanntes superatomares Verhalten zeigen [15, 23, 35–40]. Damit ist es möglich zu analysieren, welche intrinsischen Eigenschaften die Cluster besitzen müs-

sen, um eine superatomare Ablenkung im Experiment beobachten zu können, und welche Mechanismen dafür verantwortlich sind, dass das superatomare Verhalten unterdrückt wird. Hierzu wurden erstmalig auch kombinierte Ablenkexperimente durchgeführt, bei denen sowohl elektrische als auch magnetische Felder zusammen eingesetzt wurden. Damit gelang es, den Zusammenhang zwischen Stark- und Zeeman-Effekt aufzuklären und eindeutig nachzuweisen, dass bei manchen Clusterspezies zwei Strukturisomere gleichzeitig im Molekularstrahl vorliegen. Insgesamt ergeben sich dadurch wichtige Beiträge, um das Zusammenspiel aus geometrischer und elektronischer Struktur mit dem Magnetismus der Cluster besser verstehen zu lernen.

2 Cluster in inhomogenen Feldern

Tritt ein neutrales Teilchen mit einem elektrischen oder magnetischen Dipolmoment $\mu_{0,j}$ (mit $j = \text{el}$ oder mag) in ein in z -Richtung inhomogenes Feld Γ_z (mit $\Gamma = E$ oder B), erfährt es eine Kraft $F_{z,j}$, die proportional zum Feldgradienten $d\Gamma_{z,j}dz^{-1}$ ist und über

$$F_{z,j} = -\frac{d\epsilon_j}{d\Gamma_z} \frac{d\Gamma_z}{dz} \quad (2.1)$$

berechnet werden kann. Der erste Term wird als Stark- ($j = \text{el}$) oder Zeeman-Energie ($j = \text{mag}$) bezeichnet und beschreibt die potentielle Energie ϵ_j des Teilchens im elektrischen oder magnetischen Feld [41–44]. Diese Energie besteht aus einem Term ϵ_0 , in dem die Rotations- und Schwingungsbeiträge zusammengefasst sind, und einem weiteren Term $\epsilon_{\text{int},j}$, der aus der Wechselwirkung mit dem externen Feld resultiert. Dieser zweite Anteil kann über eine Taylor-Entwicklung als Funktion des Feldes beschrieben werden [43–46].

$$\begin{aligned} \epsilon_j &= \epsilon_0 + \epsilon_{\text{int},j}, \\ \text{mit } \epsilon_{\text{int},j} &= -\mu_{0,j}\Gamma_z - \frac{\xi_j}{2}\Gamma_z^2 \end{aligned} \quad (2.2)$$

Hier beschreibt ξ_j die elektrische oder magnetische Polarisierbarkeit (im zweiten Fall auch Magnetisierbarkeit genannt). Während der Beitrag, der mit der elektrischen Polarisierbarkeit zusammenhängt, weniger als 10 % bei typischen Feldstärken im Vergleich zum ersten Term ausmacht [45], ist der Beitrag der Magnetisierbarkeit bei dotierten Zinnclustern etwa vier Größenordnungen kleiner als der Beitrag des magnetischen Dipolmoments [47, 48]. Daher wird für die Beschreibung der magnetischen Ablenkung im Rahmen dieser Arbeit lediglich der Beitrag des magnetischen Dipolmoments berücksichtigt und Terme höherer Ordnung werden für beide Fälle vernachlässigt.

Passiert das Teilchen das senkrecht zur Flugrichtung ausgerichtete Feld, kommt es zu einer Veränderung der Trajektorie in Gradientenrichtung, da die wirkende Kraft eine Geschwindigkeitskomponente senkrecht zur Flugrichtung mit sich bringt. Innerhalb des Feldes erfahren die Teilchen somit eine kontinuierliche Beschleunigung, während auf einer nachfolgenden feldfreien Flugstrecke eine weitere Ablenkung durch die konstante Geschwindigkeitskomponente in z -Richtung resultiert. Aus dem Zusammenhang von Geschwindigkeit, Flugstrecke und Flugzeit kann die im Experiment beobachtete Ablenkung der Teilchen $d_{z,j}$ mit

$$d_{z,j} = -\left(\frac{l_1^2}{2mv_x^2} + \frac{l_1 l_2}{mv_x^2}\right) \frac{d\epsilon_j}{d\Gamma_z} \frac{d\Gamma_z}{dz} \quad (2.3)$$

beschrieben werden. Hierbei beschreiben l_1 und l_2 die Länge des inhomogenen Feldes und der feldfreien Flugstrecke, m die Masse des Teilchens und v_x deren Geschwindigkeit in Flugrichtung. Der Feldgradient wird durch Kalibriermessungen mit Atomen bekannter Polarisierbarkeiten [49] oder g -Faktoren [50, 51] experimentell ermittelt, sodass mithilfe von Gleichung 2.2 die Ablenkung eines Teilchens berechnet werden kann. Die Längen können dabei zu einer Apparaturkonstanten mit $A = (0,5l_1^2 + l_1 l_2)$ zusammengefasst werden. Die über die Zeit im elektrischen und magnetischen Feld gemittelte Stark- bzw. Zeeman-Energie

wird allgemein als Projektion des zeitlich gemittelten Dipolmoments auf die Feldachse $\bar{\mu}_{z,j}$ bezeichnet, sodass folgende Gleichung 2.4 resultiert.

$$d_{z,j} = -\frac{A}{mv_x^2} \frac{d\Gamma_z}{dz} \bar{\mu}_{z,j} \quad (2.4)$$

Im Molekularstrahlexperiment wird jedoch nicht die Ablenkung eines einzelnen Teilchens sondern eines Ensembles beobachtet, das sich als Strahlprofil äußert. Die Breite der Geschwindigkeitsverteilung über das Ensemble ist hierbei so klein, dass die mittlere Geschwindigkeit des Ensembles übernommen werden kann [52, 53]. Das Strahlprofil entlang der Feldachse bei ausgeschaltetem Feld $\Phi_0(z)$ lässt sich dabei in guter Näherung durch eine Gaußfunktion abbilden. Beim Einschalten des Feldes wird jedes Teilchen um den entsprechenden Wert $d_{z,j,i}$ abgelenkt. Das Strahlprofil ergibt sich durch die Faltung des verschobenen Gaußprofils mit der Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung der zeitlich gemittelten Projektion des Dipolmoments auf die Feldachse $\rho_i(\bar{\mu}_{z,j})$ eines individuellen Teilchens i aus dem Ensemble über

$$\Phi(z) = \sum_i \rho_i(\bar{\mu}_{z,j}) \Phi_0(z - d_{z,j,i}(\bar{\mu}_{z,j})). \quad (2.5)$$

Diese Wahrscheinlichkeitsverteilung $\rho_i(\bar{\mu}_{z,j})$ beschreibt also die Wahrscheinlichkeit, das Teilchen i bei einer Position z anzutreffen, und enthält somit alle notwendigen Informationen über die dielektrischen oder magnetischen Eigenschaften der zu untersuchenden Teilchen. Sie ist jedoch nicht direkt aus dem experimentellen Strahlprofil extrahierbar und muss im Rahmen von Modellannahmen entweder konkret als Verteilungsfunktion oder über $\bar{\mu}_{z,j}$ angenähert werden [45, 47]. Im Folgenden sollen daher verschiedene Modelle zur Interpretation der elektrisch und magnetisch abgelenkten Strahlprofile erläutert werden.

2.1 Beschreibung der elektrischen Ablenkung

Störungstheoretischer Ansatz Ist die Wechselwirkung des elektrischen Dipolmoments $\mu_{0,\text{el}}$ des Teilchens mit dem elektrischen Feld E_z deutlich kleiner als dessen Rotationsenergie, $\mu_{0,\text{el}} E_z \ll k_B T_{\text{rot}}$ [54, 55], kann der Cluster praktisch frei im Feld rotieren. In diesem Fall ist es möglich, den Beitrag der Wechselwirkungsenergie $\epsilon_{\text{int,el}}$ zum Stark-Effekt in Form eines störungstheoretischen Ansatzes erster Ordnung (engl. *first order perturbation theory*, kurz FOPT) abzubilden [45].

$$\frac{d\epsilon_{\text{int,el}}}{dE_z} = -\mu_{0,\text{el}} \frac{KM}{R(R+1)} - \alpha E_z \quad (2.6)$$

Die Variablen R , K und M stehen dabei für die Quantenzahlen, um den Drehimpuls der Clusterrotation, die Projektion des Drehimpulses auf die teilcheninterne Symmetrieachse sowie auf die laborbezogene z -Achse zu beschreiben [56, 57]. Die Variable α stellt die elektrische Polarisierbarkeit dar. Da die Cluster im Molekularstrahl isoliert vorliegen und entsprechend nicht mit anderen Teilchen stoßen und wechselwirken können, ändert sich deren Energiezustand, den sie bei der Entstehung in der Quelle annehmen, nicht [58, 59]. Nach dem Verlassen der Quelle liegt ein eingefrorenes kanonisches Ensemble vor und es kann von einer thermischen Besetzung der energetischen Zustände ausgegangen werden. Wird des Weiteren angenommen, dass es sich um ein sphärisches und rigides Teilchen handelt, sind zum einen alle Rotationszustände in R entartet und zum anderen ist die thermische Verteilung der Zustände nur von der Rotationstemperatur T_{rot} abhängig [45, 60].

Ausgehend davon lässt sich die mittlere Verschiebung des Ensembles im inhomogenen Feld $\langle d_{z,\text{el}} \rangle$ analog zu Gleichung 2.3 mit

$$\langle d_{z,\text{el}} \rangle = \frac{A}{mv_x^2} \frac{dE_z}{dz} \alpha E_z \quad (2.7)$$

berechnen. Aus Gleichung 2.7 ist zu erkennen, dass die Verschiebung des Strahlprofils bei eingeschaltetem Feld von der Polarisierbarkeit α der Teilchen abhängt. Der Gradient kann daher durch Ablenkmessungen von Atomen mit bekannten Polarisierbarkeiten [49, 61, 62] kalibriert werden. Dabei ist die resultierende einseitige Verschiebung abhängig von der angelegten elektrischen Spannung U und müsste entsprechend für jeden Wert von U kalibriert werden. Daher wird eine spannungsunabhängige Apparaturkonstante γ eingeführt, die mit dem Feldgradienten und dem effektiven Elektrodenabstand b über $AdE_z dz^{-1} = \gamma Ub$ im Zusammenhang steht. Hierfür wird die Geometrie der Ablenkelektrode als Plattenkondensator angenähert [63].

Das elektrische Dipolmoment wird über das zweite Moment der Verteilung, also die Verbreiterung, zugänglich. Diese berechnet sich analog zur Varianz einer Normalverteilung gemäß

$$\langle (d_{z,\text{el}} - \langle d_{z,\text{el}} \rangle)^2 \rangle = \left(\frac{\gamma Ub}{mv_x^2} \right)^2 \frac{\mu_{0,\text{el}}^2}{9}. \quad (2.8)$$

Um auf Basis der FOPT die elektrischen Eigenschaften aus den experimentellen Daten ermitteln zu können, wird also auch das Strahlprofil mit eingeschaltetem elektrischen Feld durch eine Gaußfunktion beschrieben. Durch die Verbreiterung und die Verschiebung im Vergleich mit der Gaußfunktion bei ausgeschaltetem Feld können dann das elektrische Dipolmoment $\mu_{0,\text{el}}$ und die Polarisierbarkeit α ermittelt werden [34, 60, 64, 65]. Für die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung der Projektion des zeitlich gemittelten Dipolmoments auf die Feldachse aus Gleichung 2.5 kann im Rahmen dieses Modells ein analytischer Ausdruck formuliert werden. Hierfür müssen die höheren Momente des Ensembles mit einbezogen werden, da diese ebenfalls einen Einfluss auf das gemessene Strahlprofil bei eingeschaltetem Feld nehmen, und es ergibt sich folgende Gleichung für ein sphärisches Teilchen [31, 55, 66].

$$\rho(\bar{\mu}_{z,\text{el}}) = \frac{1}{2\mu_{0,\text{el}}} \ln \left(\frac{\mu_{0,\text{el}}}{|\bar{\mu}_{z,\text{el}}|} \right) \quad (2.9)$$

Auch für symmetrische Rotoren lässt sich ein analytischer Ausdruck für die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung analog zu Gleichung 2.9 formulieren, da hier noch zwei der drei Hauptdrehachsen identisch sind. In Gleichung 2.10 ist der Ausdruck der Verteilung gezeigt, die im Folgenden als $\rho^{\text{sym}}(\bar{\mu}_{z,\text{el}})$ bezeichnet wird. Für die Herleitung dieser Gleichung wird auf die Literatur [66] verwiesen.

$$\rho^{\text{sym}}(\bar{\mu}_{z,\text{el}}) = \frac{1}{2\mu_{0,\text{el}}} \sqrt{\kappa + 1} \ln \left(\frac{\mu_{0,\text{el}}}{|\bar{\mu}_{z,\text{el}}|} \right) + \frac{1}{2\mu_{0,\text{el}}} \left[1 - \frac{\sqrt{\kappa + 1}}{\sqrt{1 + \kappa \left(\frac{\bar{\mu}_{z,\text{el}}}{\mu_{0,\text{el}}} \right)^2}} + \sqrt{\kappa + 1} \ln \frac{1 + \sqrt{\kappa \left(\frac{\bar{\mu}_{z,\text{el}}}{\mu_{0,\text{el}}} \right)^2 + 1}}{1 + \sqrt{\kappa + 1}} \right] \quad (2.10)$$

Die Variable κ stellt das sogenannte Aspektverhältnis dar, das als Maß zur Abweichung der sphärischen Geometrie verstanden werden kann, und sich in Abhängigkeit von den zwei unterschiedlichen Trägheitsmomenten für einen prolaten Rotor gemäß $\kappa = I_b I_a^{-1} - 1$ berechnen lässt. Hierbei ist I_a das Trägheitsmoment entlang der

molekülinternen Drehachse und stellt damit bei prolaten Rotoren immer den kleinsten Wert dar ($I_a < I_b = I_c$). Für einen oblaten Rotor gilt $I_a = I_b < I_c$ und $\kappa = I_a I_c^{-1} - 1$ [67]. Dementsprechend ist für die Anwendung des Modells des symmetrischen Rotors im Rahmen der FOPT die Kenntnis der Trägheitsmomente notwendig, welche aus quantenchemischen Berechnungen erhalten werden können. Im Falle eines sphärischen Rotors, also $\kappa = 0$, geht Gleichung 2.10 in Gleichung 2.9 über. In Abbildung 2.1 sind die Verteilungsfunktionen für einen sphärischen $\rho^{\text{sph}}(\bar{\mu}_{z,\text{el}})$, sowie einen symmetrischen Rotor $\rho^{\text{sym}}(\bar{\mu}_{z,\text{el}})$ mit $\kappa = 2,32$ und $\mu_{0,\text{el}} = 1,38$ D gegenübergestellt (links). Die Werte entsprechen dabei der geometrischen Struktur des aus quantenchemischen Rechnungen erhaltenen Isomers, das dem Ge_{20} -Clusters in elektrischen Ablenkmessungen bei einer Ablenkspannung von $U = 5$ kV zugeordnet werden kann (siehe Kapitel 5.4). Rechts in der Abbildung sind das entsprechende experimentelle Strahlprofil und die aus den beiden Verteilungsfunktionen resultierenden simulierten Strahlprofile abgebildet.

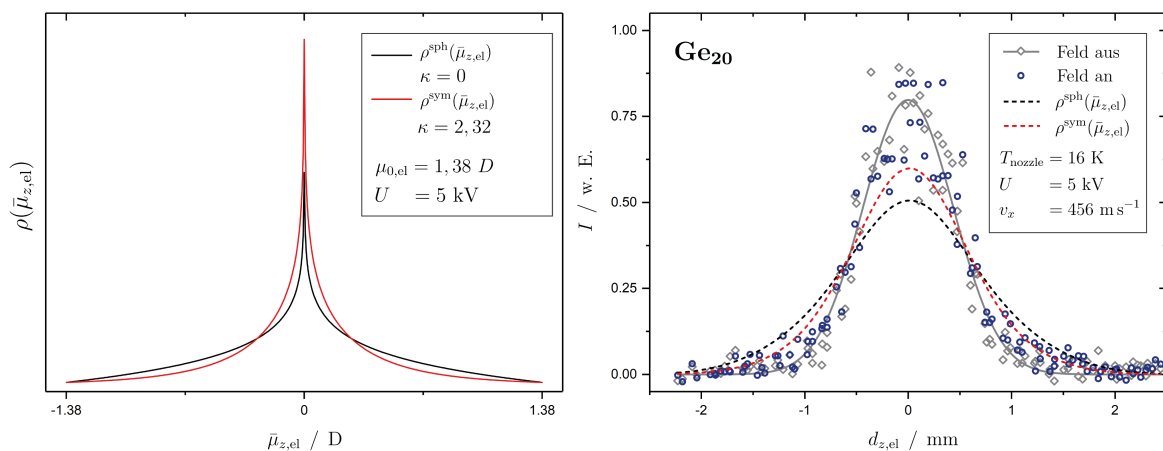


Abbildung 2.1: Eine Gegenüberstellung der theoretischen Verteilungsfunktionen (links) mit $\mu_{0,\text{el}} = 1,38$ D und $U = 5$ kV für einen sphärischen Rotor nach Gleichung 2.9 (schwarz, $\kappa = 0$) und einen symmetrischen Rotor nach Gleichung 2.10 (rot) mit $\kappa = 2,32$. Die Werte entstammen der aus quantenchemischen Rechnungen erhaltenen zugeordneten geometrischen Struktur für Ge_{20} . Zudem ist rechts das experimentelle Strahlprofil bei $U = 5$ kV und $T_{\text{nozzle}} = 16$ K zusammen mit den aus der Faltung resultierenden simulierten Profilen abgebildet.

Bis hierhin wurden die Cluster als starre Rotoren betrachtet. Die in dieser Arbeit untersuchten Cluster mit Massen von einigen hundert bis über 10.000 Dalton besitzen jedoch meistens weiche Schwingungsmoden, deren Anregungstemperaturen in der Größenordnung der Düsentemperatur liegen [68–70]. Dadurch kann in vielen Fällen das experimentelle Ablenkprofil im Rahmen der starren Rotornäherung nicht ausreichend gut wiedergegeben werden [35, 71–73]. Bei der Anregung der Schwingungen kommt es nämlich zu einer partiellen Relaxation des elektrischen Dipolmoments und es wird eine verringerte Verbreiterung des Strahlprofils im Experiment beobachtet. Diese Beobachtung wird auch als Quenchen des Dipolmoments bezeichnet. Bisher ist es noch nicht möglich, das daraus resultierende effektiv verminderte elektrische Dipolmoment zu quantifizieren oder wiederzugeben [31]. In einem ersten Ansatz hierfür wurde ein empirisches Potential zu den aus quantenchemischen Rechnungen erhaltenen geometrischen Strukturen eingeführt, um ein effektives Dipolmoment zu erhalten [74]. Es wurde aber gezeigt, dass diese Methode nur für kleinere Cluster mit weniger als zehn Atomen die Veränderung des elektrischen Dipolmoments bei Schwingungsanregung richtig abbildet. Eine weitere Möglichkeit zur Beschreibung des durch die angeregten Schwingungen gequenchten Dipolmoments wäre es, die durch die Schwingungen verzerrten Strukturen mithilfe der Wigner-Verteilung

abzubilden [75, 76] und das effektive elektrische Dipolmomente über alle vorhandenen Geometrien zu mitteln. Sind die Cluster stark vibrationsangeregt und die Wechselwirkungsenergie mit dem elektrischen Feld deutlich kleiner als dessen thermische Energie, $\mu_{0,\text{el}}E_z \ll k_{\text{B}}T$, kommt es zu einer vollständigen Relaxation des Dipolmoments im elektrischen Feld, da so viele Schwingungsfreiheitsgrade und Isomerisierungskanäle zugänglich sind, dass diese als internes Wärmebad fungieren können [54, 55, 77]. Dadurch kann das elektrische Dipolmoment im molekülfesten Koordinatensystem des Clusters frei rotieren und das im Experiment beobachtbare elektrische Dipolmoment wird vollständig gequenchet. Es wird keine Verbreiterung des Strahlprofils mehr beobachtet. Die Ausrichtung entlang der Feldachse des rotierenden elektrischen Dipolmoments wird dabei jedoch energetisch begünstigt, sodass es zu einer Polarisierung des Ensembles kommt [31, 47]. Das elektrische Dipolmoment äußert sich dann in einer zusätzlichen Strahlverschiebung, sodass eine effektive Polarisierbarkeit α_{eff} durch

$$\alpha_{\text{eff}} = \alpha + \frac{\mu_{0,\text{el}}^2}{3k_{\text{B}}T_{\text{vib}}} \quad (2.11)$$

gegeben ist. Dieser Ausdruck ähnelt dem Langevin-Debye-Verhalten [78] und kann aus der statistischen Beschreibung des elektrischen Dipolmoments abgeleitet werden [67, 79–81]. Im Experiment äußert sich dieses Verhalten in einer durch das elektrische Dipolmoment verstärkten einseitigen Verschiebung in Richtung des Feldgradienten und konnte bereits mehrfach experimentell beobachtet und sogar quantitativ ausgewertet werden [82–86].

Numerische Bestimmung der Dipolmomentsverteilungsfunktion Obwohl die Interpretation der elektrischen Ablenkprofile auf Basis der Störungstheorie mehrere Annahmen beinhaltet, die auf wenige Clustersysteme zutreffen, dient es dennoch als einfacher Ansatz, um erste Informationen über die elektrischen Eigenschaften von Clustern bei geringen Ablenkspannungen zu erhalten. Um unabhängig von der Stärke der Ablenkspannung und auch im Fall von asymmetrischen Rotoren, zu deren Kategorie die meisten Cluster zählen, die elektrischen Ablenkmessungen interpretieren zu können, kann die Verteilungsfunktion $\rho(\bar{\mu}_{z,\text{el}})$ numerisch ermittelt werden. Hierfür kann ein quantenmechanischer Ansatz gewählt werden, bei dem der Hamilton-Operator bestehend aus der Rotations- und Wechselwirkungsenergie der Cluster diagonalisiert wird [31, 87, 88]. Alternativ kann eine klassische Beschreibung der Rotation des Clusters im elektrischen Feld erfolgen [31, 88, 89]. Eine Abschätzung der maximal erreichbaren Rotationsquantenzahl R_{max} zeigt, dass bei den in dieser Arbeit betrachteten Clustern mit Trägheitsmomenten im Bereich von $I = 1 \times 10^{-43}$ kg und einer typischen Rotationstemperatur von $T_{\text{Rot}} = 20$ K [53] Werte mit $R_{\text{max}} \approx 50$ erreicht werden [31, 88]. Somit ist eine klassische Beschreibung des Clusters im elektrischen Feld gerechtfertigt [90, 91]. Es konnte sogar gezeigt werden, dass der klassische Ansatz identische Ergebnisse im Vergleich zu der quantenmechanischen Beschreibung liefert [67, 88].

Zunächst wird für die numerische klassische Berechnung des Strahlprofils eines Clustersystems eine gewisse Anzahl an Anfangszuständen über einen Metropolis-Monte-Carlo Algorithmus [92] erstellt. Hierbei wird eine Rotationstemperatur vorgegeben und die Zustände anhand der Boltzmannverteilung gewichtet. Die Rotationskonstante B_{Rot} ergibt sich dabei aus den Trägheitsmomenten des zu untersuchenden Clusters. Üblicherweise werden damit 5000 Anfangszustände eines Cluster generiert, von denen die Hälfte einen Spiegelzustand darstellen, um eine Polarisierung des Ensembles zu vermeiden [93]. Für jeden dieser generierten Zustände werden im folgenden Schritt die Eulerschen Bewegungsgleichungen mithilfe der drei Komponenten des molekülfesten intrinsischen elektrischen Dipolmoments $\mu_{a,\text{el}}$, $\mu_{b,\text{el}}$ und $\mu_{c,\text{el}}$, sowie den drei Trägheitsmomenten I_a , I_b und I_c gelöst und damit ein Wert für die Projektion des zeitlich gemittelten elektrischen Dipolmoments für diesen Zustand erhalten [31]. Aus der Berechnung für alle 5000 Teilchen ergibt sich somit eine Wahrscheinlichkeits-

dichteverteilung der simulierten Projektion des elektrischen Dipolmoments auf die Feldachse, mit der dann mithilfe von Gleichung 2.5 ein simuliertes Strahlprofil erhalten werden kann. Hierbei kann gezeigt werden, dass im Fall von $T_{\text{Rot}} \rightarrow \infty$ eine symmetrische Verbreiterung gemäß der FOPT erhalten wird. Es ist noch zu erwähnen, dass der Eintritt der Teilchen in das elektrische Feld als adiabatischer Prozess behandelt wird, bei dem die Cluster ihren anfänglichen Zustand nicht ändern, da die Eintrittsdauer bei den im Experiment typischen Clustergeschwindigkeiten deutlich größer als die Rotationsperiode eines Metallclusters ist. Dafür wird in der numerischen Berechnung der Dipolmomentprojektion ein zu Anfang schwächeres Feld eingeführt, das langsam im Vergleich zur Rotationsperiode auf die angegebene Ablenkspannung hochgefahren wird [31, 88].

Sind die räumlichen Komponenten des elektrischen Dipolmoments, die drei Trägheitsmomente und die elektrische Polarisierbarkeit (für die einseitige Verschiebung nach Gleichung 2.7) des Clusters bekannt, kann für einen definierten Wert von T_{Rot} das elektrisch abgelenkte Strahlprofil für einen rigiden Cluster exakt bestimmt werden. Diese Parameter können aus quantenchemischen Rechnungen (Kapitel 3) erhalten werden und sind abhängig von der geometrischen Struktur des Clusters. Somit ist über den Vergleich des simulierten Strahlprofils mit den experimentellen Daten eine Strukturdiskriminierung möglich [31, 60, 67, 86, 94, 95].

2.2 Beschreibung der magnetischen Ablenkung

Zeeman-Effekt und Avoided-Crossing-Modell Im Fall eines Atoms im Magnetfeld spaltet die Energie $\epsilon_{\text{int,mag}}$ in $2J + 1$ Zustände auf, wobei J die Quantenzahl des elektronischen Gesamtdrehimpuls darstellt. Die Aufspaltung der Energie, die auch im ursprünglichen Stern-Gerlach-Experiment für das Silberatom beobachtet wurde [96], wird als Zeeman-Effekt bezeichnet und ist über

$$\epsilon_{\text{int,mag}} = m_J g_J \mu_B B \quad (2.12)$$

abhängig von der Magnetflussdichte des externen Felds B , dem Landé-Faktor g_J und der magnetischen Spinquantenzahl m_J . Letztere beschreibt die Projektion des Gesamtdrehimpulses auf die Feldachse und kann nur Werte im Bereich von $m_J = \{-J, -J + 1, \dots, +J\}$ annehmen [43, 44]. Da das Atom weder Rotations- noch Schwingungsfreiheitsgrade besitzt, fällt die Energie ϵ_0 aus Gleichung 2.2 weg und die experimentelle Ablenkung eines Ensembles an Atomen im Magnetfeld kann einfach durch das Einsetzen von $\bar{\mu}_{z,\text{mag}} = m_J g_J \mu_B$ in Gleichung 2.4 beschrieben werden.

Ein Cluster hingegen besitzt Rotations- und Schwingungsfreiheitsgrade, sodass sich seine potentielle Energie im Magnetfeld nach

$$\epsilon_{\text{mag}} = \epsilon_{\text{rot}} + \epsilon_{\text{vib}} + m_S g \mu_B B \quad (2.13)$$

zusammensetzt. Hierbei wird ein effektiver Spin-Hamiltonoperator benutzt, bei dem die Zeeman-Energie abhängig von den Spinquantenzahlen S und m_S , sowie einem effektiven g -Faktor betrachtet werden kann [97, 98]. In diesem g -Faktor sind die Bahnanteile zum Magnetismus zusammengefasst, wodurch Abweichungen vom Wert des freien Elektrons $g_J = 2,0023 \approx 2$ zustande kommen [99, 100]. Da vor allem die Rotation das magnetische Ablenkverhalten beeinflusst, sollen zunächst die Cluster als rigide Rotoren betrachtet werden. Durch die Kopplung von Rotations- und Spinfreiheitsgraden in Clustern kommt es zur Aufspaltung der Energien im Magnetfeld für jeden Rotationszustand. Da die energetischen Abstände zwischen den Rotationsniveaus im Vergleich zu der Aufspaltung gering sind, entstehen Kreuzungen von Energieniveaus verschiedener Spinzustän-

de. Ist die Erhaltung des elektronischen Gesamtdrehimpulses an so einer Kreuzung gegeben, also J_z in beiden Zuständen gleich, liegt eine sogenannte verbotene Kreuzung (engl. *avoided-crossing*) vor [101, 102]. Basierend auf der Definition von m_R lässt sich zeigen, dass solche verbotenen Kreuzungen bei einem gegebenen J_z ab einem Rotationsniveau R_{\min} gemäß

$$R_{\min} = |J_z - m_S| \quad (2.14)$$

aufzutreten. Beim Passieren des inhomogenen Magnetfelds erfährt der Cluster durch die Ablenkung eine Veränderung des externen Felds und kann somit eine solche verbotene Kreuzung durchlaufen. Dabei kann sich der Spinzustand m_S des Clusters ändern, was auch als Spinflip bezeichnet wird, da der Gesamtdrehimpuls erhalten bleiben muss. Die verschiedenen Energiediagramme für ein Atom, einen rigiden sphärischen Cluster und einen schwingungsangeregten Cluster sind schematisch in Abbildung 2.2 (von links nach rechts, unterer Teil) für ein System mit einem Spinzustand von $S = 5/2$ abgebildet. Zusätzlich ist im mittleren Bild eine verbotene Kreuzung vergrößert gezeigt. Zur Vereinfachung sind die zwei verschiedenen Spinzustände hier als Pfeil nach oben bzw. unten dargestellt.

Durchläuft der Cluster ohne Spinflips das Magnetfeld, werden im Experiment diskrete Strahlkomponenten beobachtet, die den jeweiligen Spinzuständen m_S zugeordnet werden können. Dieses Ablenkverhalten wird als superatomar bezeichnet. Treten hingegen Spinflips auf, kommt es in Abhängigkeit des veränderten Spinzustands auch zu einer Änderung der Trajektorie des Teilchens im Magneten, sodass die diskrete Molekularstrahlaufspaltung abnimmt oder sogar ganz verschwindet. Stattdessen wird mit zunehmender Anzahl der adiabatisch durchlaufenen verbotenen Kreuzungen die im Experiment beobachtete Ablenkung kleiner. In diesem Fall wird von einem Quenchen des superatomaren Verhaltens gesprochen. Die im Experiment beobachtbaren Strahlprofile sind im oberen Teil der Abbildung 2.2 gezeigt.

Die Wahrscheinlichkeit p_{ad} , dass eine verbotene Kreuzung adiabatisch durchquert wird und es zu einem Spinflip kommt, kann über die Landau-Zener-Formel abgebildet werden und hängt von der zeitlichen Änderung der Flussdichte $dBdt^{-1}$, den beiden kreuzenden Zuständen m_S bzw. m'_S und der Spin-Rotations-Kopplungskonstante Δ_{SR} ab [103].

$$p_{\text{ad}} = 1 - \exp\left(-\frac{\Delta_{\text{SR}}^2}{g\mu_B\hbar|m_S - m'_S|dBdt^{-1}}\right) \quad (2.15)$$

Die mittlere Anzahl an verbotenen Kreuzungen, die vom Cluster bei der durch die Ablenkung erfahrene Veränderung des Magnetfelds ΔB durchlaufen werden, kann für einen sphärischen Rotor nach

$$N_{\text{cross}} = \frac{g\mu_B\Delta B}{2} \sum_{m_S=-S}^S \rho_{m_S} \quad (2.16)$$

berechnet werden [104, 105], wobei ρ_{m_S} die vom Spinzustand abhängige Rotationszustandsdichte ist [106]. Diese ist für einen symmetrischen Rotor im Vergleich zu einem Cluster mit sphärischer Geometrie größenordnungsmäßig um den Faktor R größer, da die Entartung in den Energieniveaus für die unterschiedlichen Werte der Quantenzahl K aufgehoben wird. Des Weiteren steigt sie auch bei einer höheren Rotationstemperatur T_{Rot} , da eine thermische Verteilung der Cluster in der Quelle angenommen wird und somit höhere Rotationsniveaus besetzt sind.

Ist der Cluster schwingungsangeregt, nimmt die Zustandsdichte zusätzlich exponentiell mit der Anzahl an angeregten Schwingungen zu [102]. Die typischen Temperaturen der niedrigsten Schwingungsmoden liegen

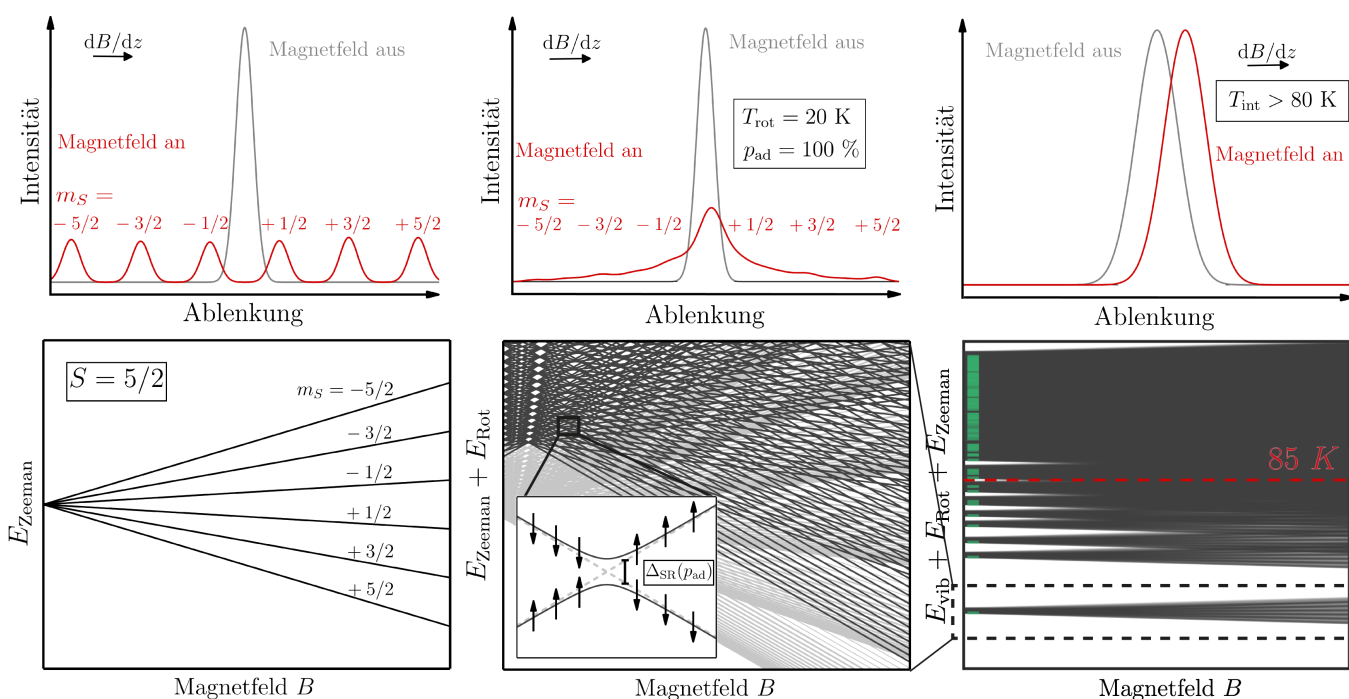


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung der Energiediagramme für ein Atom, einen sphärischen rigiden und einen schwingungsangeregten Cluster (unten, von links nach rechts) mit einer Spinmultiplizität von $S = 5/2$. Der Ausschnitt des Rotations-Zeeman-Diagramms für den rigiden sphärischen Cluster (unten Mitte) ist beispielhaft für eine Rotationskonstante von $B_{\text{Rot}} = 4 \times 10^{-26}$ J und $J_z = 30,5$ gezeigt. Alle Energieniveaus unter der daraus resultierenden Grenze für das Auftreten einer verbotenen Kreuzung R_{min} (Gleichung 2.14) sind in hellgrau dargestellt. Des Weiteren ist eine verbotene Kreuzung vergrößert abgebildet, wobei die zwei unterschiedlichen Spinzustände zur Vereinfachung als Pfeil nach oben und nach unten schematisch illustriert sind. Bei dem Energiediagramm mit zusätzlicher Schwingungsanregung sind zur Übersicht lediglich die ersten 80 Rotationsniveaus eingezeichnet und links in grün beispielhaft die Energien der Schwingungszustände von Sn_{12}Mn abgebildet. Die in rot eingezeichnete Energie zeigt, dass ab einer Temperatur von $T_{\text{int}} = 85$ K selbst bei einem sphärischen Cluster eine so hohe Zustandsdichte vorliegt, dass sich ein internes Wärmebad ausbilden und die experimentelle Ablenkung mithilfe des Curie-Gesetzes (Gleichung 2.19) beschrieben werden kann. Im oberen Teil der Abbildung sind die resultierenden experimentellen Strahlprofile dargestellt.

bei den meisten in dieser Arbeit betrachteten Clustern in der Nähe der Düsentemperaturen [53, 94, 107]. Aber auch durch die intrinsischen Eigenschaften kann die Kreuzungsdichte zunehmen, da bei einer höheren Spinmultiplizität S die Rotationsniveaus in mehr Zustände aufspalten. Der g -Faktor nimmt dabei über die Steigung der Zustände Einfluss auf die Anzahl an Kreuzungen. So ist es nicht verwunderlich, dass ein rein superatomares Ablenkverhalten bisher nur bei kleinen Metallclustern beobachtet werden konnte [108, 109], die neben einer relativ großen Rotationskonstante auch energetisch hochliegende Schwingungsmoden aufweisen. Für größere Cluster wurde superatomares Ablenkverhalten bisher nur für den sphärischen Sn_{12}Mn beobachtet [38], da er eine geringe Zustandsdichte und eine geringe Spinflipwahrscheinlichkeit aufweist [39]. Im Vergleich dazu zeigt eine Abschätzung von N_{cross} für den als Dublett ($S = 1/2$) vorliegenden und ebenfalls sphärischen Sn_{12}Al -Cluster (T_h -Symmetrie) [99] bei derselben Flussdichteänderung von etwa $\Delta B = 0,05$ T, dass dieser durchschnittlich weniger als eine verbotene Kreuzung durchläuft. Dennoch wurde beim Sn_{12}Al kein reines

superatomares Verhalten beobachtet. [110] Der Grund hierfür ist die veränderte Spinflipwahrscheinlichkeit p_{ad} [105]. Um diese für beide Cluster nach Gleichung 2.15 vergleichen zu können, kann der Wert für Δ_{SR} für einen sphärischen Cluster näherungsweise mit der Curl-Formel [111] aus der Abweichung des g -Faktors zum Wert für das freie Elektronen, Δg , nach

$$\Delta_{\text{SR}} \approx 2\Delta g B_{\text{rot}} \quad (2.17)$$

abgeschätzt werden. Für nicht sphärische Cluster muss hier die Anisotropie des g -Faktors mithilfe des aus quantenchemischen Rechnungen ermittelte \hat{g} -Tensors berücksichtigt werden.

Ist der g -Faktor (oder Tensor) aus quantenchemischen Rechnungen bekannt, kann also der Wert für die Spin-Rotations-Kopplungskonstante abgeschätzt und die Spinflipwahrscheinlichkeit berechnet werden. Für den oben genannten sphärischen Cluster Sn_{12}Mn mit $\Delta g \approx 0,03$ [97] ergibt sich somit eine Spin-Rotations-Kopplungskonstante von $\Delta_{\text{SR}} \approx 1 \times 10^{-8}$ eV. Mit der aus den typischen Clustergeschwindigkeiten resultierenden Änderung des Magnetfelds von $dBdt^{-1} = 150 \text{ Ts}^{-1}$ wird daraus wiederum über Gleichung 2.15 eine Wahrscheinlichkeit für einen Spinflip von $p_{\text{ad}} \approx 100 \%$ berechnet, sodass nahezu alle verbotenen Kreuzungen adiabatisch durchlaufen werden und das beobachtete superatomare Verhalten größtenteils gequench sein müsste. Dies widerspricht jedoch den experimentellen Beobachtungen, da Sn_{12}Mn nahezu vollständig superatomar im Magnetfeld aufspaltet [38, 112]. Weitere Untersuchungen des magnetischen Ablenkverhaltens in Doppel-Stern-Gerlach Experimenten, bei denen die superatomar aufspaltenden Strahlkomponenten im zweiten Magnetfeld refokussiert werden [106], ergeben eine Spinflipwahrscheinlichkeit von $p_{\text{ad}} \approx 1 \%$ [39]. Hier wird also deutlich, dass es eine starke Diskrepanz zwischen den quantenchemisch vorhergesagten und den aus den experimentellen Daten extrahierten Werten gibt. Es wird vermutet, dass diese Diskrepanz daraus resultiert, dass die hier genutzten quantenchemischen Methoden (siehe Kapitel 3) die elektronische Struktur und damit die magnetischen Eigenschaften nicht ausreichend gut für manche einfach dotierten Tetrelcluster abbilden können [100]. Um dennoch die magnetischen Ablenkprofile quantitativ auswerten zu können, kann die Spindynamik der Cluster an den verbotenen Kreuzungen im Detail über eine numerische Simulation, die im Folgenden vorgestellt werden soll, beschrieben werden. Die Spinflipwahrscheinlichkeit p_{ad} wird dabei als Fitparameter eingeführt und über die Übereinstimmung der Simulation mit den experimentellen Daten ermittelt.

Dennoch erlaubt die analytische Berechnung von Δ_{SR} und p_{ad} eine qualitative Abschätzung des magnetischen Ablenkverhaltens von Clustern im direkten Vergleich zueinander. Wird nämlich Δ_{SR} für den Sn_{12}Al -Cluster mit einer relativ großen Abweichung von $\Delta g = 0,7$ nach Gleichung 2.17 berechnet, ergibt sich ein etwa 30-mal größerer Wert im Vergleich zu Sn_{12}Mn . Daraus resultiert ebenfalls $p_{\text{ad}} = 100 \%$, das aber auch experimentell beobachtet wird [99], da trotz der geringen Anzahl an durchlaufenen verbotenen Kreuzungen ein großer Teil der superatomaren Aufspaltung bei diesem Cluster gequench ist.

Numerische Simulation Um die im Experiment beobachtete magnetische Ablenkung im Rahmen des hier erläuterten *avoided-crossing*-Modells zu untersuchen, kann die Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung $\rho(\bar{\mu}_{z,\text{mag}})$ mithilfe einer numerischen Simulation abgebildet werden. Diese ist detailliert in den Referenzen [104, 106] erläutert, sodass hier nur die grundlegenden Aspekte beschrieben werden.

Für diese Simulation wird zunächst analog zur elektrischen Ablenkmessung (Kapitel 2.1) für eine vorgegebene Schwingungs- und Rotationstemperatur ein kanonisches Ensemble von 5000 Clustern unter der Annahme einer Boltzmann-Verteilung erzeugt. Da die Nullfeldaufspaltung in erster Näherung ignoriert wird, sind die $2S + 1$ Spinzustände bei einer vorgegebenen Multiplizität S vorm Eintritt ins Magnetfeld entartet und werden bei der Erzeugung des Ensembles gleichmäßig besetzt. Analog zur Simulation der elektrischen Ablenkung wird ein adiabatischer Feldeintritt angenommen, sodass dann die Gesamtenergie für jedes Teilchen in Abhängigkeit

der experimentellen Magnetflussdichte und der im feldfreien Raum zugeordneten Zustände berechnet werden kann. Um das effektiv beobachtete zeitlich gemittelte magnetische Dipolmoment $\bar{\mu}_{z,\text{mag}}$ jedes einzelnen Clusters und daraus dann $\rho(\bar{\mu}_{z,\text{mag}})$ des Ensembles zu erhalten, wird nicht jede verbotene Kreuzung einzeln betrachtet. Stattdessen wird die mittlere Steigung der Energiezustände eines individuellen Clusters im Rotations-Zeeman-Diagramm berechnet. Hierfür wird ausgehend von der Gesamtenergie zurückverfolgt, aus welchen Rotationsenergien bei ausgeschaltetem Feld $B = 0$ der Cluster resultieren könnte, indem die Zeeman-Energien für alle möglichen Spinzustände m_S von der Gesamtenergie subtrahiert werden. Jeder aus den so berechneten Rotationsenergien zugehörige Rotationszustand R_0 , der die Erhaltung des Drehimpulses nach Gleichung 2.14 erfüllt, wird dann in die Zustandsdichte ρ_{m_S} aufgenommen. Wird die Schwingungsanregung für die Simulation berücksichtigt, wird die Zustandsdichte ρ_{m_S} exponentiell um die bei der vorgegebenen Schwingungstemperatur T_{vib} angeregten Schwingungsmoden erhöht. Da es aber nicht an jeder Kreuzung zu einem Spinflip kommen muss, wird ρ_{m_S} um den Wert von p_{ad} verringert. Die mittlere Steigung im Rotations-Zeeman-Diagramm und damit das effektive zeitlich gemittelte magnetische Dipolmoment errechnet sich für den individuellen Cluster i nach

$$\bar{\mu}_{z,\text{mag},i} = g\mu_{\text{B}}\bar{m}_{S,i} = g\mu_{\text{B}} \frac{\sum_{m_S} m_S \rho_{m_S,i}}{\sum_{m_S} \rho_{m_S,i}} \quad (2.18)$$

Die daraus resultierende Verteilung des Ensembles $\rho(\bar{\mu}_{z,\text{mag}})$ wird mit dem Gaußprofil des nicht abgelenkten Strahlprofils gefaltet. Das so erhaltene simulierte Strahlprofil kann dann mit den experimentellen Daten verglichen und somit das beobachtete magnetische Ablenkverhalten analysiert werden. Da das abgelenkte Profil empfindlich von der Symmetrie des Clusters abhängt, ist es in einigen Fällen sogar möglich, aus quantenchemischen Rechnungen erhaltene geometrische Strukturen mithilfe dieser Simulation zu diskriminieren, die nicht im elektrischen Ablenkexperiment unterschieden werden konnten [99]. Es muss darauf hingewiesen werden, dass die Variable p_{ad} in dieser Simulation als Fitparameter behandelt wird, da, wie beschrieben, die quantenchemische Vorhersage mithilfe der DFT nicht ausreichend genau ist. Hierbei wird jedoch darauf geachtet, dass bei einem g -Faktor, der von dem Wert des freien Elektrons abweicht, eine hohe Spinflipwahrscheinlichkeit eingesetzt wird, da diese Abweichung auf eine verstärkte Spin-Bahn-Wechselwirkung hindeutet und somit Spinflips begünstigt werden [105].

Für Systeme mit Spinmultiplizitäten von $S > 1/2$ kann zusätzlich Nullfeldaufspaltung (engl. *zero-field splitting*, ZFS) auftreten. In diesem Fall spalten die Spinzustände bereits vor dem Eintritt ins Magnetfeld auf [113, 114]. Diese zusätzliche Aufspaltung der Rotationsniveaus bei $B = 0$ hängt dabei von der ZFS-Konstante D ab. Ihr Wert kann in der Größenordnung der niedrigsten Schwingungsmoden liegen. Ist D deutlich größer als die Zeeman-Aufspaltung im Magnetfeld, sind die verschiedenen Spinzustände $\pm m_S$ energetisch so weit voneinander entfernt, dass bei niedrigen Düstentemperaturen nur die niedrigsten ($D > 0 \text{ cm}^{-1}$) oder die höchsten ($D < 0 \text{ cm}^{-1}$) Spinzustände besetzt sind und die Dichte an verbotenen Kreuzungen stark abnimmt. ZFS konnte bisher für Metallcluster noch nicht eindeutig im Molekularstrahlablenkexperiment nachgewiesen werden, wobei temperaturabhängige magnetische Ablenkmessungen von Sn_{14}Mn auf eine temperaturabhängige Änderung des Spinzustands hindeutet, die aus der ZFS resultieren könnten [95].

Curie-Gesetz Sind die zu untersuchenden Cluster so stark thermisch angeregt, dass sich ein internes Wärmebad ausbilden kann, rotiert auch das magnetische Moment frei im Cluster und das superatomare Verhalten wird vollständig gequencht [95, 104, 110]. Es kommt analog zur elektrischen Ablenkung zu einer Nettomagnetisierung des Ensembles und es resultiert eine einseitige Verschiebung des Strahlprofils in Richtung des Feldgradienten. Diese Verschiebung ist abhängig von der internen Temperatur der Cluster T_{int} und kann mit dem Curie-Gesetz nach

$$\frac{\bar{\mu}_{z,\text{mag}}}{\mu_B} = \frac{g^2 S(S+1)\mu_B B}{3k_B T_{\text{int}}} \quad (2.19)$$

quantitativ beschrieben werden. Durch eine temperaturabhängige Untersuchung der Verschiebung der Curie-Komponente kann somit der g -Faktor in Abhängigkeit der Spinmultiplizität S bestimmt werden, obwohl keine superatomar aufspaltenden Strahlkomponenten im Experiment beobachtet werden [95, 104]. Es wurde bei dotierten Sn-Clustern beobachtet, dass eine vollständige Relaxation des magnetischen Moments ab einer Düsentemperatur von $T_{\text{nozzle}} > 85$ K gegeben ist [112]. Da die einseitige Verschiebung der sonst unabgelenkten Komponente in der Strahlmitte durch das Curie-Gesetz beschrieben werden kann, wird diese im weiteren Verlauf der Arbeit als Curie-Komponente bezeichnet.

3 Quantenchemische Methoden

Zur Interpretation der physiko-chemischen Eigenschaften der zu untersuchenden Cluster und in den vorherigen Kapiteln beschriebenen Simulationen der Ablenkprofile muss die geometrische und elektronische Struktur der Cluster bekannt sein. Diese kann mithilfe von quantenchemischen Rechnungen ermittelt werden. Dafür wird zunächst eine globale Strukturoptimierung mithilfe eines genetischen Algorithmus (GA) [115–117] durchgeführt. Hierbei werden auf dem Theorieniveau der ebenen-Wellen Dichtefunktionaltheorie (engl. *plane-wave density functional theory*, kurz pw-DFT) zunächst unvoreingenommene Startstrukturen mit dem quantenchemischen Programm QuantumEspresso v6.4.1 [118, 119] generiert. Im Rahmen des GAs wird das Austauschkorrelationsfunktional (engl. *exchange-correlation (xc) functional*) PBE [120] mit dem RRKJ-Pseudopotential [121], das die kernnahen Elektronen beschreibt, genutzt. Die Energiegrenze für die kinetische Energie der ebenen Wellen beträgt bei allen in dieser Arbeit durchgeführten GAs 400 eV, während die Boxgröße an die Clustergröße so angepasst wird, dass keine Selbstwechselwirkungen zwischen den Clustern in den Boxen entstehen kann. Zusätzlich wurde für die Rechnungen eine Mexfessel-Paxton-Glättung [122] implementiert. Zu Beginn wird ein Pool aus 20 Strukturen gebildet. Neue Strukturen werden durch Mutationen oder Paarungen der bereits durch den GA entstandenen Geometrien generiert [115, 116, 123]. Ist die Energie dieser neu generierten Struktur geringer als die Energie einer der Strukturen im Pool, wird sie in den Pool mit aufgenommen. Der GA wird als beendet erachtet, wenn innerhalb von 1000 neu generierten Strukturen das Isomer mit der niedrigsten Energie (globales Minimum, GM) gleich bleibt. Dabei werden etwa 1500 bis 3000 Geometrien insgesamt generiert, aus denen dann im weiteren Verlauf 10 bis 50 Kandidaten für eine lokale Geometrieoptimierung ausgewählt werden. Diese Auswahl kann auf zwei Arten durchgeführt werden. Bei der ersten Methode werden die Cluster nach ihrer Energie und den Trägheitsmomenten in Gruppen eingeteilt, in denen Geometrien mit demselben Strukturmotiv zusammengefasst werden. Zur Auswahl der Strukturkandidaten für die lokale Optimierung werden dann die energetisch niedrigsten Isomere aus jeder Gruppierung im Bereich von 1 bis 2 eV über der Gruppe, die das GM beinhaltet, ausgewählt [123]. Es hat sich gezeigt, dass manchmal in einer Gruppe Isomere mit verschiedenen Strukturmotiven auftauchen, da sie ähnliche Trägheitsmomente aufweisen. Damit diese Struktur motive aber für die weitere Analyse der Cluster nicht verloren gehen, bietet es sich an, mehrere Isomere aus einer Gruppierung manuell auf Ähnlichkeit zu überprüfen. Um dieses Problem zu umgehen, werden bei der anderen Methode die Abstände der Atome zum Massenzentrum aller durch den GA generierten Strukturen in einem vorgegebenen Energiebereich von 1 bis 2 eV analysiert und untereinander verglichen. Unterscheiden sich diese Abstände um einen vorgegebenen Prozentsatz, werden die Geometrien als mögliche Kandidaten für die lokale Strukturoptimierung identifiziert. Es wurde beobachtet, dass bei einer geeigneten Wahl des Prozentwerts zur Beschreibung der abweichenden Bindungslängen dieselben Strukturkandidaten in beiden Methoden ausgewählt werden, wobei die zweite Methode weniger Zeit beansprucht. Dies wurde an einigen reinen Ge-Clustern untersucht.

Die folgende lokale Optimierung mit der orbitalbasierten DFT wird mit den quantenchemischen Programmen ORCA v5.0.4 [124, 125] oder Gaussian16 [126] für mehrere mögliche Spinmultiplizitäten des zu untersuchenden Systems durchgeführt. Für die in der vorliegenden Arbeit untersuchten Systeme wurde hierfür meistens das PBE0 xc-Funktional [127] mit sogenannten *triple-zeta* Basissätzen [128–130] angewandt, da diese Kombination experimentell ermittelte Eigenschaften und geometrische Strukturen von reinen [60, 67, 131] und dotierten [68, 69, 132, 133] Tetrelclustern sehr gut wiedergibt. Da jedoch in vorgehenden Arbeiten beobachtet wurde, dass solche hybrid-xc-Funktionale höhere Spinmultiplizitäten begünstigen [68, 134], werden für die mit Übergangsmetallen dotierten Sn-Cluster auch lokale Strukturoptimierungen mit reinen *generalized gradient approximation* (GGA) xc-Funktionalen, BP86 [135, 136] und PBE [120], durchgeführt.

Auch wenn die Energien funktionalübergreifend nicht verglichen werden können, wurden dadurch mögliche Spinisomere identifiziert, die zur Deutung der experimentellen Ergebnisse relevant sind [112]. Für alle Strukturkandidaten werden dann zum einen Frequenzanalysen durchgeführt, um sicherzugehen, dass es sich bei den erhaltenen Strukturen nicht um Übergangszustände handelt [137]. Zum anderen werden das elektrische Dipolmoment und die Polarisierbarkeit berechnet. Es ist zudem mithilfe des EPR/NMR-Moduls von ORCA möglich, magnetische Eigenschaften zu berechnen. Hierfür wird der sogenannte *zeroth-order regular approximation* (ZORA) Hamiltonoperator [138] mit der entsprechenden Kombination aus xc-Funktional und Basissatz PBE0/(SARC-)ZORA-def2-TZVPP [139, 140] verwendet, um Werte für den g -Faktor zu erhalten. Die Spin-Bahn-Kopplung wird dabei im Rahmen des sogenannten *spin-orbit mean field* (SOMF) Ansatzes behandelt [141].

Die erhaltenen Isomere im Bereich von 0,10 bis 0,20 eV über dem GM werden dann für die Strukturdiskriminierung mithilfe der Simulation der Rotordynamik im elektrischen Feld (Kapitel 2.1) oder der Analyse der magnetischen Eigenschaften im Rahmen des *avoided-crossing*-Modells (Kapitel 2.2) in Betracht gezogen. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente bei Düsentemperaturen von $T_{\text{nozzle}} = 16$ K bis 240 K ist dieser Energiebereich prinzipiell zu groß. Es wurde jedoch gezeigt, dass die Energie der berechneten geometrischen Strukturen und sogar die energetische Reihenfolge der Isomere bei einer gegebenen Clustergröße sehr stark von der Wahl des xc-Funktionals abhängt [70, 95]. Dadurch können generell auch energetisch höherliegende Isomere zur Deutung des Experiments nicht ausgeschlossen werden, sodass dieser größere Energiebereich gewählt wird.

Für die Berechnung der magnetischen Eigenschaften wurde gezeigt, dass mit den DFT-Rechnungen nur in wenigen Fällen akkurate Vorhersagen getroffen werden können, da auch energetisch höherliegende Zustände für den Wert des g -Faktors relevant sind [97, 100]. Entsprechend müssen Rechnungen auf höherem Theorieniveau, wie z.B. *coupled cluster* oder *complete active space self-consistent field* (CASSCF) Rechnungen [142, 143], durchgeführt werden, um die elektronische Struktur der dotierten Tetrelcluster und damit auch die magnetischen Eigenschaften exakt genug wiedergeben zu können. Diese Rechnungen sind jedoch sehr aufwendig und ressourcenintensiv in Bezug auf die Prozesskernstunden, weswegen sie in der vorliegenden Arbeit nicht durchgeführt wurden.

4 Experimentaltteil

4.1 Messaufbau und Ablauf der Ablenkexperimente

In Abbildung 4.1 ist schematisch der während dieser Arbeit verwendete Aufbau der Vakuumapparatur zur Untersuchung des elektrischen und magnetischen Ablenkverhalten isolierter Cluster gezeigt. Die Apparatur lässt sich dabei in vier Bereiche einteilen: die Laserverdampfungsquelle **A** zur Clusterherstellung, eine Druckstufe mit einem mechanischen Shutter zur Messung der Geschwindigkeiten der Cluster **B**, der Ablenkammer **C** mit den modular nutzbaren Ablenkeinheiten und dem Flugzeitmassenspektrometer (engl. *time-of-flight mass spectrometer*, kurz TOF-MS) zur positions- und massenaufgelösten Detektion der Cluster **D**. Der Basisdruck der Kammern liegt im Bereich von $(0,5 - 8) \times 10^{-7}$ mbar und wird durch jeweils eine Drehschieberpumpe für den Vordruck (10^{-2} bis 10^{-3} mbar) und, mit Ausnahme der letzten Kammer, eine Öldiffusionspumpe erzeugt. Beim TOF-MS ist stattdessen eine Turbomolekularpumpe nachgeschaltet, um die Verschmutzung der Beschleunigungsnetze zu minimieren. Zur Erzeugung der Cluster wird der Strahl eines gepulsten frequenzverdoppelten

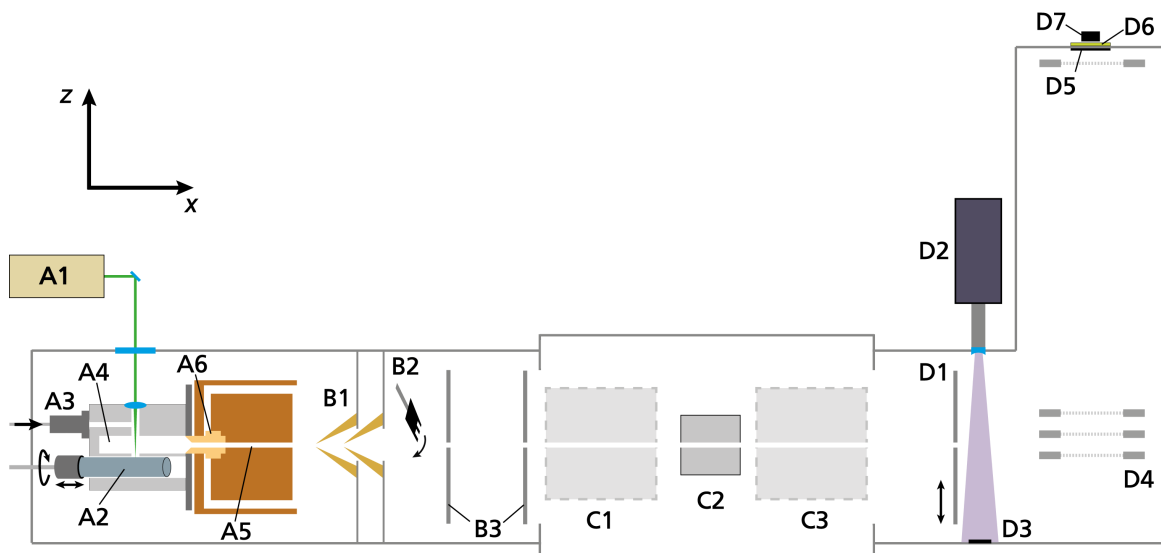


Abbildung 4.1: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit genutzten Vakuumapparatur zur Durchführung von elektrischen und magnetischen Ablenkmessungen von Clustern. Die Ansicht und das Koordinatensystem sind so gewählt, dass die Bauteile **A1** bis **D3** aus der Vogelperspektive dargestellt sind. Der letzte Abschnitt mit den Bauteilen **D4** bis **D7** ist zur besseren Übersicht in einer Seitenansicht gezeigt, sodass das Koordinatensystem um 90° um die x -Achse gedreht ist. Für die Bezeichnung der Bauteile und ihrer Funktion wird auf den Text verwiesen. Da verschiedene Ablenkeinheiten in unterschiedlichen Kombinationen im Rahmen dieser Arbeit genutzt wurden, sind die Ablenkeinheiten an **C1** und **C3** nicht explizit genannt. Eine detaillierte Beschreibung der verschiedenen experimentellen Anordnungen der Ablenkeinheiten und Kollimatoren ist in Kapitel 4.2 gegeben.

Nd:YAG-Lasers **A1** (532 nm und 10 Hz) mithilfe einer Quarzlinse auf einen rotierenden und translatierenden Probenstab **A2** fokussiert. Bei den Proben handelt es sich in den meisten Fällen um einen Rundstab mit 50 mm

Länge und einem Durchmesser von 8 bis 10 mm. Ist das Element oder die Mischung zu hochschmelzend oder aufgrund seiner mechanischen Eigenschaften schwer zu handhaben, können kürzere Teilstäbe (10 bis 15 mm) geschmolzen oder im *Spark-Plasma-Sinterverfahren* [144] hergestellt werden und anschließend auf einen Edelstahladapter geschraubt oder aufgeklebt werden. Im Fall von dotiertem isotonenreinen Zinn wird zur Minimierung der genutzten Materialmenge ein entsprechender Edelstahladapter beschichtet [106]. Das beim Laserverdampfen entstehende Plasma wird mit Heliumgas (6 bis 8 bar Hintergrunddruck), das über ein gepulstes Ventil **A3** zugefügt wird, im Aggregationsrohr **A4** abgekühlt, sodass es zur Clusteragglomeration kommt [145]. Das Helium-Cluster-Gemisch passiert dann eine Kupferdüse **A5** mit 2 mm Durchmesser und einer Länge von etwa 60 mm, die mithilfe eines *closed-cycle*-Kryostaten auf bis zu 8 K heruntergekühlt werden kann. Mithilfe einer Siliciumdiode wird die Temperatur der Düse überwacht und kann mit einer 50 W Heizpatrone auf einen bestimmten Wert eingestellt werden. Das Aggregationsrohr ist dabei durch einen Kunststoff **A6** (Torlon) thermisch isoliert. Über Stöße mit den durch die Düsenwände abgekühlten He-Atomen werden die unterschiedlichen Freiheitsgrade der Cluster heruntergekühlt. Hierbei kann angenommen werden, dass die Cluster oft genug mit dem He kollidieren, um als vollständig thermalisiert betrachtet werden zu können. Bei der nachfolgenden adiabatischen Expansion werden die Translationsfreiheitsgrade (beschrieben durch T_{trans}) am effektivsten abgekühlt, gefolgt von der Rotation (T_{Rot}) [145], deren Wert in etwa der Düsentemperatur T_{nozzle} entspricht. Die Vibrationsfreiheitsgrade werden am ineffektivsten abgekühlt [146], sodass $T_{\text{trans}} < T_{\text{nozzle}} \approx T_{\text{Rot}} < T_{\text{vib}}$ gilt [53]. Das Helium-Cluster-Gemisch expandiert durch einen Doppelskimmer **B1** (2 mm Öffnungsdurchmesser) ins Hochvakuum und ein Clusterstrahl bildet sich aus. Dieser passiert dann einen mechanischen Shutter [147, 148] zur Geschwindigkeitsmessung **B2** und zwei Kollimatoren zur Strahlformung **B3**. Die Breite der Kollimatoren kann variiert werden, um verschiedene Positionsaufösungen zu erhalten (siehe Kapitel 4.2). Direkt nach dem zweiten Kollimator passieren die Cluster die Ablenkeinheit an Position 1 **C1**. Es folgen ein kurzer Stern-Gerlach-Magnet **C2** (Magnet A) und ein Magnet zur Erzeugung eines homogenen Felds, die beide jeweils fest installiert sind. Daraufhin passieren die Cluster die Ablenkeinheit an Position 2 **C3**. Die inhomogenen Felder werden durch eine *Rabi-two-wire*-Geometrie [149, 150] der Polschuhe erzeugt, die einen nahezu konstanten Gradienten senkrecht zur Flugrichtung des Molekularstrahls gewährleistet. Das homogene Feld wird für magnetische Refokussier- [39] und Resonanzexperimente [151] benötigt und wird daher in der vorliegenden Arbeit nicht verwendet. Der Magnet ist daher auch nicht in Abbildung 4.1 eingezeichnet. Es folgt eine feldfreie Flugstrecke, bevor der Molekularstrahl eine entlang der Feldachse verschiebbare Schlitzblende **D1** mit 400 μm Breite passiert, mit der die Clusterintensitäten positionsaufgelöst abgefragt werden können. Direkt hinter der verschiebbaren Schlitzblende werden die Cluster mit einem F_2 -Excimerlaser **D2** (157 nm, 7,9 eV) ionisiert. Der Laserstrahl wird dabei durch eine plankokave MgF_2 -Linse entlang der x -Achse aufgeweitet, um die Photonendichte zu verringern und damit Mehrfachionisationen der Cluster zu vermeiden. Die Laserenergie wird mithilfe eines pyroelektrischen Detektors **D3** überwacht. Die entstandenen Kationen werden dann mithilfe von Beschleunigungsnetzen **D4** senkrecht zur Flugrichtung (y -Achse) abgelenkt und nach einer Flugstrecke von etwa 1,7 m detektiert. Beim Detektor handelt es sich um eine zweifache Mikrokanalplatte **D5** (40 mm aktive Fläche und 10 μm Kanaldurchmesser) mit einem darauffolgenden Phosphorschirm **D6** (10 ns Auflösung) und einem Photomultiplier **D7**, dessen Signal mit einem Oszilloskop ausgelesen wird. Für die in dieser Arbeit gezeigten Strahlprofile werden die Positionen der verschiebbaren Schlitzblende zufällig angefahren. An jeder Position wird dann zunächst ein über 100–300 Einzelschüsse gemittelt Massenspektrum bei ausgeschaltetem Feld aufgenommen. Direkt im Anschluss wird das entsprechende Feld eingeschaltet und bei derselben Position ein weiteres Massenspektrum aufgenommen. Die Schlitzblende fährt daraufhin eine neue Position an und es wird erneut ein Massenspektrum ohne und dann mit Feld aufgezeichnet. Hierbei wird jede Position im Verlauf des Experiments 2–3 mal angefahren und es werden die Intensitäten aller generierten Clustergrößen gleichzeitig gemessen. Es ist darauf hinzuweisen, dass bei manchen Experimenten mit zwei Feldern eines davon dauerhaft eingeschaltet ist (siehe Kapitel 4.2). Ein Strahlprofil wird erhalten, indem die Intensitäten der Cluster im Massenspektrum mit und ohne eingeschaltetem Feld anhand von

vorgegebenen Integrationsgrenzen für alle angefahrenen Positionen integriert werden. Die so erhaltenen Intensitäten an derselben Position werden gemittelt. Das wird für alle gemessenen Positionen wiederholt und es resultiert ein Intensitätsprofil in Abhängigkeit der Position der Schlitzblende, also der Verschiebung d_z (siehe Kapitel 2.1 und 2.2). Um die Aussagekraft eines Strahlprofils zu erhöhen und die statistische Ungenauigkeit, die die Streuung der Datenpunkte mit sich bringt, zu verringern, werden mehrere Strahlprofile, die bei der selben Düsentemperatur und denselben Ablenkbedingungen aufgenommen wurden, zusammen dargestellt und ausgewertet. Da jedoch vor allem die Geschwindigkeit in Flugrichtung v_x von jeder einzelnen Messung aufgrund leicht unterschiedlicher Quellenparameter (Öffnungszeiten des He-Ventils oder Einschusszeitpunkt des Verdampfungslasers) variieren kann, wird die Ablenkung d_z in Einheiten von mm in das entsprechende zeitlich gemittelte Moment entlang der Feldachse $\mu_{z,j}$ (mit $j = \text{el}$ oder mag) in Einheiten von Debye oder μ_B umgerechnet [70, 95, 99, 110]. In den hier gezeigten Ergebnissen wurden auf diese Weise je nach Streuung der Messdaten 2–15 individuelle experimentelle Durchgänge zusammengefügt.

4.2 Messmethoden

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene Ablenkexperimente durchgeführt, in denen ein oder zwei inhomogene Felder verwendet wurden. Je nach Messmethode musste die Anordnung der Felder in der Ablenkammer C aus Abbildung 4.1 modifiziert werden. Die dafür notwendigen Änderungen werden im Folgenden für jedes Experiment einzeln beschrieben und sind schematisch in Abbildung 4.2 mit den notwendigen Abständen zur quantitativen Bestimmung der elektrischen und magnetischen Eigenschaften gegenübergestellt. Da für die quantitative Deutung aller Strahlprofile die Geschwindigkeit der Cluster in Flugrichtung bekannt sein muss, wird jedoch zunächst die Geschwindigkeitsmessung erläutert, die in jeder der im Folgenden aufgeführten Konfigurationen auf dieselbe Weise durchgeführt wird.

Geschwindigkeitsmessung Direkt im Anschluss oder unmittelbar vor den Ablenkmessungen wird die Geschwindigkeit der Cluster in Flugrichtung v_x gemessen. Hierfür wird der Molekularstrahl mithilfe eines mechanischen Shutter, der durch eine Computerfestplatte angetrieben wird [147, 148], zu verschiedenen Zeiten relativ zum Puls des He-Ventils unterbrochen. Die Cluster fliegen dann bei ausgeschaltetem Feld und Nullposition der Schlitzblende eine definierte Strecke von 3,355 m bis zur Ionisation durch den Excimerlaser und werden im TOF-MS in Abhängigkeit der Verschlusszeit detektiert. Es wird ein sigmoidales Intensitätsprofil in Abhängigkeit der Verschlusszeit erhalten, das mit einer Fehlerfunktion beschrieben werden kann. Da auch die Einschusszeit des Ionisationslasers relativ zum He-Ventil bekannt ist, kann aus dem Wendepunkt dieser Funktion die mittlere Geschwindigkeit bestimmt werden [53]. Die Schließbewegung des Shutter muss dabei mit mindestens $2,5 \text{ ms}^{-1}$ ablaufen, um den an dieser Stelle 2 mm breiten Clusterstrahl schnell genug zu verdecken und damit ein schmales Intensitätsprofil zu gewährleisten. Dennoch muss aufgrund der endlichen Geschwindigkeit des Shutterarms und der Breite des Clusterstrahls die Position, an der der Shutter die Strahlmitte verdeckt, bekannt sein. Diese Position kann mithilfe einer Kalibrierung ermittelt werden, bei der das Licht eines HeNe-Lasers durch die Expansionsdüse in der Quelle auf eine Photodiode hinter dem Shutter gerichtet wird. Daraufhin wird ermittelt, bei welcher Position das elektrische Signal der Diode verschwindet. Damit die Position des Shutterarms definiert werden kann, ist ein Profil aus drei unterschiedlich breiten Kerben eingearbeitet, über die die Position des Shutter in Abhängigkeit einer Lichtschranke ermittelt werden kann. Der absolute Fehler der so ermittelten Geschwindigkeit wird auf etwa 3 % geschätzt und resultiert aus der Ungenauigkeit dieser Kalibrierung und der sehr schmalen Geschwindigkeitsverteilung der Cluster [53].

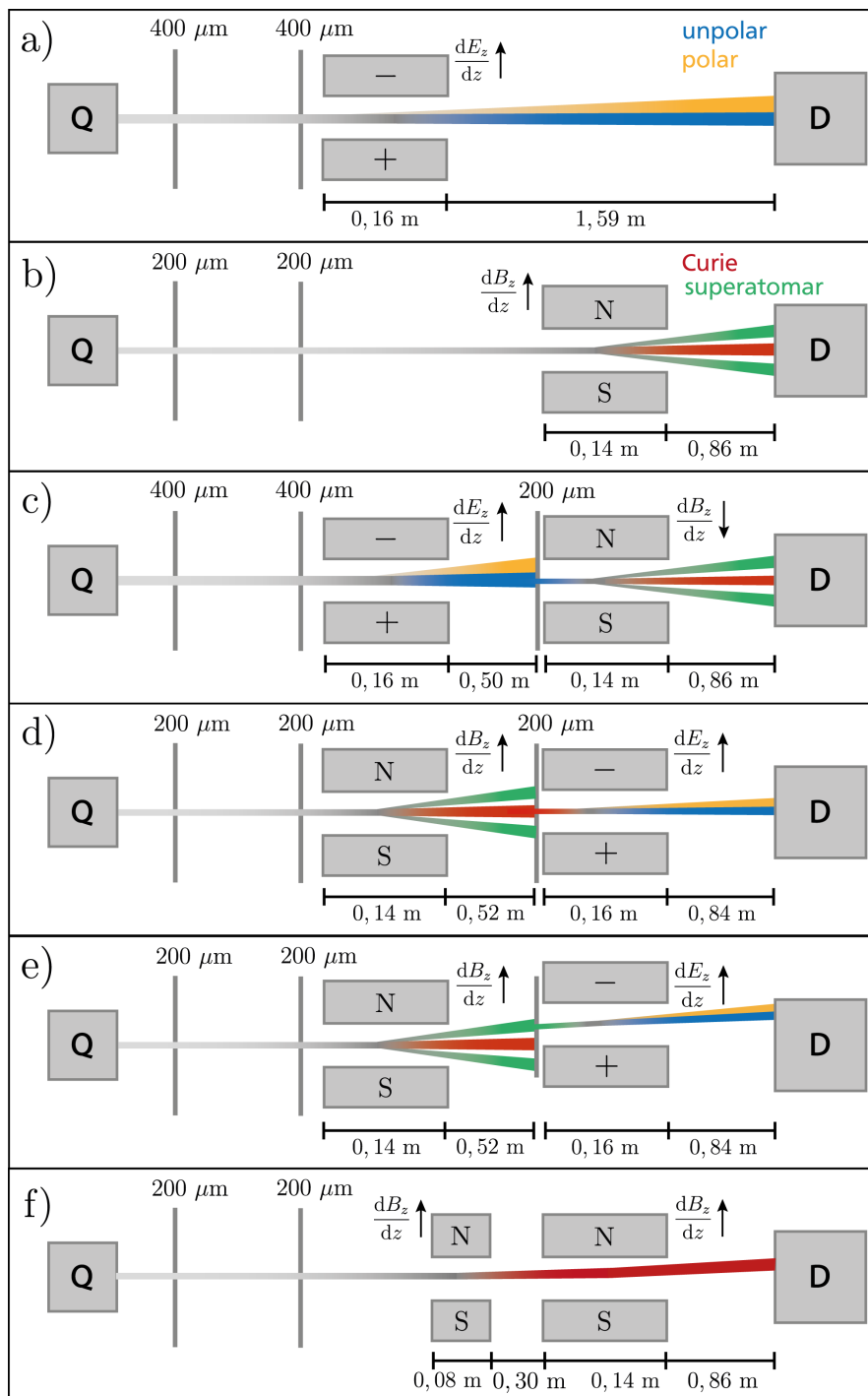


Abbildung 4.2: Schematische Darstellung der in dieser Arbeit angewandten Messmethoden. Eingezeichnet sind die Quelle **Q**, die benötigten Kollimatoren mit der entsprechenden Breite, die eingesetzten Ablenkeinheiten mit der Richtung des Feldgradienten und dem Detektor **D**. Darunter sind die Längenangaben der einzelnen Ablenkeinheiten und der darauffolgenden Flugstrecken gelistet, wobei die letzte feldfreie Flugstrecke sich auf die verschiebbare Schlitzeblende bezieht. Zur Veranschaulichung der verschiedenen Messprinzipien werden die im jeweiligen Experiment beobachtbaren Komponenten, unpolar in blau, polar in orange, die Curie-Komponente in rot und die superatomar aufspaltenden Komponenten (der Übersicht wegen für ein System mit $S = 1/2$) in grün, dargestellt. Für die Bezeichnung und Erklärung der verschiedenen Messmethoden wird auf den Text verwiesen. Es ist darauf hinzuweisen, dass die Richtung der Feldstärke, angedeutet durch die Darstellung der zwei Pole im Magneten (S, N) und in der Elektrode (+, -), keinen Einfluss auf die beobachtete Ablenkung der Cluster haben und hier nur zur Unterscheidung der beiden Felder gezeigt sind. Der kleine Magnet ist nur im letzten Setup f) abgebildet.

Einfache elektrische Ablenkung Für die einfache elektrische Ablenkmessung (Abbildung 4.2 a)) befindet sich die Elektrode an Position 1 (C1) des in Abbildung 4.1 dargestellten Aufbaus und die Messung verläuft wie in Kapitel 4.1 beschrieben. Die Elektrode weist eine Länge von etwa 0,16 m auf und die Kollimatoren besitzen eine Breite von 400 μm . Eine stärkere Kollimation, die eine Verschlechterung der Clusterintensität mit sich bringt, ist in diesem Experiment nicht notwendig, da im elektrischen Ablenkprofil keine diskreten Komponenten beobachtbar sind. Die feldfreie Flugstrecke beträgt etwa 1,60 m. Es muss bei dieser Messung darauf geachtet werden, dass vor allem nach dem Ausschalten des Feldes lange genug Zeit bis zur nächsten Messung ohne Feld gewartet wird, da die hohen Spannungen von bis zu 30 kV langsam abfließen müssen. Die Wartezeit kann dabei bis fast 30 s dauern. Außerdem muss das elektrische Feld nach jeder veränderten Ausrichtung neu kalibriert werden. Wie in Kapitel 2.1 beschrieben, wird hierfür die Ablenkung eines Atoms mit bekannter Polarisierbarkeit gemessen. In früheren Arbeiten wurde diese Kalibrierung mit dem Ba-Atom durchgeführt [49], da die experimentell ermittelte Polarisierbarkeit relativ groß ist [152] und damit die Ablenkung mit höherer Genauigkeit bestimmt werden kann. Da Barium jedoch aufgrund seiner mechanischen Eigenschaften schwierig zu handhaben ist und es zudem an Luft sehr schnell zur Bildung von toxischen Bariumoxiden kommt, wurde die Kalibrierung in der vorliegenden Arbeit mit dem Mo-Atom durchgeführt. Die experimentell ermittelte Polarisierbarkeit ist jedoch dreimal kleiner [62], sodass die Bestimmung der Kalibrierungskonstante γ mit einer größeren Ungenauigkeit einhergeht. Die so erhaltene Kalibrierkonstante γ hat bei den hier gezeigten Daten einen Wert von $\gamma = (2,6 \pm 0,6) \times 10^7 \text{ m}^{-1}$.

Einfache magnetische Ablenkung Die an das Stern-Gerlach-Experiment [96] angelehnte einfache magnetische Ablenkung (Abbildung 4.2 b)) des Molekularstrahls wird mit dem Magneten B durchgeführt, der an Position 2 (C3) des in Abbildung 4.1 dargestellten Aufbaus platziert ist. Dieser Magnet weist eine Länge von 0,14 m auf. Der Gradient des inhomogenen Feldes wird mithilfe der Ablenkung eines Bi-Atoms kalibriert, da dessen g -Faktor sehr genau bekannt ist [50], und variiert leicht entlang der z -Achse. So kommt es zu Fokussierungseffekten entgegen des Gradienten und Defokussierung der Strahlkomponenten in Richtung des Gradienten [106, 153]. Die darauffolgende feldfreie Flugstrecke beträgt 0,86 m. Zur Kollimation des Molekularstrahls wurden zwei Kollimatoren mit einer Breite von 200 μm verwendet, um die diskreten Strahlkomponenten besser auflösen zu können. Da dadurch die Clusterintensität stark abnimmt, wurde für einige Messungen die Breite der beiden Kollimatoren vor Position 1 auf 400 μm eingestellt und unmittelbar vor dem Magneten B ein zusätzlicher dritter Kollimator mit der notwendigen Breite von 200 μm eingeführt. Auf diese Weise konnte die Intensitätsstabilität der einfachen magnetischen Ablenkmessung von den Systemen Sn_NMn , Sn_NFe und Sn_NCr deutlich verbessert werden.

Magnetische Ablenkmessung an dem mit unpolarer Fraktion angereichertem Molekularstrahl In der einfachen elektrischen Ablenkung von manchen Systemen konnten zwei Fraktionen beobachtet werden, die gleichzeitig im Molekularstrahl präsent sind und von der eine polar und die andere unpolar ist [70, 99, 100]. Um diese Fraktionen genauer untersuchen zu können, wurden magnetische Ablenkexperimente am Molekularstrahl durchgeführt, bei dem die relative Menge der unpolaren Fraktion erhöht wurde. Der dazugehörige Aufbau ist in Abbildung 4.2 c) schematisch dargestellt. Magnet B wird an Position 2 dauerhaft eingeschaltet und die zuvor beschriebene Elektrode an Position 1 abwechselnd ein- und ausgeschaltet. So kann das magnetische Ablenkprofil des ganzen Molekularstrahls mit dem des mit unpolarer Fraktion angereicherten Strahls direkt miteinander verglichen werden [110]. Hierfür muss der dritte Kollimator mit einer Breite von 200 μm direkt vor dem Magneten eingeführt werden, damit die durch das elektrische Feld aufgetrennte polare Fraktion vor dem Eintritt in das Magnetfeld geblockt werden kann. Die erste feldfreie Flugstrecke nach dem elektrischen Feld bis zum dritten Kollimator beträgt 0,50 m. Hierbei muss beachtet werden, dass die beiden Fraktionen in den bis jetzt untersuchten Systemen selbst bei einer Ablenkspannung von 30 kV nicht vollständig

separiert werden können. Dennoch kann durch diese Messmethode eine Anreicherung der unpolaren Fraktion im Molekularstrahl bis etwa 90 % erreicht werden [110].

Elektrische Ablenkung der Komponenten des magnetisch aufgetrennten Molekularstrahls Für alle Clustersysteme in dieser Arbeit, die superatomares Verhalten zeigen, wird ebenfalls eine Curie-Komponente (Kapitel 2.2) in der Strahlmitte beobachtet. Ähnlich der vorher beschriebenen Methode lässt sich demnach die elektrische Ablenkung an einem Molekularstrahl durchführen, der mit einer dieser Strahlkomponenten angereichert ist. Die entsprechende Konfiguration der Ablenkeinheiten ist in Abbildung 4.2 d) dargestellt. Hierfür wird Magnet B auf Position 1 und die Elektrode 0,52 m weiter auf Position 2 platziert. Ein dritter Kollimator wird zum Herausfiltern einer Komponente kurz vor dem elektrischen Feld installiert und weist, wie die anderen beiden vor Position 1, eine Schlitzbreite von 200 μm auf. Zur Untersuchung der elektrischen Ablenkung des mit der Curie-Komponente angereicherten Molekularstrahls ist das elektrische Feld dauerhaft eingeschaltet und das Magnetfeld wird an derselben Schlitzblendenposition abwechselnd ein- und ausgeschaltet. Auf diese Weise kann das elektrische Strahlprofil des ganzen Molekularstrahls mit dem der Curie-Komponente direkt verglichen werden. In Abbildung 4.2 e) ist hingegen gezeigt, wie das elektrische Ablenkverhalten einer superatomaren Komponente gemessen werden kann. Hierzu muss die Elektrode etwas aus der Strahlmitte in z -Richtung verschoben werden, damit eine der superatomaren Komponenten, die aufgrund des Magnetfelds eine Geschwindigkeitskomponente in Feldrichtung besitzt, das zweite Feld passieren kann. Der dritte Kollimator ist entsprechend auch verschoben. Damit in dieser Konfiguration zwei Strahlprofile miteinander verglichen werden können, muss das Magnetfeld konstant eingeschaltet sein, da der Molekularstrahl auf seiner Trajektorie bei ausgeschaltetem Magnetfeld von der aus der Strahlmitte verschobenen Elektrode geblockt wird. Dementsprechend wird an derselben Schlitzblendenposition die Intensität einmal ohne und einmal mit eingeschaltetem elektrischen Feld aufgenommen. Es resultiert ein Strahlprofil analog zur einfachen elektrischen Ablenkungsmessung von der superatomaren Komponente. In dieser Konfiguration wird als einziges die Geschwindigkeitsmessung bei eingeschaltetem Magnetfeld aufgenommen. Es ist bei dieser Anordnung zu beachten, dass der Molekularstrahl die Elektrode schräg passiert. Dies kann dazu führen, dass die Cluster eine größere Veränderung des elektrischen Feldes beim Passieren der Elektrode erfahren. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass die damit einhergehenden Effekte für die Strahlkomponenten mit $m_S = \pm 1/2$ minimal sind [99].

Doppelte magnetische Ablenkung mit parallel ausgerichteten Feldgradienten Da die einseitige Verschiebung der Curie-Komponenten im magnetischen Ablenkexperiment bei den hier benutzten typischen Feldgradienten sehr gering ist, muss diese für eine quantitative Auswertung verstärkt werden. Hierzu werden Ablenkexperimente mit beiden Stern-Gerlach-Magneten durchgeführt, deren Gradienten anders als beim Refokussierungs- [39] und Resonanzexperiment [154] parallel ausgerichtet sind. Dieser Aufbau ist in Abbildung 4.2 f) dargestellt. Der Abstand zwischen der festen Position des Magneten A, der eine Länge von etwa 0,08 m aufweist, und des auf der Position 2 installierten Magneten B beträgt 0,30 m. Es werden nur die zwei Kollimatoren vor Position 1 mit einer Breite von 200 μm verwendet. Bei breiteren Kollimationsschlitzen resultiert ein breiteres Strahlprofil und die Verschiebung kann nur mit einer höheren Ungenauigkeit quantifiziert werden. Für die Untersuchung der magnetischen Eigenschaften über die Verschiebung der Curie-Komponenten werden nach der Aufnahme der Clusterintensität bei ausgeschaltetem Feld beide Magnete gleichzeitig eingeschaltet. Es resultiert ein magnetisches Ablenkprofil, das verstärkt in Gradientenrichtung verschoben ist. Die Gradienten der beiden Magnetfelder werden einzeln anhand der magnetischen Aufspaltung des Bi-Atoms kalibriert. Diese Konfiguration der Ablenkeinheiten eignet sich nicht, um superatomare Komponenten an Clustern zu untersuchen, da die Spinzustände der Cluster beim Austritt aus dem ersten Feld und wiederum dem Eintritt ins zweite Feld aufgrund der schnellen Änderung des Magnetfelds nicht erhalten bleiben [105].

5 Elektrische Dipolmomente reiner nanoskaliger Tetrelcluster

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der elektrischen Ablenkmessungen an reinen Tetrelclustern vorgestellt. Diese wurden für Si-Cluster bereits teilweise in Fachzeitschriften veröffentlicht und werden demnach hier in dieser Form auch präsentiert. Hierbei wurde zum einen das strukturelle Wachstum der Cluster und zum anderen die Entwicklung der dielektrischen Eigenschaften über einen großen Clusterbereich, in dem quasi-sphärische Strukturen vorhergesagt werden, untersucht. Die Messungen wurden zunächst an Si-Clustern durchgeführt, da makroskopisches Silizium der wichtigste Halbleiter in der Informationstechnik ist. Im zweiten Teil werden dann analog dazu die Entwicklung des elektrischen Dipolmoments in quasi-sphärischen Clustern für andere Tetrelsysteme untersucht und das strukturelle Wachstum von Ge_N Clustern mit $N = 15 - 26$ im Vergleich zu den Si-Clustern genauer analysiert.

5.1 Untersuchung des prolaten Wachstums kleinerer Si-Cluster

In der ersten hier gezeigten Veröffentlichung¹ wurde das strukturelle Wachstum von Si_N Clustern im Größenbereich von $N = 12 - 30$, in dem prolata und damit sehr polare geometrische Strukturen vermutet werden, studiert. Diese experimentelle Untersuchung des Clusterwachstums bei kryogenen Temperaturen in Kombination mit quantenchemischen Rechnungen hat gezeigt, dass das Clusterwachstum ausgehend von einem kompakten einfach-überkappten quadratischen Antiprisma als Grundbaustein eindimensional über prolata Strukturen verläuft, in denen sich stabile Struktur motive wiederholen, die zudem mit schalenförmigen Si_6 -Untereinheiten verbunden sind. Ab der Größe von Si_{30} klingt das prolata Wachstum ab. Bei der Strukturoptimierung wurden hier trotz der sehr umfangreichen Literatur zu quantenchemischen Studien von Si-Clustern neue geometrische Strukturen für die Größen $N = 13, 14, 16 - 19, 22, 23, 26$, und $28 - 30$ vorhergesagt. Da während des prolaten Wachstums mehrere symmetrische Struktur isomere gefunden wurden, konnten hier zum ersten Mal die Strahlprofile dieser Cluster mithilfe der analytischen Wahrscheinlichkeitsdichteverteilung $\rho^{\text{sym}}(\bar{\mu}_{z,\text{el}})$ nach Gleichung 2.10 abgebildet werden. Es wurde dabei gezeigt, dass die theoretisch vorhergesagten Dipolmomente die experimentellen Daten überschätzen. Diese Überschätzung resultiert aus langreichweitigen Stößen mit dem Hintergrundgas in der Ablenkammer [87], wodurch die Verbreiterung des experimentellen Ablenkprofils teilweise vermindert wird. Exemplarische Rechnungen des Dipolmoments für einige Clustergrößen in Abhängigkeit des benutzten xc-Funktional haben jedoch auch gezeigt, dass der Wert für das theoretische Dipolmoment bis zu 20 % variieren kann. Auch die energetische Reihenfolge der gefundenen Struktur isomere verändert sich je nach verwendetem xc-Funktional. Diese Limitierung der DFT weist somit darauf hin, dass für die Deutung von elektrischen Ablenkexperimenten auch energetisch höherliegende Struktur isomere nicht grundsätzlich ausgeschlossen werden dürfen. Auch wenn für die Clustergrößen $N = 26$ und 28 keine eindeutige Zuordnung durchgeführt werden konnte, da sich die Struktur isomere in ihrem dielektrischen Verhalten zu ähnlich sind, wurden im Gegensatz zu einigen Sn_N -Clustern [70] für keine der hier untersuchten Clustergröße zwei simultan im Molekularstrahl präsenten Struktur isomere beobachtet.

¹Nutzung mit Genehmigung von J. Phys. Chem. A 2024, 128, 1853–1862. Copyright 2024 American Chemical Society, <http://pubs.acs.org/articlesonrequest/AOR-IKEVSFS5VMUZPSEEIZKY>

Dielectric Behavior and Prolate Growth Patterns of Silicon Clusters Si_N with $N = 12\text{--}30$ by Cryogenic Electric Beam Deflection

Filip Rivic,* Andreas Lehr, and Rolf Schäfer



Cite This: *J. Phys. Chem. A* 2024, 128, 1853–1862



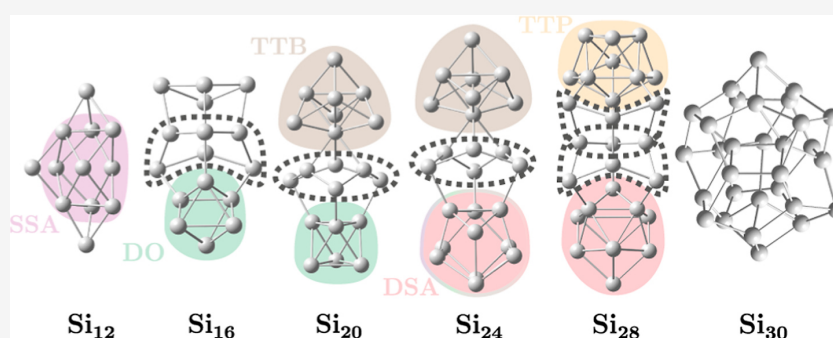
Read Online

ACCESS |

Metrics & More

Article Recommendations

Supporting Information



ABSTRACT: We present a comprehensive investigation of the dielectric behavior and geometric structures of cold neutral Si_N clusters of intermediate size with $N = 12\text{--}30$ atoms. For this, cryogenic electric beam deflection experiments were carried out for the first time for Si clusters at nozzle temperatures below 30 K. In combination with quantum chemical calculations based on density functional theory and classical trajectory simulations of the rotational dynamics in the electric field, the geometric structures of the clusters are discriminated. Clusters with $N < 15$ favor a single-capped square antiprism as a nucleus for cluster growth, forming compact geometries in the molecular beam. Starting with 15 atoms, a prolate-like growth is observed. The prolate structures are based on stable building blocks which reappear for numerous sizes throughout the cluster growth. Finally, the transition from prolate to quasi-spherical shapes is shown to take place around $\text{Si}_{29}/\text{Si}_{30}$ as predicted theoretically by the literature. The influence of the exchange–correlation functional on the predicted structure and dielectric properties is discussed in detail for some clusters. Relaxation of the electric-dipole moment and therefore quenching of the observed electric response due to vibrational excitation and collisions with the background gas are also considered, which explains deviations between experiment and theory.

INTRODUCTION

Silicon is the most important semiconductor in microelectronics. Due to the efforts to miniaturize these devices for more demanding applications, there is a broad interest in nanostructured silicon compounds consisting of only a few to a few tenths of atoms.^{1–5} With the reduced size, the physicochemical properties change as well and depend strongly on the number of atoms,^{6–8} since the electronic and geometric structure is very sensitive to the addition or removal of a single atom. Therefore, it is very important to study mass-selected silicon clusters to gain a deeper understanding of the size-dependence of intrinsic properties. For the analysis of the optoelectronic properties, it is necessary to identify the geometric structure of the Si nanoclusters. Because of this, there are numerous theoretical works on the investigation of geometric structures of silicon clusters in the size range below 100 atoms.^{1–5,9–14} Experimental studies on silicon clusters are far rarer. However, the geometric structure of cationic Si clusters $\text{Si}_{6–12}^+$ has been investigated by multiple photon infrared dissociation spectroscopy using the evaporation of weakly

bound Xe atoms as messenger for the absorption.¹⁵ High-resolution ion mobility measurements have been performed for silicon cluster anions and cations, Si_N^- and Si_N^+ , with $N = 6\text{--}55$.¹⁶ It has been observed that the transition from prolate geometries to more spherical geometries is shifted to larger cluster sizes for the anions than for the cations. Photoelectron spectra of anionic Si cluster have been used to validate the prolate growth by tricapped trigonal prism morphologies for medium-sized Si clusters.^{17,18} Vibrational spectra of neutral silicon clusters Si_N , in the size range of $N = 6\text{--}10$ and for $N = 15$, have been measured, too.¹⁹ Silicon clusters composed of 8, 9, and 15 atoms have been studied by infrared multiple photon dissociation spectroscopy of

Received: December 27, 2023
 Revised: February 17, 2024
 Accepted: February 20, 2024
 Published: March 5, 2024



a cluster–xenon complex, while clusters containing 6, 7, 9, and 10 atoms have been studied by a tunable far-infrared–vacuum-ultraviolet two color ionization scheme.¹⁹ For Si₁₅, a C_{3v} symmetrical structure based on a tricapped trigonal prism with a six-atom bowl-shaped unit attached is confirmed as the global minimum structure (GM) that is predicted to be a very polar molecular geometry. This six-atom bowl-shaped unit was recently observed by X-ray diffraction on a Ge₂₄⁴⁻ nanocluster and is crucial for the cluster growth.²⁰ For size distributions of larger neutral Si clusters, binding energies have been determined calorimetrically.²¹ Together with experiments on smaller silicon clusters based on Knudsen mass spectrometry²² and collision induced dissociation of cationic Si clusters²³ taking the measured ionization potentials of the neutral counterparts²⁴ into account, the shape transition from compact bulk-like to molecular structures via prolate-shaped intermediates is discussed. However, there is still a lack of comprehensive experimental investigation concerning the geometric structure of neutral Si clusters over a wide range of cluster sizes. Electric beam deflection experiments are a suitable and established method to discriminate the geometric structure of metal clusters in the gas phase without the influence and distortions induced by a messenger atom.^{25–27} In an inhomogeneous electric field, a cluster is deflected due to the Stark effect. Since the electric dipole moment is directly linked to the geometric structure of the cluster, the resulting deflection profile gets significantly broadened for polar species and contains information about the spatial arrangement of atoms in the cluster.^{26,28,29} With this method, it was already possible to investigate neutral Si clusters Si_{7–75} at room temperature.³⁰ These measurements also indicate that a shape transition from prolate- to spherical-like structures takes place around $N \approx 30$ atoms for neutral silicon clusters. But one has to take into account that at these conditions, the clusters are vibrationally excited and a detailed investigation of the geometric structure is not possible. The increased electric dipole moments of the prolate-shaped clusters manifest only in increased values of the effective polarizabilities due to an additional dipolar Langevin–Debye contribution but no broadening was observed experimentally.³¹ In order to ensure that the permanent electric dipole moment is fixed to the body frame, clusters have to be cooled to prevent fluctuations of the dipole moment due to vibrational excitation. Therefore, electric molecular beam deflection at cryogenic temperatures must be performed to discriminate the geometric structure. This approach has been already applied for the clusters Si₈ and Si₁₁ at a nozzle temperature of 50 K, confirming the proposed structure for Si₈ based on infrared multiple photon dissociation spectroscopy.^{19,32} In this work, we present a comprehensive investigation of isolated neutral Si_N cluster with $N = 12–30$ atoms in the gas phase by cryogenic electric molecular beam deflection at nozzle temperatures of 16 and 30 K. This ensures that most of the clusters are not vibrationally excited, and thus can be treated as rigid rotors. In connection with quantum chemical predictions concerning the geometric structures of silicon clusters^{9–11,13,14} the structural isomers present in the molecular beam experiment can be identified by simulating the rotational dynamics of the clusters in the electric field.^{26,33} This combined approach allows cluster growth and the transition from a prolate- to a spherical-like cluster shape to be followed in detail for neutral silicon clusters for the first time.

METHODS

Electric Beam Deflection Measurements. The experimental setup is already described in detail elsewhere,³⁴ therefore only a brief overview is given here. The Si clusters are generated by a pulsed (10 Hz) laser evaporation source by focusing a frequency-doubled Nd/YAG on a silicon rod and adding helium gas via a pulsed gas valve for cluster agglomeration. The helium–cluster mixture is then thermalized by a cryogenically cooled nozzle maintained at 16 or 30 K and a molecular beam is formed by expansion through a double-skimmer into high vacuum. It was shown previously that for the cluster source used here in the experiments, a nozzle temperature of $T_{\text{nozzle}} \approx 20$ K results in a rotational temperature of $T_{\text{rot}} \approx 20$ K and a vibrational temperature of $T_{\text{vib}} \approx 40$ K.³⁵ The molecular beam passes, at first, two collimating slits with a width of 400 μm and then the inhomogeneous electric field generated by a two-wire geometry.³⁶ The deflection is probed by a scanning slit along the z -axis and the clusters are ionized afterward by a F₂ excimer laser (7.9 eV) before they are detected in a time-of-flight mass spectrometer. The ionization laser beam is widened by a plane-concave lens to avoid two-photon absorption, and photoionization occurs 20 cm in front of the acceleration area to prevent photofragmentation products from entering the time-of-flight mass spectrometer. The velocity of the clusters has been measured by a mechanical shutter based on a hard disk drive.³⁷ To improve the validity of the beam profiles, several measurements are shown together. In order to be able to compare all measurements with each other, the time-averaged projection of the electric dipole moment $\bar{\mu}_{\text{el},z}$ in the field direction is calculated from the measured deflection for each measurement.³⁸

Quantum-Chemical Calculations. For the identification of the geometric structures of the Si_N clusters with $N = 12–30$, no global optimization was carried out upfront, since there already exists a large number of predicted geometric structures in the literature. On the one hand, a reoptimization of the previously suggested silicon structures was carried out. Here, a large number of structures from the literature^{9–11,13,14,39–51} have been taken into account. We also considered geometrical structures reported in literature for other tetrrel clusters, that is, Ge_N^{52–58} and Sn_N.^{38,59–68} On the other hand, possible geometric structures were created through the fusion of recurring building blocks found in tetrrel clusters.^{5,9,10,17,38,69,70} These building blocks are a distorted octahedron (DO, color code green), pentagonal bipyramid (PB, blue), triple-capped trigonal bipyramid (TTB, brown), double-capped trigonal prism (DTP, yellow), triple-capped trigonal prism (TTP, orange), single-capped square antiprism (SSA, purple), and a double-capped square antiprism (DSA, red). The structures were reoptimized using density functional theory (DFT) with the hybrid exchange–correlation functional PBE0⁷¹ together with the cc-pVTZ^{72,73} basis set using ORCA v5.0.4.^{74–76} With this procedure, new structural isomers in a range of 0.25 eV relative to the corresponding isomers lowest in energy were found for the clusters Si₁₃, Si₁₄, Si₁₆–Si₁₉, Si₂₂, Si₂₃, Si₂₆, and Si₂₈–Si₃₀ which were not previously reported in the literature. In the case of the Si₁₃ and Si₂₆ clusters, these structures are the new GMs. Additionally, a frequency analysis was carried out for every structural isomer. From the final geometric structures, the moments of inertia and the electric dipole moment components can be extracted. With these properties, a classical trajectory simulation of the rotational dynamics in the electric field^{26,33} is

employed for every structural isomer. The simulation is carried out with a canonical ensemble of 5000 clusters possessing a rotational temperature of $T_{\text{rot}} = 20$ K taking the predicted moments of inertia and electric dipole moment components into account. Since the permanent electric dipole moment is directly linked to the geometric structure of the cluster, the dipole moment distribution function is obtained by solving the equations of motion in the electric field. By fitting a Gaussian function to the experimental data without an applied electric field and convoluting this function with the dipole distribution function, a simulated electric beam profile for the considered cluster size results. Based on the comparison of the simulated and experimental deflection profiles, a discrimination of the geometric structures of the investigated neutral Si_N clusters is feasible.^{26,28,32} In order to facilitate discrimination of the various structural isomers, difference profiles are presented for each isomer with a given cluster size. For this purpose, the experimental data with the electric field switched on is subtracted from a Gaussian function, which is fitted to the experimental data without electric field. At the same time, the simulated beam profile of the isomer under consideration is also subtracted from this Gaussian profile. However, it should be noted that the difference formation enhances the noise in the experimental data, especially in the center of the beam. The original data, that is, the experimental and simulated beam profiles, are additionally shown in the [Supporting Information](#).

To compare the concordance of the simulated to the experimental profiles, the coefficient of determination with $R^2 = 1 - \frac{\sum (y_i - y_{\text{sim}})^2}{\sum (y_i - \bar{y})^2}$ is taken into account, where y_i and y_{sim} are the values of the difference intensities of the experimental and simulated data at the same position and \bar{y} is the average value of the difference intensity of the experimental data over all measured positions. The closer the value of R^2 is to one, the better is the agreement between the simulated and experimental data. The coefficient of determination is listed in the [Supporting Information](#) for all cluster sizes and their corresponding structural isomers for both the difference and the original beam profiles. It has to be mentioned that because of the enhancement of the noise by generating the difference profiles, the corresponding coefficients R^2 are generally smaller and more often negative than the values for the original profiles. However, the order of R^2 for the different isomers of each cluster size remains the same except for some cluster sizes, but in general, a better isomer discrimination is feasible based on the difference profiles.

RESULTS

Impact of the Exchange–Correlation Functional. The discrimination of the geometric structures depends on the different dielectric properties of the structural isomers, primarily on the magnitude of the permanent electric dipole moment μ_0 .^{26,33} The experimental deflection data are analyzed by simulating the rotational dynamics of the clusters in an electric field. For that purpose, the components of the electric dipole moment (μ_a, μ_b, μ_c) and the moments of inertia (I_a, I_b, I_c) in the body-fixed frame are needed and quantum-chemically calculated. Therefore, it is necessary to verify the values generated by the quantum chemical predictions (cf. [Supporting Information](#)).

For this purpose, clusters in which only one structural isomer in the energy interval up to 0.25 eV above the GM could be identified were examined in more detail. This includes the Si

clusters with 15, 20, 21, and 25 atoms. A total of 10 different hybrid exchange–correlation (xc) functionals were considered. It turns out that the influence of the hybrid xc-functional on the moments of inertia is very small, that is, only variations of a few percent are observed here. For example, for the prolate C_{3v} -symmetrical Si_{20} cluster, the asymmetry parameter $\kappa = I_b/I_a - 1$ changes by a maximum of $\pm 2\%$. In contrast, variations in the predicted dipole moments are sometimes over 10%. For two cluster sizes, Si_{18} and Si_{26} , we also investigated how the hybrid functional used affects the energetic sequence of the identified isomers. It became clear that the energetic order changes dramatically depending on the xc-functional. For Si_{18} , the second isomer $\text{Si}_{18}\text{-II}$ at PBE0 has an energy that is more than 0.2 eV higher than that of the predicted GM. However, the situation using B3LYP is almost inverted. Here, the second isomer $\text{Si}_{18}\text{-II}$ is stabilized by more than 0.15 eV compared to the formerly identified GM. The situation is similar to Si_{26} . Here, a total of 9 isomers were identified in the specified energy interval for PBE0. The isomer $\text{Si}_{26}\text{-IX}$ has an energy at the PBE0 level that is approximately 0.25 eV higher than the predicted GM. Calculating the energies using B3LYP, the isomer $\text{Si}_{26}\text{-IX}$ is now the new GM and the energy of the original GM is increased by almost 0.4 eV compared to that of $\text{Si}_{26}\text{-IX}$. This means that relative energy differences can change by more than 0.5 eV depending on the employed hybrid functional. This observation is important to take into account, at least when an isomer higher in energy at the PBE0 level of theory can describe the experimental data significantly better than the postulated GM.

Evaluating the Simulation Parameters: A Case Study of Si_{20} . On the other hand, the descriptor to discriminate the structural isomers is the predicted value of the permanent electric dipole moment. Variations on the order of 10–20% by applying other xc-functionals seem to be not unusual.^{26,29,38,77} This also has to be considered for the analysis of the experimental data based on the quantum-chemical predictions concerning the dielectric properties. To check the quality of the predicted dipole moments using PBE0 the cluster Si_{20} , a proposed prolate symmetrical rotor,^{11,14} has been investigated in detail because for symmetrical tops an analytical formula for the dipole moment distribution function $\rho^{\text{sym}}\left(\frac{|\mu_{\text{el},z}|}{\mu_0}\right)$ is meanwhile available with

$$\rho^{\text{sym}}\left(\frac{|\mu_{\text{el},z}|}{\mu_0}\right) = \frac{1}{2\mu_0} \sqrt{\kappa + 1} \ln\left(\frac{\mu_0}{|\mu_{\text{el},z}|}\right) + \frac{1}{2\mu_0} \left[1 - \frac{\sqrt{\kappa + 1}}{\sqrt{\kappa\left(\frac{|\mu_{\text{el},z}|}{\mu_0}\right)^2 + 1}} + \sqrt{\kappa + 1} \ln\left(\frac{1 + \sqrt{\kappa\left(\frac{|\mu_{\text{el},z}|}{\mu_0}\right)^2 + 1}}{1 + \sqrt{\kappa + 1}}\right) \right] \quad (1)$$

Here, $|\mu_{\text{el},z}|$ refers to the absolute value of the projection of the electric dipole moment in the field direction. This distribution function has been derived in the high temperature limit ($T \rightarrow \infty$), that is, by applying first-order perturbation theory

and is based on the moment sequence.²⁹ In that case, the deflection of a symmetrical rotor by an electric field depends only on two parameters: κ and μ_0 . As mentioned before, the moments of inertia (and therefore κ) seem to be well-defined by the quantum-chemical calculations. Therefore, by fitting the convoluted distribution function for a symmetrical rotor to the experimental data, the value of μ_0 can be determined. In Figure 1

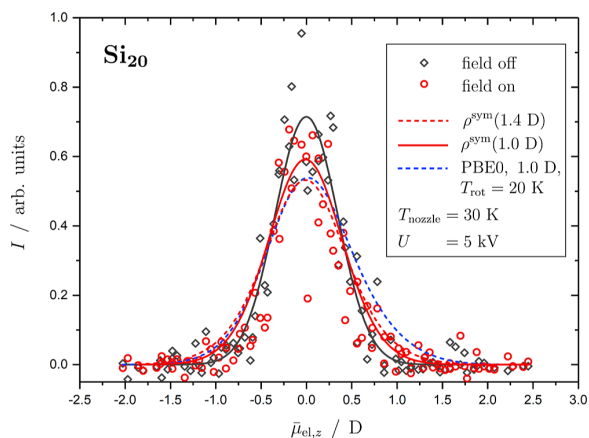


Figure 1. Original electric beam deflection profile of Si_{20} without (black diamonds) and with (red circles) applied field at $T_{\text{nozzle}} = 30$ K and a deflection voltage of $U = 5$ kV. A Gaussian function is fitted to the experimental data without electric field (black solid line). The calculated profile based on the dipole moment distribution function of a symmetrical (red dashed line) rotor (eq 1) and the classic trajectory simulation (blue dashed line) for the calculated electric dipole moment $\mu_0 = 1.4$ D and $\kappa = 2.34$ is shown. Additionally, a profile is fitted to the experimental data based on the electric dipole moment distribution function of a symmetrical rotor (red solid line) to the experimental data yielding a permanent dipole moment of $\mu_0 = 1.0$ D.

the original experimental deflection profile of Si_{20} at a nozzle temperature of $T_{\text{nozzle}} = 30$ K and a deflection voltage of $U = 5$ kV is shown with and without an applied field. The deflection voltage of 5 kV corresponds to an electric field strength of $E_z = 3.3 \times 10^6$ V m^{-1} . The electric dipole moment predicted at the PBE0 level is 1.4 D. The ratio of the potential energy $\mu_0 E_z$ with respect to the rotational energy $k_B T_{\text{rot}}$ for Si_{20} is equal to 0.05, if a value for the rotational temperature of 20 K is considered,³⁵ demonstrating that the criterion for applying first-order perturbation theory^{26,28} is fulfilled to a good degree at a deflection voltage of 5 kV.

The analysis of the original experimental data with the analytical distribution function for symmetrical rotors shows (red dashed line) that in principle a value of 1.4 D for μ_0 appears to be suitable for describing the experimental course. However, the predicted value for the dipole moment seems to be too large. Adjusting the symmetrical dipole moment distribution density to the experimental data (red solid line) results in an optimal value of approximately 1.0 D for the dipole moment of Si_{20} , that is, a value approximately 40% lower than that predicted theoretically. The reason for this discrepancy may be that either the proposed C_{3v} -symmetrical isomer of Si_{20} is not the GM or it is not present in the molecular beam. However, it is more likely that the discrepancy has other causes. Some of the deviations between experiment and theory may be due to the xc-functional used. The calculations with different hybrid functionals show that deviations of μ_0 in the range of 10–20% are to be expected but

not 40%. From an experimental point of view, it must be taken into account that some of the clusters can be vibrationally excited. For Si_{20} , the lowest predicted vibration mode is around 60 cm^{-1} , so that a large proportion of the clusters are in fact not vibrationally excited at our cryogenic conditions and can therefore be indeed considered as rigid. However, a fraction of 10–20% of the Si_{20} clusters will be in excited vibrational states, so that their electric dipole moment fluctuates as the cluster passes through the electric field. This allows for a partial relaxation of the dipole moment, so that a part of the beam broadening gets quenched and the observed dipole moment appears smaller than predicted.²⁶ In addition, it must be noted that long-range collisions with the background gas can also perturb the rotational dynamics in the electrical field.⁷⁸ This would also result in a smaller beam broadening observed experimentally. Considered together, all of these effects imply that a too small beam broadening observed experimentally does not necessarily lead to the conclusion that a different structural isomer is the cause and that, in particular, a too small beam broadening in comparison with the simulation can be tolerated to some extent for the structure discrimination. The experimental data for Si_{20} has also been analyzed by solving the classical Euler equations. The simulation results, taking a rotational temperature of 20 K and a value for μ_0 of 1.0 D into account, are also shown in Figure 1 (blue dashed line). The agreement of the exact simulation of the rotational dynamics with the result of the perturbation theory from eq 1 is very good and overall describes the experimental results even slightly better than the exact simulation ($R^2 = 0.82$ compared to $R^2 = 0.79$). The only feature that is described somewhat better with the exact simulation is the more pronounced tailing of the deflection data for larger positive values of the electric dipole moment. This is because in the experiment the rotational energy is indeed significantly larger than the potential energy, but the latter cannot be completely neglected. If the deflection voltage is increased to 30 kV, the asymmetry of the beam profile becomes significantly more pronounced. For such field strengths, an analysis based on perturbation theory is definitely no longer appropriate for Si_{20} . The main advantage of doing the experiments at higher deflection voltages is a better discrimination of structural isomers. However, the relaxation of the electric-dipole moment and therefore quenching of the observed electric response is also more pronounced, making the quantitative analysis of the deflection data more problematic. Additionally, at a lower deflection voltage, first-order perturbation theory can be applied so that for symmetrical isomers an analytical dipole moment distribution function can also be used for the analysis. Therefore, we carried out most of the experiments at a deflection voltage of $U = 5$ kV. However, also for these measurements one has to bear in mind that the experimentally determined beam broadening could be partially quenched and the predicted values of the electric might be overestimated by the quantum chemical calculations.

Compact Geometries Based on an SSA Nucleus: Si_{12} to Si_{14} . Figure 2 shows the experimental and simulated difference profiles for the clusters Si_{12} , Si_{13} , and Si_{14} at $T_{\text{nozzle}} = 16$ K and $U = 30$ kV which form preferably compact geometries.

The structures of these clusters are precursors to the observed structural building blocks of the larger Si clusters. For Si_{12} and Si_{13} the GMs consist of a SSA center while the GM of the Si_{14} cluster shows a DTP unit. For these cluster sizes, the quenching of the observed electric dipole moment is not very prominent. Therefore, discrimination of the geometric structure was carried

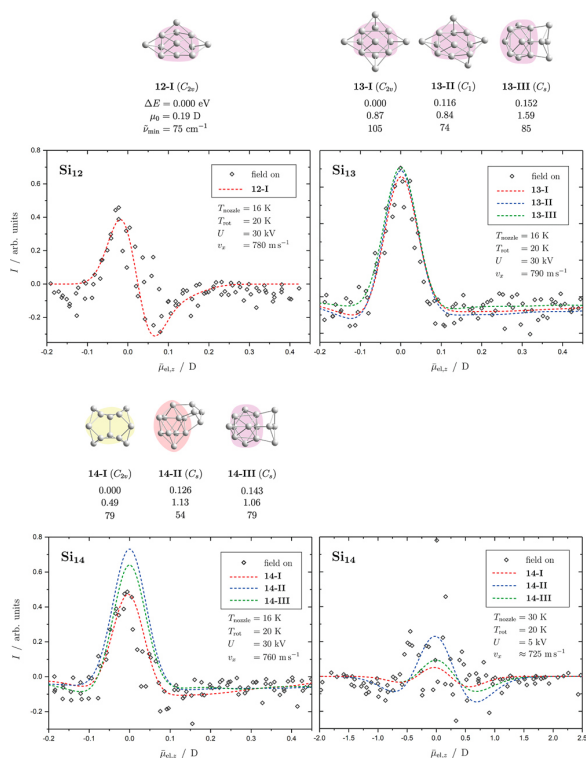


Figure 2. All structural isomers (top) for Si₁₂, Si₁₃, and Si₁₄ given by quantum-chemical calculations within the energy range of $\Delta E = 0.25$ eV relative to the GM. The recurring building blocks are marked in different colors (see text). In brackets the molecular point groups are shown. The first line beneath the isomer designation gives the energy in eV relative to the GM. Below that, the calculated electric dipole moment μ_0 in Debye is stated. In the last line the corresponding lowest vibrational mode in cm⁻¹ is shown. Difference profiles of the experimental data with applied field (black diamonds) at $T_{\text{nozzle}} = 16$ and 30 K and a deflection voltage of $U = 30$ and 5 kV for Si₁₄, respectively, are illustrated, as well as the simulated difference profiles given by classic trajectory simulations (dashed lines) at $T_{\text{rot}} = 20$ K for the corresponding isomers. All data sets are generated by subtracting the original experimental and simulated intensities from a Gaussian function which is fitted to the original experimental deflection data without electric field.

out at a higher deflection voltage. It can be seen that the experimental data of all three cluster sizes are best described by the GMs which in case of the Si₁₂ and Si₁₃ consist of a SSA building block. However, for Si₁₃ the simulated difference profiles of all isomers are very similar and can describe the experimental data in very good agreement.

Since for larger clusters, starting with Si₁₅, the quenching of the observed electric dipole moment at high deflection voltages is more prominent (cf. Supporting Information), structure discrimination is not possible anymore, and the deflection experiment has to be carried out at lower deflection voltages. This is due to the fact that for many of these clusters the values of the electric dipole moment become very large. Therefore, the deflection profile of Si₁₄ at $T_{\text{nozzle}} = 30$ K and $U = 5$ kV is also displayed in Figure 2 in order to compare the allocations of the isomers at both deflection voltages. One can see that at lower deflection voltages the simulated profiles of all isomers describe the experimental data in almost equally good agreement, but the

measurements at 30 kV clearly point to the presence of the Si₁₄-I cluster.

Prolate Growth Via TTP and DO: Si₁₅ to Si₁₉. For the next size range from Si₁₅ to Si₁₉, the experimental data are displayed in Figure 3 analogous to Figure 2. However, the experiment was carried out at a nozzle temperature of $T_{\text{nozzle}} = 30$ K and a deflection voltage of $U = 5$ kV to reduce the quenching of the

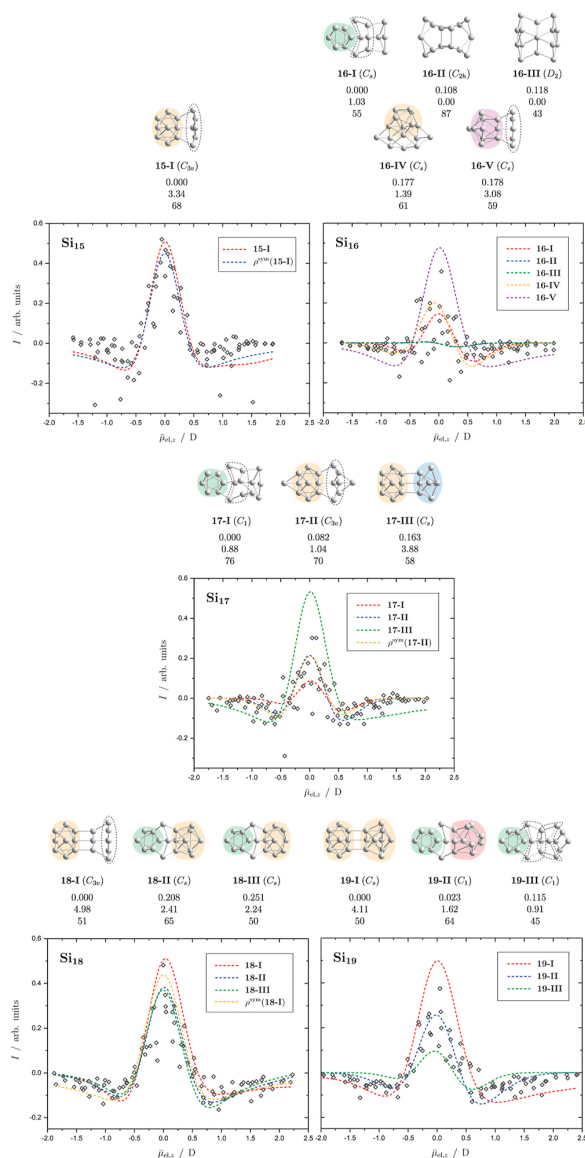


Figure 3. Structural isomers given by quantum chemical calculation (top) and the corresponding difference profiles (bottom) at $T_{\text{nozzle}} = 30$ K and $U = 5$ kV for the clusters Si₁₅ to Si₁₉. For details it is referred to the caption of Figure 2. Here, additionally, the simulated profiles based on the dipole moment distribution function for a symmetrical rotor for the Si₁₅-I, Si₁₇-II and Si₁₈-I clusters are shown also as difference profiles and bowl-shaped Si₆ units, analogous to those in Ge₂₄,²⁰ within the geometrical structures are circled with a dashed line. Please note that the simulated profiles of isomers Si₁₆-II and Si₁₆-III lie on top of each other, since the geometrical structures are very similar and nonpolar.

observed electric dipole moment and to ensure the applicability of the analytical formula of the dipole distribution function of a symmetrical rotor from eq 1 for the clusters Si_{15} -I, Si_{17} -II and Si_{18} -I. Except for the Si_{15} cluster, several isomers were found in the considered energy range of $\Delta E = 0.25$ eV relative to the GM. By comparing the corresponding simulated deflection profiles with the experimental data, it can be seen that the GMs can well describe the deflection experiments for all cluster sizes considered here. However, the deflection behavior of the Si_{17} , Si_{18} and Si_{19} clusters is better explained by the energetically second lowest isomer. The second lowest isomer Si_{19} -II is predicted to be only 0.023 eV higher in energy, and is thus quasi-degenerate with the GM. This is also the case for the Si_{17} -II cluster which is only 0.08 eV higher in energy. For Si_{18} , benchmark calculations taking into account various xc-functionals showed that the isomer Si_{18} -II cannot be principally excluded. Based on the assigned isomers, it becomes clear that for this cluster range a prolate growth takes place, which is based on the DO building block and in most cases with a bowl-shaped Si_6 unit as an attachment. These smaller units are marked with a dashed gray line.⁴ The importance and stability of this subunit has been already pointed out in a very recent work on Ge nanocluster crystals.²⁰ Only the predicted geometric structure of the Si_{15} cluster is not based on the DO unit but on a TTP unit. This confirms the geometric structure predicted from infrared multiphoton measurements¹⁹ and it shows that is very polar with a large value of the electric dipole moment. Note that the other isomer only about 0.05 eV higher in energy suggested in that work is in our calculations above the energy limit of $\Delta E = 0.25$ eV at the PBE0 level of theory. Although the experimental data of Si_{15} is noisy, the simulated profile based on the symmetrical rotor describes the experimental profile in better concordance compared to the classic trajectory simulation ($R^2 = 0.50$ compared to $R^2 = 0.42$). However, both difference profiles are in general very similar. In the case of the Si_{18} cluster, the concordance for the symmetrical rotor profile is slightly lower ($R^2 = 0.62$) than that for the corresponding simulated profile by the classical trajectory simulation of the Si_{18} -II isomer ($R^2 = 0.76$), if the difference profile is considered. However, the qualitative course of the profiles is very similar. By adjusting the profiles of the symmetrical rotors Si_{15} -I and Si_{18} -II to the corresponding original experimental data, optimized values for the electric-dipole moments of 1.8 and 2.2 D, respectively, result in about 46 and 56% smaller than the quantum-chemically predicted values. This indicates, too, that the observed experimental dipole moment is partially quenched for the very polar clusters as described above. In case of the Si_{17} cluster the second lowest isomer Si_{17} -II describes the experimental data slightly better than the GM ($R^2 = 0.39$ compared to $R^2 = 0.35$). Here, the symmetrical rotor analysis for Si_{17} -II gives results very similar to the classic trajectory simulation and the optimized value of μ_0 , based on the original beam profiles, differs only about 10% compared to the PBE0 prediction. This is due to the fact that Si_{17} -II is significantly less polar than Si_{15} -I and Si_{18} -I.

Prolate Growth Via DO, DSA and TTB: Si_{20} to Si_{25} . For the medium-sized clusters Si_{20} to Si_{25} , the corresponding experimental and simulated difference profiles are shown in Figure 4. Again, several isomers were found by the quantum-chemical calculations in the considered energy range, except for Si_{20} , Si_{21} , and Si_{25} and symmetrical rotors are predicted for Si_{20} -I and Si_{23} -I for which the analytical analysis based on perturbation theory was additionally performed. It can be seen that the simulated profiles considering the GMs are in very good

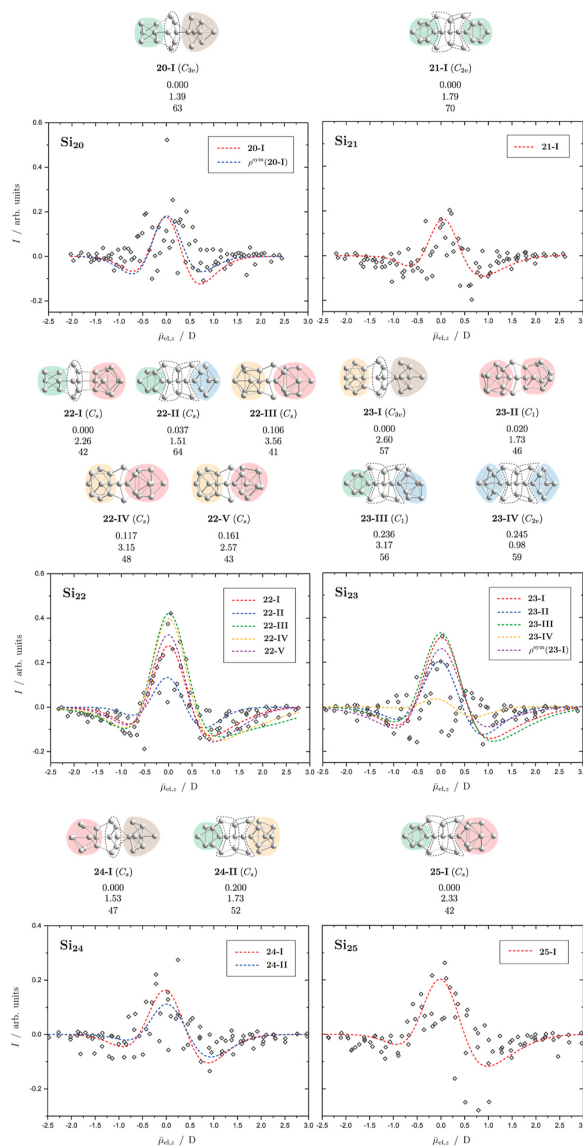


Figure 4. Structural isomers given by quantum-chemical calculation (top) and the corresponding difference profiles (bottom) at $T_{\text{nozzle}} = 30$ K and $U = 5$ kV for the clusters Si_{20} to Si_{25} . For details it is referred to the caption of Figures 2 and 3. Here, additionally, the simulated profiles based on the dipole moment distribution function for a symmetrical rotor for the Si_{20} -I and Si_{23} -I clusters are shown also as difference profiles and bowl-shaped Si_6 units within the geometrical structures are circled with a dashed line.

agreement with the experimental data for all cluster sizes. Only for Si_{23} the simulated deflection profile of the second isomer which is only 0.02 eV higher in energy describes the experimental difference profile in better agreement. However, the concordance is highest for the simulated difference profile of the GM, Si_{23} -I and the simulated profile of the symmetrical rotor for Si_{23} -I also reflects the experimental profile in a good agreement. Fitting the symmetrical rotor distribution function to the original experimental data yields an electric dipole moment of 1.1 D ($R^2 = 0.90$) which is approximately 50% lower than theoretically predicted. In the case of the Si_{20} -I cluster, the

simulated profile based on ρ^{sym} is already discussed above and is very similar to the results of the classic trajectory simulation. But, considering the difference plot shown here, it describes the intensities in the right wing in slightly better agreement. Here too, the growth pattern of all clusters is mainly based on the DO building block. The assigned geometric structure of the Si_{23} and Si_{24} cluster are the only exceptions, since they consist of one or two DSA units, respectively. Additionally, for most of the isomers, a single or two bowl-shaped Si_6 units can be identified as connecting pieces between two building blocks.

Transition to (Near-)Spherical Clusters: Si_{26} to Si_{30} . In the largest size range considered in this work from Si_{26} to Si_{30} quasi-spherical and Y-shaped structures appear for the first time. The experimental difference profiles are displayed in Figure 5 with the simulated difference profiles for each isomer. Here too, several isomers were found for all cluster sizes and up to even nine isomers for Si_{26} within the considered energy range. For this cluster size, the simulated difference profiles are subdivided between two graphs. The GMs describe the experimental data best for all clusters, except Si_{26} and Si_{28} . The highest concordance for Si_{26} is given for isomer $\text{Si}_{26}\text{-V}$ which is about 0.1 eV above the GM using the PBE0 xc-functional. However, other functionals predict this cluster to be the GM (Supporting Information). Therefore, the study of Si_{26} points to the limitation of the approach applied here to discriminate the structures of isomers. This is because for this cluster, 9 different isomers have been identified in a small energy interval and the energetic sequence is very sensitive to the xc-functional and the predicted dielectric properties for some of these isomers are very similar to each other. Therefore, a structural discrimination of the Si_{26} isomers is not justified based on the experimental and theoretical data presented here. In case of the Si_{28} cluster the isomer $\text{Si}_{28}\text{-IV}$ which is about 0.19 eV above its GM using the PBE0 xc-functional has the highest concordance. Nevertheless, in both cases, the GMs (PBE0) still depict the experimental profiles sufficiently well taking into account the enhanced noise in the difference profiles. So, considering only the GMs, the prolate growth pattern continues based on the DSA and TTP building blocks, with the exception of Si_{27} , which is the first cluster size with a quasi-spherical shape that is present in the molecular beam experiments. For all prolate isomers, bowl-shaped Si_6 units as connecting pieces between the building blocks can be identified for this size range too. From Si_{30} onward, the prolate growth pattern subsides and, thus, exclusively spherical shapes have to be taken into account.^{14,79} However, it has to be noted that the structure of the Si_{30} cluster suggested by Jackson and coworkers¹⁴ is energetically too high to be considered here (cf. Supporting Information).

DISCUSSION

By comparing the simulated difference profiles of each structural isomer with the experimentally measured (difference) deflection data, a structural discrimination is achieved. In the best case, one structural isomer can be assigned, which is present in the molecular beam experiments. For Si_{12} – Si_{30} , in most cases the assigned isomer is the GM predicted by theory. Conversely this means that the quantum-chemical methodology (PBE0 with a triple-zeta basis) is adequate to analyze the dielectric properties of the studied silicon clusters. Exceptions are the clusters Si_{17} , Si_{18} , Si_{19} , Si_{23} , Si_{26} , and Si_{28} because here isomers higher in energy fit the deflection data better. In the case of the Si_{17} , Si_{19} and Si_{23} clusters these structures are also quasi-degenerate with the GM. However, for the latter a clear structural discrimination

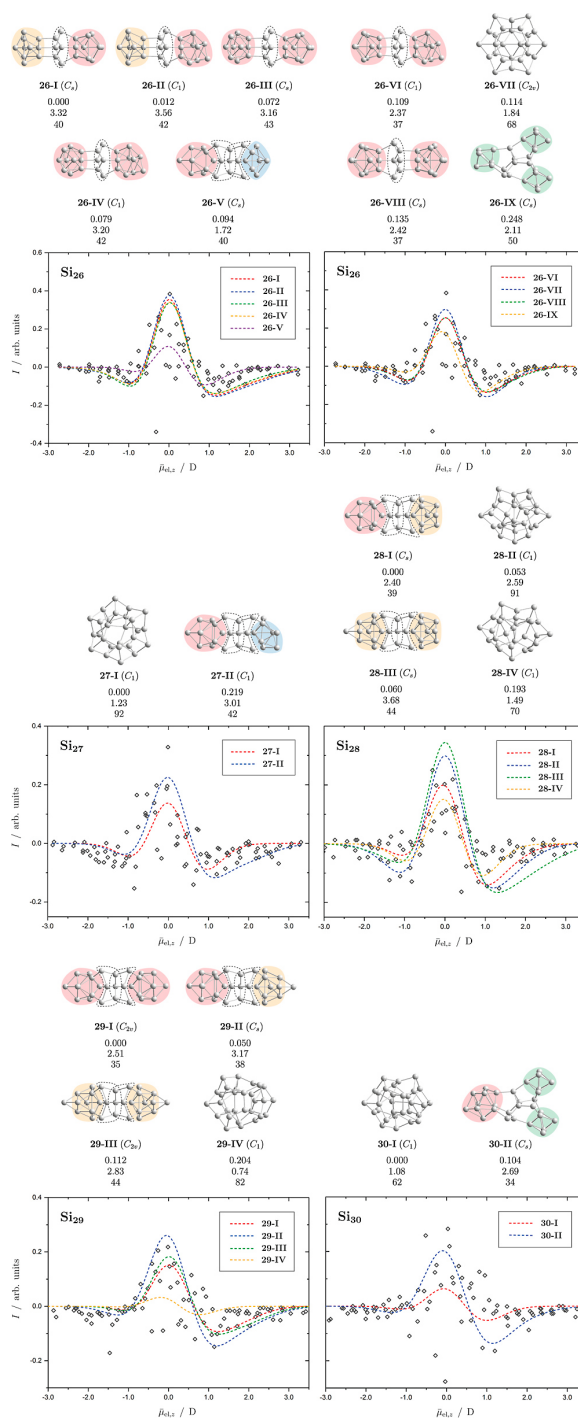


Figure 5. Structural isomers given by quantum chemical calculation (top) and the corresponding difference profiles (bottom) at $T_{\text{nozzle}} = 30$ K and $U = 5$ kV for the clusters Si_{26} to Si_{30} . For details it is referred to the caption of Figures 2 and 3.

is not possible, because not only the second-lowest isomer is energetically quasi-degenerate with the GM but the general course of the simulated difference profiles is very similar for several isomers. The benchmark calculations on Si_{18} and Si_{26}

show that the energetic ordering of the predicted isomers may be incorrectly predicted, even if PBE0 performs very well for most cluster sizes. This observation leaves open the possibility to assign isomers higher in energy, that is in the case of Si₁₈ the second lowest isomer to the experimental data. A total of nine isomers were identified for Si₂₆, the energetic sequence of which depends sensitively on the xc-functional applied. Since some of these isomers have similar dielectric properties, the methodology utilized for structure discrimination reaches its limits here, so that a structure determination for Si₂₆ and also Si₂₈ is not possible based on electric molecular beam deflection alone. For this purpose, in addition to the electrical-dipole moment, another structure-sensitive property would have to be measured. In addition, one should note that it is quite possible that there exist other low-lying structural isomers on the potential surface that have not yet been identified. Here, the experimental deflection data provide an initial indication of whether these cluster structures make sense. One has to also take into account as the cluster size increases that the vibrational modes become softer. As a result, an ever-increasing fraction of clusters will be vibrationally excited despite the cryogenic conditions applied so that the interpretation of the electrical deflection data on the basis of an assumed rigid cluster framework is no longer possible. Here, even lower temperatures would be required in the cryogenic electric molecular beam deflection experiments to further reduce the thermal excitation of the clusters. Despite these limitations, experimentally validated structural proposals could be made for the first time for a large number of medium-sized neutral Si clusters. Some of these structures are associated with large values of the electric dipole moment. This means that even for flexible clusters significant dipolar contributions still remain in the polarizability. This explains the strong variations in the experimentally observed effective polarizability values up to a size of 30 Si atoms.³⁰ The analysis of the deflection data presented here also shows how the growth of the medium-sized neutral Si clusters proceeds. If the single-capped square antiprism initially acts as a nucleation unit for the compact structures of the Si clusters below 15 atoms, then prolate growth takes place in which recurring structural fragments are dominant. In addition to the Si₆ unit (distorted octahedron), this also includes the triple-capped trigonal-prismatic Si₉ unit and the double-capped square antiprism Si₁₀. Bowl-shaped units consisting of six Si atoms serve as links between the building blocks for nearly all prolate-shaped isomers presented here. The fact that such structural units are particularly important for cluster growth was recently shown using X-ray diffraction on a synthesized crystal containing a Ge₂₄⁴⁺ cluster.²⁰ The quasi-one-dimensional growth takes place up to a cluster size of about 27 atoms. The first cluster size for which no prolate structures are predicted is Si₃₀. Interestingly, Si clusters with more than 30 atoms were also observed to be polar, that is, even the formation of quasi-spherical shaped clusters for $N > 30$ does not lead to inversion-symmetrical structures, as would be expected based on the structure of bulk Si.⁷⁹

■ ASSOCIATED CONTENT

SI Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge at <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jpca.3c08432>.

Original electric deflection profiles for all cluster sizes and the simulated profiles for each corresponding isomers, coefficients of determination R^2 comparing the simulated

to the experimental profiles for both the original and difference deflection profiles, experimental and simulated electric deflection profile of Si₁₅ at $T_{\text{nozzle}} = 16$ K and $U = 30$ kV, benchmark calculations of the electric dipole moment, isotropic polarization, lowest-lying vibrational mode and the moments of inertia of the clusters Si₁₅, Si₂₀, Si₂₁ and Si₂₅, benchmark calculations of the relative energies of the clusters Si₁₈, Si₂₆ to the GMs and extended isomer lists (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

Filip Rivic – Eduard-Zintl Institute, Technical University of Darmstadt, 64287 Darmstadt, Germany; orcid.org/0000-0002-6492-198X; Email: filip.rivic@tu-darmstadt.de

Authors

Andreas Lehr – Eduard-Zintl Institute, Technical University of Darmstadt, 64287 Darmstadt, Germany; orcid.org/0000-0002-9630-1056

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

Complete contact information is available at: <https://pubs.acs.org/10.1021/acs.jpca.3c08432>

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). The authors gratefully acknowledge the computing time provided to them on the high-performance computer Lichtenberg at the NHR Centers NHR4CES at TU Darmstadt.

■ ADDITIONAL NOTE

^aAs the structures are displayed in such a way that the main building blocks are optimally recognizable, it occurs that the bowl-shaped connecting pieces are not displayed in the same perspective throughout different isomers. Nevertheless, even if some of the dotted circles vary in shape, the subunits are basically the same.

■ REFERENCES

- (1) McCarthy, M. C.; Thaddeus, P. Rotational spectrum and structure of Si₃. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, *90*, 213003.
- (2) Zhu, X.; Zeng, X. C. Structures and stabilities of small silicon clusters: Ab initio molecular-orbital calculations of Si₇-Si₁₁. *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 3558–3570.
- (3) Vasiliev, I.; Ögüt, S.; Chelikowsky, J. R. Ab initio Calculations for the Polarizabilities of Small Semiconductor Clusters. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 4805–4808.
- (4) Deng, K.; Yang, J.; Chan, C. T. Calculated polarizabilities of small Si clusters. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **2000**, *61*, 025201.
- (5) Ho, K.-M.; Shvartsburg, A. A.; Pan, B.; Lu, Z.-Y.; Wang, C.-Z.; Wacker, J. G.; Fye, J. L.; Jarrold, M. F. Structures of medium-sized silicon clusters. *Nature* **1998**, *392*, 582–585.
- (6) de Heer, W. A. The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models. *Rev. Mod. Phys.* **1993**, *65*, 611–676.
- (7) Roduner, E. Size matters: Why nanomaterials are different. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 583–592.
- (8) Eberhardt, W. Clusters as new materials. *Surf. Sci.* **2002**, *500*, 242–270.

- (9) Yoo, S.; Zeng, X. C. Motif Transition in Growth Patterns of Small to Medium-Sized Silicon Clusters. *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 1515–1518.
- (10) Yoo, S.; Zeng, X. C. Structures and relative stability of medium-sized silicon clusters. IV. Motif-based low-lying clusters Si_{21} – Si_{30} . *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 054304.
- (11) Yoo, S.; Zeng, X. C. Structures and stability of medium-sized silicon clusters. III. Reexamination of motif transition in growth pattern from Si_{15} to Si_{20} . *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 164303.
- (12) Ballone, P.; Andreoni, W.; Car, R.; Parrinello, M. Equilibrium Structures and Finite Temperature Properties of Silicon Microclusters from Ab Initio Molecular-Dynamics Calculations. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *60*, 271–274.
- (13) Heydariyan, S.; Nouri, M. R.; Alaei, M.; Allahyari, Z.; Niehaus, T. A. New candidates for the global minimum of medium-sized silicon clusters: A hybrid DFTB/DFT genetic algorithm applied to Si_n , $n = 8 - 80$. *J. Chem. Phys.* **2018**, *149*, 074313.
- (14) Jackson, K.; Jellinek, J. Si clusters are more metallic than bulk Si. *J. Chem. Phys.* **2016**, *145*, 244302.
- (15) 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.
- (16) Hudgins, R. R.; Imai, M.; Jarrold, M. F.; Dugourd, P. High-resolution ion mobility measurements for silicon cluster anions and cations. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 7865–7870.
- (17) Müller, J.; Liu, B.; Shvartsburg, A. A.; Ogut, S.; Chelikowsky, J. R.; Siu, K. W.; Ho, K. M.; Gantefor, G. Spectroscopic evidence for the tricapped trigonal prism structure of semiconductor clusters. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 1666–1669.
- (18) Wu, X.; Liang, X.; Du, Q.; Zhao, J.; Chen, M.; Lin, M.; Wang, J.; Yin, G.; Ma, L.; King, R. B.; et al. Medium-sized Si ($n = 14 - 20$) clusters: A combined study of photoelectron spectroscopy and DFT calculations. *J. Condens. Matter Phys.* **2018**, *30*, 354002.
- (19) Haertel, M.; Lyon, J. T.; Claes, P.; De Haeck, J.; Lievens, P.; Fielicke, A. Gas-phase structures of neutral silicon clusters. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 064301.
- (20) Xu, H. L.; Tkachenko, N. V.; Szczepanik, D. W.; Popov, I. A.; Muñoz-Castro, A.; Boldyrev, A. I.; Sun, Z. M. Symmetry collapse due to the presence of multiple local aromaticity in Ge 244-. *Nat. Commun.* **2022**, *13*, 2149.
- (21) Bachels, T.; Schäfer, R. Binding energies of neutral silicon clusters. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *324*, 365–372.
- (22) Meloni, G.; Gingerich, K. A. Thermodynamic investigation of the Si_7 and Si_8 clusters by Knudsen cell mass spectrometry. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 5470–5476.
- (23) Jarrold, M. F.; Honea, E. C. Dissociation of large silicon clusters: the approach to bulk behavior. *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9181–9185.
- (24) Fuke, K.; Tsukamoto, K.; Misaizu, F.; Sanekata, M. Near threshold photoionization of silicon clusters in the 248–146 nm region: Ionization potentials for Si_n . *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 7807–7812.
- (25) Bonin, K. D.; Kresin, V. V. *Electric-Dipole Polarizabilities of Atoms, Molecules, and Clusters*; World Scientific Publishing: Singapore, 1997.
- (26) Heiles, S.; Schäfer, R. *Dielectric Properties of Isolated Clusters*; Springer Briefs in Molecular Science; Springer, 2014.
- (27) Broyer, M.; Antoine, R.; Benichou, E.; Compagnon, I.; Dugourd, P.; Rayane, D. Structure of nano-objects through polarizability and dipole measurements. *C. R. Phys.* **2002**, *3*, 301–317.
- (28) Schäfer, S.; Assadollahzadeh, B.; Mehring, M.; Schwerdtfeger, P.; Schäfer, R. Structure and electric properties of Sn_N clusters ($N = 6 - 20$) from combined electric deflection experiments and quantum theoretical studies. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 12312–12319.
- (29) 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*, 034303.
- (30) 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*, 293.
- (31) Moro, R.; Rabinovitch, R.; Xia, C.; Kresin, V. V. Electric dipole moments of water clusters from a beam deflection measurement. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 123401.
- (32) Götz, D. A.; Heiles, S.; Johnston, R. L.; Schäfer, R. Note: Gas phase structures of bare Si_8 and Si_{11} clusters from molecular beam electric deflection experiments. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 186101.
- (33) 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.
- (34) 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: At., Mol., Opt. Phys.* **2007**, *76*, 052515.
- (35) 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.
- (36) Kellogg, J. M. B.; Rabi, I. I.; Ramsey, N. F.; Zacharias, J. R. The magnetic moments of the proton and the deuteron the radiofrequency spectrum of H_2 in various magnetic fields. *Phys. Rev.* **1939**, *56*, 728–743.
- (37) Maguire, L. P.; Szilagy, S.; Scholten, R. E. High performance laser shutter using a hard disk drive voice-coil actuator. *Rev. Sci. Instrum.* **2004**, *75*, 3077–3079.
- (38) Lehr, A.; Rivic, F.; Jäger, M.; Gleditzsch, M.; Schäfer, R. 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.* **2022**, *24*, 11616–11635.
- (39) Sieck, A.; Frauenheim, T.; Jackson, K. A. Shape transition of medium-sized neutral silicon clusters. *Phys. Status Solidi* **2003**, *240*, 537–548.
- (40) 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.
- (41) Jackson, K. A.; Horoi, M.; Chaudhuri, I.; Frauenheim, T.; Shvartsburg, A. A. Unraveling the shape transformation in silicon clusters. *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *93*, 013401.
- (42) Chu, X.; Yang, M.; Jackson, K. A. The effect of geometry on cluster polarizability: Studies of sodium, copper, and silicon clusters at shape-transition sizes. *J. Chem. Phys.* **2011**, *134*, 234505.
- (43) 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.
- (44) 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.
- (45) 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.
- (46) 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.
- (47) Bai, J.; Cui, L. F.; Wang, J.; Yoo, S.; Li, X.; Jellinek, 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. C* **2006**, *110*, 908–912.
- (48) Xaxiras, E.; Jackson, K. Shape of small silicon clusters. *Phys. Rev. Lett.* **1993**, *71*, 727–730.
- (49) Jackson, K.; Pederson, M.; Wang, C. Z.; Ho, K. M. Calculated polarizabilities of intermediate-size Si clusters. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **1999**, *59*, 3685–3689.
- (50) Zhao, L. Z.; Lu, W. C.; Qin, W.; Wang, C. Z.; Ho, K. M. Comparison of the growth patterns of Si_n and Ge_n clusters ($n = 25 - 33$). *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 5815–5823.

- (51) Quantum Cluster Database. <https://muellergroup.jhu.edu/qcd/> (accessed December 22, 2023).
- (52) Wang, K.; Wang, C.; Li, W. Structure determination of Ge_n ($n = 4 - 30$) clusters. *Eur. Phys. J. Plus* **2023**, *138*, 740.
- (53) Yoo, S.; Zeng, X. C. Search for global-minimum geometries of medium-sized germanium clusters. II. Motif-based low-lying clusters Ge₂₁ - Ge₂₉. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 184309.
- (54) Wang, J.; Yang, M.; Wang, G.; Zhao, J. Dipole polarizabilities of germanium clusters. *Chem. Phys. Lett.* **2003**, *367*, 448–454.
- (55) Zhao, L. Z.; Lu, W. C.; Qin, W.; Zang, Q. J.; Wang, C. Z.; Ho, K. M. Fragmentation behavior of Ge_n clusters ($2 \leq n \leq 33$). *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *455*, 225–231.
- (56) Ma, S.; Wang, G. Structures of medium size germanium clusters. *J. Mol. Struct.* **2006**, *767*, 75–79.
- (57) Shvartsburg, A. A.; Liu, B.; Lu, Z. Y.; Wang, C. Z.; Jarrold, M. F.; Ho, K. M. Structures of germanium clusters: Where the growth patterns of silicon and germanium clusters diverge. *Phys. Rev. Lett.* **1999**, *83*, 2167–2170.
- (58) Bulusu, S.; Yoo, S.; Zeng, X. C. Search for global minimum geometries for medium sized germanium clusters: Ge₁₂ - Ge₂₀. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 164305.
- (59) Wiesel, A.; Drebov, N.; Rapps, T.; Ahlrichs, R.; Schwarz, U.; Kelting, R.; Weis, P.; Kappes, M. M.; Schooss, D. Structures of medium sized tin cluster anions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 234–245.
- (60) Yang, C. C.; Li, S. Cohesive energy: The intrinsic dominant of thermal stability and structural evolution in sn from size scales of bulk to dimer. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 14207–14212.
- (61) Li, H.; Du, H.; Chen, W.; Shan, Q. Q.; Sun, Q.; Guo, Z. X.; Jia, Y. Threadlike tin clusters with high thermal stability based on fundamental units. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 231–236.
- (62) Lechtken, A.; Drebov, N.; Ahlrichs, R.; Kappes, M. M.; Schooss, D. Communications: Tin cluster anions (Sn_n⁻, $n = 18, 20, 23$, and 25) comprise dimers of stable subunits. *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 211102.
- (63) Oger, E.; Kelting, R.; Weis, P.; Lechtken, A.; Schooss, D.; Crawford, N. R.; Ahlrichs, R.; Kappes, M. M. Small tin cluster anions: Transition from quasispherical to prolate structures. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 124305.
- (64) Wu, D.; Du, Q.; Wu, X.; Shi, R.; Sai, L.; Liang, X.; Huang, X.; Zhao, J. Evolution of atomic structures of Sn_N, Sn_N⁻, and SnNCl⁻ clusters ($N = 4-20$): Insight from *ab initio* calculations. *J. Chem. Phys.* **2019**, *150*, 174304.
- (65) Grozdanov, T. P.; McCarroll, R. Level statistics for asymmetric-top rotors in strong electric fields. *Z. Phys. D: At., Mol. Clusters* **1996**, *38*, 45–49.
- (66) Majumder, C.; Kumar, V.; Mizuseki, H.; Kawazoe, Y. Atomic and electronic structures of neutral and cation Sn_n ($n = 2 - 20$) clusters: A comparative theoretical study with different exchange-correlation functionals. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2005**, *71*, 035401.
- (67) Zang, Q.-j.; Chen, G.-j.; Qin, W.; Zhao, L.-z.; Lü, W. c. Comparison of Sn_n ($n = 2 - 15$) neutral and ionic structures. *Chem. Res. Chin. Univ.* **2013**, *29*, 579–583.
- (68) Majumder, C.; Kumar, V.; Mizuseki, H.; Kawazoe, Y. Small clusters of tin: Atomic structures, energetics, and fragmentation behavior. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2001**, *64*, 233405.
- (69) Ögüt, S.; Chelikowsky, J. R. Structural changes induced upon charging Ge clusters. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1997**, *55*, R4914–R4917.
- (70) Shvartsburg, A. A.; Jarrold, M. F. Tin clusters adopt prolate geometries. *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.* **1999**, *60*, 1235–1239.
- (71) Perdew, J. P.; Ernzerhof, M.; Burke, K. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982–9985.
- (72) Peterson, K. A. Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. I. Correlation consistent basis sets for the post-d group 13–15 elements. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11099–11112.
- (73) Metz, B.; Stoll, H.; Dolg, M. Small-core multiconfiguration-Dirac–Hartree–Fock-adjusted pseudopotentials for post-d main group elements: Application to PbH and PbO. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563–2569.
- (74) Neese, F. The ORCA program system. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2012**, *2*, 73–78.
- (75) Neese, F. Software update: the ORCA program system, version 4.0. *Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2018**, *8*, No. e1327.
- (76) Neese, F.; Wennmohs, F.; Becker, U.; Riplinger, C. The ORCA quantum chemistry program package. *J. Chem. Phys.* **2020**, *152*, 224108.
- (77) Heiles, S.; Johnston, R. L.; Schäfer, R. Bismuth-doped tin clusters: Experimental and theoretical studies of neutral Zintl analogues. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 7756–7764.
- (78) Abd El Rahim, M.; Antoine, R.; Broyer, M.; Rayane, D.; Dugourd, P. Asymmetric Top Rotors in Electric Fields: Influence of Chaos and Collisions in Molecular Beam Deflection Experiments. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8507–8514.
- (79) Rivic, F.; Lehr, A.; Schäfer, R. Scaling of the permanent electric dipole moment in isolated silicon clusters with near-spherical shape. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2023**, *25*, 13376–13382.

5.2 Größenabhängige elektrische Dipolmomente quasi-sphärischer Si-Cluster

In der nächsten Veröffentlichung wurden die dielektrischen Eigenschaften der ab Si_{30} auftretenden quasi-sphärischen Cluster zum ersten Mal bei kryogenen Temperaturen untersucht. Hierfür wurden die Polarisierbarkeit und das elektrische Dipolmoment trotz der teilweise hohen angelegten Ablenkspannung mithilfe des störungstheoretischen Ansatzes für die Cluster Si_N mit $N = 30 - 90$ ausgewertet. Es zeigte sich nicht nur, dass die Si-Cluster bis zu einer Größe von Si_{90} immer noch polar sind, sondern auch, dass das beobachtete Dipolmoment pro Atom über den gesamten Größenbereich annähernd konstant ist. Die Polarisierbarkeit pro Atom steigt mit der Größe der Cluster linear an, sodass Si_{80} mehr als doppelt so stark polarisierbar ist als eine kleine Kugel mit den dielektrischen Eigenschaften von makroskopischen α -Si. Durch den in Gleichung 2.11 gezeigten Zusammenhang zwischen der Polarisierbarkeit und dem elektrischen Dipolmoment konnten Rotations Temperaturen für die beiden durchgeführten Experimente von $T_{\text{Rot}} = 6$ K und 11 K bestimmt werden. Eine ähnliche Entwicklung der dielektrischen Eigenschaften mit der Größe wurde bereits in Nanokristallen aus Halbleiterverbindungen [155–158] beobachtet, die teilweise auf die heteroatomare Struktur zurückgeführt werden konnte. Die polare Natur der reinen isolierten Si-Clustern in der vorliegenden Veröffentlichung konnte darauf zurückgeführt werden, dass die Si-Atome im Inneren des Clusters höhere Koordinationszahlen als die Atome in der Schale aufweisen und sich damit polare chemische Bindungen ausbilden, die wiederum in einem elektrischen Dipolmoment resultieren. Dadurch wird deutlich, dass die Cluster in diesem Größenbereich noch nicht festkörperähnliches Verhalten besitzen. Zusammenfassend kann gesagt werden, dass zusätzlich zu den heteroatomaren Nanokristallen auch reine isolierte Si-Cluster trotz ihrer quasi-sphärischen Struktur polar sind, wobei die Dipolmomentdichte in einem ähnlichen Größenbereich wie die von stäbchenförmigen CdSe-Nanokristallen liegt [156].



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2023, 25, 13376

Scaling of the permanent electric dipole moment in isolated silicon clusters with near-spherical shape†

Filip Rivic, * Andreas Lehr  and Rolf Schäfer 

In silicon clusters a structural transition from prolate to near-spherical structures takes place at a size of about 25–30 atoms. While some of the prolate clusters are very polar, there has been no experimental evidence of the presence of dipole moments in larger silicon clusters with near-spherical shape. By means of electric molecular beam deflection experiments at cryogenic temperatures, it was possible to prove for the first time that Si_N clusters with more than $N = 30$ atoms are also polar. Interestingly, the dipole moment per atom for clusters in the range between 30 and 80 or 90 atoms is almost constant and amounts to 0.02 D. This unusual behaviour manifests in effective polarizabilities increasing linearly with cluster size. The dipolar contribution to the polarizability means that Si_N clusters with $N = 80$ atoms can be polarized more than twice as well as a correspondingly small sphere with the dielectric properties of bulk α -Si. This finding is analysed with quantum chemical calculations concerning the geometric structure as well as the charge distribution and is related to the dielectric behaviour of polar semiconductor nanocrystals.

Received 28th February 2023,
Accepted 21st April 2023

DOI: 10.1039/d3cp00926b

rsc.li/pccp

1. Introduction

Although Si nanostructures have many potential applications in nanoelectronics,^{1–3} the dielectric behaviour of Si clusters has not been sufficiently investigated and understood. In an older work, there was an indication that in Si_N clusters with $N = 60$ –120 atoms, the dielectric constant is lowered as a consequence of the quantum confinement compared to the bulk material.⁴ For this purpose, electric beam deflection experiments were carried out. From the deflection of the clusters by an inhomogeneous electric field, the polarizability α was determined and converted into the dielectric constant with the help of the Clausius–Mossotti relationship.⁵ In a more recent work,⁶ this effect could not be confirmed, since the values for the polarizabilities were found to agree well with those of a small polarizable sphere with the dielectric properties of bulk α -Si.⁷ However, the experiments were performed on thermally excited clusters, for which a possible dipolar

contribution is almost completely quenched and therefore hardly observable.⁸ In this work, we now present for the first time electric molecular beam deflection experiments at cryogenic temperatures so that the nanoclusters are rigid to a good approximation.⁹ With this, it was possible to demonstrate that Si_N clusters are polar in the range between 30–80 or 90 atoms. At first glance, this finding is somewhat unusual because Si_N clusters form compact, nearly spherical structures in this size range. The detection of permanent electric dipole moments μ is equivalent to the fact that the Si atoms in the clusters are permanently polarised, *i.e.* carry partial charges. Obviously, the chemical bonding between the Si atoms in the clusters differs from bulk Si. In connection with quantum chemical calculations and in comparison with the dielectric behaviour of II–VI semiconductor nanoparticles, the physical cause of the observation is discussed.

2. Experiment

The experimental setup has already been described in detail in the literature.¹⁰ In contrast to the electric beam deflection measurements at room temperature,⁶ a cluster source with a nozzle is used for the experiments shown here, which is cooled to $T_{\text{nozzle}} = 16$ K with the help of a closed-cycle cryostat.^{11,12} Since the lowest vibrational modes (*cf.* ESI†) are not considerably thermally excited at 16 K, this ensures that the clusters can

Technical University of Darmstadt, Eduard-Zintl-Institute, Alarich-Weiss-Straße 8,
64287 Darmstadt, Germany. E-mail: filip.rivic@tu-darmstadt.de

† Electronic supplementary information (ESI) available: Mass spectrum of Si_N clusters; electric beam deflection profiles for selected clusters; experimentally deduced dipole moments and effective polarizabilities with uncertainties; calculated dipole moments and electronic polarizabilities of Si_{30} employing various exchange-correlation functionals; Cartesian coordinates and Mulliken partial charges of selected clusters; lowest vibrational modes of selected clusters. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d3cp00926b>

be regarded as rigid rotors to a good approximation. In contrast, at a nozzle temperature of 300 K, it is expected that the clusters are strongly vibrationally excited, *i.e.* these clusters are floppy and the electric dipole moment is completely quenched.⁵ In total, two series of measurements are presented that were performed with different helium valve opening times and hence at different cluster generation conditions. Due to this changed setting, the cluster velocities are different in both measurements, although the nozzle temperatures were the same. In the first series of measurements, the velocity of the clusters with $N = 30\text{--}80$ was $(640 \pm 20) \text{ m s}^{-1}$, while in the second measurement the clusters were about 100 m s^{-1} faster. In the second measurement, the intensities of the clusters are higher, so that the corresponding data are characterised by a better signal-to-noise ratio. Therefore, it was possible to study clusters in the range $N = 30\text{--}90$. However, the higher cluster velocities indicate that these clusters are more rotationally excited, *i.e.* the ensemble of clusters in the second measurement is characterised by a larger value of the rotational temperature.¹² The first measurement was carried out with a deflection voltage of $U = 11 \text{ kV}$ (electric field strength $E = 7 \times 10^6 \text{ V m}^{-1}$), while in the second measurement $U = 30 \text{ kV}$ ($E = 2 \times 10^7 \text{ V m}^{-1}$) were applied to the electrodes.

For the evaluation of the electric deflection profiles (*cf.* ESI† for details), it should be noted that the rotational energy and the interaction energy of the electric dipole with the external electric field is nearly the same for very polar structures, at least for a deflection voltage of $U = 30 \text{ kV}$. Thus, an evaluation of the beam deflection profiles in order to determine the electric dipole moment μ is, strictly speaking, no longer justified within the framework of the first-order perturbation theory (FOPT).¹³ In addition, the application of FOPT presupposes that the clusters are approximately spherical rotors. This, too, is not necessarily ensured *a priori*. Nevertheless, the beam profiles were evaluated based on the FOPT because, on the one hand, this means that no structural information is necessary for the analysis and, on the other hand, deviations from the spherical geometry usually have an effect of significantly less than 20% on the determination of the dipole moments, especially for near-spherical shaped clusters.¹³ Furthermore, this procedure is by far the most effective, since only the broadening of the beam profile due to the inhomogeneous field has to be determined to extract the electric dipole moment μ with

$$\frac{\mu}{N} = 3 \frac{\sqrt{\langle b_{\text{on}}^2 \rangle - \langle b_{\text{off}}^2 \rangle}}{N} \quad (1)$$

where $\langle b^2 \rangle$ is the variance in Debye of a Gaussian function fitted to the experimental beam deflection profile with (on) and without (off) electric field.⁸ In particular, this procedure is justified for the fundamental clarification of the question of whether the investigated Si_N clusters are polar or not. The broadening is determined by fitting a Gaussian function to the beam deflection profile without and with electric field. The effective polarizability α_{eff} is obtained from the shift of the beam profile when the electric field is applied. For the analysis

of α_{eff} , however, it is mandatory to apply the second-order perturbation theory (SOPT)^{13–15}

$$\frac{\alpha_{\text{eff}}}{N} = \frac{\alpha_{\text{el}}}{N} + \frac{2}{9} \frac{\left(\frac{\mu}{N}\right)^2}{k_{\text{B}} T_{\text{Rot}}} N, \quad (2)$$

since in the case of polar clusters the dipolar contribution can outweigh the intrinsic electronic contribution α_{el} to the polarizability. Strictly speaking, this relationship only applies to spherical rotors. For the estimation of the dipolar contribution, *i.e.* the second term, values of the rotational temperature T_{Rot} and the permanent electric dipole moment μ of the clusters are necessary.

3. Results

The dependency of the electric dipole moment μ and the effective polarizability α_{eff} on the cluster size N is shown in Fig. 1 for the two measurements. For this purpose, the values of the permanent electric dipole moment per atom μ/N and of the polarizability per atom α_{eff}/N are plotted against the size of the clusters. It can be clearly seen that the Si_N clusters in the investigated size range of 30–80 or 90 atoms are polar and have an approximately size-independent dipole moment per atom, *i.e.* the total dipole moment μ increases approximately linearly with cluster size N . The value of the determined dipole moment per atom of $\mu/N = (2.00 \pm 0.04) \times 10^{-2} \text{ D}$ is approximately the same in both measurements. This finding indicates that the clusters in both measurements can be regarded as rigid rotors regardless of their different velocities. If in the second measurement the clusters were already vibrationally excited, one would expect that the electric dipole moment would already be partially quenched, *i.e.* the beam broadening would be reduced and lower values of the dipole moment would be observed.⁸ Since the dipolar contribution to the effective polarizability depends on the square of the permanent dipole moment, a linear increase in the effective polarizability per atom α_{eff}/N with the cluster size N is observed. However, the increase in polarizability is different in the two measurements. In the first measurement, the change in the effective polarizability per atom with the cluster size is equal to $(0.11 \pm 0.02) \text{ \AA}^3$, while in the second measurement a value of $(0.06 \pm 0.01) \text{ \AA}^3$ is observed. This difference results from a different degree of rotational excitation of the clusters in the two measurements. If one uses the values of the dipole moment of $\mu/N = (2.00 \pm 0.04) \times 10^{-2} \text{ D}$ obtained from the beam broadening using the FOPT, one obtains a value for the rotational temperature of $(6 \pm 1) \text{ K}$ in the first measurement and $(11 \pm 2) \text{ K}$ in the second measurement according to eqn (2). These two values for the rotational temperature appear realistic for the measured cluster velocities.¹² Also plotted in Fig. 1 is the value of the polarizability per atom of 3.71 \AA^3 expected for a small sphere with the dielectric properties of bulk α -Si according to the Clausius–Mossotti relationship.^{5,7} It can be seen that the effective polarizabilities of the smallest here investigated clusters with 30 atoms are similar to those expected for a small sphere with

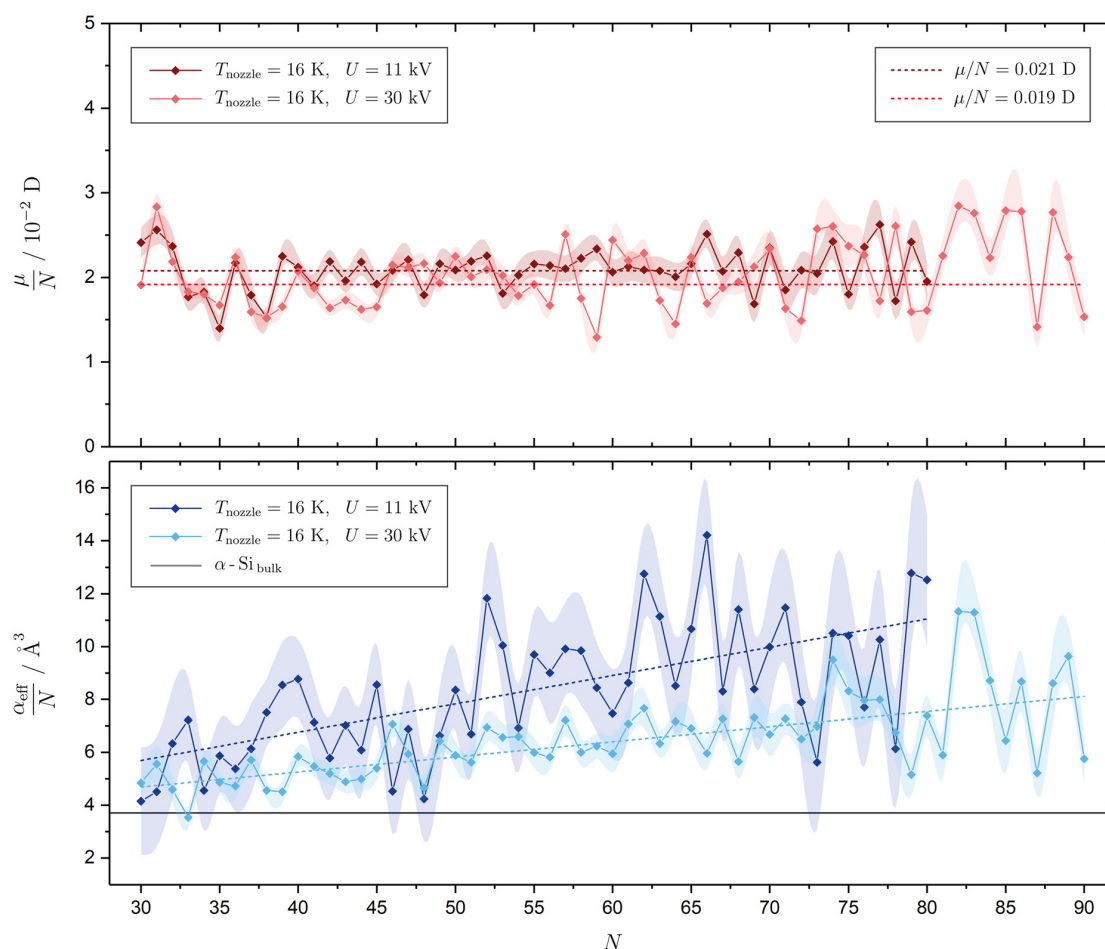


Fig. 1 Permanent electric dipole moments per atom μ/N (top) and effective polarizabilities per atom α_{eff}/N (bottom) obtained from electric molecular beam deflection experiments at $T_{\text{nozzle}} = 16$ K and deflection voltages of $U = 11$ kV and 30 kV for Si_N clusters with $N = 30$ –80 or 90. Experimental uncertainties are displayed as continuous error functions. Linear fits to guide the eye are shown as dashed lines; for the dipole moment per atom the slope is set to zero and an average dipole moment per atom of (0.020 ± 0.04) D is determined. The bulk α -Si polarizability per atom of 3.71 \AA^3 is estimated from the Clausius–Mossotti relationship and is shown as gray horizontal line.^{5,7}

the bulk properties of α -Si within the limits of measurement accuracy. Thus, the dipolar contribution plays almost no role here. However, the dipolar contribution to the effective polarizability of the largest clusters investigated here is comparable to the intrinsic electronic polarizability, so that these clusters are more than twice as polarisable as a correspondingly small sphere with the dielectric properties of α -Si.

4. Quantum chemistry

Quantum chemical calculations were carried out to interpret the observed behaviour. To analyse the dielectric response of the Si_N clusters, structures of the clusters found in the literature¹⁶ were adopted and locally reoptimised. For this purpose, density functional theory (DFT) was applied employing the hybrid exchange–correlation functional PBE0¹⁷ together with the cc-pVTZ basis set.¹⁸ This level of theory has been chosen because

it has led to good results in the description of tetrel clusters in the past.^{19,20} However, it should be noted that the starting structures used do not necessarily belong to the global minimum. Performing a global optimisation for the investigated Si_N clusters would be possible in principle, but enormously time and resource consuming for the larger clusters under study at the DFT level of theory. Even if the locally optimized structures do not exactly match the structures of the clusters in the experiment, one can still expect to see a trend regarding the size dependence of the dielectric properties.

Table 1 shows the calculated dipole moments per atom together with the experimental values from the two measurements. It can be seen well that also the theoretically predicted dipole moments per atom are approximately independent of the cluster size, *i.e.* also theoretically it is observed that all clusters are polar and the dipole moment increases linearly with the cluster size to a good approximation. However, the calculated values of the dipole moment are about twice as large

Table 1 Calculated and experimental electric permanent dipole moments and polarizabilities per atom μ/N and α_{el}/N as well as α_{eff}/N of Si_N clusters with $N = 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 70$ and 80 . Values of the experimental uncertainties can be found in the ESI†

N	Simulation		Experiment (11 kV)		Experiment (30 kV)	
	$\frac{\mu}{N}/10^{-2}$ D	$\frac{\alpha_{\text{el}}}{N}/\text{\AA}^3$	$\frac{\mu}{N}/10^{-2}$ D	$\frac{\alpha_{\text{eff}}}{N}/\text{\AA}^3$	$\frac{\mu}{N}/10^{-2}$ D	$\frac{\alpha_{\text{eff}}}{N}/\text{\AA}^3$
30	3.80	4.35	2.41	4.15	1.91	4.84
35	4.98	4.31	1.40	5.87	1.67	4.86
40	3.02	4.30	2.12	8.77	2.07	5.84
45	6.82	4.20	1.92	8.55	1.65	5.40
50	4.34	4.32	2.09	8.35	2.25	5.89
55	4.31	4.33	2.16	9.70	1.92	5.99
60	4.11	4.24	2.06	7.46	2.44	5.94
70	4.95	4.34	2.35	9.98	2.34	6.67
80	3.43	4.35	1.95	12.53	1.61	7.38

than found in the experiment. This can have various causes: In order to capture the influence of the exchange–correlation functional employed, different hybrid functionals were used for Si_{30} (cf. ESI† for details). For this purpose, a local geometry optimisation was carried out in each case. It is demonstrated that the computed value of the dipole moment can change by 30% to give a lower bound close to the experimental value, whereas values up to almost three times as high compared to the experimental value can be obtained depending on the functional in use. From an experimental point of view, it must be noted that the beam profile broadenings, *i.e.* the determination of μ , were evaluated according to the FOPT and therefore deviations from the spherical geometry are not taken into account.‡¹³

Since very similar values for the dipole moment were obtained at $U = 11$ kV and 30 kV, the influence of the electric field strength seems to be negligible. It should be noted, however, that although the experiments were carried out in high vacuum at a base pressure of 4×10^{-7} mbar, ensuring a mean free path of the clusters being significantly larger than the dimensions of the apparatus, the background gas can still have an impact on the rotational dynamics.²¹ This can be important, especially in the case of asymmetric rotors, and lead to the beam broadening being partially quenched. Thus, lower values of the dipole moment are obtained. However, despite the discrepancies in the absolute value, the trend that the dipole moment per atom is approximately constant is theoretically correctly reproduced.

5. Discussion

In order to better understand the cause of the increasing polarity of the Si_N clusters with the cluster size, a population

‡ It is shown for the Ge_{15} cluster which is assumed to have a very prolate geometric structure¹³ that the dipole moment obtained by the FOPT approach used in our work deviates only about 16% from the one obtained by quantum chemical calculations and confirmed by classical trajectory simulations. For the clusters discussed in this work, the deviation from the spherical shape is much smaller so that the difference between the electric dipole moments is assumed to be smaller as well.

analysis was carried out and partial (net atomic) charges δq were calculated according to Mulliken.²² However, one has to take into account that the calculated dipole moments μ based on the Mulliken atomic charges does not necessarily fit to the predicted values shown in Table 1.²³ Even though the decomposition of the wave function is not unambiguous, this gives a first insight to the partial charge distribution in the clusters. The reoptimised structures of the clusters are shown in Fig. 2 oriented along their dipole moments μ displayed as an arrow with partial charges δq indicated by a colour code (blue: negative, red: positive partial charge). It can be clearly seen that there are areas in the clusters with a positive or negative excess charge. It seems that, starting from the centre of the cluster, a strongly negatively charged cluster core is formed, which is surrounded by a shell of positively charged Si atoms. As the cluster size increases, there are also more and more Si atoms on the cluster surface, which are slightly negatively charged. As the clusters grow, the amount of charges contained in the negatively charge core and the positively charge shell increase. Therefore, the electric dipole moment increases as well.

In order to quantify this effect, the centres of positive and negative charge have been localised and the sum of positive partial charges $\delta q^{(+)}$ contained in these centres has been calculated based on the Mulliken partial charges. These values are given in Table 2. To see how the sum of positive partial charges $\delta q^{(+)}$ contained in these centres changes with cluster size N , a double-logarithmic plot is shown in Fig. 3. This demonstrates that the sum of positive partial charges increases approximately linear with $N^{2/3}$, which is proportional to the surface area of the cluster. Interestingly, the electric dipole moment per atom calculated from the partial charges is also almost independent of size, except for $N = 45$ and 60. The reason for the asymmetric charge distribution is that the structures of the clusters do not represent a cut-out of the bulk silicon structure. Due to the free surface, the cluster tries to minimise its energy by forming different coordination geometries locally around each Si atom.^{25–28} The resulting structures therefore rather resemble structural sections from amorphous than from crystalline silicon.²⁹

To quantify the differences in the coordination sphere, coordination numbers (CNs) were calculated using a tolerance criterion. All atoms within a sphere around a selected atom are counted as part of the coordination sphere. The tolerance criterion for the radius of this sphere was $1.1d$, where d is the bond distance between two Si atoms in α -Si of 2.352 Å.²⁴ Table 2 now shows CNs calculated in this way for Si atoms in the core and the shell of the clusters. The outer bound of the cluster shell is defined by the most distant Si atom relative to the centre of mass and has a thickness of $0.5d$, *i.e.* N_{shell} gives the number of Si atoms in that shell. It can be clearly seen that the negatively charged Si atoms in the cluster core have significantly larger CNs than the positively charged atoms in the shell surrounding them. As a result, the chemical bonding between atoms in the cluster core and the surrounding shell becomes polar, resulting in a non-vanishing electric dipole

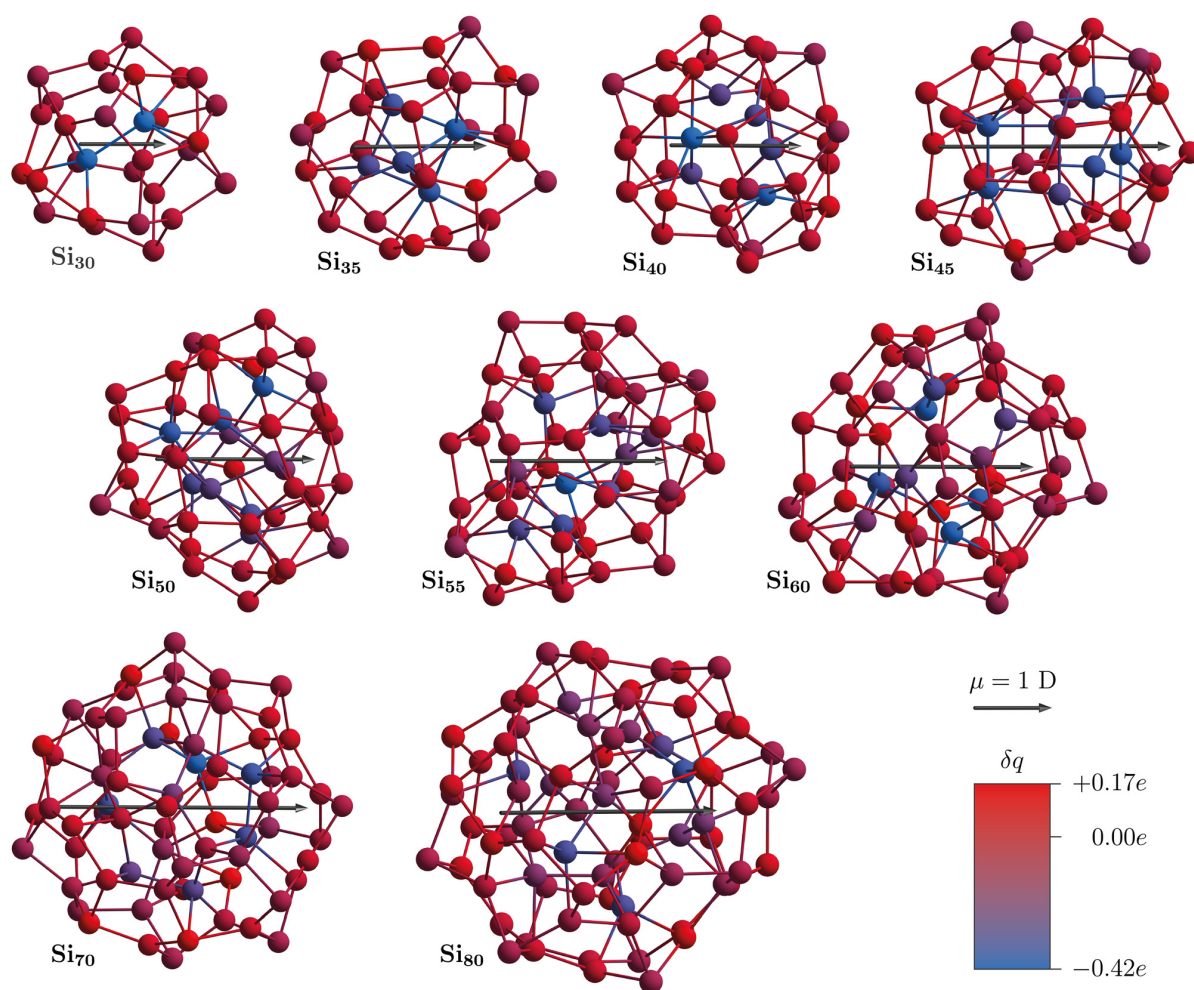


Fig. 2 Geometric structures of Si_N clusters with $N = 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 70$ and 80 reoptimised at the PBE0/cc-pVTZ level of theory. The clusters are oriented around their computed permanent dipole moments μ shown as vectors with absolute values given by the length of the vector (cf. Table 1 for details). Mulliken partial charges δ are indicated by a colour code ranging from positive (red) to negative (blue) partial charges (cf. ESI† for details).

Table 2 Sum of positive partial charges $\delta q^{(+)}$, number of core and shell atoms N_{core} and N_{shell} for the calculated Si_N clusters with $N = 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 70$ and 80 together with their corresponding average coordination numbers CN calculated via a tolerance criterion of $1.1d$ where $d = 2.352 \text{ \AA}$ is the Si–Si bond distance in bulk $\alpha\text{-Si}$.²⁴

N	$\sum_{i=1}^N \delta q_i^{(+)}$	N_{core}	CN_{core}	N_{shell}	CN_{shell}
30	0.96	2	4.50	28	3.32
35	1.45	7	5.14	28	3.50
40	1.64	7	4.43	33	3.73
45	2.03	11	5.27	34	4.06
50	2.10	9	5.56	41	4.02
55	2.01	13	4.46	42	3.81
60	2.28	10	5.90	50	3.70
70	2.26	18	4.22	52	3.42
80	2.52	19	4.21	61	3.67

moment that increases with the cluster size. The fact that the coordination numbers of Si atoms in the cluster core are

significantly increased compared to atoms in the surrounding shell has already been shown in a whole series of theoretical papers.^{25–28} Here, it is pointed out how the individually different coordination geometry around each Si atom affects the total dipole moment of the Si_N clusters.

A similar behaviour has already been observed in semiconductor nanocrystals (NCs).³⁰ For example, in polar CdSe nanorods, it was observed that the dipole moment increases linearly with the volume.³¹ This was attributed to the naturally existing polar character of the present wurtzite structure. Other approaches point to structural deviations from the ideal wurtzite type as the cause of the presence of the dipole moment.³² Interestingly, permanent electric dipole moments are also observed in ZnSe nanostructures of the zinc blende type, which increase with the diameter of the NC.³³ In a subsequent study, it was shown that small deviations from the symmetric-tetrahedral shape are responsible for the dipole moments.³⁴ Accordingly, even PbSe-NCs with a centrosymmetric crystal

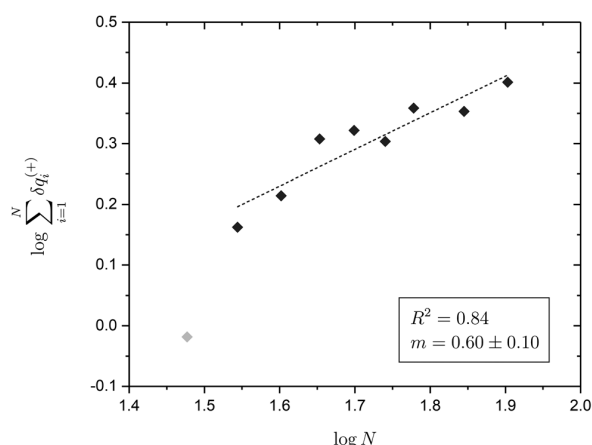


Fig. 3 Double-logarithmic presentation of the sum of positive partial charges $\delta q_i^{(+)}$ as a function of the amount of atoms N in the cluster. When omitting the value of the lightly more prolate Si_{30} cluster, a slope m of approximately $2/3$ with a coefficient of determination of $R^2 = 0.84$ is obtained.

lattice can be polar.³⁵ How the coordination number affects the partial charge of the atoms has been shown for InP nanoclusters.³⁶ Deviations of the arrangement of atoms on the surface from the ideal tetrahedral structure leads to the appearance of dipole moments in nanocrystals with a cubic crystal lattice.³⁵ In the case of the NCs, the reconstruction of the structure due to the presence of the free surface causes the formation of electric dipole moments, which is very similar to the Si clusters. Correspondingly, the dipole moment density, *i.e.* the dipole moment related to the volume, for the Si_N clusters examined here is with an experimental value of $(0.30 \pm 0.01) \mu\text{C cm}^{-2}$ in a similar range of values to that observed for the CdSe nanocrystals.^{31,32} Interestingly, hydrogenated Si-NCs also show dipole moments, which are important for the controlled assembly of silicon-based nanostructures.³⁷ With the work presented here, it is now additionally shown that isolated Si_N nanoclusters in the gas phase are also polar despite their compact, near-spherical shape.

6. Summary

In the present work, the dielectric properties of near-spherical silicon clusters in the size range between 30 and 90 atoms were investigated under cryogenic conditions for the first time. This clearly demonstrated that the investigated Si_N clusters are polar and that the dipole moment per atom is almost constant. This leads to the effective polarizability of the clusters increasing linearly with the cluster size. The electric dipole moment results from the structural shape of the cluster: in a surrounding shell a core of Si atoms is located with significantly higher coordination numbers. This asymmetry leads to a polar chemical bonding between the Si atoms and ultimately to the formation of a permanent electric dipole moment.

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). The authors gratefully acknowledge the computing time provided to them on the high-performance computer Lichtenberg at the NHR Centers NHR4CES at TU Darmstadt. We would like to thank Koblar A. Jackson regarding discussions on silicon cluster dipole moments.

References

- 1 D. Hiller, R. Duffy, S. Strehle and P. Stradins, *Phys. Status Solidi*, 2020, **217**, 2000023.
- 2 N. Koshida, *Device Applications of Silicon Nanocrystals and Nanostructures*, Springer US, 2009.
- 3 M. Nayfeh, *Fundamentals and Applications of Nano Silicon in Plasmonics and Fullerenes*, Elsevier, 2018.
- 4 R. Schäfer, S. Schlecht, J. Woenckhaus and J. A. Becker, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **76**, 471–474.
- 5 S. Heiles and R. Schäfer, *Dielectric Properties of Isolated Clusters: Beam Deflection Studies*, Springer, 2014.
- 6 D. A. Götz, S. Heiles and R. Schäfer, *Eur. Phys. J. D*, 2012, **66**, 293.
- 7 L.-W. Wang and A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.*, 1994, **73**, 1039–1042.
- 8 S. Schäfer, B. Assadollahzadeh, M. Mehring, P. Schwerdtfeger and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 12312–12319.
- 9 D. A. Götz, S. Heiles, R. L. Johnston and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, 2012, **136**, 29–31.
- 10 S. Schäfer, M. Mehring, R. Schäfer and P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 2007, **76**, 052515.
- 11 U. Rohrmann, P. Schwerdtfeger and R. Schäfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 23952–23966.
- 12 T. M. Fuchs, F. Rivic and R. Schäfer, *Phys. Rev. A*, 2021, **104**, 012820.
- 13 S. Heiles, S. Schäfer and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 034303.
- 14 J. Bulthuis, J. A. Becker, R. Moro and V. V. Kresin, *J. Chem. Phys.*, 2008, **129**, 024101.
- 15 M. Schnell, C. Herwig and J. A. Becker, *Z. Phys. Chem.*, 2003, **217**, 1003–1030.
- 16 K. Jackson and J. Jellinek, *J. Chem. Phys.*, 2016, **145**, 244302.
- 17 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868.
- 18 D. E. Woon and T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.*, 1992, **98**, 1358–1371.
- 19 A. Lehr, F. Rivic, M. Jäger, M. Gleditzsch and R. Schäfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, **24**, 11616–11635.
- 20 A. Lehr, M. Jäger, M. Gleditzsch, F. Rivic and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2020, **11**, 7827–7831.
- 21 M. Abd El Rahim, R. Antoine, M. Broyer, D. Rayane and P. Dugourd, *J. Phys. Chem. A*, 2005, **109**, 8507–8514.

- 22 R. S. Mulliken, *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 1833–1840.
- 23 F. Martin and H. Zipse, *J. Comput. Chem.*, 2005, **26**, 97–105.
- 24 W. Parrish, *Acta Crystallogr.*, 1960, **13**, 838–850.
- 25 D. Wu, X. Wu, X. Liang, R. Shi, Z. Li, X. Huang and J. Zhao, *J. Phys. Chem. C*, 2018, **122**, 11086–11095.
- 26 S. Heydariyan, M. R. Nouri, M. Alaei, Z. Allahyari and T. A. Niehaus, *J. Chem. Phys.*, 2018, **149**, 074313.
- 27 S. Yoo, N. Shao and X. C. Zeng, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 104316.
- 28 W.-C. Lu, C. Z. Wang, L.-Z. Zhao, W. Zhang, W. Qin and K. M. Ho, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2010, **12**, 8551–8556.
- 29 L. J. Lewis, *J. Non. Cryst. Solids*, 2022, **580**, 121383.
- 30 M. Khalkhali, Q. Liu, H. Zeng and H. Zhang, *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 14267.
- 31 L.-s Li and A. P. Alivisatos, *Phys. Rev. Lett.*, 2003, **90**, 097402.
- 32 T. Nann and J. Schneider, *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **384**, 150–152.
- 33 M. Shim and P. Guyot-Sionnest, *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**, 6955–6964.
- 34 S. Shanbhag and N. A. Kotov, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 12211–12217.
- 35 K. S. Cho, D. V. Talapin, W. Gaschler and C. B. Murray, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 7140–7147.
- 36 Q. Zhao, L. Xie and H. J. Kulik, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 23238–23249.
- 37 F. Jardali, B. P. Keary, T. Perrotin, F. Silva, J. C. Vanel, Y. Bonnassieux, S. Mazouffre, A. A. Ruth, M. E. Leulmi and H. Vach, *ACS Appl. Nano Mater.*, 2021, **4**, 12250–12260.

5.3 Größenabhängige elektrische Dipolmomente quasi-sphärischer Ge- und Pb-Cluster

Analog zu der Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften von quasi-sphärischen Si_N -Clustern wurden auch die anderen Tetrrelcluster Ge_N und Pb_N ab einer Größe von $N = 30$ elektrisch abgelenkt und ausgewertet. Abbildung 5.1 zeigt den Verlauf der Polarisierbarkeit pro Atom (oben) und des elektrischen Dipolmoments pro Atom (unten), die auf Basis der FOPT (Kapitel 2.1) aus den abgelenkten Stahlprofilen extrahiert wurden. Zum Vergleich sind zusätzlich die Daten für die Si-Cluster aus der oben gezeigten Veröffentlichung abgebildet, wobei der Übersicht wegen nur die Daten bei der Ablenkspannung von $U = 30$ kV gezeigt sind. Es ist zunächst

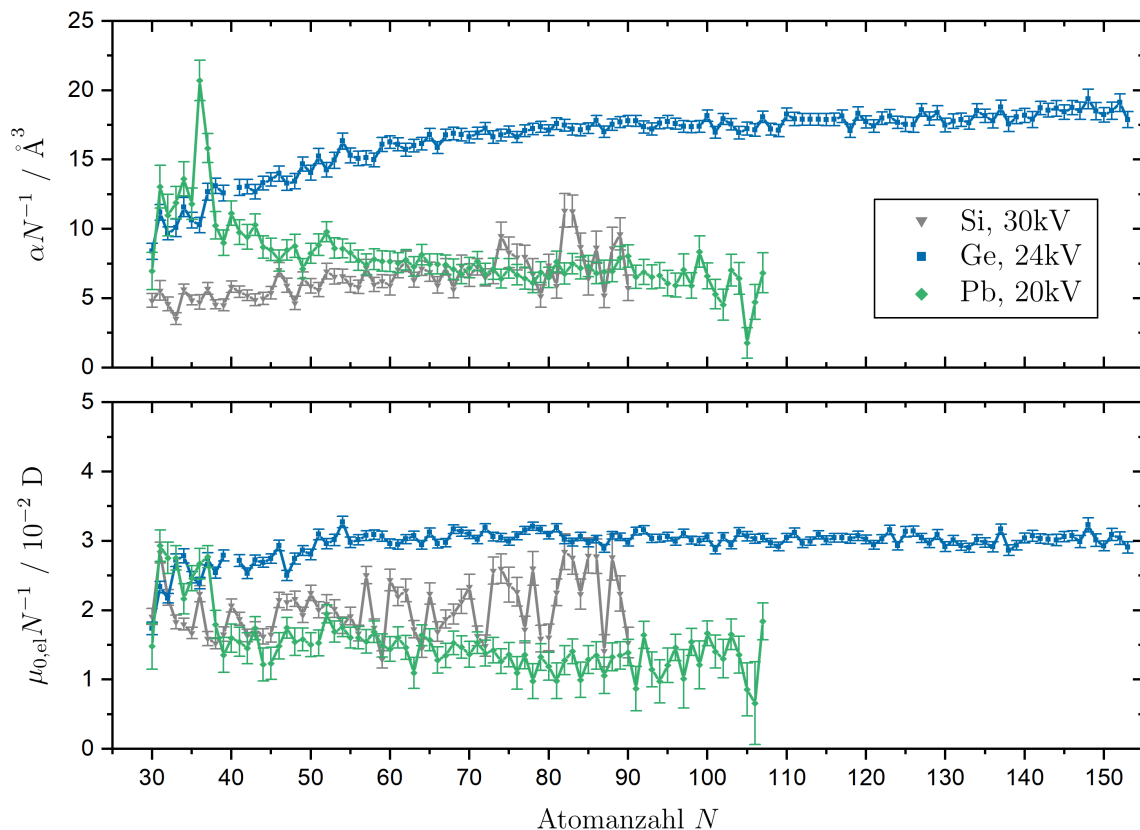


Abbildung 5.1: Auf Basis der FOPT extrahierte elektrische Polarisierbarkeiten α und Dipolmomente $\mu_{0,\text{el}}$ pro Atom N aus den gemessenen Ablenkprofilen für Ge- (blaue Quadrate, $T_{\text{nozzle}} = 16$ K und $U = 24$ kV) und Pb-Cluster (grüne Rauten, $T_{\text{nozzle}} = 30$ K und $U = 20$ kV). Zusätzlich sind zum Vergleich die im vorherigen Kapitel gezeigten gemessenen Werte für Si-Cluster ($T_{\text{nozzle}} = 30$ K und $U = 30$ kV) in grau abgebildet.

zu erkennen, dass für beide Tetrrelsysteme die dielektrischen Eigenschaften über einen großen Bereich aufgenommen werden konnten und sich der Verlauf der gemessenen Werte für beide Elemente anders verhält. Im Fall von Germanium (blaue Quadrate, $T_{\text{nozzle}} = 16$ K und $U = 24$ kV) konnten Cluster bis zu einer Größe von etwa 150 Atomen gemessen werden. Der Verlauf der dielektrischen Eigenschaften kann dabei in zwei Bereiche eingeteilt werden. Bis zu einer Atomanzahl von etwa $N = 55$ steigen sowohl die Polarisierbarkeit als auch das Dipolmoment nahezu linear an, wobei Letzteres dann zu einem konstanten Verlauf abflacht und die Polarisierbarkeit weniger stark ansteigt. Experimentelle Untersuchungen an kationischen Ge-Clustern haben gezeigt, dass die Cluster bis zu einer Anzahl von 40 Atomen eindimensionales Wachstum aufweisen

und danach zweidimensionales Wachstum beobachtet werden kann. Quasi-sphärische Strukturen werden aber erst ab einer Größe von etwa $N = 70$ gebildet [159]. Diese Beobachtung von zweidimensionalen Strukturen mit etwa 40 Atomen wird durch quantenchemische Bestimmung der Strukturen bestätigt [160–162] und stimmt mit dem hier beobachteten Entwicklung des elektrischen Dipolmoments der neutralen Spezies mit der Clustergröße in guter Näherung überein. Die experimentell ermittelten Polarisierbarkeiten liegen deutlich über dem Wert für die Polarisierbarkeit einer Kugel mit den dielektrischen Eigenschaften des entsprechenden Festkörpers, die mithilfe der Clausius-Mossotti-Gleichung [42] zu $\alpha_{\text{CM}}(\text{Ge}) = 4.5 \text{ \AA}^3$ bestimmt wurde. Das bedeutet, dass die großen Ge-Cluster pro Atom etwa viermal stärker polarisiert werden können als eine entsprechende Kugel mit den Eigenschaften von makroskopischem Germanium. Auch im Vergleich zu den Si-Clustern weisen sie deutlich höhere Werte in sowohl der Polarisierbarkeit als auch im Dipolmoment auf. Woher das deutlich größere Dipolmoment in den Ge-Clustern herrührt, kann im Folgenden am Beispiel von Ge_{55} im Vergleich zum Si_{55} -Cluster [10] dargestellt werden. Diese Clustergröße wurde gewählt, da es der größte Ge_N -Cluster ist, dessen geometrische Struktur in der Literatur verfügbar ist [163]. In Abbildung 5.2 sind die lokal nachoptimierten geometrischen Strukturen der beiden Cluster dargestellt, wobei die Atome entsprechend ihrer berechneten Mulliken-Ladung [164] eingefärbt sind.

Es ist zu erkennen, dass für beide Cluster nahezu dieselbe geometrische Struktur vorhergesagt wird, wobei

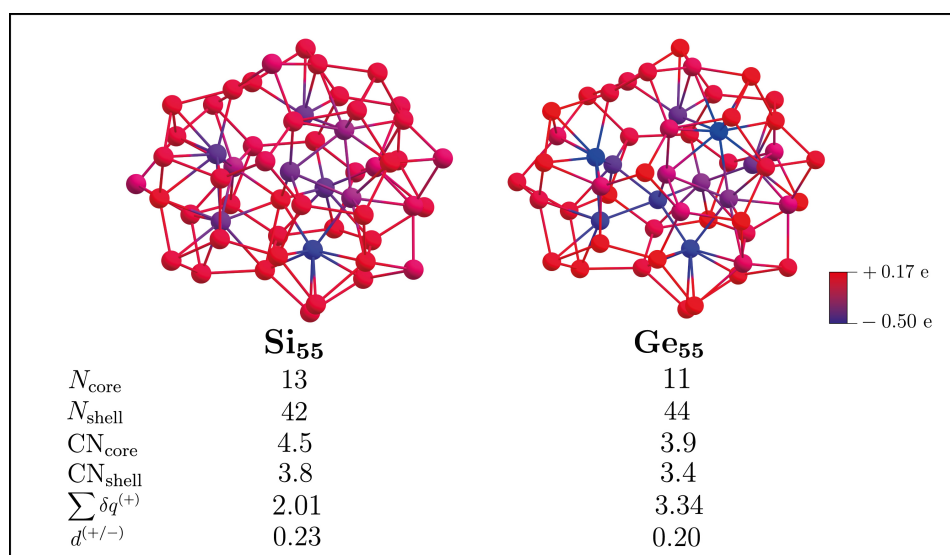


Abbildung 5.2: Die lokal nachoptimierten geometrischen Strukturen (PBE0/def2-TZVPP) von Si_{55} und Ge_{55} . Die Atome sind entsprechend ihrer Mulliken-Ladung eingefärbt, wobei die partial negativ geladenen Atome in blau und die partial positiv geladenen in rot dargestellt sind. Darunter sind jeweils die Anzahl der Atome im Kern (N_{core}) und in der Schale (N_{shell}), die jeweiligen durchschnittlichen Koordinationszahlen (CN_{core} und CN_{shell}), die Summe der positiven Partialladungen im ganzen Cluster ($\sum \delta q^{(+)}$) und der Abstand der Ladungsschwerpunkte ($d^{(+/-)}$) in \AA aufgelistet.

die Bindungslänge zwischen zwei Atomen im Ge_{55} -Cluster etwa 10 % länger sind. Des Weiteren ist in beiden Clustern zu erkennen, dass die Atome im Kern eher eine negative Partialladung besitzen, während die Atome in der Schale partial positiv geladen sind. Zur Berechnung der Anzahl der Atome im Kern (N_{core}), in der Schale (N_{shell}) und ihren entsprechenden mittleren Koordinationszahlen (CN_{core} und CN_{shell}), die analog zur Berechnung in [10] durchgeführt wurde, wird für den Ge-Cluster eine Bindungslänge zwischen zwei Ge-Atomen von $2,45 \text{ \AA}$ angenommen [165]. Auch für den Ge_{55} -Cluster wird hierbei ersichtlich, dass das elektrische Dipolmoment aus der unterschiedlichen Koordinationszahl der Kern- und Schalenatomen resultiert,

obwohl eine quasi-sphärische Struktur vorliegt. Das elektrische Dipolmoment ist in diesem Cluster jedoch größer, weil bei einem etwa gleichen Abstand der beiden Ladungsschwerpunkte $d^{(+/-)}$ von etwa $0,2 \text{ \AA}$ die Gesamtladung in diesen Punkten für Ge_{55} um etwa 50 % größer ist.

Im Falle der Bleicluster (grüne Rauten, $T_{\text{nozzle}} = 30 \text{ K}$ und $U = 20 \text{ kV}$), die bis zu einer Größe von etwa 110 Atomen detektiert werden konnten, wird ein anderer Verlauf der dielektrischen Eigenschaften mit steigender Atomanzahl beobachtet. Die Polarisierbarkeit fällt ab einer Größe von etwa 40 Atomen ab und konvergiert dann in den Wert der entsprechenden polarisierbaren Kugel von $\alpha_{\text{CM}}(\text{Pb}) = 7.2 \text{ \AA}^3$. Das deutet darauf hin, dass ab einer Atomanzahl von etwa $N = 60$ die Cluster die Struktur von makroskopischen Blei abbilden. Die Dipolmomente zeigen dabei immer noch Werte von etwas über $0,01 \text{ D}$, was die Detektionsgrenze der elektrischen Dipolmomente in diesem Experiment darstellt, und fallen konstant ab. Dieser Verlauf weist ebenfalls darauf hin, dass die Cluster kompakte Strukturen bilden. Die beobachtete Entwicklung der dielektrischen Größen entspricht einer vorhergehenden Untersuchung der dielektrischen Eigenschaften von Bleiclustern bis etwa 70 Atomen [166].

Es kann somit auch für kalte quasi-sphärische Ge_N - und Pb_N -Cluster zum ersten Mal über diesen großen Bereich gezeigt werden, dass sie bis zu einer Größe von etwa 100 bis 150 Atome immer noch Dipolmomente aufweisen und noch nicht die kristalline Struktur des entsprechenden Festkörpers abbilden. Analog zu der Beobachtung bei den vorher diskutierten Si-Clustern liegt die Ursache hierfür darin, dass die Koordinationszahl im Kern des Cluster größer ist und sich dadurch polare Bindungen ausbilden, die in einem Dipolmoment resultieren [10]. Gleichzeitig konnte gezeigt werden, dass die Ge-Cluster deutlich höhere Polarisierbarkeiten als das entsprechende Volumenmaterial, aber auch die vorher vorgestellten Si-Cluster aufweisen und daher besonders interessant für weitere Untersuchungen in Bezug auf zukünftige technische Anwendungen für beispielsweise die Miniaturisierung von integrierten Schaltungen oder Solarzellen sind [3, 7].

5.4 Strukturdiskriminierung kleinerer Ge-Cluster

Die Entwicklung der elektrischen Dipolmomente von kleineren Tetrelclustern wurde für Si [95], Sn [60, 70] und Pb [167] in einer Kombination aus quantenchemischen Rechnungen und Molekularstrahlablenkexperimenten bereits genauer untersucht. Für Ge wurde dieses Vorgehen jedoch nur für einige ausgewählte Clustergrößen durchgeführt [67], sodass in diesem Abschnitt eine umfängliche Strukturdiskriminierung von kalten Ge_N -Clustern mit $N = 15 - 26$ auf Basis von bisher unveröffentlichten elektrischen Ablenkdaten vorgestellt werden soll. Hierfür wurden die Ablenkexperimente bei einer Düsentemperatur von $T_{\text{nozzle}} = 16 \text{ K}$ durchgeführt, um zu gewährleisten, dass ein Großteil der Cluster rigide vorliegt. Des Weiteren wurde eine Ablenkspannung von $U = 5 \text{ kV}$ gewählt, um zum einen die Ablenkprofile von symmetrischen Rotoren mithilfe der Gleichung 2.10 analytisch beschreiben zu können und zum anderen das Quenchen des beobachteten effektiven elektrischen Dipolmoments durch Stöße mit dem Hintergrundgas in der Ablenkammer [87] zu minimieren. Die geometrischen Strukturen werden über die in Kapitel 3 beschriebene Routine mithilfe einer globalen und nachfolgenden lokalen Optimierung generiert. Zusätzlich dazu werden lokale Nachoptimierungen für alle Clustergrößen auf Basis der zuvor vorgestellten Si_N -Strukturen und auch der zugeordneten geometrischen Strukturen für Sn_N -Clustern [70] durchgeführt.

In den folgenden Abbildungen sind die generierten Strukturisomere in einem Energiebereich von $\Delta E = 0,2 \text{ eV}$ relativ zum GM mit ihrer Bezeichnung (Anzahl Ge-Atome und energetische Reihenfolge als römische Ziffer), der Punktgruppe der geometrischen Struktur in Klammern, der eben genannten relativen Energie in eV, dem berechneten elektrischen Dipolmoment $\mu_{0,\text{el}}$ in Debye und der niedrigsten Schwingungsmode $\tilde{\nu}_{\text{min}}$ in cm^{-1} dargestellt. Darunter sind die experimentellen Strahlprofile bei ausgeschaltetem (graue Rauten) und eingeschaltetem elektrischen Feld (blaue Kreise) gezeigt. Die simulierten Strahlprofile der entsprechenden Isomere sind in farbigen gestrichelten Linien präsentiert. Wiederauftretende Strukturbausteine werden analog

zu den Si_N -Strukturen farblich gekennzeichnet: verzerrter Oktaeder (DO) in grün, pentagonale Bipyramide (PB) in blau, dreifach überkappte trigonale Bipyramide (TTB) braun, dreifach überkapptes trigonales Prisma (TTP) orange, einfach überkapptes quadratisches Antiprisma (SSA) in violett und das zweifach überkappte quadratische Antiprisma (DSA) in rot. Die Abkürzungen beziehen sich hierbei auf die englische Bezeichnung der Geometrien (siehe [95]). Die auch vorher beobachteten Untereinheiten aus sechs Atomen [95, 168], die die wiederkehrenden Strukturbausteine verbinden, werden hier ebenfalls mit einer gestrichelten Linie markiert. In Abbildung 5.3 sind diese Ergebnisse zunächst für die Ge_N -Cluster mit $N = 15 - 18$ gezeigt.

Für alle Cluster in diesem Größenbereich wurde mehr als ein Isomer im Bereich von 0,2 eV relativ zum GM identifiziert. Im Fall des Clusters Ge_{15} entsprechen die beiden Isomere **15-II** und **15-III** Strukturen des Si_{15} -Clusters, wobei Ersteres ein symmetrischer Rotor mit C_{3v} -Symmetrie ist und beim Si-Cluster das GM darstellt. Das Isomer **15-I** entspricht dem GM des entsprechenden Sn-Clusters, das auch am wahrscheinlichsten im Experiment präsent ist. Analog zu der Strukturdiskriminierung des Ge_{15} -Clusters anhand von elektrischen Ablenkexperimenten aus einer früheren Arbeit [67] kann das experimentelle Profil nicht durch das simulierte Strahlprofil eines einzelnen Isomers dargestellt werden. Es ist zu beachten, dass die im Experiment beobachtete Verbreiterung vor allem bei großen Dipolmomenten, wie es das zweite Isomer **15-II** besitzt, gequench sein könnte. Eine eindeutige Strukturdiskriminierung ist trotzdem auf Basis dieser elektrischen Ablenkdaten nicht möglich. Für den Cluster Ge_{16} werden zwei Isomere gefunden, wovon das GM **16-I** der Struktur des im Experiment präsenten Sn_{16} -Clusters entspricht und Isomer **16-II** eine neue Struktur aufweist, die weder beim analogen Si- noch beim entsprechenden Sn-Cluster vorhergesagt wurde. Hier liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit das GM **16-I** vor, da das simulierte Profil die Intensität in den Flanken besser beschreibt. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass das zweite Isomer eine sehr weiche Schwingungsmode von $\tilde{\nu}_{\min} = 9 \text{ cm}^{-1}$ besitzt, sodass diese Schwingung bereits bei der Düsentemperatur von $T_{\text{nozzle}} = 16 \text{ K}$ thermisch angeregt ist und das beobachtete Dipolmoment im Experiment teilweise gequench wäre. Dieser Effekt kann in der Simulation der Rotationsdynamik zurzeit nicht quantitativ abgebildet werden. Das bedeutet aber, dass das zweite Isomer nicht gänzlich ausgeschlossen werden darf. Interessanterweise weist **16-II** einen DSA-Strukturbaustein auf, der damit früher als beim Clusterwachstum der Si-Cluster (Si_{19}) auftritt. Im Gegensatz dazu, wird bei den Sn-Clustern dieses Strukturmotiv bereits bei Sn_{14} vorhergesagt [70]. Im Falle von Ge_{17} sind beide berechneten Strukturen analog zu gefundenen Strukturen des entsprechenden Si-Clusters, wobei das zugewiesene Isomer von Si_{17} mit C_{3v} -Symmetrie, hier außerhalb des relevanten Energiebereichs ($\Delta E = 0,37 \text{ eV}$) liegt. Es wurde am Beispiel einiger Si-Cluster gezeigt, dass die Energie eines Isomers sehr stark von dem genutzten xc-Funktional zur Berechnung der geometrischen Strukturen abhängt. Es könnte hier also sein, dass ein anderes xc-Funktional die energetische Reihenfolge verändert und die symmetrische Struktur des Si_{17} auch beim Ge_{17} im relevanten Energiebereich liegen könnte. Eine Zuordnung der Struktur ist beim Ge_{17} mit dem PBE0-Funktional und den hier präsentierten experimentellen Daten jedoch nicht möglich, da keines der beiden Isomere das experimentelle Strahlprofil in ausreichend guter Übereinstimmung abbilden kann. Es liegt damit ein ähnlicher Fall wie beim Ge_{15} vor. Alle gefundenen Strukturen des Ge_{18} -Clusters entsprechen gefundenen Strukturen des Si-Analogons. Die simulierten Strahlprofile der Isomere **18-I** und **18-IV** ähneln sich, da auch ihre geometrische Struktur sehr ähnlich ist, wobei das GM ein symmetrischer Rotor ist. Beide Strukturen können das experimentelle Strahlprofil in guter Näherung abbilden. Für diesen Größenbereich mit $N = 15 - 18$ Ge-Atomen kann also gesagt werden, dass alle hier zugeordneten Strukturen auf TTP-Bausteinen basieren und prolate Strukturen bilden.

In Abbildung 5.4 sind die Ergebnisse für die Ge-Cluster mit einer Atomanzahl von $N = 19 - 22$ gezeigt. Auch hier wurden für drei Clustergrößen mehrere Strukturisomere gefunden.

Das einzig vorhergesagte Strukturisomer für Ge_{19} beschreibt die experimentellen Daten in guter Übereinstimmung, sodass hier dieselbe Struktur wie für das Si_{19} zugeordnet werden kann. Auch im Falle des Clusters Ge_{20} liegt mit höchster Wahrscheinlichkeit das GM und damit dieselbe Struktur wie beim analogen Si-Cluster im Experiment vor, da die anderen Isomere die Intensitäten in den Flanken unterschätzen. Das GM von Ge_{21}

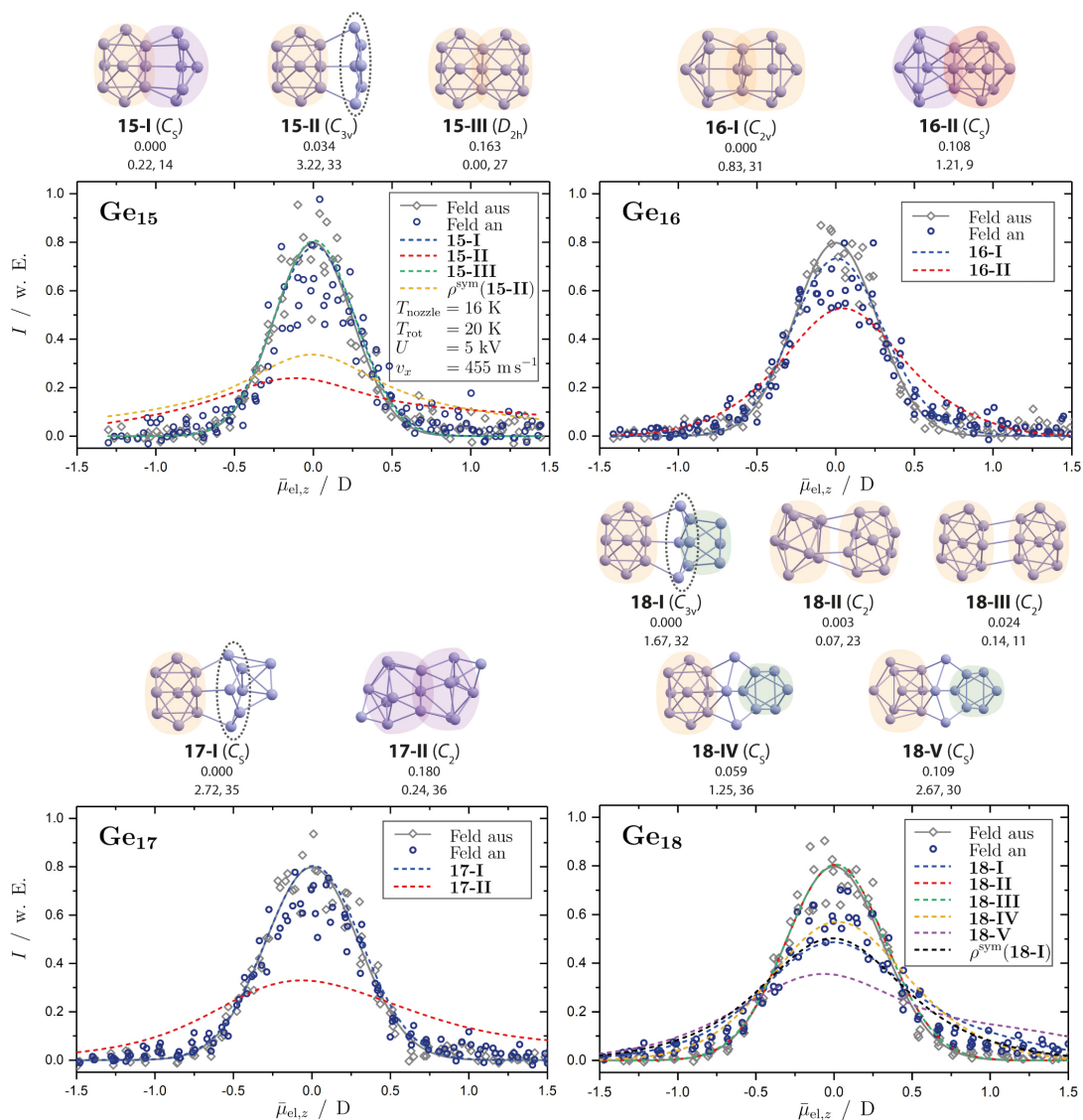


Abbildung 5.3: Alle berechneten Strukturisomere (oben) für die Ge_N -Cluster mit $N = 15 - 18$ im Energiebereich von $\Delta E = 0,2$ eV relativ zum GM. Die sich wiederholenden Strukturbausteine sind farblich unterlegt (siehe Text) und die Ge_6 -Verbindungseinheiten mit einer gestrichelten Linie markiert. In Klammern ist die Punktgruppe, darunter die relative Energie zum GM, das elektrische Dipolmoment und die niedrigste Schwingungsmode gelistet. Die experimentellen Strahlprofile (unten) bei ausgeschalteten (graue Rauten) und eingeschaltetem elektrischen Feld (blaue Kreise) bei einer Düsentemperatur von $T_{\text{nozzle}} = 16$ K und einer Ablenkspannung von $U = 5$ kV sind abgebildet. Zusätzlich sind die simulierten Strahlprofile als farbige gestrichelte Linien für die entsprechenden Isomere dargestellt. Außerdem wurde die elektrische Ablenkung der symmetrischen Rotoren mithilfe von Gleichung 2.10 berechnet und ebenfalls als farbige gestrichelte Linie abgebildet.

beschreibt das Experiment ebenfalls in ausreichend guter Näherung, überschätzt aber die Intensitäten in der Strahlmitte. Das energetisch fast entartete zweite Isomer **21-II**, das nicht auf einer vorhergesagten Struktur für das Si_{21} basiert, beschreibt diese etwas besser, überschätzt aber dafür die Intensitäten in der Flanke. Wird das mögliche Quenchen der im Experiment beobachteten Verbreiterung des Strahlprofils beachtet, kann

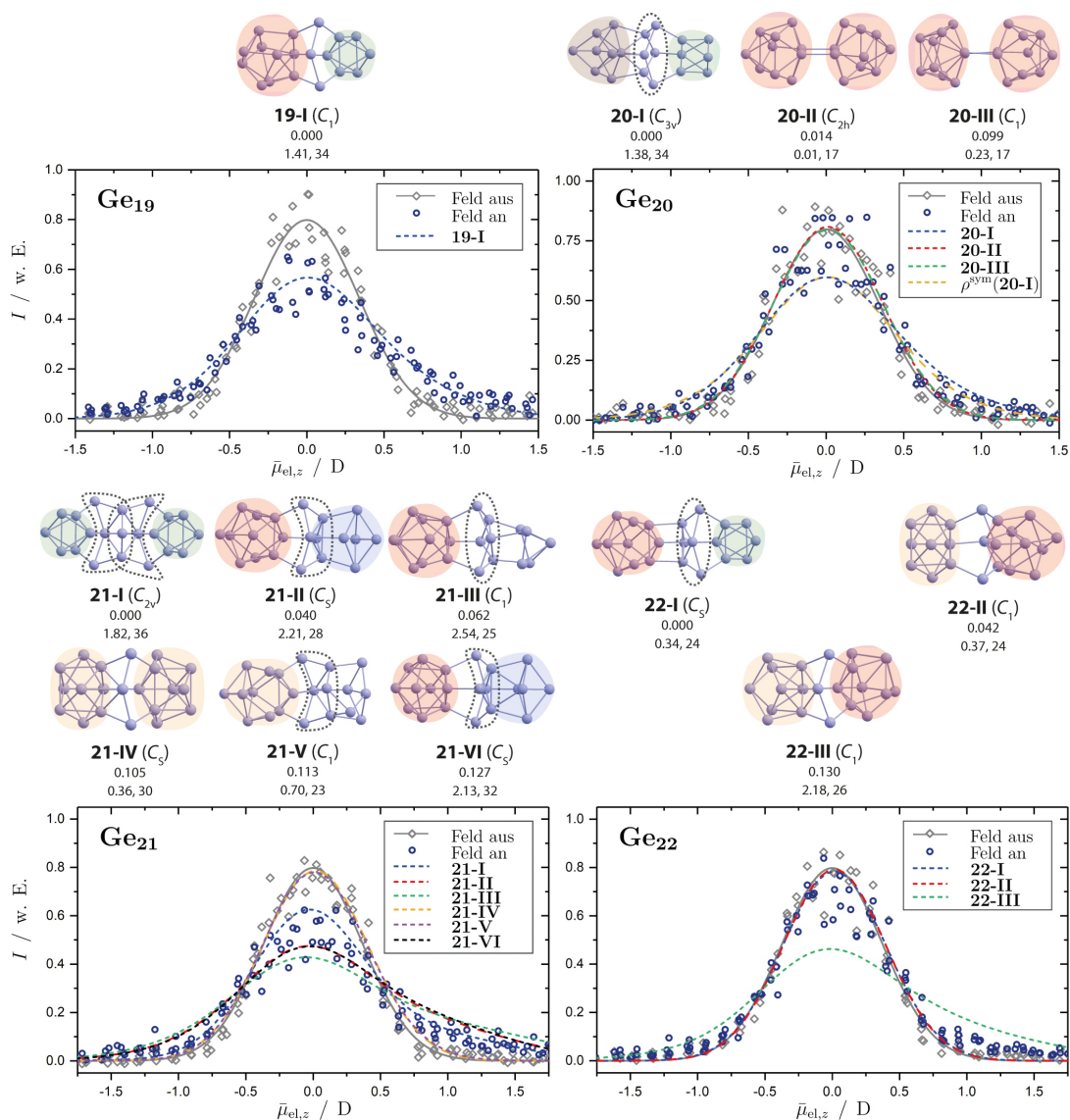


Abbildung 5.4: Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen und experimentelle Ablenkprofile der Ge_N-Cluster mit $N = 19 - 22$. Für Details zur Darstellung wird auf die Bildunterschrift von Abbildung 5.3 verwiesen.

entsprechend auch dieses Isomer im Molekularstrahl präsent sein. Im Falle des Ge₂₂-Clusters gibt das GM, was eine identische Struktur zum GM des Si₂₂ aufweist, die experimentellen Daten nicht wieder, da das Dipolmoment genau wie beim zweiten Isomer **21-II** unterschätzt wird. Die Verbreiterung wird hingegen beim dritten Isomer, **22-III**, überschätzt. Somit kann auch für diesen Cluster ähnlich wie bei den zuvor diskutierten Ge₁₅ und Ge₁₇ keine eindeutige Zuordnung stattfinden.

Trotzdem lässt sich auch für diesen Größenbereich zusammenfassend sagen, dass prolata Strukturen gebildet werden, die auf dem DSA-Baustein basieren, wobei eine eindeutige Zuordnung für Ge₂₁ und Ge₂₂ mit den hier gezeigten experimentellen Daten nicht möglich ist.

In Abbildung 5.5 sind die Ergebnisse des nächsten Größenbereichs mit $N = 23 - 26$ Atomen gezeigt. Im Gegensatz zum Ablenkprofil des Si₂₃-Clusters kann hier eindeutig das zweite Isomer des Ge₂₃-Clusters, **23-II**, was energetisch quasi-entartet zum GM ist, den experimentellen Daten zugeordnet werden. Bei den anderen

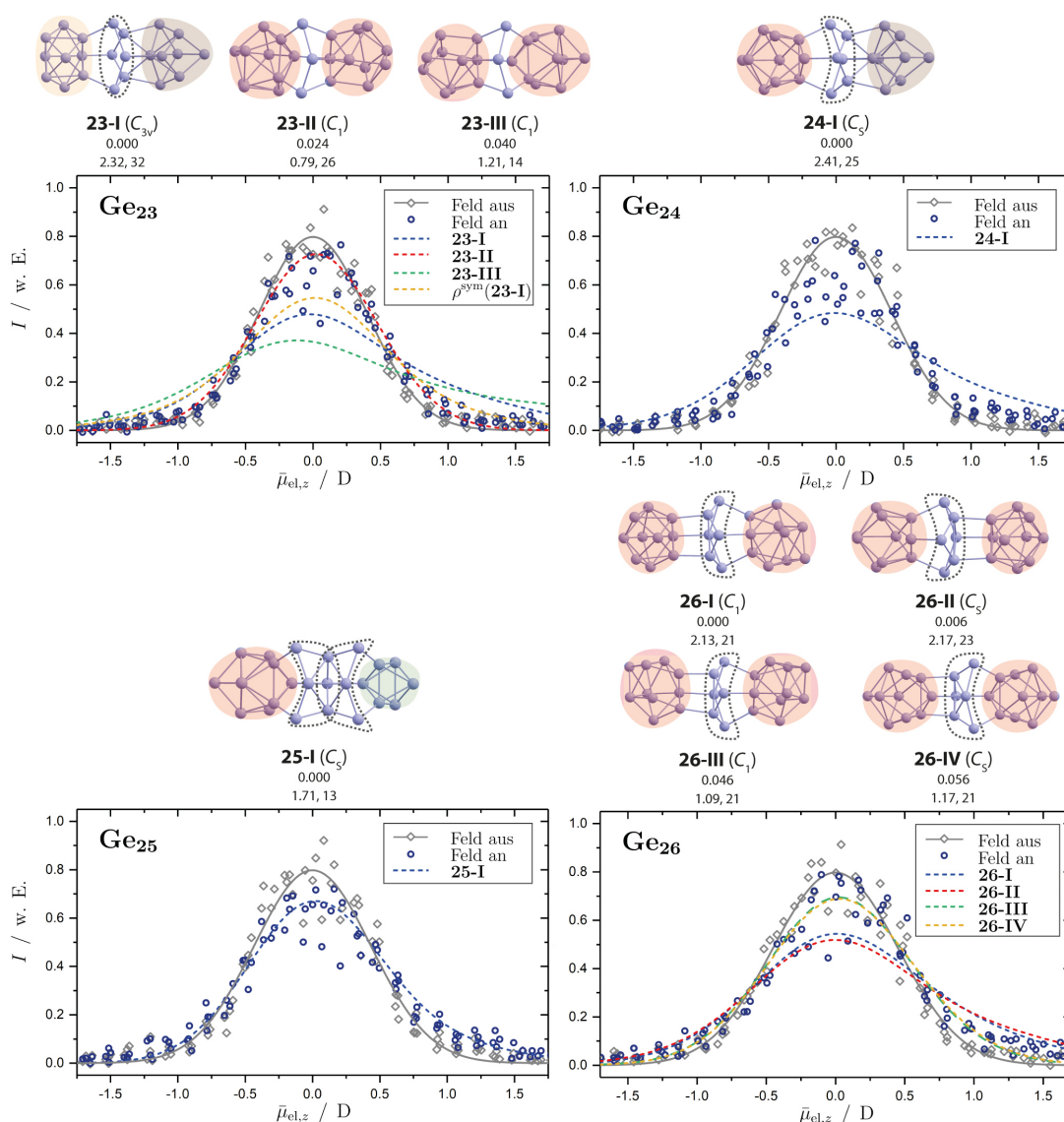


Abbildung 5.5: Ergebnisse der quantenchemischen Rechnungen und experimentelle Ablenkprofile der Ge_N -Cluster mit $N = 23 - 26$. Für Details zur Darstellung wird auf die Bildunterschrift von Abbildung 5.3 verwiesen.

beiden Isomere ist das vorhergesagte Dipolmoment im Vergleich zum Experiment zu groß. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass vor allem für das Isomer **23-III** mit einer niedrigen Schwingungsmode von nur 14 cm^{-1} ein Quenchen durch thermische Anregung stattfindet und daher die Verbreiterung im Experiment niedriger ausfällt. Auch das simulierte Strahlprofil des einzigen gefundenen Isomers für Ge_{24} (gleiche Struktur wie das GM von Si_{24}) überschätzt die im Experiment beobachtete Verbreiterung leicht. Im Falle des einzigen Isomers des Ge_{25} -Clusters hingegen, das eine niedrigere Schwingungsmode aufweist und auch dem GM des Si_{25} entspricht, wird das experimentelle Ablenkprofil mit guter Übereinstimmung abgebildet. Die vier gefundenen Isomere des Ge_{26} -Clusters sind sich in der Struktur und der Energie sehr ähnlich, da sie alle aus zwei DSA-Einheiten bestehen, die mit einer Ge_6 -Untereinheit verbunden sind, wobei die Ausrichtung der beiden Bausteine zueinander variiert. Obwohl die simulierten Strahlprofile der beiden Isomere **26-III** und **26-IV** das experimentelle Strahlprofil besser wiedergeben, kann eine thermische Anregung der beiden anderen

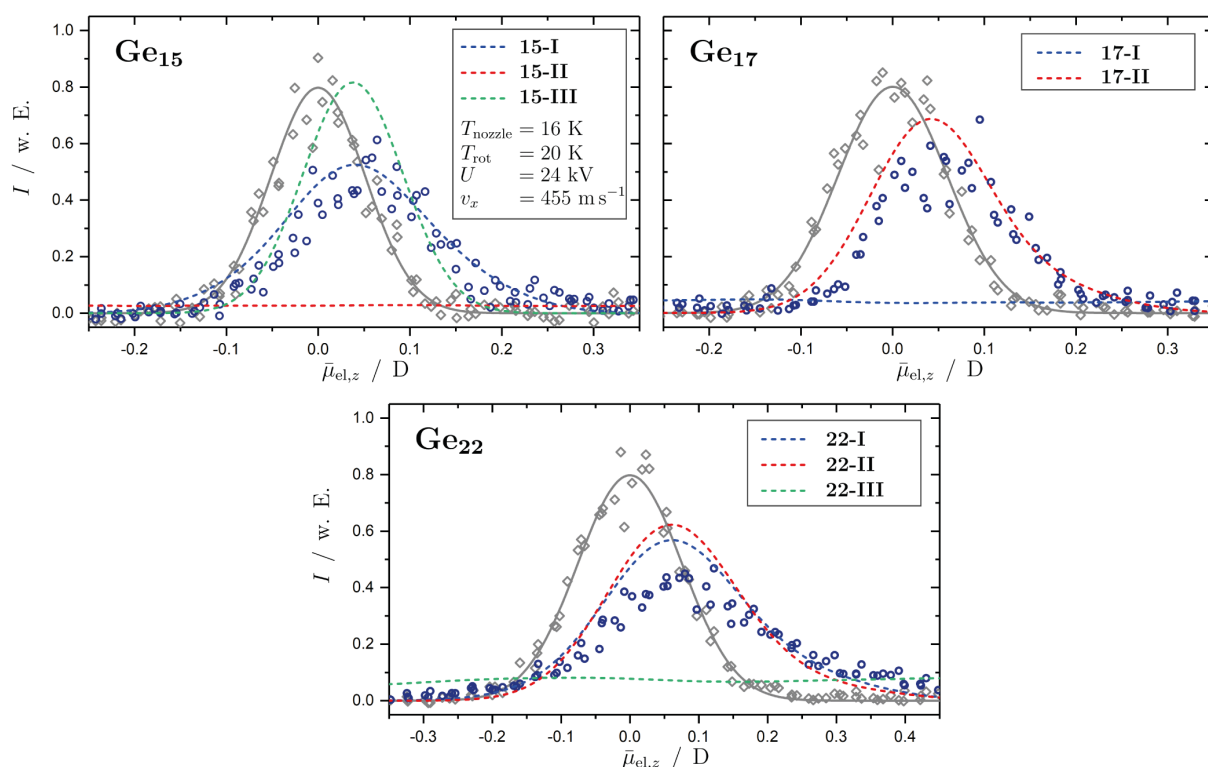


Abbildung 5.6: Experimentelle Ablenkprofile der Ge_N -Cluster mit $N = 15, 17$ und 22 bei einer Ablenkspannung von $U = 24$ kV und $T_{\text{nozzle}} = 16$ K. Zusätzlich sind die simulierten Strahlprofile der dazugehörigen Strukturisomere als gestrichelte Linie abgebildet.

Isomere, bei denen das Dipolmoment überschätzt ist, nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Dadurch ist eine eindeutige Zuordnung der Struktur für Ge_{26} nicht möglich. Dennoch wird auch für diesen Größenbereich deutlich, dass prolata Strukturen vorliegen, die ebenfalls auf DSA-Bausteinen basieren und im Gegensatz zu dem vorhergehenden Größenbereich über Ge_6 -Untereinheiten verbunden sind.

Da für die Ge_N -Cluster mit $N = 15, 17$ und 22 keins der vorhergesagten Strukturisomere zu den experimentellen Ablenkprofilen bei einer elektrischen Spannung von $U = 5$ kV zugeordnet werden kann, werden abschließend für diese Cluster die Simulationen bei einer höheren Ablenkspannung von $U = 24$ kV durchgeführt und mit entsprechenden experimentellen Daten verglichen, da der Effekt auf die Ablenkung der Cluster größer ist. Die experimentellen Daten bei $U = 24$ kV sind für Ge_N mit $N = 15, 17, 22$ in der folgenden Abbildung 5.6 mit den entsprechenden Simulationen auf Basis der oben gezeigten vorhergesagten Strukturen gezeigt. Beim Vergleich der Simulation zu den experimentellen Daten bei der höheren Ablenkspannung wird ersichtlich, dass für Ge_{15} das Profil des ersten Isomers, **15-I**, die experimentellen Daten eindeutig am besten beschreibt und mit hoher Wahrscheinlichkeit im Experiment vorliegt. Beim Ge_{17} hingegen kann bei der höheren Ablenkspannung das erste Isomer **17-I** ausgeschlossen werden, sodass das Isomer **17-II** im Experiment vorliegt. Im Fall von Ge_{22} ist die Zuordnung auch bei der höheren Ablenkspannung nicht eindeutig. Auch wenn das dritte Isomer vollkommen ausgeschlossen werden kann, ähneln sich die simulierten Profile der Isomere **22-I** und **22-II** zu sehr. Beide Isomere scheinen das experimentelle Dipolmoment jedoch zu unterschätzen. Durch die systematische Strukturdiskriminierung von Ge_N mit $N = 15 - 26$ konnte gezeigt werden, dass die Cluster sich strukturell sehr ähnlich zu den gleichgroßen Si_N -Clustern verhalten, wobei nicht nur dasselbe prolata Wachstum auf Basis von sich wiederholenden Strukturbausteinen auftritt, sondern teilweise auch

exakt dieselbe geometrische Strukturen wie bei den Si-Analoga mit derselben Atomanzahl ausgebildet werden. Eine Ausnahme bilden hierbei die beiden Cluster Ge_{15} und Ge_{16} , die den Strukturen der gleichgroßen Sn-Clustern entsprechen. Es kann außerdem gesagt werden, dass die Dipolmomente der Ge-Cluster in diesem Größenbereich im Gegensatz zu den größeren Clustern aus dem vorhergehenden Kapitel prinzipiell kleiner sind als die der analogen Si-Cluster.

6 Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die magnetischen Eigenschaften von einfach dotierten Sn-Clustern

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse zur magnetischen Ablenkung von Sn-Clustern, die mit einem einzelnen paramagnetischen Atom dotiert sind, vorgestellt und in Abhängigkeit ihrer Zusammensetzung diskutiert. Hierbei liegt der Fokus auf dem superatomaren Verhalten und warum dieses bei den untersuchten Systemen unterschiedlich stark gequencht ist. Auch ein Teil dieser Messungen ist bereits in Fachzeitschriften veröffentlicht worden und wird hier analog zum vorherigen Kapitel prägnant präsentiert.

Im ersten Teil des Kapitels werden Sn_NTM -Cluster (mit $\text{TM} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) untersucht, da für einige dieser Spezies in einer früheren Arbeit [38] superatomare Ablenkung beobachtet werden konnte. Diese Dotierungsatome bringen mehr als ein freies Elektron mit, sodass höhere Spinmultiplizitäten vorliegen können. Da diese jedoch zu Komplikationen bei der Deutung der Ablenkprofile führen können, werden im zweiten Teil des Kapitels dotierte Sn-Cluster untersucht, die Spinmultiplizitäten von $S = 1/2$ aufweisen. Hierbei liegt der Fokus besonders auf den endohedral dotierten Sn_{12} -Käfigen, da für diese Strukturen Geometrien mit hoher Symmetrie vorhergesagt werden, was superatomares Ablenkverhalten prinzipiell begünstigt.

6.1 Magnetische Eigenschaften von Sn_NTM mit $\text{TM} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$

Einfluss der Anzahl Sn-Atome auf das magnetische Ablenkverhalten von Sn_NMn ($N = 11, 12, 14, 17$) und Vergleich von Sn_{14}TM mit $\text{TM} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$

Nahezu ausschließlich superatomare Ablenkung wurde für größere Metallcluster bis jetzt nur im Fall von Sn_{12}Mn beobachtet [38, 39]. Allerdings konnte für andere mit Mangan dotierte Sn-Cluster teilweise superatomares Verhalten beobachtet werden, wobei die diskreten Strahlkomponenten nicht vollständig aufgelöst werden konnten [68]. Diese Messungen deuteten jedoch darauf hin, dass die Spinmultiplizität der Cluster mit superatomarem Verhalten im Vergleich zum Sn_{12}Mn kleiner ist und das damit das magnetische Ablenkverhalten maßgeblich von der Anzahl der diamagnetischen Käfigatome abhängt. Daher wurde in der folgenden Veröffentlichung zum einen die magnetische Ablenkung von Sn_NMn mit $N = 11, 12, 14$ und 17 untersucht, um den Einfluss der Anzahl von Käfigatomen genauer analysieren zu können. Zum anderen wurde auch der Einfluss des paramagnetischen Dotierungsatoms auf den Magnetismus der Cluster studiert, indem beim Sn_{14}Mn das Mn-Atom durch Cr und Fe ersetzt wurde.

Zu diesem Zweck wurden zunächst Stern-Gerlach-Experimente bei Düsentemperaturen von $T_{\text{nozzle}} = 16$ K durchgeführt, um die magnetische Ablenkung der rigid Cluster zu untersuchen. Dabei konnte das zuvor beobachtete (teilweise) superatomare Verhalten von Sn_NMn mit $N = 11, 12$ und 14 bestätigt werden, wobei die hier erreichte Ortsauflösung und niedrigere Düsentemperatur ermöglicht hat, das Sn_{11}Mn als Quartett und Sn_{14}Mn als Dublett zu identifizieren. Für beide Cluster wurde dabei ein g -Faktor von $g \approx 2,0$ extrahiert. Eine systematische Untersuchung der temperaturabhängigen Verschiebung der Curie-Komponente bei höheren Düsentemperaturen von $T_{\text{nozzle}} = 90 - 240$ K bestätigt diese Beobachtung und macht deutlich, dass das magnetische Moment stark von der Anzahl der diamagnetischen Sn-Atome abhängt. Dabei zeigt Sn_{17}Mn das größte magnetische Moment, gefolgt von Sn_{12}Mn und Sn_{11}Mn . Sn_{14}Mn weist die kleinsten Strahlverschiebungen

auf. Zusätzlich konnte beim Sn_{14}Mn -Cluster beobachtet werden, dass das magnetische Verhalten der Curie-Komponente nicht der Temperaturabhängigkeit aus Gleichung 2.19 folgt. Diese Beobachtung könnte zum einen auf ein zweites Spinisomer zurückgeführt werden, das energetisch höher liegt und ab einer Temperatur von etwa $T_{\text{nozzle}} = 200$ K in der Quelle populierte wird. Zum anderen könnten Nullfeldeffekte dazu führen, dass bei einer höheren Düsentemperatur auch höherliegenden Spinzustände besetzt werden. Um diese vor allem beim Sn_{14}Mn sehr kleinen Verschiebungen von nur wenigen μm mit ausreichender Genauigkeit messen zu können, wurde hierfür experimentell zum ersten Mal der zweite Stern-Gerlach-Magnet mit paralleler Ausrichtung des Feldgradienten zum ersten Magneten (siehe Kapitel 4.2) benutzt. Dadurch konnte die Ablenkung verstärkt und die Genauigkeit der Messergebnisse signifikant verbessert werden.

Durch die Substitution des paramagnetischen Dotieratoms konnte ebenfalls eine Veränderung der Spinmultiplizität und damit des magnetischen Moments beobachtet werden. Hierbei liegt Sn_{14}Cr als Singulett, Sn_{14}Mn als Dublett und Sn_{14}Fe als Triplett vor. Ein superatomares Verhalten konnte dabei bei den Fe- und Cr-haltigen Spezies nicht beobachtet werden. Eine Analyse der geometrischen Struktur ergibt, dass alle drei Cluster nahezu identische arachno-ähnliche Geometrien bilden, in denen bei der Substitution das jeweilige energetisch tiefste unbesetzte Orbital mit dem zusätzlichen Valenzelektron einfach besetzt wird. Die Spinmultiplizität nimmt dabei mit der Anzahl der Valenzelektronen des Zentralatoms zu. Diese arachno-ähnlichen Strukturen wurden mit verschiedenen experimentellen Methoden für andere neutrale und geladene Tetrelcluster mit 14 Käfigatomen beobachtet, die mit Übergangsmetallen dotiert wurden [169–173]. Es konnte zudem gezeigt werden, dass diese Messmethode sensitiv genug ist, um die sehr kleinen Verschiebungen des als Dublett vorliegenden Sn_{14}Mn von den nicht verschobenen Strahlprofilen des diamagnetischen Sn_{14}Cr unterscheiden zu können.



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2024, 26, 12982

Magnetism of single-doped paramagnetic tin clusters studied using temperature-dependent Stern–Gerlach experiments with enhanced sensitivity: impact of the diamagnetic ligand field and paramagnetic dopant†

Filip Rivic * and Rolf Schäfer 

In this work, the magnetic properties of tetrel clusters Sn_NTM , which are singly doped with transition metals (TM), are investigated. On the one hand, the number of tetrel atoms ($N = 11, 12, 14$ and 17 with $\text{TM} = \text{Mn}$) is varied; on the other hand, different transition metals ($N = 14$, $\text{TM} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) are studied. Magnetic deflection experiments under cryogenic conditions show that the variation of the number of tetrel atoms strongly changes the magnetic properties of the Mn-doped clusters. It is observed that Sn_{12}Mn , Sn_{11}Mn and Sn_{14}Mn partially show super-atomic behaviour, while spin relaxation occurs in Sn_{17}Mn . Magnetic deflection experiments at higher nozzle temperatures were carried out for the first time enhanced by a second parallel-aligned Stern–Gerlach magnet to achieve larger deflections. The resulting temperature-dependent one-sided deflections are quantitatively analysed using Curie's law and show that Sn_{17}Mn possesses the highest magnetic moment of these clusters, followed by Sn_{12}Mn and Sn_{11}Mn . Sn_{14}Mn shows the lowest magnetic moment. The replacement of Mn by Cr in Sn_{14}Mn leads to a diamagnetic singlet, *i.e.*, the magnetic moment of Cr in Sn_{14}Cr is completely quenched. The replacement of Mn by Fe in turn leads to a paramagnetic species, whereby Sn_{14}Fe is most likely present as a triplet. On this basis, the geometrical and electronic structures are analysed using quantum chemical calculations, indicating an arachno-type structure for Sn_{14}Cr , Sn_{14}Mn and Sn_{14}Fe , which has already been predicted in the literature for Si_{14}Cr . This is experimentally confirmed by deflection of molecular beams with an electric field under cryogenic conditions, suggesting that the arachno-type geometry is crucial for the overall stability of the transition-metal-doped tetrel clusters Sn_{14}TM with $\text{TM} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$.

Received 29th February 2024,
Accepted 26th March 2024

DOI: 10.1039/d4cp00890a

rsc.li/pccp

1 Introduction

The interplay between geometric structure and magnetic properties is crucial for applications of nanomaterials in sensor technology, catalysis and spintronics.^{1–3} Paramagnetic single-atom-doped tetrel clusters as nano-systems are ideal models for understanding the influence of particle size on the magnetic behaviour.^{4–7} Since the pure tetrel clusters are diamagnetic, doping with a transition metal makes it possible to prepare magnetic cluster compounds in a targeted manner. The fact that such compounds have great application potential is

demonstrated by paramagnetic nitrogen defects in the diamond lattice, which are used as magnetosensors or can also have applications in quantum cryptography as emitters in a solid-state-based single photon source.^{8,9} In order to investigate the intrinsic magnetic behaviour of the doped tetrel clusters, *i.e.*, without environmental influences, Stern–Gerlach deflection experiments can be used.^{10–13}

The internal temperature of the clusters is an important factor, especially influencing the magnetic response.^{6,14–18} Only a single-sided deflection of the cluster beam due to spin relaxation is generally observed, if the clusters are vibrationally excited. In contrast, deflection experiments under cryogenic conditions can also enable the observation of super-atomic behaviour.^{6,15,19} This directly permits the determination of the spin multiplicity $2S + 1$ and the g -factor of the investigated cluster species. However, it must be noted that for clusters with a spin quantum number $S > 1/2$, zero-field splitting (ZFS) can

Technical University of Darmstadt, Eduard-Zintl-Institute, Peter-Grünberg-Straße 8,
64287 Darmstadt, Germany. E-mail: filip.rivic@tu-darmstadt.de

† Electronic supplementary information (ESI) available: Quantitative determination of the zero-field splitting in Sn_{14}Mn ; composition of the molecular orbitals of the single-doped Sn_{14} species. See DOI: <https://doi.org/10.1039/d4cp00890a>

also influence the observed magnetic response.^{20,21} Depending on the sign and magnitude of the ZFS, only a part of the magnetic states M_S is accessible under cryogenic conditions. This means that if the zero-field splitting energy is comparable or even larger than the internal thermal energy of the clusters, only a sub-ensemble of the spin states is occupied. Therefore, investigation of the magnetic behaviour over the widest possible temperature range is desirable. Furthermore, the observed one-sided deflection at high temperatures is still an important indicator, since, on the one hand, the value of $g^2S(S+1)$ can be determined from an observed linear behaviour¹⁶ enabling information about the g -factor and the multiplicity to be obtained without the observation of super-atomic behaviour and, on the other hand, deviations from this linear behaviour with the reciprocal temperature might also reveal the importance of zero-field effects.

There have been many theoretical studies investigating the geometric structure and magnetic properties of tetrel clusters doped with transition metals, especially for silicon.^{22–35} Interestingly, for some of the transition-metal-doped clusters, a complete quenching of magnetic moment has been predicted. On the one hand, photoelectron spectroscopy studies on anionic cluster systems were able to partially confirm predictions concerning the geometric structure.^{27,29,36} On the other hand, the magnetic behaviour of tetrel clusters doped with transition metals has been investigated using X-ray magnetic circular dichroism (XMCD), which also revealed the quenching of high-spin states for endohedral doping.³⁵ An experimental validation of the predicted magnetic behaviour for neutral clusters is still pending. However, it must be noted that the magnetic deflection of the model nano-systems investigated here, in which only one paramagnetic centre is present, is extremely small and thus the precise investigation of the magnetic deflection behaviour is a major challenge. Therefore here, for the first time, magnetic experiments are carried out with two consecutively positioned parallel-aligned Stern–Gerlach deflectors in series in order to increase the effect and, thus, make the magnetic deflection more accessible experimentally. The results show that the magnetic behaviour depends sensitively on the size of the tetrel cluster cage and the transition metal. Exemplary experiments on single Mn-doped tetrel clusters with 11, 12, 14 and 17 tin atoms, and on single Fe-doped and Cr-doped species with 14 tin atoms, are presented here to demonstrate the influence of cluster size and paramagnetic dopant on the geometrical structure and the magnetic properties.

2 Methods

2.1 Stern–Gerlach experiments

The experimental setup is already described in detail elsewhere in the literature,^{14,37,38} therefore only a brief overview is given here. The molecular beam is generated in a pulsed (10 Hz) laser vaporization source by focusing a frequency-doubled Nd:YAG laser onto a rotating and translating alloyed target rod

containing 5 atom% Mn, Fe or Cr in tin. By feeding He gas to the emerging plasma through a pulsed valve, clusters are formed in an agglomeration chamber and thermalized together with the He in a cryogenic nozzle. This nozzle can be cooled down to $T_{\text{nozzle}} = 16$ K and higher temperatures can be adjusted using a heater cartridge. The cluster beam then expands through a double-skimmer into high-vacuum and passes up to three collimating slits. The experiments at $T_{\text{nozzle}} = 16$ K were carried out with a single Stern–Gerlach magnet (length 140 mm). Two collimators with a width of 400 μm and a third collimator with a width of 200 μm , located directly in front of the magnet, are used. At higher nozzle temperatures, a second Stern–Gerlach magnet (75 mm) mounted 300 mm in front of the first magnet is introduced. Here, only two collimators with a width of 200 μm are utilized, both in front of the first magnet. Each Stern–Gerlach magnet is characterized by a two-wire geometry^{39,40} and the direction of both magnetic field gradients is parallel-aligned to maximize the beam deflection in the z -direction. The deflection is probed by a scanning slit along the z -axis and the clusters are then ionized by a F_2 excimer laser (7.9 eV). The laser beam is widened by a plane-concave lens to avoid two-photon absorption. Afterwards, the clusters are detected in a time-of-flight mass spectrometer. At every position, which is approached in random order, a mass spectrum averaged over 150 single-shots without an applied field is recorded at first. Then, at the same position, the magnetic field(s) is (are) applied and another mass spectrum is recorded directly afterwards. This procedure is done 2–3 times per position within the course of the measurement of one beam profile.

To improve the significance of the beam profiles, several experimental runs are displayed together. This is especially important for the quantitative interpretation of the magnetic deflection of the beam at higher nozzle temperatures. Since here the expected deflection is very small, up to 15 beam profiles are recorded for one nozzle temperature to minimize the statistical errors originating from scattering of the data points. However, in order to do this, the deflection d_z has to be transformed into the time-averaged magnetic dipole moment in field direction $\bar{\mu}_{\text{mag},z}$. For the deflection experiments in which only a single Stern–Gerlach magnet is used, the procedure is already explained in the literature.^{15,41} In the case of the magnetic deflection with two parallel-aligned Stern–Gerlach magnets, $\bar{\mu}_{\text{mag},z}$ can be calculated by

$$\frac{\bar{\mu}_{\text{mag},z}}{\mu_{\text{B}}} = \frac{d_z m v_x^2}{\left(\frac{l_{\text{A},1}^2}{2} + l_{\text{A},1} l_{\text{A},2}\right) + \left(\frac{l_{\text{B},1}^2}{2} + l_{\text{B},1} l_{\text{B},2}\right)} \left(\frac{dB}{dz}\right)^{-1}, \quad (1)$$

with cluster mass m , field length $l_{\text{A},1}$ of the first magnet A, field length $l_{\text{B},1}$ of the second magnet B, the drift length between both magnetic fields $l_{\text{A},2}$, the drift length after magnet B $l_{\text{B},2}$ and the magnetic flux gradient $\frac{dB}{dz}$. Please note that $\frac{dB}{dz}$ was calibrated with the Bi atom¹⁴ and is the same for both magnets. The velocity of the cluster in the flight direction v_x is measured using a mechanical shutter based on a hard disk drive.⁴²

By measuring the deflection at higher nozzle temperatures, the temperature-dependent magnetic response of the cluster can be interpreted using the Curie law with^{16,43}

$$\frac{\bar{\mu}_{\text{mag},z}}{\mu_{\text{B}}} = g^2 S(S+1) \cdot \zeta(T),$$

$$\text{with } \zeta(T) = \frac{\mu_{\text{B}} B}{3k_{\text{B}} T}. \quad (2)$$

Orbital contributions to the magnetic moment and thus deviations from pure spin magnetism are taken into account by introducing an effective spin quantum number S , which is why the g -factor then deviates from the value of the free electron.^{41,44} Since the internal temperature T is not directly accessible from our experiments, T_{nozzle} is used to analyse the magnetic deflection data. As will be shown, the assumption that $T = T_{\text{nozzle}}$ is valid for $T_{\text{nozzle}} > 90$ K.

2.2 Beam deflection by an electric field

In order to interpret the results from the beam deflection experiments using a magnetic field, it is necessary to investigate the geometric structure of the clusters. For this, cryogenic beam deflection experiments using an electric field are a suitable and established method.⁴⁵ The experimental routine and the interpretation of the results in combination with the classical trajectory simulation is already described in detail in the literature,^{45–48} so that here also only a brief overview is given. The beam deflection profile of a rigid cluster with a non-zero electric dipole moment is broadened in an inhomogeneous electric field compared to the beam profile without a field. Additionally, an overall shift occurs due to the electronic polarizability.⁴⁵

For a quantitative analysis, profiles of beam deflection by an electric field can be simulated based on geometric structures given by quantum chemical calculations.⁴⁷ Then, a discrimination of potential structural isomers is feasible by comparing the simulated deflection profiles to the experimental ones.^{45,49,50} The simulated profiles are generated using a classical trajectory consideration of the rotational dynamics in the electric field considering the moments of inertia, and the electric properties. For this, a canonical ensemble of 5000 particles is generated assuming a rotational temperature of $T_{\text{Rot}} = 20$ K, which is appropriate for a nozzle temperature of $T_{\text{nozzle}} = 16$ K.³⁷ Taking the spatial components of the electric dipole moment μ_x , μ_y and μ_z into account, the dipole moment distribution function can be obtained by solving the equations of motion in the electric field.^{45,46,48} A beam profile is then generated by convolution of this distribution function with a Gaussian function, which is fitted to the experimental data without an applied field.

3 Results

3.1 Influence of the number of tin atoms on the magnetic response

In Fig. 1 the results of the beam deflection experiments using a magnetic field are shown for the Sn_NMn clusters with $N = 12$,

11, 17 at $T_{\text{nozzle}} = 16$ K (top) and $T_{\text{nozzle}} = 100$ K (middle). By fitting a Gaussian function at higher T_{nozzle} to both profiles with and without the magnetic fields as shown for the profiles at $T_{\text{nozzle}} = 100$ K, the temperature-dependent deflection of the molecular beam can be determined. The magnetic moments $\bar{\mu}_{\text{mag},z}$, which were calculated from the deflection d_z according to eqn (1), are plotted against the reciprocal nozzle temperature as shown in eqn (2) (bottom).

The beam deflection profile of Sn_{12}Mn at low nozzle temperatures splits into 6 components indicated by a black dashed line in Fig. 1. The g -factor determined from the splitting of the components is based on calibration with a Bi atom^{14,37,51} and is about $g = 2.0$. The focusing of the components at $\bar{\mu}_{\text{mag},z} < 0$ and the defocusing of the components in the gradient direction are a consequence of the two-wire field and can be taken into account quantitatively using a simulation based on the Wigner function formalism.⁵² Sn_{12}Mn is a special system because it has I_h symmetry.^{7,19} Therefore, it shows no ZFS and has a low spin-orbit (SO) coupling⁵³ so that the g -factor is close to the value of the free electron. Because of this, it possesses a low spin-rotation (SR) interaction overall.^{16,54} The spherical symmetry results in a low density of states in the rotational Zeeman diagram and the few avoided crossings that the cluster is passing within the magnetic field are traversed diabatically (no spin flips), due to the low SR interaction, so that superatomic behaviour is observed for clusters that are not vibrationally excited.^{15,19,54} At high nozzle temperatures, the situation changes fundamentally because vibrations are thermally excited; since (a) deviations from the I_h symmetry lead to dynamic ZFS and (b) the density of states increases strongly due to vibrational excitation.^{16,19,54,55} Quantum chemical calculations of the Sn_{12}Mn cluster predict the lowest vibrational mode at approximately 65 cm^{-1} ,¹⁹ *i.e.*, if the clusters are thermalized in the source, spin relaxation is expected to be observed starting from a nozzle temperature of about 50 K, as a result of spin flips due to the higher number of avoided crossings.

This is exactly what the experiment shows: *e.g.* at $T_{\text{nozzle}} = 100$ K, only a one-sided deflection of approximately $110 \mu\text{m}$ is observed. From this shift, the magnitude of the magnetic moment $\mu_0 = g\sqrt{S(S+1)}\mu_{\text{B}}$ can be obtained using eqn (2). The plot of $\bar{\mu}_{\text{mag},z}$ based on this equation shows linear behaviour for Sn_{12}Mn . The extracted value of $\mu_0/\mu_{\text{B}} = 4.9 \pm 0.2$ agrees very well with the low-temperature behaviour, *i.e.*, $S = 5/2$ and $g = 2.0$, if it is assumed that the internal temperature T of the cluster is equal to the nozzle temperature T_{nozzle} . Looking at this the other way around, this implies that the clusters in the molecular beam are well thermalized by the cluster source and also that the assumption $T = T_{\text{nozzle}}$ for $T_{\text{nozzle}} > 90$ K is valid.

The Sn_{12}Mn cluster is characterized by a spherical shape with low spin-rotational coupling.^{7,19,53} The other systems that were examined differ in contrast to Sn_{12}Mn : on the one hand, they are not spherical rotors.⁷ As a result, the density of states in the rotational Zeeman diagram increases by approximately 2 orders of magnitude because the degeneracy of the rotational levels is partially lifted.¹⁶ On the other hand, ZFS is also

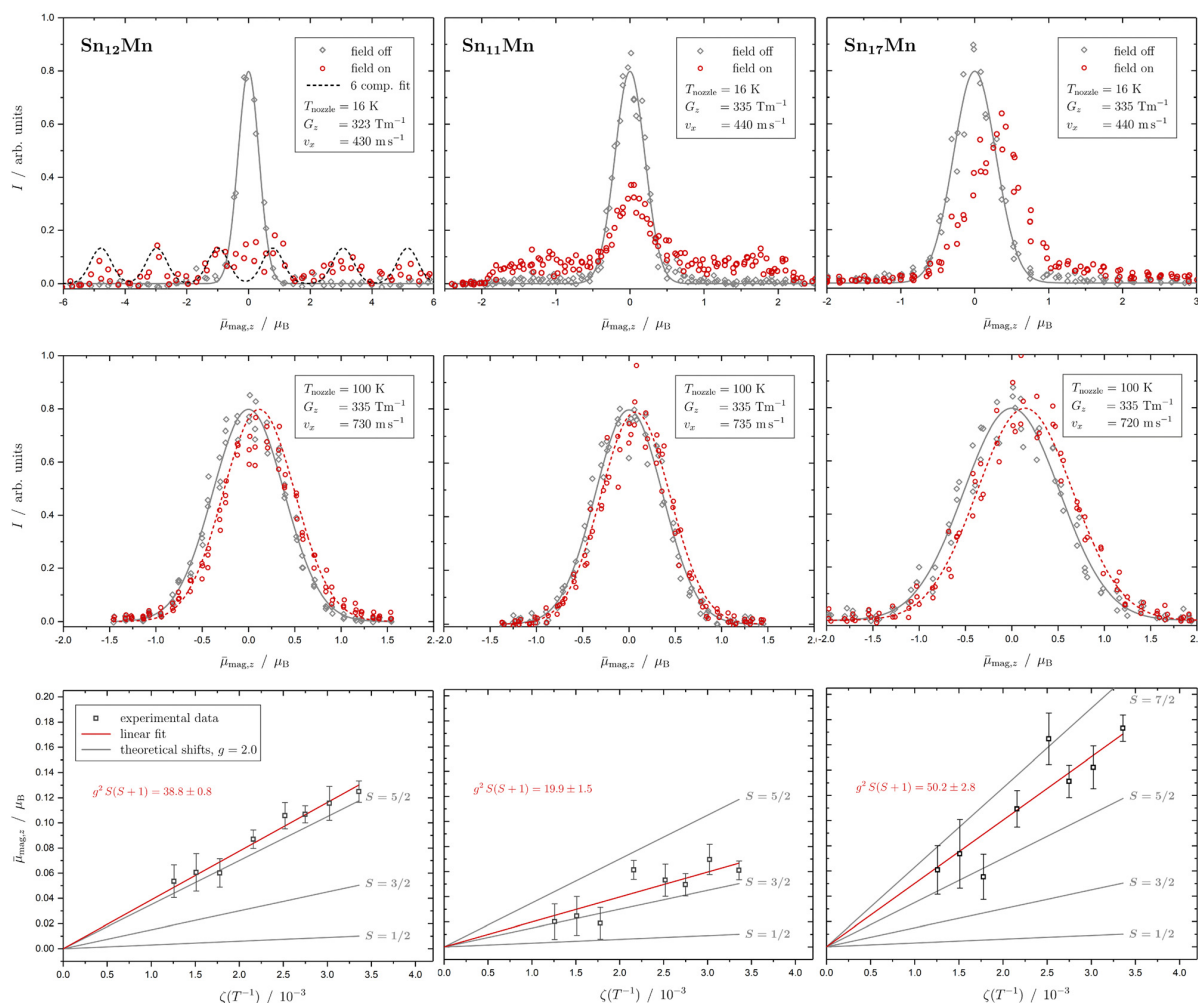


Fig. 1 Experimental results from the different experiments of beam deflection by a magnetic field on Sn_NMn with $N = 12, 11, 17$ (from left to right) at $T_{\text{nozzle}} = 16$ K (top), and at $T_{\text{nozzle}} = 100$ K (middle) for the exemplary deflection experiments at higher nozzle temperatures. The profiles are displayed without (grey diamonds) and with (red circles) applied magnetic field(s). A Gaussian function is fitted to the data without an applied field in both experiments (grey solid line), but only at high T_{nozzle} , a Gaussian function is also fitted to the beam profile with the magnetic field switched on (red dashed line) to determine the beam deflections quantitatively. In the case of the Sn_{12}Mn cluster, a fit function consisting of 6 Gaussian profiles (one for each possible M_S state) is displayed additionally (black dashed line). The magnetic moments $\mu_{\text{mag},z}$ (black squares), which were calculated from the deflection d_z according to eqn (1), are plotted against the reciprocal nozzle temperature as shown in eqn (2) (bottom). The nozzle temperature ranges from 90 to 240 K and the value of the magnetic flux density B is 1.3 T in all experiments. From these so-called Curie plots, the slope of $g^2 S(S+1)$ is obtained by linear regression (red solid line) and is also listed in the upper left corner. Theoretical curves (grey solid lines) for different spin quantum numbers S are also shown as a guide, with the g -factor set equal to the value of the free electron.

expected to appear for clusters possessing non-cubic symmetry with $S > 1/2$, which makes an additional contribution to the SO coupling. This, in turn, additionally contributes to the SR interaction and the avoided crossings are preferably passed through adiabatically (spin flips).^{53,54} Both effects make the observation of super-atomic behaviour less likely. However, if the magnitude of the ZFS is larger than the internal thermal energy of the cluster, then at low T_{nozzle} , only a sub-ensemble of the different M_S states is sufficiently populated, so that again the observation of super-atomic behaviour is facilitated. In this case, the temperature-dependent study of the magnetic

behaviour is particularly important because with increasing T_{nozzle} , all M_S states gradually become accessible, which would result in a deviation from the Curie behaviour.

Based on this, Sn_{11}Mn is considered. The most probable structure of Sn_{11}Mn is deduced from the Sn_{12}Mn icosahedron with one vertex missing, resulting in a Mn-centered single-capped pentagonal anti-prism, *i.e.*, a symmetrical rotor with C_{5v} symmetry.⁷ At low T_{nozzle} , about half of the clusters behave super-atomically, the other half already shows Curie behaviour. However, individual super-atomic components cannot be resolved. This suggests that most of the super-atomically behaving clusters

have already undergone a spin flip in the magnet. This makes it particularly difficult to observe the clusters with $M_S = \pm S$ since they traverse the most avoided-crossings in the same range of the experienced magnetic field, due to their highest slopes in the rotational Zeeman diagram compared to the other states.^{16,53} Therefore, the beam profile would appear to be cut off at the left and right edges. Assuming that all super-atomic components are visible, the comparison with Sn_{12}Mn indicates that the spin quantum number S is smaller than $5/2$, since otherwise the g -factor would have to be in turn significantly smaller compared to Sn_{12}Mn . If the Sn_{11}Mn is present as a quartet with $S = 3/2$, then the g -factor is approximately 2.0. In principle, a value of $S = 1/2$ cannot be ruled out, but here the g -factor would be approximately equal to 6, which is very unlikely. For a cluster with $S = 3/2$ and non-cubic symmetry, ZFS results. The uniform smearing of the molecular beam shows that the components with $M_S = \pm 3/2$ and $\pm 1/2$ are similarly intense and therefore equally populated, so that the ZFS must be significantly lower than the thermal energy of approximately 10 cm^{-1} . Also at higher T_{nozzle} , the beam profile indicates that the magnitude of the magnetic moment μ_0 is lower for Sn_{11}Mn compared to Sn_{12}Mn . Assuming the same spin multiplicity for both species, the g -factor of Sn_{11}Mn would again be much lower than that of Sn_{12}Mn . With $S = 3/2$, one gets a value of $g = 2.3 \pm 0.2$ at high temperatures, and thus a consistent picture in combination with the measurement at 16 K emerges. A value of $S = 1/2$ can be excluded here as well because otherwise the g -factor would have to be extremely large again. Since about 50% of the clusters behave super-atomically at low temperatures, the g -factor should indeed be close to the value of the free electron, because only then will the SO coupling, and thus the SR interaction and ZFS, be weak. Otherwise, it would be difficult to understand why even for a symmetrical rotor about 50% of the clusters behave super-atomically.

The Sn_{17}Mn cluster does not show any super-atomic behaviour at low temperature, but only a shift and a tailing of the beam profile in the direction of the gradient is visible. The latter indicates the presence of a fraction of rotationally-cold clusters, *i.e.*, clusters in such low rotation states that no avoided crossings can occur when traversing the magnets.^{16,37} However, the vast majority of the clusters already show Curie behaviour at $T_{\text{nozzle}} = 16 \text{ K}$, which means that many spin flips occur and only a one-sided deflection of the molecular beam becomes visible. The difference compared to Sn_{11}Mn may be due to the fact that Sn_{17}Mn is an asymmetrical rotor⁷ and/or has an increased SR interaction as a result of significant ZFS or SO coupling. At higher T_{nozzle} , a stronger deflection is observed in comparison to Sn_{12}Mn . Assuming a sextet spin state ($S = 5/2$) for Sn_{17}Mn , $g \approx 2.3$ results. If the clusters are present with $S = 7/2$, the g -factor is about $g = 1.5$. Based on the experimental data, no distinction can be made between these two possibilities. In both cases, however, there are significant deviations in the g -factor from the value of the free electron, which indicates the presence of a strong orbital contribution to the magnetic moment. Whether this is a result of ZFS cannot be clarified with the current data. However, the presence of an octet state in a single transition-metal-doped tetrel cluster would be very

unusual and could only be explained by additional unpaired electrons on the cage of the Sn atoms.

The variation of the number of ligands, *i.e.*, the number of tin atoms, has already shown that the cluster magnetism depends very sensitively on the number of diamagnetic host atoms. If super-atomic behaviour is observed in at least some of the clusters for the spherical Sn_{12}Mn and the symmetrical Sn_{11}Mn , this is not the case for the asymmetrical Sn_{17}Mn . If the spin state of Sn_{12}Mn , and probably also of Sn_{17}Mn , is of a sextet multiplicity, it is very likely for Sn_{11}Mn to be in a quartet state when comparing the slopes of the Curie plots. Furthermore, while the g -factors for Sn_{12}Mn and Sn_{11}Mn are close to 2, the g -factor of Sn_{17}Mn is significantly different from the free electron value, so that for Sn_{17}Mn an additional orbital contribution has to be taken into account.

3.2 Influence of the paramagnetic dopant

In Fig. 2 the results of the beam deflection experiments using a magnetic field are shown for the Sn_{14}TM clusters with $\text{TM} = \text{Mn, Fe and Cr}$ (left to right) at $T_{\text{nozzle}} = 16 \text{ K}$ (top) and $T_{\text{nozzle}} = 100 \text{ K}$ (middle). The temperature-dependent deflection of the molecular beam are displayed as magnetic moments $\bar{\mu}_{\text{mag},z}$, which were calculated from the deflection d_z according to eqn (1) and are plotted against the reciprocal nozzle temperature as shown in eqn (2).

The Sn_{14}Mn cluster differs significantly in its magnetic behaviour from the cases discussed so far. At low T_{nozzle} , about two-thirds of all clusters are super-atomic, the rest show Curie behaviour. A g -factor of $g = 2.0$ can be extracted from the well-resolved two super-atomic components. The fact that only two components are observed means that either a doublet is present or, if Sn_{14}Mn has a spin multiplicity of $S > 1/2$, the value of the ZFS is so large that at low temperatures only the two energetically lowest states with $M_S = \pm 1/2$ are thermally occupied. However, on one hand, since the ZFS is closely related to SO coupling and thus in turn to SR coupling, one would expect for a spin isomer with $S > 1/2$ and ZFS that most of the avoided crossings in the rotational Zeeman diagram are passed adiabatically, *i.e.*, with a spin flip taking place, so that the observation of super-atomic behaviour is very unlikely. Therefore, a cluster with a doublet ground state and cubic symmetry, *i.e.*, a spherical rotor without ZFS, would most likely explain the low-temperature magnetic behaviour. At higher T_{nozzle} , only a small single-sided deflection of the beam profile is visible. The typical deflection of about $14 \mu\text{m}$ can only be observed here thanks to the improved experimental setup with the two magnets connected in series. However, the deflection at high temperatures appears to be a bit too large for a pure doublet state, especially if $g = 2$ from the measurement at $T_{\text{nozzle}} = 16 \text{ K}$ is taken into account. The linear dependence of the magnetic moment in eqn (2) on the reciprocal nozzle temperature is also not observed. On the contrary, $\bar{\mu}_{\text{mag},z}$ appears to be approximately independent of the nozzle temperature. A possible explanation for this would be that a cluster with $S > 1/2$ in combination with a ZFS that is larger than the internal thermal energy of the

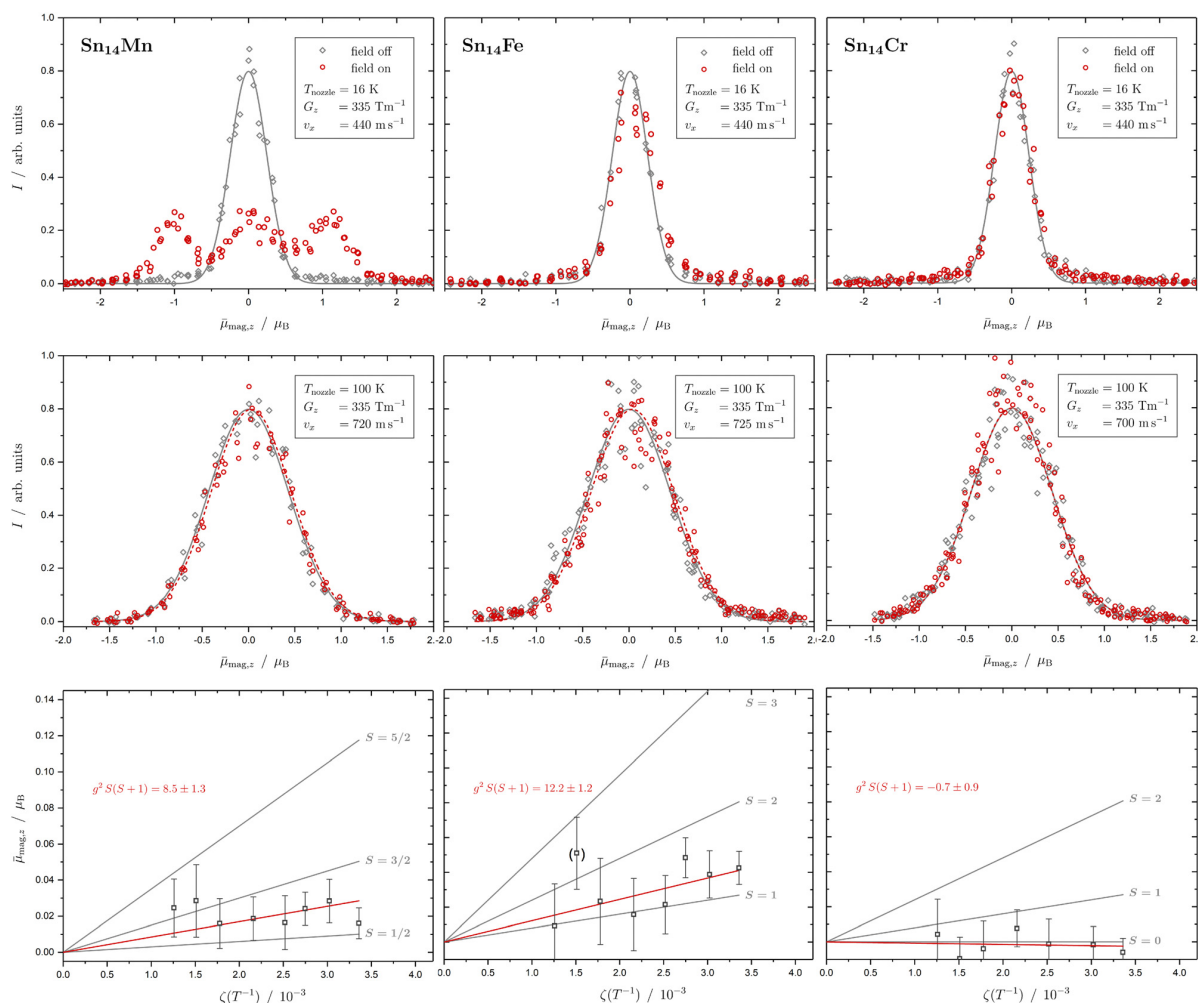


Fig. 2 Experimental results from the different experiments of beam deflection by a magnetic field on Sn_{14}TM with $\text{TM} = \text{Mn, Fe and Cr}$ (left to right) at $T_{\text{nozzle}} = 16 \text{ K}$ (top), at $T_{\text{nozzle}} = 100 \text{ K}$ (middle) for the exemplary deflection experiments at higher nozzle temperatures, and the resulting Curie plots (bottom). For further details, refer to Fig. 1. Please note that the listed slope of the linear fit function to the temperature-dependent deflection of Sn_{14}Fe is extracted without considering the data point at $T_{\text{nozzle}} = 200 \text{ K}$.

cluster is present. Then, at low T_{nozzle} , the majority of the clusters would not only be in the vibrational ground state, but also exclusively in states with $M_S = \pm 1/2$. Through thermal excitation at higher T_{nozzle} , the clusters would not only be flexible, *i.e.*, vibrationally excited, but also the other spin states with $|M_S| > 1/2$ would be occupied. Due to the temperature dependence of these occupation numbers, deviations from the Curie behaviour result and the magnetic moment remains approximately constant in the temperature range in which the states with $|M_S| > 1/2$ become noticeably occupied. This is because at higher T_{nozzle} , states with larger magnetic moments contribute to the overall magnetic response. However, this means that the ZFS constant D must be significantly larger than $+10 \text{ cm}^{-1}$. Please note that the ZFS constant has to be positive, since at values of $D < 0$, the states with the highest possible $|M_S|$ are occupied first.²¹ A fit to the experimental data, taking the temperature-dependent population of the M_S states

(with $S = 5/2$) into account and assuming a Boltzmann distribution function, yields a ZFS value of about $D = 90 \text{ cm}^{-1}$ (*cf.* the ESI†). Alternatively, it would also be conceivable that there are two spin isomers: a doublet as a ground state, which is solely present at low temperatures, and a spin isomer with $S > 1/2$ that becomes populated with increasing temperature. However, in this case, the two isomers must be quasi-degenerate in energy so that the higher-energy isomer becomes thermally populated from around 140 K .

In order to investigate the influence of the transition metal on the magnetic behaviour, Sn_{14}Cr and Sn_{14}Fe were also examined, *i.e.*, Mn was replaced by the two neighbouring transition metals in the periodic table of elements.

For Sn_{14}Cr , no magnetic deflection is observed at low and high T_{nozzle} , so that the cluster is a singlet in which all electrons are paired. When comparing Sn_{14}Cr with Sn_{14}Mn , it becomes clear that with the two parallel aligned Stern–Gerlach magnets

in series it is indeed possible to clearly discriminate the magnetic deflection of a paramagnetic species with $S = 1/2$ and $g = 2$ from a diamagnetic cluster, even though the clusters examined here have a mass of more than 1500 daltons and therefore a very small single-sided shift. Based on the observed behaviour of Sn_{14}Cr , a doublet ground state for Sn_{14}Mn would be reasonable, if a similar geometric structure exists in both clusters, since an additional valence electron is simply added to the diamagnetic cluster by replacing Cr with Mn. When replacing Mn with Fe, again assuming similar structures, it would be expected that either a singlet state or a triplet with $S = 1$ is formed. The behaviour at low T_{nozzle} clearly demonstrates that Sn_{14}Fe is paramagnetic, although no super-atomic behaviour is observed. If the outlier at 200 K in the Curie plot is not taken into account, a triplet state with a g -factor of 2.5 ± 0.2 is most likely to be present for Sn_{14}Fe . The g -factor therefore deviates somewhat from the value of the free electron, which indicates an orbital contribution to the magnetic moment. This also results in an enhanced SR interaction, so that the avoided crossings were primarily passed through with spin flips. The existence of a quintet, $S = 2$, cannot be completely ruled out. However, the g -factor would then be significantly lower than 2, so that an orbital moment would also have to be taken into account here.

In order to interpret the magnetic behaviour in more detail, it is necessary to consider the geometric structure of the clusters. Therefore, electric deflection experiments were carried out together with quantum chemical calculations for the doped Sn_{14}TM species to obtain conclusions regarding the cluster geometry. The geometric structures are generated by applying density functional theory (DFT) with the pure-GGA functional PBE⁵⁶ and the def2-TZVPP basis set⁵⁷ using the computational program Gaussian 16⁵⁸ and the energies are calculated for several spin states ($S = 2, 1, 0$). Afterwards, a frequency analysis is carried out and the electric dipole moments, as well as the electronic structures, are calculated. The resulting geometric and valence electronic structures are shown in Fig. 3(a) and (c), together with the profiles of electric deflection of the beam under cryogenic conditions shown in Fig. 3(b).

The influence of a 14-atom tetrel cage on the structure of Cr-doped clusters has been extensively studied theoretically, mainly for the lighter tetrel homologous Si. A C_{2v} -symmetrical structure is predicted quantum chemically for Si_{14}Cr , which can be understood as an electron-precise cluster.²⁴ Formally, the 18 valence electron count for Cr with the electron configuration $4s^2 3d^1 0 4p^6$ is fulfilled in this cluster and a diamagnetic ground state results in which the magnetic moment of the chromium is completely quenched. The corresponding structure can be derived from the arachno-cluster Si_{14}^{6-} , which is formally endohedrally saturated with a Cr^{6+} ion.^{26,33} Interestingly, the isoelectronic $\text{Si}_{14}\text{Mn}^+$ is predicted to possess a fullerene-like structure with D_{3h} symmetry.²³ Here too, a singlet ground state is present. However, infrared spectroscopic studies of $\text{Si}_{14}\text{Mn}^+$ could not validate this structure.⁵⁹ XMCD studies of this cluster show that $\text{Si}_{14}\text{Mn}^+$ is indeed diamagnetic, *i.e.*, the magnetic moment is completely quenched.³⁵ The cluster

Si_{14}V^- is also isoelectronic to Si_{14}Cr . Here, photoelectron spectroscopic studies again indicate the presence of the arachno structure with C_{2v} symmetry.³⁶ This structure is also predicted for the valence-isoelectronic Ge_{14}Cr .²⁸ The arachno-structural motif with C_{2v} symmetry also appears to be retained in Ge_{14}Mn , resulting in a doublet spin state.³² Both the α -HOMO and the α -LUMO are formed from atomic 3d states that are essentially localized on Mn. However, the hybridization of these Mn d-states with Ge p-states has to be taken into account. Photoelectron spectroscopic studies on the isoelectronic $\text{Si}_{14}\text{Cr}^-$ are also consistent with the arachno structure with C_{2v} symmetry.^{27,29} For Si_{14}Fe , various quantum-chemical investigations predict an octahedral structure with O_h symmetry, which has a singlet ground state,^{22,25,30} *i.e.*, here too the magnetic moment of the central Fe atom would be completely quenched. Interestingly, the photoelectron spectroscopy results for the valence-isoelectronic $\text{Ge}_{14}\text{Mn}^-$ are consistent with the arachno-structural motif, with a triplet ground state now present in which the spin density is localized almost exclusively on the Mn centre.³¹ The theoretical and experimental investigations indicate that the geometric structure, and thus also the magnetism, depend sensitively on the total number of valence electrons, *i.e.*, the endohedral transition metal and the charge state of the doped tetrel cluster. In a theoretical work in which the binding situation of the clusters was analyzed in detail,²⁶ it is shown how sensitively the geometric structure reacts to the electron density of the cluster and, therefore, how sensitively the predicted electronic structure depends in particular on the exchange-correlational functionals used. This, once again, illustrates how important the experimental investigation of the clusters is for probing the theoretical predictions on the magnetic properties.

Based on the electric deflection experiments shown in Fig. 3(b), certain structural motifs can be ruled out. For all clusters with 14 tin atoms investigated here, *i.e.*, Sn_{14}Mn , Sn_{14}Fe and Sn_{14}Cr , a broadening of the molecular beam was observed with the inhomogeneous electric field applied. Therefore, polar geometries must be present so that the proposed octahedral structure for Si_{14}Fe and the fullerene-like geometry for $\text{Si}_{14}\text{Mn}^+$ with D_{3h} symmetry can definitively be excluded for Sn_{14}Fe and Sn_{14}Cr . The quantum chemical analysis of Sn_{14}Cr based on the calculations mentioned above identified a singlet spin isomer, whose geometric structure is based on the arachno-motif found for Si_{14}Cr (see Fig. 3(a)).^{24,26,33} The simulation of the beam broadening with an electric field that is observed for Sn_{14}Cr , taking the predicted electric dipole moment and the moments of inertia into account, can describe the experimental data in very good agreement. The valence electronic structure, which is shown in Fig. 3(c), reveals that 9 of the 10 highest occupied molecular orbitals (MOs) are mainly determined by s, p and d-states localized at the Cr centre, *i.e.*, Sn_{14}Cr seems to also be an electron-precise cluster fulfilling the 18 valence electron count for Cr. However, significant hybridization with s and p-states from the Sn atoms takes place. The energy interval of about 0.7 eV, in which the 18 valence electrons are found, is quite small due to the compact geometric structure of the Sn_{14}Cr cluster.

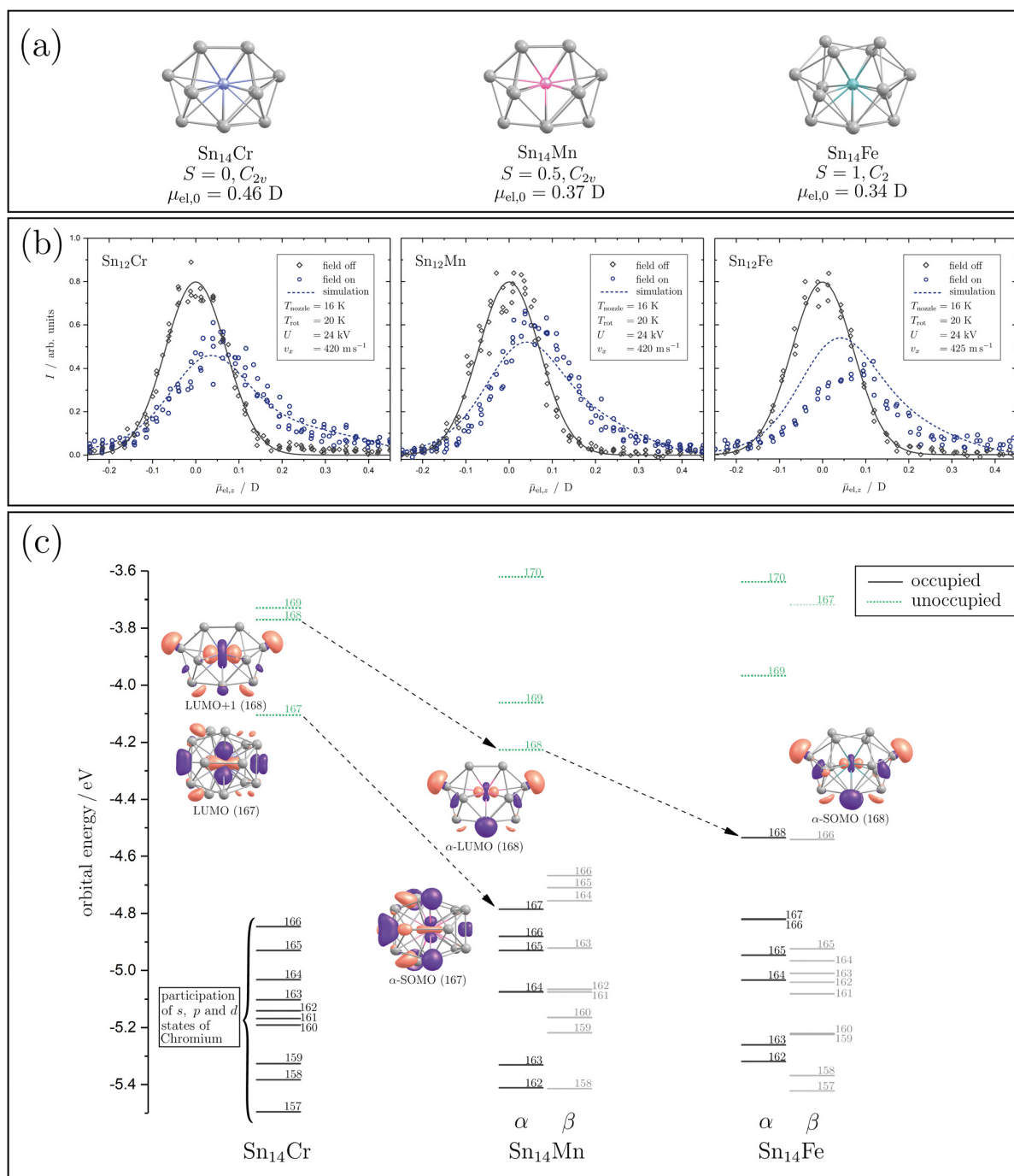


Fig. 3 The geometric and electronic structures of the Sn_{14}TM clusters with $\text{TM} = \text{Mn, Fe}$ and Cr are illustrated. In (a), the geometric structure and its designation, the spin quantum number S and the point group are listed. In the last line, the magnitude of the calculated electric dipole moment $\mu_{\text{el},0}$ is shown. In (b), beam deflection profiles at $T_{\text{nozzle}} = 16$ K with (blue circles) and without (grey diamonds) an electric field are presented. A Gaussian function (grey solid line) is fitted to the beam profile with the electric field switched off. The simulated profiles generated by the classical trajectory simulation (see text) and taking the archno-structures into account are given as blue dashed lines. In (c), the valence electronic structures of the clusters are presented, showing spin-unrestricted Kohn–Sham orbitals. The occupied molecular orbitals (MOs) are displayed as black solid lines and the unoccupied MOs as green dashed lines, with the number of the corresponding orbital labelling. For the relevant MOs (see text), the shape of the iso-surface of the molecular orbitals is shown (isovalue $0.03a_0^{-3/2}$), with the designation underneath, in a perspective that the contribution of the atomic orbital of the TM is clearly visible. The lowest unoccupied molecular orbital is referred to as the LUMO and the singly occupied molecular orbitals as SOMO. The arrows indicate the transition of the MOs by exchanging the paramagnetic dopants.

Since both the magnetic and electrical deflection behaviour of Sn_{14}Cr can be explained with the singlet arachno-type structure, this polar structural motif forms the starting point for the discussion of Sn_{14}Mn and Sn_{14}Fe . Indeed the quantum chemical analysis also reveals arachno-type structures for Sn_{14}Mn and Sn_{14}Fe (Fig. 3(a)). Here, too, the experimentally measured electric deflection of the beam agrees satisfactorily with the simulations taking into account the quantum-chemically calculated electric dipole moments, even if the simulated profile of Sn_{14}Fe underestimates the beam broadening. It should be noted that this may be due to the fact that the calculation underestimates the electric dipole moment.⁵⁰ On the other hand, it is possible that the geometric structure present in the experiment is more distorted than theoretically predicted and thus a stronger beam broadening is observed experimentally. However, the general course of the experimental profile of Sn_{14}Fe is well reproduced by the simulation. Therefore, both the quantum chemical calculations and the magnetic data of Sn_{14}Fe at high temperatures suggest the presence of a triplet state.

Qualitatively, when Cr is replaced by Mn, another valence electron is available, which occupies the lowest unoccupied MO (LUMO) of Sn_{14}Cr . This MO also exhibits a strong contribution from the 3d states of the central transition metal (*cf.* the ESI[†]). By increasing the effective nuclear charge through the exchange of Cr to Mn, this MO gets stabilized and hybridisation with the s and p-states of tin is significantly increased. When Fe is now integrated into the cluster, the geometric structure gets slightly distorted and the α -LUMO of Sn_{14}Mn is energetically stabilized, which allows the uptake of a second unpaired electron. This MO is also largely formed by d-states of the transition metal, which hybridize with s and p-states of the Sn atoms. In order to energetically stabilize a triplet compared to a singlet state, the spin pairing energy must outweigh the excitation energy to form the triplet. Both the quantum chemical calculations and the magnetic deflection data suggest that a triplet state is formed for Sn_{14}Fe . Moreover, the predicted polar arachno-type geometry of Sn_{14}Fe can explain the measured electric deflection of the beam sufficiently well considering the predicted electric dipole moment. Therefore, the investigation of Sn_{14}Cr , Sn_{14}Mn and Sn_{14}Fe indicates that the substitution of the transition metals leaves the overall geometric structure of the cluster skeleton unchanged, but the altered electron count modifies the magnetic properties. This indicates that, in addition to the electron count, the most stable geometric structure is decisive for the overall stability of the clusters.

4 Conclusions

In this work, the magnetic properties of tetrel clusters Sn_NTM that are singly doped with transition metals (TM) are investigated. On the one hand, the number of tetrel atoms ($N = 11, 12, 14$ and 17 with $\text{TM} = \text{Mn}$) is varied, and, on the other hand, different TMs ($N = 14$, $\text{TM} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}$) are introduced. Magnetic deflection experiments under cryogenic conditions

show that the variation of the number of tetrel atoms strongly changes the magnetic properties of the Mn-doped clusters. If parts of Sn_{12}Mn , Sn_{11}Mn and Sn_{14}Mn show super-atomic behaviour, spin relaxation occurs in Sn_{17}Mn , so that the beam profile is only shifted in the field direction. A portion of the Sn_{17}Mn clusters with low rotational quantum numbers (rotationally cold clusters) is noticeable as a shoulder in the beam profile. Magnetic deflection experiments at higher nozzle temperatures were carried out for the first time with two parallel-aligned Stern–Gerlach magnets connected in series to achieve larger deflections. At nozzle temperatures above 90 K, only one-sided displacement of the molecular beam is observed for all clusters. This displacement, which depends on the nozzle temperature, is analysed quantitatively using Curie's law. The magnetic deflection experiments over the temperature range examined here show that the magnetic moment strongly decreases from Sn_{17}Mn to Sn_{12}Mn over Sn_{11}Mn to Sn_{14}Mn . Interestingly, the shifts of the molecular beam for Sn_{14}Mn are almost independent of temperature. This observation is discussed in the context of zero-field splitting effects.

We also studied how the replacement of Mn with Fe and Cr affects the electrical and magnetic behaviour. Electrical deflection measurements of Sn_{14}Mn , Sn_{14}Cr , and Sn_{14}Fe under cryogenic conditions demonstrate that all three clusters must have a polar structure. The arachno-type geometry of Si_{14}Cr discussed in the literature is also predicted quantum chemically for the three Sn clusters and the calculated values of the electric dipole moments fit well to the electric deflection data well. The beam deflection experiments using a magnetic field show that the spin multiplicity of Sn_{14}Cr , which exists as a diamagnetic singlet, increases through Sn_{14}Mn , a doublet, and further to Sn_{14}Fe , which exists most probably as a triplet. A quantum chemical analysis of the valence electron structure indicates that the increasing effective nuclear charge when exchanging Cr to Mn stabilizes the lowest unoccupied molecular orbital of Sn_{14}Cr and enables the occupation of the additional electron in Sn_{14}Mn . When Fe is incorporated, the energy of the α -LUMO in Sn_{14}Mn is lowered to such an extent that a triplet ground state is formed. The geometric structure of the clusters and even the appearance of the relevant MOs change only slightly when the TMs are exchanged. This indicates that although the altered valence electron number during the transition from Sn_{14}Cr to Sn_{14}Mn to Sn_{14}Fe determines the magnetic properties, the arachno-type geometry is crucial for the overall stability of the transition-metal-doped tetrel clusters.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

This work was funded by the Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation) – Grant No. CRC 1487, “Iron,

upgraded" – Project No. 443703006. We thank Jeannine Müller for the help with the beam deflection experiments using a magnetic field and also Vera Krewald and Carlos Jimenez-Muñoz for discussions regarding the quantum chemical calculations of iron-doped tin clusters. The authors gratefully acknowledge the computing time provided to them on the high-performance computer Lichtenberg at the NHR Centers NHR4CES at TU Darmstadt. This is funded by the Federal Ministry of Education and Research, and the state governments participating on the basis of the resolutions of the GWK for national high performance computing at universities.

References

- 1 *Clusters and Nanomaterials*, ed. V. Kumar, K. Esfarjani and Y. Kawazoe, Springer Verlag, Berlin, 2002.
- 2 *Cluster and Nanostructured Materials*, ed. P. Jena and S. Behera, Nova Science, New York, 1996.
- 3 J. I. Martín, J. Nogués, K. Liu, J. L. Vicent and I. K. Schuller, *J. Magn. Magn. Mater.*, 2003, **256**, 449–501.
- 4 J. Zhao, Q. Du, S. Zhou and V. Kumar, *Chem. Rev.*, 2020, **120**, 9021–9163.
- 5 V. Kumar and Y. Kawazoe, *Appl. Phys. Lett.*, 2003, **83**, 2677–2679.
- 6 M. Gleditzsch, T. M. Fuchs and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A*, 2019, **123**, 1434–1444.
- 7 U. Rohrmann, P. Schwerdtfeger and R. Schäfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 23952–23966.
- 8 D. D. Awschalom, R. Hanson, J. Wrachtrup and B. B. Zhou, *Nat. Photonics*, 2018, **12**, 516–527.
- 9 N. Mizuochi, P. Neumann, F. Rempp, J. Beck, V. Jacques, P. Siyushev, K. Nakamura, D. J. Twitchen, H. Watanabe, S. Yamasaki, F. Jelezko and J. Wrachtrup, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2009, **80**, 041201(R).
- 10 X. Xu, S. Yin, R. Moro and W. A. De Heer, *Phys. Rev. Lett.*, 2005, **95**, 237209.
- 11 A. Chatelain, *Philos. Mag. B*, 1999, **79**, 1367–1378.
- 12 R. Moro, S. Yin, X. Xu and W. A. de Heer, *Phys. Rev. Lett.*, 2004, **93**, 086803.
- 13 J. A. Becker and W. A. De Heer, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1992, **96**, 1237–1243.
- 14 U. Rohrmann, S. Schäfer and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 12115–12121.
- 15 F. Rivic, T. M. Fuchs and R. Schäfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, **23**, 9971–9979.
- 16 T. M. Fuchs and R. Schäfer, *Phys. Rev. A*, 2019, **100**, 012512.
- 17 I. M. Billas, A. Châtelain and W. A. De Heer, *J. Magn. Magn. Mater.*, 1997, **168**, 64–84.
- 18 K. Miyajima, M. B. Knickelbein and A. Nakajima, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 366–375.
- 19 U. Rohrmann and R. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.*, 2013, **111**, 133401.
- 20 J. Telsler, *eMagRes*, 2017, **6**, 207–234.
- 21 R. Boča, *Coord. Chem. Rev.*, 2004, **248**, 757–815.
- 22 L. Ma, J. Wang and G. Wang, *J. Chem. Phys.*, 2013, **138**, 094304.
- 23 V. T. Ngan, K. Pierloot and M. T. Nguyen, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 5493–5498.
- 24 M. B. Abreu, A. C. Reber and S. N. Khanna, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**, 3492–3496.
- 25 V. Chauhan, M. B. Abreu, A. C. Reber and S. N. Khanna, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 15718–15724.
- 26 X. Jin, V. Arcisauskaitė and J. E. McGrady, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 11636–11644.
- 27 K. Wang, H. Y. Zhao, L. Miao, Z. Z. Jia, G. J. Yin, X. D. Zhu, R. Moro, B. Von Issendorff and L. Ma, *J. Phys. Chem. A*, 2022, **126**, 1329–1335.
- 28 K. Dhaka and D. Bandyopadhyay, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 83004–83012.
- 29 B. Yang, H. Xu, X. Xu and W. Zheng, *J. Phys. Chem. A*, 2018, **122**, 9886–9893.
- 30 L. Ma, J. Zhao, J. Wang, B. Wang, Q. Lu and G. Wang, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2006, **73**, 125439.
- 31 Y. W. Fan, X. Y. Kong, L. J. Zhao, H. Q. Wang, H. F. Li, Q. Zhan, B. Xie, H. G. Xu and W. J. Zheng, *J. Chem. Phys.*, 2021, **154**, 204302.
- 32 J. Wang, L. Ma, J. Zhao and G. Wang, *J. Phys.: Condens. Matter*, 2008, **20**, 335223.
- 33 X. Jin and J. E. McGrady, *Adv. Inorg. Chem.*, Elsevier Inc., 1st edn, 2019, ch. 8, vol. 73, pp. 265–304.
- 34 V. Arcisauskaitė, X. Jin, J. M. Goicoechea and J. E. McGrady, *Struct. Bonding*, 2016, **169**, 181–198.
- 35 V. Zamudio-Bayer, L. Leppert, K. Hirsch, A. Langenberg, J. Rittmann, M. Kossick, M. Vogel, R. Richter, A. Terasaki, T. Möller, B. V. Issendorff, S. Kümmel and J. T. Lau, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2013, **88**, 115425.
- 36 K. Wang, Z. Z. Jia, Z. Fan, H. Y. Zhao, G. J. Yin, R. Moro, B. von Issendorff and L. Ma, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, **24**, 8839–8845.
- 37 T. M. Fuchs, F. Rivic and R. Schäfer, *Phys. Rev. A*, 2021, **104**, 012820.
- 38 S. Schäfer, M. Mehring, R. Schäfer and P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 2007, **76**, 052515.
- 39 I. I. Rabi, J. M. B. Kellogg and J. R. Zacharias, *Phys. Rev.*, 1934, **46**, 157–163.
- 40 J. M. B. Kellogg, I. I. Rabi, N. F. Ramsey and J. R. Zacharias, *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 728–743.
- 41 F. Rivic, A. Lehr, T. M. Fuchs and R. Schäfer, *Faraday Discuss.*, 2023, **242**, 231–251.
- 42 L. P. Maguire, S. Szilagyí and R. E. Scholten, *Rev. Sci. Instrum.*, 2004, **75**, 3077–3079.
- 43 X. Xu, S. Yin, R. Moro and W. A. de Heer, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2008, **78**, 054430.
- 44 A. Lehr, F. Rivic and R. Schäfer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2023, **145**, 2070–2074.
- 45 S. Heiles and R. Schäfer, *Dielectric Properties of Isolated Clusters*, Springer, 2014.
- 46 S. Heiles, S. Schäfer and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, 2011, **135**, 034303.
- 47 S. Schäfer, B. Assadollahzadeh, M. Mehring, P. Schwerdtfeger and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 12312–12319.

- 48 P. Dugourd, R. Antoine, M. A. El Rahim, D. Rayane, M. Broyer and F. Calvo, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **423**, 13–16.
- 49 M. Gleditzsch, L. F. Pašteka, D. A. Götz, A. Shayeghi, R. L. Johnston and R. Schäfer, *Nanoscale*, 2019, **11**, 12878–12888.
- 50 A. Lehr, F. Rivic, M. Jäger, M. Gleditzsch and R. Schäfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2022, **24**, 11616–11635.
- 51 R. S. Title and K. F. Smith, *Philos. Mag.*, 1960, **5**, 1281–1289.
- 52 M. Utz, M. H. Levitt, N. Cooper and H. Ulbricht, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 3867–3872.
- 53 T. M. Fuchs and R. Schäfer, *Phys. Rev. A*, 2018, **98**, 063411.
- 54 W. Xu and W. Bai, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 2008, **854**, 89–105.
- 55 M. B. Knickelbein, *J. Chem. Phys.*, 2004, **120**, 10450–10454.
- 56 J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.*, 1996, **77**, 3865–3868.
- 57 F. Weigend and R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, **7**, 3297–3305.
- 58 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. A. Montgomery Jr., 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*, 2016.
- 59 V. T. Ngan, E. Janssens, P. Claes, J. T. Lyon, A. Fielicke, M. T. Nguyen and P. Lievens, *Chem. – Eur. J.*, 2012, **18**, 15788–15793.

Ablenkverhalten von Sn_NCr und Sn_NFe mit $N=10-16$

Im folgenden Abschnitt werden die Cr- und Fe-dotierten Sn-Cluster auf ihr magnetisches Ablenkverhalten untersucht, um auch für diese Spezies den Einfluss der Anzahl der diamagnetischen Sn-Atome im Käfig zu betrachten. Dafür sind in Abbildung 6.1 zunächst die abgelenkten Strahlprofile bei $T_{\text{nozzle}} = 16$ K (oben) und die temperaturabhängigen Verschiebungen der Curie-Komponente bei Temperaturen von $T_{\text{nozzle}} = 90 - 240$ K (unten) für Sn_NCr mit $N = 10 - 16$ abgebildet. Für Letzteres ist das magnetische Moment $\bar{\mu}_{z,\text{mag}}$ als Funktion von $\zeta(T^{-1})$ aufgetragen, wobei $\zeta = B(3k_{\text{B}}T)^{-1}$ entspricht, um die magnetischen Eigenschaften direkt aus der Steigung m gemäß $m = g^2 S(S + 1)$ extrahieren zu können.

Bei der Betrachtung der Strahlprofile fällt sofort auf, dass keiner der hier gezeigten Cluster superatomares Verhalten zeigt und der Effekt des magnetischen Felds auf die Strahlprofile eher gering ist. Nur beim Sn_{12}Cr kann ein Ausschmieren des Strahlprofils in Gradientenrichtung beobachtet werden, das auf rotationskalte Cluster hinweist [53, 104]. Diese Beobachtung kann entweder darauf zurückgeführt werden, dass das magnetische Ablenkverhalten der hier gezeigten Cluster vollständig durch Spinflips oder thermische Anregung gequencht wird oder dass sie analog zum vorher diskutierten Sn_{14}Cr als Singulett vorliegen und somit diamagnetisch sind. Der Verlauf der temperaturabhängigen Verschiebung der Curie-Komponenten zeigt, dass sich analog zum größenabhängigen Magnetismus der Mn-dotierten Sn-Käfige auch hier die Spinmultiplizität mit der Anzahl der diamagnetischen Sn-Atome verändert. Der g -Faktor scheint dabei aber unabhängig von der Clustergröße zu sein und liegt im Rahmen der Messungenauigkeit immer bei $g \approx 2,0$. Damit ist die Spin-Rotations-Kopplungskonstante Δ_{SR} gering und die Wahrscheinlichkeit für einen Spinflip an einer verbotenen Kreuzung im Rotations-Zeeman-Diagramm minimal. Das Quenchen des superatomaren Ablenkverhaltens muss also aus einer hohen Anzahl an verbotenen Kreuzungen resultieren, sodass es trotz der geringen Wahrscheinlichkeit für einen adiabatischen Durchgang zu mehreren Spinflips im Magnetfeld für alle Clustergrößen kommt. Eine Ursache dafür kann zum einen die Spinmultiplizität von $S > 1/2$ sein, da schon bei einem Triplett ($S = 1$) die Anzahl an verbotenen Kreuzungen um 100 % im Vergleich zu einem Dublett vergrößert ist. Zum anderen erhöht sich die Zustandsdichte im Rotations-Zeeman-Diagramm sehr stark bei asymmetrischen Rotoren, da die Entartung der Energieniveaus in R vollständig aufgehoben wird [106]. Für die Mn-dotierten Clustern wurden sphärische Strukturen für lediglich den $N = 12$ und 14 (T_h) durch quantenchemische Rechnungen vorhergesagt und für die erstgenannte Spezies auch bestätigt. Symmetrische Strukturen hingegen konnten für die Cluster Sn_{10}Mn und Sn_{11}Mn in quantenchemischen Rechnungen gefunden werden [68]. Wird davon ausgegangen, dass die Cr-dotierten Sn-Käfige ähnliche Strukturen bilden, was die Analyse der geometrischen Struktur aus dem vorherigen Kapitel für die dotierten Sn_{14} -Käfige in erster Näherung vermuten lässt, dann sind alle Sn_NCr -Cluster, die hier untersucht werden und eine Ablenkung im Magnetfeld erfahren haben, mit hoher Wahrscheinlichkeit asymmetrische Rotoren und weisen eine sehr hohe Dichte an verbotenen Kreuzungen im Rotations-Zeeman-Diagramm auf. Lediglich der Cluster Sn_{12}Cr liegt mit einer höheren Symmetrie von D_{5d} vor [97] und zeigt deshalb noch am ehesten Abweichungen von reinem Curie-Verhalten.

Auch bei den Strahlprofilen der Sn_NFe -Cluster, die in Abbildung 6.2 gezeigt sind, ist ein ähnliches magnetisches Ablenkverhalten zu erkennen. Außer im Fall von Sn_{12}Fe wird kein nennenswertes superatomares Verhalten beobachtet. Die Untersuchung der temperaturabhängigen Verschiebung der Curie-Komponente zeigt jedoch, dass alle Cluster im Magnetfeld eine Ablenkung erfahren und somit keine der hier untersuchten Cluster diamagnetisch sind. Es fällt zudem auf, dass die Steigung der linearen Fitfunktion mit Ausnahme des Clusters mit $N = 12$ im Bereich von $m = g^2 S(S + 1) = 13$ bis 15 liegt. Das deutet darauf hinaus, dass das magnetische Moment bei den Fe-dotierten Sn-Käfigen im Gegensatz zu den vorher diskutierten Sn_NCr und Sn_NMn näherungsweise nicht von der Anzahl der Zinnatome abhängt. Der g -Faktor ist damit unabhängig vom Spinzustand und der Anzahl an Sn-Atomen deutlich verschieden von $g = 2$, sodass eine starke Spin-Bahn-Wechselwirkung vorliegt. Diese Abweichung wird auch für den Cluster mit $N = 12$ beobachtet. Es wird demnach vermutet, dass die Wahrscheinlichkeit für einen Spinflip an einer verbotenen Kreuzung bei 100 % liegt, woraus das Quenchen

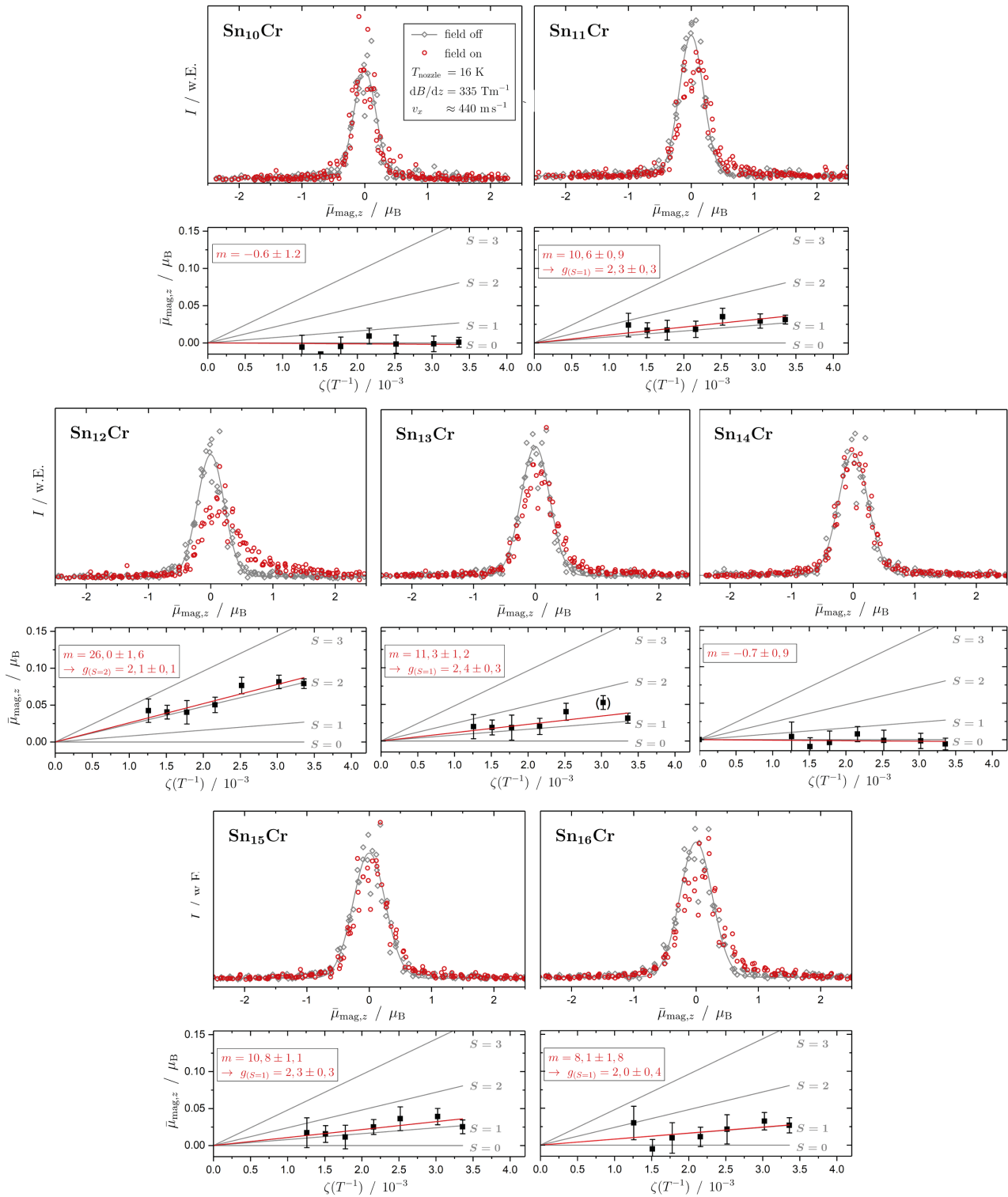


Abbildung 6.1: Die magnetischen Ablenkprofile von Sn_NCr mit $N = 10 - 16$ bei $T_{\text{nozzle}} = 16 \text{ K}$ (oben) und die temperaturabhängige Verschiebung der Curie-Komponenten bei $T_{\text{nozzle}} = 90 - 240 \text{ K}$ (unten). Die Steigung der linearen Fitfunktion m aus der Auftragung der Verschiebung der Curie-Komponente und der daraus resultierende g -Faktor bei der angenommenen Spinmultiplizität S im Index sind zusätzlich gelistet.

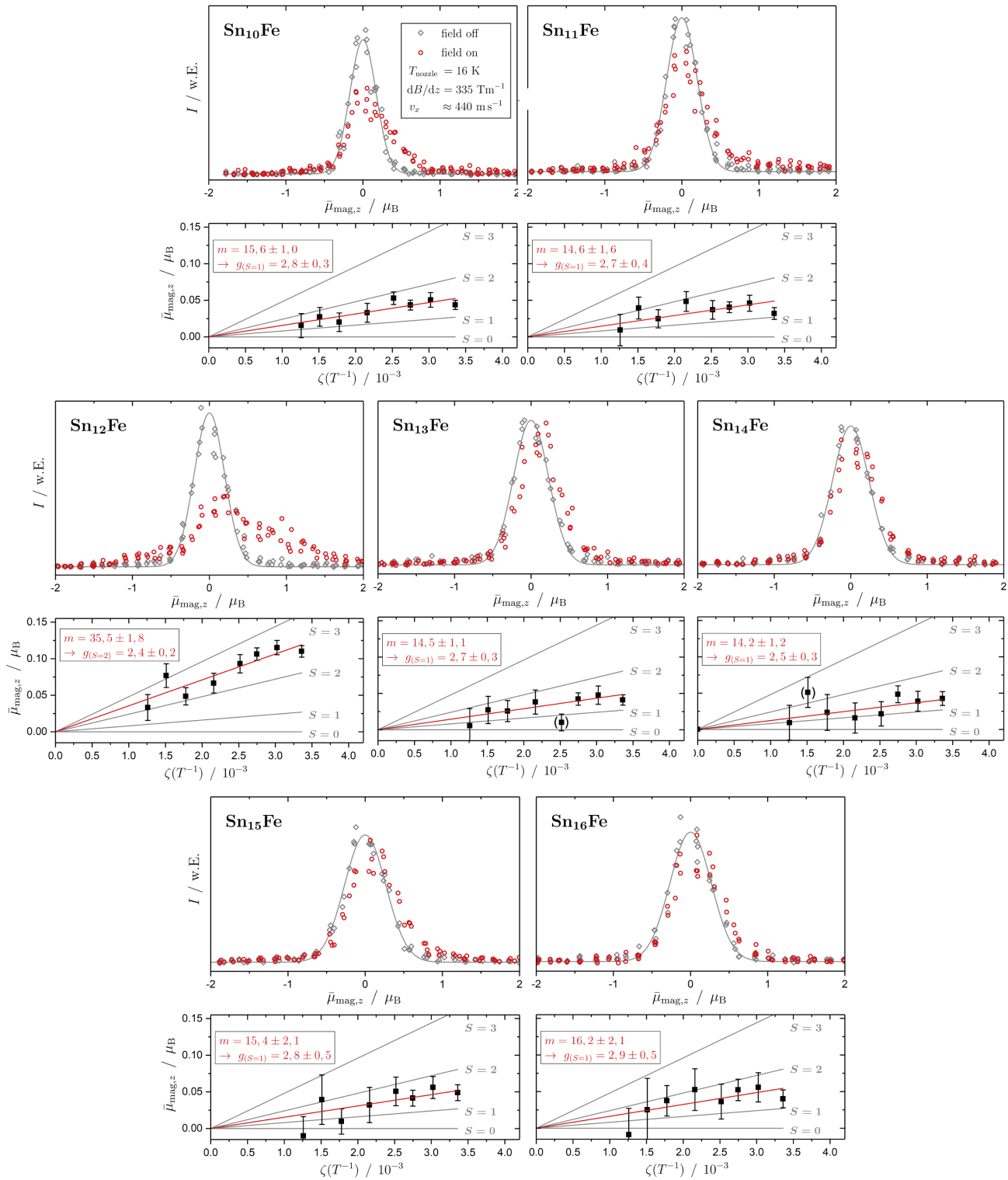


Abbildung 6.2: Die magnetischen Ablenkprofile von Sn_NFe mit $N = 10 - 16$ bei $T_{\text{nozzle}} = 16 \text{ K}$ (oben) und die temperaturabhängige Verschiebung der Curie-Komponenten bei $T_{\text{nozzle}} = 90 - 240 \text{ K}$ (unten). Die Steigung der linearen Fitfunktion m aus der Auftragung der Verschiebung der Curie-Komponente und der daraus resultierende g -Faktor bei der angenommenen Spinmultiplizität S im Index sind zusätzlich gelistet.

des superatomaren Verhaltens resultiert. Diese Interpretation deckt sich mit der Beobachtung, dass trotz der ähnlichen geometrischen Struktur von Sn_{14}Mn und Sn_{14}Fe im Experiment für die Fe-dotierte Spezies keine superatomaren Strahlkomponenten nachgewiesen werden können [112]. Im Vergleich zum Strahlprofil von Sn_{12}Cr zeigt der Cluster Sn_{12}Fe jedoch einen größeren superatomaren Anteil. Die vorhergesagte geometrische Struktur von Sn_{12}Fe weist eine D_{2h} -Symmetrie [97] auf und ist damit ebenfalls kein sphärischer Rotor. In Kombination mit der höheren Wahrscheinlichkeit für einen adiabatischen Durchgang der verbotenen Kreuzung (resultierend aus $g > 2$), sollte insgesamt also ein geringerer superatomarer Anteil beobachtet werden. Daher wird vermutet, dass es bei Sn_{12}Fe im Vergleich zu Sn_{12}Cr zu einer signifikanten Nullfeldaufspaltung kommt. Dadurch spalten die Rotationsniveaus bereits bei $B = 0$ auf und die Dichte an verbotenen Kreuzungen nimmt ab [113, 114].

Für eine quantitative Auswertung der magnetischen Eigenschaften müssen quantenchemische Rechnungen der elektronischen Struktur hinzugezogen werden. Erste Ansätze zeigen jedoch, dass hierfür Multireferenzmethoden genutzt werden müssen, um die experimentell beobachteten Werte des g -Faktors richtig vorherzusagen.

6.2 Dotierte Cluster mit $S=1/2$

Magnetische Eigenschaften von Sn_{12}Al



Im vorhergehenden Kapitel wurde gezeigt, dass die Interpretation des magnetischen Verhaltens von einfach dotierten Sn-Cluster mit einem paramagnetischen Dotierungsatom mit einem Spinzustand von $S > 1/2$ komplex ist, da die Spinmultiplizität des Clusters mit der Anzahl an diamagnetischen Sn-Atomen oder in Abhängigkeit des Dotierungsatoms variieren kann und zusätzlich Nullfeldeffekte relevant werden können. Aus diesem Grund werden im folgenden Kapitel ausschließlich Sn-Cluster untersucht, die mit einem paramagnetischen Atom dotiert sind, das nur ein freies Elektronenpaar besitzt, sodass eine Spinmultiplizität von $S = 1/2$ resultiert.

In der ersten hierzu gezeigten Veröffentlichung wurde der Sn_{12} -Cluster mit Al dotiert und im elektrischen sowie magnetischen Ablenkexperiment untersucht. Dabei konnte beobachtet werden, dass mehr als ein Drittel der Cluster superatomares Verhalten zeigen, wobei ein relativ großer g -Faktor von $g = 2,7$ resultiert. Die restlichen Cluster werden nahezu nicht abgelenkt und resultieren in einer Curie-Komponente, die hier als Brillouin-ähnliche Komponente bezeichnet wird. Die elektrischen Ablenkdaten suggerieren, dass zwei Fraktionen im Strahl gleichzeitig existieren, von denen eine unpolar ist und entsprechend keine Verbreiterung bei eingeschaltetem elektrischen Feld aufweist. Die andere Komponente, die etwa 24 % der Cluster ausmacht, ist polar und resultiert in einem Ausschmieren des Strahlprofils in Gradientenrichtung. Die Beobachtung lässt die Frage aufkommen, woher diese beiden beobachteten Fraktionen resultieren und ob diese, polar und unpolar, mit den zwei Fraktionen aus der magnetischen Ablenkung, Brillouin-ähnlich und superatomar, zusammenhängen. Zum ersten Mal wurden dafür kombinierte elektrische und magnetische Ablenkmessungen durchgeführt, bei denen durch das erste elektrische Feld die beiden Fraktionen räumlich aufgetrennt werden und mit dem darauffolgenden Stern-Gerlach-Magneten die magnetische Ablenkung des mit unpolarer Fraktion angereicherten Molekularstrahls untersucht werden können. Das Experiment zeigt, dass durch das Abblocken der polaren Fraktion nur die Brillouin-ähnliche Komponente im magnetischen Ablenkprofil vermindert wird. Durch temperaturabhängige Messungen der magnetischen und elektrischen Molekularstrahlableitung konnte eine thermische Anregung als Ursache für das Auftreten der beiden Fraktionen ausgeschlossen werden, wodurch angenommen wird, dass zwei Strukturisomere gleichzeitig im Molekularstrahl präsent sind. Für das unpolare Isomer wird eine sphärische Struktur vermutet, die aufgrund der geringen Zustandsdichte im Rotations-Zeeman-Diagramm eine superatomare Aufspaltung zeigt.



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2021, 23, 9971

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

Filip Rivic, * Thomas M. Fuchs  and Rolf Schäfer

AlSn_{12} clusters were studied in electric and magnetic beam deflection experiments at nozzle temperatures of $T_{\text{nozzle}} = 16\text{--}100$ K. For 16 K, spatial separation of two fractions of clusters in the molecular beam was achieved by deflection with both an electric and a magnetic field gradient. In the electric deflection experiment, about 76% of the clusters are identified as non-polar and the rest as highly-polar, while the magnetic deflection experiment demonstrates that 37% show an atom-like and 63% a Brillouin-like magnetic response. In order to probe the connection between these fractions in electric and magnetic beam deflection, a combination of these two experiments was performed. This clearly demonstrates that the highly-polar clusters show a Brillouin-like magnetic response and only the non-polar clusters can be deflected atom-like in a magnetic field. This observation suggests that two structural isomers are present in the molecular beam, one of which is highly-symmetric, and demonstrates that spatial isomer separation of metal clusters containing heavy elements is feasible. However, vibrational excitation must also be taken into account to explain the observed magnetic response. A stepwise increase of the cluster temperature shows that suppression of the superatomic response is more sensitive to vibrational excitation than the quenching of the permanent electric dipole moment.

Received 25th January 2021,
Accepted 22nd March 2021

DOI: 10.1039/d1cp00351h

rsc.li/pccp

1 Introduction

Electric and magnetic molecular beam deflection experiments are powerful tools to study the Stark and Zeeman effects of isolated molecules and clusters.^{1–6} In this way, for example, the dependence of the electric and magnetic dipole moments of clusters on their size and chemical composition can be determined.^{1,7–9} For the quantitative analysis of the Stark effect it is necessary that the isolated species are rigid.³ A broadening of the molecular beam caused by the inhomogeneous electric field then indicates the presence of a permanent electric dipole moment. Thermal excitation of vibrations can, however, lead to the molecular beam broadening being reduced and, in the limiting case of strong vibrational excitation, even disappearing completely.^{10,11} In such a case it is said that the electric dipole moment is quenched. Although the species in the molecular beam are not in contact with a heat bath and the temperature is

therefore poorly defined, various molecular beam experiments have shown that it is nevertheless useful to characterize the thermal excitation by a temperature which takes different values for the various degrees of freedom (translation, rotation, vibration, electronic excitation).^{12–14} The value of the vibrational temperature then determines the amount of clusters in the vibrational ground state, *i.e.* that are not vibrationally excited and are therefore rigid. However, the mechanism of the electric dipole moment quenching is not fully understood yet and, therefore, it is not clear to which extent an excited vibrational mode quenches the electric dipole moment.¹⁰

Dipole moment quenching by vibrational excitation also plays an important role in magnetic beam deflection experiments. When clusters are non-rigid, *i.e.* vibrationally excited, the magnetic response is quenched, *i.e.* molecular beam broadening vanishes and only a single-sided deflection is observed.^{4,6,15,16} The magnitude of the deflection depends on the magnetic dipole moment and the vibrational temperature and is described by the Brillouin function.¹⁶ Besides vibrational excitation, the cluster rotations are also important. The density of rotational states and, thus, the number of avoided level crossings increases when molecular

Technische Universität Darmstadt, Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Alarich-Weiss-Strasse 8, 64287 Darmstadt, Germany.
E-mail: filip.rivic@tu-darmstadt.de; Tel: +49 (0)6151-16-23843

symmetry is reduced. Then, spin-rotation coupling leads to relaxation of spin orientation and, thus, a reduction of molecular beam broadening.¹⁷ Only in the limiting case of rigid, highly-symmetric clusters, the spin state is a constant of motion and the molecular beam splits into $(2J + 1)$ beamlets, where J is the total angular momentum quantum number. In this case, the clusters response to the magnetic field is atom-like, *i.e.* superatomic. As an example, with the icosahedral MnSn_{12} cluster, a splitting of the molecular beam in six beamlets ($J = 5/2$) was observed at low nozzle temperatures.⁴

Not only rigid and non-rigid clusters but also different structural isomers can be present in a molecular beam.¹⁸ In particular, this is mostly the case when the energies of several structural candidates differ only in the range of a few meV.^{10,19,20} If the dielectric properties of the isomers differ strongly enough, it is even conceivable to separate them spatially. This has been accomplished for isomers and conformers of small organic molecules.^{21,22} On separated isomers further experiments like isomer-selective reaction studies have been conducted.²³ However, the spatial separation of isomers of metal clusters containing heavy elements is still pending. While inherently interesting, the coexistence of isomers with different values of the electric and magnetic dipole moment and different levels of symmetry complicate the analysis of beam deflection experiments.¹⁰ For example, it can be difficult to distinguish a coexistence of non-polar and polar isomers from a mixture of rigid and vibrationally excited clusters of the same polar isomer because vibrational excitation leads to dipole moment quenching and, thus, similar deflection behaviour to a non-polar isomer. In order to draw correct conclusions from molecular beam experiments, it is therefore crucial to investigate the coexistence of multiple structural isomers and the influence of thermal excitation in detail. In this context, AlSn_{12} serves as a prime example because both structural isomers and thermal excitation must be taken into account to come to a conclusive interpretation of the electric and magnetic beam deflection experiments. For further insight into the effects of thermal excitation, magnetic and electric beam deflection for various temperatures must be studied.

2 Experimental details

The experimental setup is described in detail elsewhere,^{4,24,25} therefore only a brief overview is given here. The molecular beam is generated in a pulsed laser vaporization source (10 Hz) by focusing a frequency-doubled Nd:YAG-laser onto a rotating and translating alloyed target rod containing 5 at% aluminium 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 $T_{\text{nozzle}} = 16\text{--}100$ K and expands through a double-skimmer into a high vacuum. The molecular beam passes two collimating slits before going successively through an inhomogeneous electric ($d\Gamma_{\text{el}}/dz = 4 \times 10^9 \text{ V m}^{-2}$) and/or magnetic field gradient ($d\Gamma_{\text{mag}}/dz = 349 \text{ T m}^{-1}$), each generated by a two-wire

geometry.²⁶ The clusters are ionized by an F_2 excimer laser (157 nm) and detected in a time-of-flight mass spectrometer. The deflection is probed by a scanning slit unit just before photo-ionization. The positions of the scanning slit are approached in random order. For the electric and magnetic beam deflection, three mass spectra are recorded at each position over the course of the experiment and the intensities are averaged over 150 shots for each mass spectrum at this position. First, a mass spectrum without field is recorded to get an intensity as a reference at this random chosen position. Then, the field is applied and the deflected beam profile is recorded directly afterwards for this position.

In order to compare several beam profiles from independent experimental runs with slightly different cluster velocities v_x , the measured deflection d_z is converted to the mean projection of the dipole moment on the field direction

$$\bar{\mu}_{i,z} = \frac{d_z m v_x^2}{l_1^2/2 + l_1 l_2} \left(\frac{d\Gamma_i}{dz} \right)^{-1} \quad (1)$$

with $i \in \{\text{el}, \text{mag}\}$, cluster mass m , field length l_1 , drift length l_2 and electric or magnetic field Γ_i . Note that $\bar{\mu}_{i,z}$ is proportional to d_z and independent of v_x . The latter is measured with a mechanical shutter based on a hard disk drive.²⁷

3 Results

3.1 Electric beam deflection

The molecular beam profile of a cluster recorded by electric beam deflection changes with applying an electric field (see Fig. 1(a)) depending on the permanent electric dipole moment, the electronic polarizability and, as stated above, the cluster temperature. The electronic polarizability leads to an overall shift, whereas a permanent dipole moment causes a broadening of the molecular beam.¹⁰ Thermal excitation of vibrational modes is known to quench the electric dipole moment in deflection experiments.^{3,4} Therefore, in such a case even if the cluster is highly-polar, only a small or even vanishing broadening will be observed. In Fig. 1(b), the experimental data for the electric beam deflection of AlSn_{12} for $T_{\text{nozzle}} = 16$ K and an electrical field strength of $\Gamma_{\text{el}} = 1.6 \times 10^7 \text{ V m}^{-1}$ (deflection voltage $U = 24$ kV) are shown. The cluster intensity without an applied electric field can be described by a Gaussian function.²⁸ By applying an inhomogeneous field, the beam profile shifts in the direction of the field gradient due to the electronic polarizability of the cluster. However, the intensity at the maximum is decreased and a tailing in the direction of the field gradient becomes visible.

The beam profile is properly described by a sum of two Gaussians. For the main peak, no broadening is observed (blue shaded area) implying that there is no permanent dipole moment present in this fraction. Taking the area of this distribution into account, 76% of the molecular beam belongs to this non-polar fraction. The remaining 24% of the molecular beam profile can be described by a strongly broadened Gaussian (orange shaded), suggesting a highly-polar beam fraction.

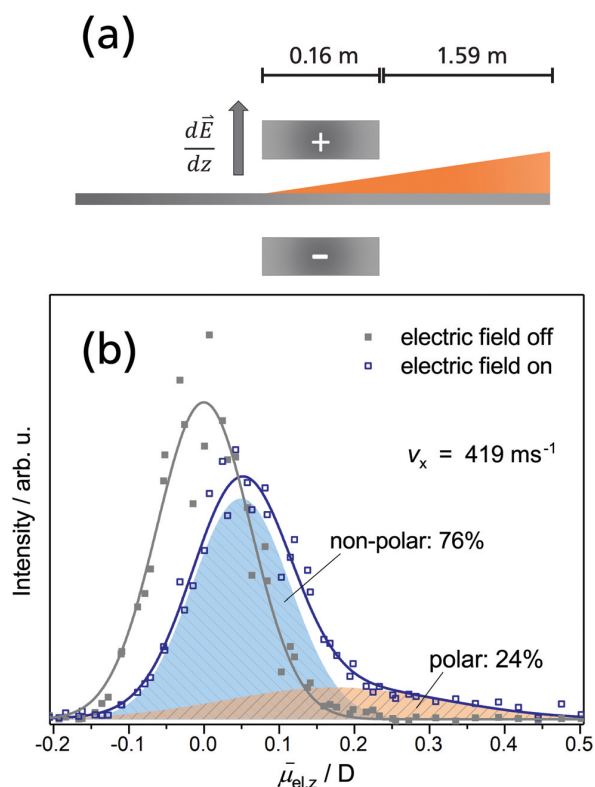


Fig. 1 (a) Scheme of the experiment indicating a non-polar and a polar fraction (orange) in the molecular beam after deflection. (b) Experimental data of the electric beam deflection for AlSn_{12} at $T_{\text{nozzle}} = 16$ K. The grey squares represent the cluster intensity without the electric field. Blue open squares show the intensity with an applied voltage of $U = 24$ kV. Gaussians were fitted to the experimental data (solid lines). The non-polar fraction is displayed in the blue shaded area, while the polar fraction is displayed in orange.

Note at this point that the intensity profile strictly follows a Gaussian distribution only for the first order Stark effect ($k_{\text{B}}T_{\text{rot}} \gg \mu_{\text{el}}\Gamma_{\text{el}}$) and spherical clusters.³ The observed strong broadening however, implies a strong permanent electric dipole moment in the range of about 2.0–2.5 Debye. Thus, the first order Stark effect is not a good approximation if a rotational temperature of about 10 K is considered. However, the shape of the molecular beam profile depends on the cluster geometry and its body-fixed dipole moment components. No exact analytical description of the molecular beam profile has been possible yet.³ Nevertheless, the purpose of this study is not to describe the Stark effect in detail but to quantify the two observed beam fractions. For this, a simple fit procedure with two Gaussians is suitable.†

In order to rule out that the polar fraction is due to contaminants like oxides which cannot be separated from the

† We tested the determination of the beam fractions in electric beam deflection on Sn_{11} which was reported to show two isomers with different electric dipole moments.¹⁰ The deviation between a fit with two Gaussians and a fit with simulated beam profiles considering the cluster structure from quantum chemical calculations was below 5%.

mass signal of AlSn_{12} due to the broad isotope distribution of natural tin, the electric deflection experiment was repeated with a rod containing 5 at% Al in ^{120}Sn (99.7% enrichment). Similar results as shown above were obtained (see Appendix A).

Two scenarios are conceivable to explain the observation of two distinguishable fractions in the electric beam deflection experiment. First, the highly polar and non-polar fractions could be assigned to rigid and non-rigid clusters, respectively. For this, the AlSn_{12} cluster in the molecular beam must have a strong permanent electric dipole moment. Then, 76% would have to be non-rigid in order to quench the electric dipole moment at least partially.¹⁰ However, for 76% of the clusters being vibrationally excited assuming a Boltzmann distribution with $T_{\text{vib}} = 30$ K‡ and only one (the softest) vibrational mode excited, the wavenumber of this vibrational mode has to be at or below 6 cm^{-1} . This is not impossible but rather unusually low for tin clusters of about a dozen of atoms.^{10,16,29} The remaining 24% are rigid (no vibrational excitation) and the permanent electric dipole moment is not quenched. Therefore, a broadening of the electric beam profile is observed. The coexistence of rigid and non-rigid species for one cluster size has been observed in previous works for Sn_{10} .¹⁰ However, at $T_{\text{nozzle}} = 16$ K, the amount of the rigid fraction was much higher.

On the other hand, the observation of a non-polar and a highly-polar fraction could be due to (at least) two different structural isomers of AlSn_{12} present in the molecular beam.¹⁰ Here, a polar and a non-polar isomer is required to describe the experimental data properly. Based on this, 24% of the AlSn_{12} clusters in the molecular beam have a geometrical structure which is connected to a high permanent electric dipole moment. Accordingly, 76% could be very likely assigned to a more symmetrical geometry which shows a vanishing dipole moment. Nevertheless, a small part of the polar and non-polar isomers could be vibrationally excited so that for the polar clusters the dipole moment is partially quenched. In this case, it is very difficult to quantify the amount of the polar fraction and the value of 24% would be a lower bound. However, earlier work has shown that with $T_{\text{nozzle}} = 16$ K the permanent electric dipole moment of tin clusters in the size range of about a dozen atoms is usually not quenched significantly.^{5,14,29–31}

3.2 Magnetic beam deflection

To gain further insight, it is instructive to continue by studying cluster deflection in an inhomogeneous magnetic field (see Fig. 2(a)) which has been shown to depend substantially on both molecular symmetry and vibrational excitation.¹⁴ When clusters are thermally excited, the vibrational modes of the cluster act as a heat bath which facilitates rapid electron spin relaxation. Then, a shift of the molecular beam is observed which is quantitatively described by the Brillouin equation,^{16,17,32,33} but with no beam broadening. For our

‡ It was observed that the vibrations of doped tin clusters from our cluster source are well thermalized with the cryogenic nozzle down to 30 K, i.e. $T_{\text{nozzle}} = T_{\text{vib}}$. For $T_{\text{nozzle}} = 16$ K, a value of $T_{\text{vib}} = 25\text{--}30$ K was estimated.⁴

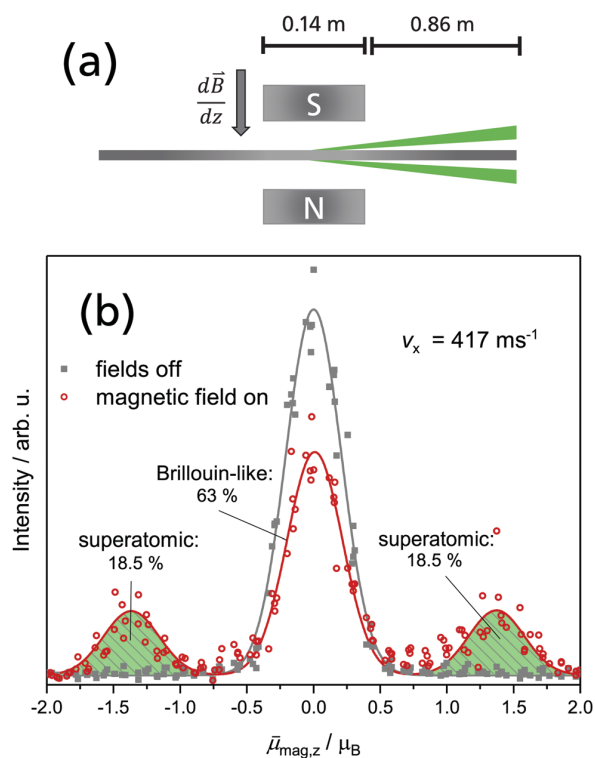


Fig. 2 (a) Scheme of the experiment indicating a superatomic (green) and a Brillouin-like fraction in the molecular beam after deflection. The direction of the field gradient, the length of the magnet and of the field free path are displayed. (b) Experimental data of the magnetic beam deflection for AlSn_{12} at $T_{\text{nozzle}} = 16$ K. The grey squares represent the cluster intensity without any field. Red open circles show the intensity with an applied field gradient of 349 T m^{-1} . Gaussians were fitted to the experimental data (solid lines). The superatomic fraction is displayed in the green shaded area.

experimental conditions, only a value of $\bar{\mu}_{\text{mag},z} = 0.05\mu_{\text{B}}$ is expected for the total angular momentum quantum number $J = 1/2$ which is hardly detectable in our apparatus. When magnetic clusters are rigid and highly-symmetric, the molecular beam can split symmetrically into $2J + 1$ beamlets, *i.e.*, a superatomic magnetic response is observed.⁴ With lower molecular symmetry, beam broadening is reduced and can completely vanish, even for rigid clusters, which is attributed to an increased density of rotational states.^{14,34,35}

In the magnetic deflection experiment on AlSn_{12} at $T_{\text{nozzle}} = 16$ K shown in Fig. 2(b), the molecular beam splits symmetrically into three beamlets with the central one possessing about 63% of the total beam intensity and, consequently, the two outer ones 37% together. The central peak shows vanishing deflection. The two outer beamlets at $\bar{\mu}_{\text{mag},z} = \pm 1.35\mu_{\text{B}}$ can be assigned to magnetic quantum numbers $m_J = \pm J$. These will be referred to as the superatomic fraction in the following.⁴ For AlSn_{12} with an uneven electron count, J is restricted to half-integer values. However, for $J > 1/2$, no intensity dip between the outer beamlets and the central peak would be expected because of at least four equidistant beamlets. Thus, $J = 1/2$ should apply to the superatomic AlSn_{12} clusters. In contrast to

the splitting of an atomic beam, the beamlets are slightly broadened towards the central peak which is probably due to rigid clusters changing their spin state inside the deflecting field.¹⁶ This effect is more obvious for the right beamlet in Fig. 2(b).

Analogous to the previous section concerning electric beam deflection, it will be discussed in the following how thermal excitation and structural isomers with different polarity and symmetry affect the observed beam deflection in the magnetic field. Assuming that there is only one cluster isomer with a superatomic response in the vibrational ground state and a Brillouin-like response otherwise, 63% of the clusters would have to be vibrationally excited to match the experiment. However, notice that this value differs from the 76% with a quenched dipole moment determined from the electric deflection experiment. This deviation would not be impossible because cluster thermalization in the cryogenically cooled cluster source is sensitive to slight changes in the cluster source settings. However, it is shown in Section 4 and it has been suggested previously²⁹ that the magnetic response is much more susceptible to vibrational excitation than the electric response in beam deflection experiments. Consequently, it would be expected for AlSn_{12} that the polar fraction should be larger than the amount of superatomic clusters, however, the exact opposite is observed experimentally (24% polar and 37% superatomic). An additional issue in this approach is that a polar structure with a large electric dipole moment is assumed to explain the electric deflection results. However, a large dipole moment usually means that the cluster structure is quite asymmetric. Low molecular symmetry causes a large density of level crossings between spin and rotational energy levels which can cause rapid spin relaxation and, thus, a suppression of superatomic magnetic response, even for rigid clusters.¹⁴

On the other hand, the hypothesis of two isomers with different polarity allows a more conclusive explanation of the magnetic deflection results. It was discussed above that polar clusters (24%, compare Fig. 1(b)) are expected to show a Brillouin-like magnetic response. In contrast, a non-polar isomer of AlSn_{12} could possess a symmetrical structure, *e.g.* an aluminium atom endohedrally encapsulated in a Sn_{12} cage which would be expected to show a superatomic magnetic response in the vibrational ground state.⁴ However, with some vibrational modes being excited, the superatomic response usually blends into Brillouin-like behavior. Recalling the numbers, 76% of the AlSn_{12} clusters show a non-polar electric response but only 37% show a superatomic magnetic response. This implies that about half of the highly-symmetrical, non-polar clusters are non-rigid and, therefore, a Brillouin-like magnetic response is expected. Taking again a vibrational temperature of 30 K and only one excited mode into account, this corresponds to a wavenumber of about 14 cm^{-1} which is quite reasonable.

To summarize Sections 3.1 and 3.2, the results from electric and magnetic beam deflection are conclusive when two isomers with different polarity are taken into account. In order to verify this hypothesis, the connection between the electric and magnetic response is probed by means of a combined deflection experiment in Section 3.3.

3.3 Two-field beam deflection

For the combined electric and magnetic beam deflection experiment, the polar fraction is filtered out with a 200 μm broad selector slit 50 cm downstream from the electrode exit, directly before the beam enters the magnetic field (see Fig. 3(a)). At this point the selector slit picks out a small strip of the molecular beam enriched with non-polar clusters. Based on the electric beam profile in Fig. 1, we estimated the deflection of both fractions at the position of the selector slit indicating an enrichment of about 88% for the non-polar fraction (see Appendix C). Afterwards, the remaining, mostly non-polar, clusters pass into the magnetic field. In this way, the magnetic deflection profile of a molecular beam enriched with non-polar AlSn_{12} clusters is accessible. This is shown in Fig. 3(b) in comparison with the magnetic deflection of the unperturbed cluster beam. To make a direct comparison possible, cluster intensities were recorded alternately with and without the electric field for each position of the scanning slit.

Based on the discussion before, the two possible explanations for the two fractions are discussed with respect to the two-field beam deflection experiment. In the case where the differentiation of the fractions depends on the vibrational excitation (rigid vs. non-rigid), filtering out the polar fraction (rigid) would lead to mostly non-rigid clusters in the magnetic field. Therefore, we would expect a decrease of the intensity of the superatomic beamlets. In the case of the presence of two different structural isomers, the polar fraction is assigned to an asymmetric structure. As stated before, such an isomer with lower symmetry would probably show a Brillouin-like magnetic response. By sorting out polar clusters, which are probably not highly-symmetric, we expect only the central peak to decrease in size. Fig. 3 shows that with the electric field switched off, 48% of the clusters show superatomic deflection behaviour while for the other 52% a vanishingly small deflection is observed. Note that these values differ from the ones obtained in Section 3.2. As stated above, the deviation could result from slight changes in the cluster source settings⁶ (see Section 3.2). However, for each of the randomly approached positions of the scanning slit, the intensity with and without the electric field was measured successively. Thus, the two data series in Fig. 3 can be compared directly.

By applying the electric field (blue triangles in Fig. 3), the intensity of the Brillouin-like fraction of the AlSn_{12} clusters decreases, whereas the intensity of the superatomic fraction remains approximately constant. The relative amount of these two fractions changes to 57% for superatomic response and 43% for the Brillouin-like part. The total intensity of the central beamlet decreases by 16% in relation to the total area. Note that the overall shift of the profile in the direction of the magnetic field gradient is caused by the electric deflection [compare Fig. 1(b)]. However, this shift is small enough that the non-polar fraction can enter the magnetic field. The results in Fig. 3 clearly show that the polar fraction identified in the electric beam deflection experiment shows a Brillouin-like magnetic response and, likewise, clusters with a superatomic magnetic response belong to the non-polar fraction. As stated above, this

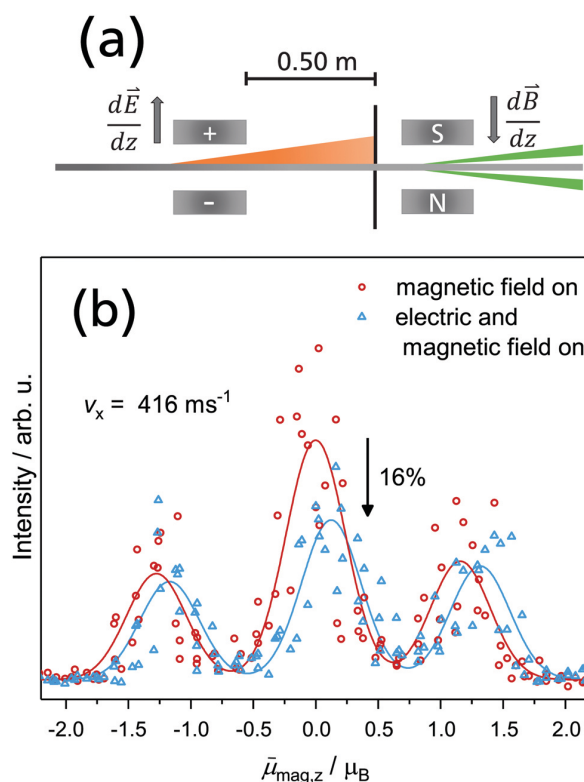


Fig. 3 (a) Scheme of the two-field deflection setup (see text for further details) showing the non-polar and polar (orange) fractions as well as superatomic (green) and Brillouin-like magnetic response. Here, the distance between the electric deflection unit and the selector slit is shown in addition to the previous listed length specifications. (b) Two-field beam deflection of AlSn_{12} at $T_{\text{nozzle}} = 16$ K. The red circles show the molecular beam profile with magnetic field only [analogously to Fig. 2(b)]. In the blue open triangles the intensity of the beam deflection with first an applied electric field and a following magnetic field is shown (see text for further details). The downward arrow indicates the intensity loss of 16% with respect to the total beam intensity. A sum of three equidistant Gaussians with equal widths was fitted to the experimental data (solid lines) in the corresponding colours.

indicates that the polar fraction results from a second isomer with a more asymmetric structure. The non-polar fraction is then mainly caused by a highly-symmetric cluster with a vanishing electric dipole moment showing a superatomic magnetic response similar to what was observed for other endohedrally doped stannaspherene clusters.^{4,36}

In principle, spatial separation can also be achieved for other metal clusters that possess different isomers. However, in order to separate polar and non- (or less-) polar species, their respective permanent electric dipole moments need to differ by a sufficient amount. In Appendix C, the achievable enrichment of the two identified fractions of AlSn_{12} at a distance of 50 cm downstream from the electric deflector is shown for our experimental setup. For this, a difference in electric dipole moment values of about 2.0 D was considered. Based on these estimated beam profiles, the values of the dipole moment of the structural isomers must differ by roughly 1.0 D for clusters with a mass of

about 1000 amu so that an effective spatial separation is possible and an isomer enrichment of approximately 75% is achieved. However, the same enrichment could be accomplished with less difference in electric dipole moment values if either the molecular beam could be collimated more closely or a longer electric deflector could be used (L_1 , compare eqn (1)).

To conclude on this discussion, we propose that about 76% of the AlSn_{12} clusters in our molecular beam are non-polar and probably highly-symmetric. About half of these clusters are in their vibrational ground state at $T_{\text{nozzle}} = 16$ K, leading to a superatomic magnetic response. The other half is vibrationally excited, showing a Brillouin-like magnetic response. The remaining fraction of 24% is assigned to a highly-polar isomer showing also Brillouin-like magnetic response.

4 Role of thermal excitation

For a further investigation of the influence of vibrational excitation on the electric and magnetic beam deflection experiments, the nozzle temperature is increased stepwise from 16 to 100 K for both experiments. Fig. 4 shows the superatomic and polar fractions extracted from the resulting beam profiles shown in Appendix B. Both the superatomic and the polar fractions decrease with increasing temperature. However, this decrease occurs at significantly lower nozzle temperatures for the superatomic fraction (green in Fig. 4). This observation supports the hypothesis that the superatomic response is more sensitive to vibrational excitation compared with the reduction of the beam broadening in the electric deflection experiments. In order to get a better understanding for this, one has to differentiate the mechanisms of average electric and magnetic dipole moment quenching in the corresponding inhomogeneous fields. For the magnetic case, the quenching of the dipole moment due to vibrational excitation has been studied

in detail for doped tin clusters at the high-temperature limit in previous works.^{4,14,16} The density of level crossings increases rapidly with the number of excited vibrational modes. The superatomic response, which is only observed for highly-symmetric clusters, is quenched as soon as one vibrational mode is excited.⁴ In contrast to the magnetic dipole moment, the electric dipole moment is fixed in the molecular framework of the cluster. In the low-temperature limit, clusters are rigid which means that only cluster rotation and the Stark effect must be considered for evaluating cluster deflection in an inhomogeneous electric field.³ When clusters vibrate, their structure and, thus, the magnitude and direction of the electric dipole moment start to fluctuate rapidly which leads to a reduction of the time averaged dipole moment.¹⁰ A detailed study of how many vibrational modes must be excited for electric dipole moment quenching is lacking. However, it has been shown that, for temperatures where some vibrational modes should be excited, rigid cluster models fit the experimental data surprisingly well.¹⁰ Thus, considering the differences in the proposed quenching mechanisms, it seems plausible that different degrees of excitation are needed for quenching of beam broadening in electric and magnetic beam deflection experiments.

Remember that polar and superatomic fractions were assigned to different structural isomers and, thus, a direct comparison of these fractions must be treated with caution. However, it would be expected that the dominating non-polar isomer, which is responsible for the superatomic magnetic response, is more stable which leads to stiffer vibrational modes and, therefore, less vibrational excitation than for the polar isomer. Thus, the observed trend in Fig. 4 probably cannot be explained with differences in the extent of vibrational excitation but is rather attributed to different degrees of sensitivity to vibrational excitation.

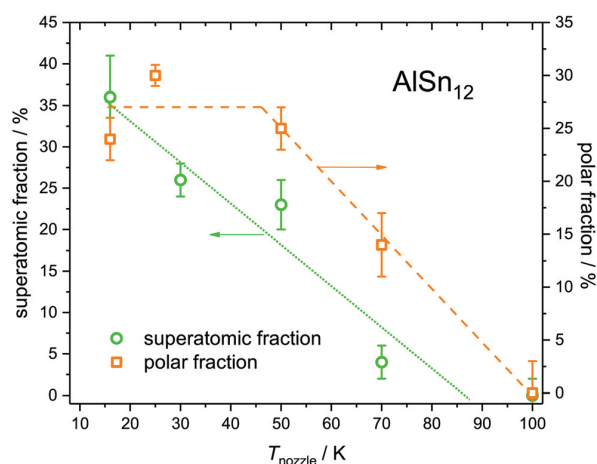


Fig. 4 Extracted ratios of polar (orange open squares) and superatomic (green open circles) fractions in electric beam deflection and magnetic beam deflection, respectively, plotted against the nozzle temperature. The dotted green line for the superatomic and the orange dashed line for the polar fraction, respectively, are included as a guide to the eye.

5 Conclusions

In this work, electric and magnetic beam deflection experiments and a combination of both were carried out on AlSn_{12} clusters. Both electric and magnetic beam deflection results at $T_{\text{nozzle}} = 16$ K indicate that two fractions are present in the molecular beam. The observations suggest that one of the fractions in the molecular beam has no permanent electric dipole moment. The other fraction shows a high permanent electric dipole moment and is most likely an asymmetric cluster. In the combination of both experiments, separating the polar fraction from the molecular beam decreases the observed amount of clusters that show a Brillouin-like magnetic response. The two-field experiment demonstrates further that not only two isomers but also rigid and non-rigid species have to be considered to explain the amounts of the non-polar and Brillouin-like fractions observed in the deflection experiments quantitatively. Additionally, for the electric and magnetic beam deflection experiments we increased the nozzle temperature stepwise from $T_{\text{nozzle}} = 16$ to 100 K and observed

that the magnetic response is more sensible to thermal excitation than the electric behaviour.

We suggest a highly-symmetric, endohedral structure for the non-polar isomer, similar to transition-metal doped tin clusters.^{4,3,34} For the highly-polar, asymmetric species, many structural isomers are possible. In future works, quantum chemical calculations have to be carried out to ascertain the geometrical structures of the isomers. Based on a molecular dynamics simulation of the electric beam deflection profiles, the structural isomers that are present in the experiment can be discriminated.^{3,5,28,29}

We showed that not only for organic molecules^{22,23} but also for clusters containing heavy elements, spatial isomer separation is possible which enables the adoption of isomer-selective experiments on metal cluster beams. With this, a much more targeted investigation of the physico-chemical properties of metal clusters is possible.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Appendix A

Electric beam profile of $^{27}\text{Al}^{120}\text{Sn}_{12}$

All data shown in the main text were generated with samples of tin with its natural isotope distribution. As tin is the element with the most stable isotopes, the Al-doped species cannot be completely separated from the pure tin cluster in the mass spectrum. To make sure that the polar fraction does not originate from pure Sn_{12} for which a high dipole moment was observed or other contaminants like oxides,¹⁰ we carried out electric beam deflection for $^{27}\text{Al}^{120}\text{Sn}_{12}$ (99.7% enrichment). The resulting mass spectrum and beam profiles are shown in Fig. 5. Here, two

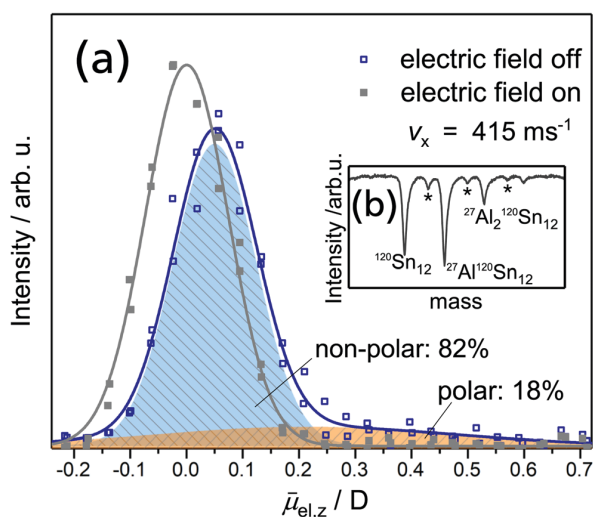


Fig. 5 (a) Experimental data of the electric beam deflection for $^{27}\text{Al}^{120}\text{Sn}_{12}$ at $T_{\text{nozzle}} = 16$ K. The same color code as in Fig. 1 is used. (b) Mass spectrum close to the signal of $^{120}\text{Sn}_{12}$. Signals marked with a star can be assigned to the corresponding mono oxide species.

fractions are visible as well. Therefore, the observation of two distinguishable fractions is not due to contamination. The polar fraction is somewhat smaller than in Fig. 1 which is attributed to small fluctuations in cluster thermalization.

Appendix B

Temperature dependent beam deflection

The close connection between thermal excitation and both electric dipole moment quenching and the loss of superatomic response was investigated on AlSn_{12} by a variation of the nozzle temperature in the cluster source. Fig. 6 displays the results for the electric beam deflection at $T_{\text{nozzle}} = 25$ K, 50 K, 70 K and 100 K. In comparison with the beam profile at $T_{\text{nozzle}} = 16$ K, the polar fraction does not change significantly up to 50 K. The polar fraction shrinks with increasing nozzle temperature and cannot be detected any more at 100 K. In Fig. 7 the results for the magnetic beam deflection at $T_{\text{nozzle}} = 30$ K, 50 K, 70 K and 100 K are shown. The beam profiles with and without the field become broader because the velocity v_x increases and, thus, the observed deflection is smaller (see eqn (1)). The superatomic fraction decreases with increasing temperature.

At $T_{\text{nozzle}} = 30$ K, only 26% of the clusters in the beam show a superatomic response, compared with 37% at 16 K. At about 70 K, no beam deflection or broadening in the magnetic field is observed at all (Fig. 7).

Appendix C

Estimation of enrichment of the non-polar fraction in the two-field experiment

To quantify the ratio of polar and non-polar fractions in the two-field beam deflection experiment, we estimated the

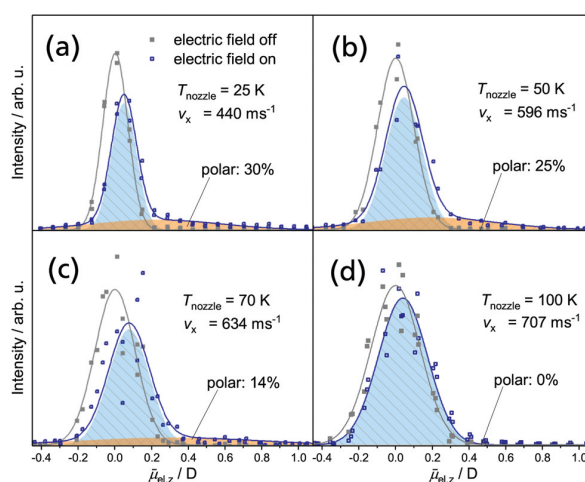


Fig. 6 Experimental data of the electric beam deflection for AlSn_{12} at (a) $T_{\text{nozzle}} = 25$ K, (b) 50 K, (c) 70 K and (d) 100 K. The same color code as in Fig. 1 is used. Note that for 100 K the area of the Gaussian fit (blue) is 9% smaller than without the field (grey). This is probably due to intensity fluctuations during the experiment. For all other graphs this deviation is about 3%.

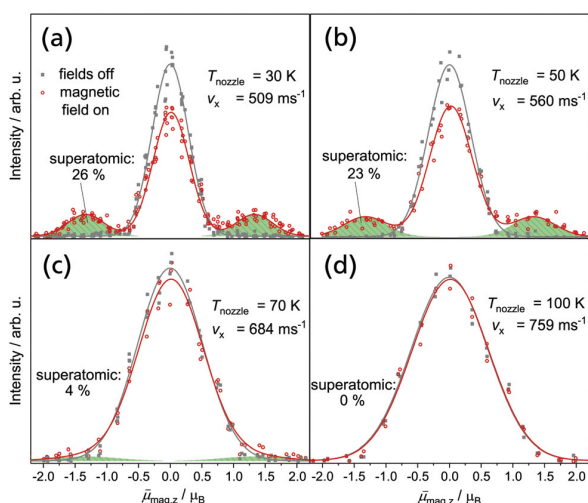


Fig. 7 Experimental data of the magnetic beam deflection for AlSn_{12} at (a) $T_{\text{nozzle}} = 30$ K, (b) 50 K, (c) 70 K and (d) 100 K. The color code is as used in Fig. 2.

intensity profile at the selector slit from the electric beam deflection experiment show in Fig. 1. The calculated fraction of 88% for non-polar clusters in the molecular beam is an approximate value, since we assumed a Gaussian distribution for the polar fraction. Nevertheless, it is shown that the molecular beam is strongly enriched with the non-polar fraction. As stated above, the polar fraction cannot be picked out completely, so that an amount of about 12% is left in the subsequent magnetic deflection experiments (Fig. 8).

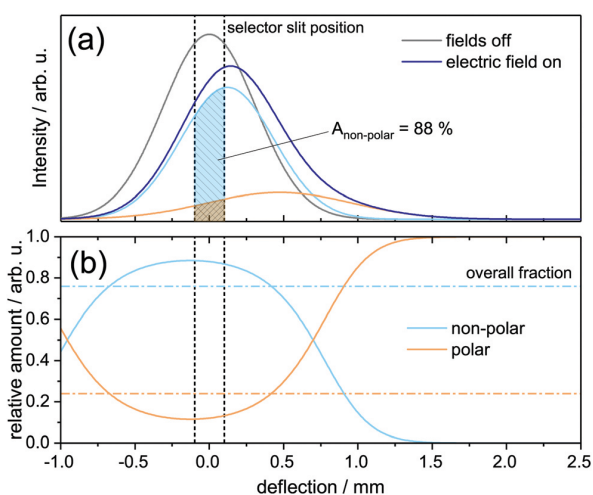


Fig. 8 (a) Estimated molecular beam profile of AlSn_{12} at $T_{\text{nozzle}} = 16$ K at the position of the selector slit for the two-field beam experiment. The vertical dashed lines indicate the position of the selector slit. The non-polar and polar fractions passing the slit are highlighted in light blue and orange, respectively. (b) Relative amount of non-polar (light blue) and polar (orange) fractions along the deflection axis. The dashed horizontal lines display the ratio of these two fraction in the experiment in the corresponding colours.²²

Acknowledgements

We acknowledge financial support by the DFG (Grant No. SCHA885/16-1).

Notes and references

- 1 I. M. Billas, A. Châtelain and W. A. De Heer, *Science*, 1994, **265**, 1682–1684.
- 2 D. J. Merthe and V. V. Kresin, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2016, **7**, 4879–4883.
- 3 R. Schäfer and S. Heiles, *Dielectric Properties of Isolated Clusters: Beam Deflection Studies*, Springer Verlag GmbH, Heidelberg, 2014.
- 4 U. Rohrmann and R. Schäfer, *Phys. Rev. Lett.*, 2013, **111**, 133401.
- 5 M. Gleditzsch, L. F. Pašteka, D. A. Götz, A. Shayeghi, R. L. Johnston and R. Schäfer, *Nanoscale*, 2019, **11**, 12878–12888.
- 6 A. Diaz-Bachs, M. I. Katsnelson and A. Kirilyuk, *New J. Phys.*, 2018, **20**, 043042.
- 7 D. A. Götz, S. Heiles and R. Schäfer, *Eur. Phys. J. D*, 2012, **66**, 293.
- 8 D. A. Götz, A. Shayeghi, R. L. Johnston, P. Schwerdtfeger and R. Schäfer, *Nanoscale*, 2016, **8**, 11153–11160.
- 9 S. Yin, R. Moro, X. Xu and W. A. De Heer, *Phys. Rev. Lett.*, 2007, **98**, 1–4.
- 10 S. Schäfer, B. Assadollahzadeh, M. Mehring, P. Schwerdtfeger and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 12312–12319.
- 11 Á. Carrera, M. Mobbili and E. Marceca, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 2711–2714.
- 12 G. M. McClelland, K. L. Saenger, J. J. Valentini and D. R. Herschbach, *J. Phys. Chem.*, 1979, **83**, 947–959.
- 13 J. B. Hopkins, P. R. Langridge-Smith, M. D. Morse and R. E. Smalley, *J. Chem. Phys.*, 1983, **78**, 1627–1637.
- 14 U. Rohrmann, P. Schwerdtfeger and R. Schäfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 23952–23966.
- 15 R. Moro, X. Xu, S. Yin and W. A. De Heer, *Science*, 2003, **300**, 1265–1269.
- 16 T. M. Fuchs and R. Schäfer, *Phys. Rev. A*, 2019, **100**, 12512.
- 17 X. Xu, S. Yin, R. Moro and W. A. De Heer, *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.*, 2008, **78**, 1–13.
- 18 F. W. Payne, W. Jiang and L. A. Bloomfield, *Phys. Rev. Lett.*, 2006, **97**, 1–4.
- 19 A. Shayeghi, C. J. Heard, R. L. Johnston and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, 2014, **140**, 054312.
- 20 A. Fielicke, C. Ratsch, G. von Helden and G. Meijer, *J. Chem. Phys.*, 2007, **127**, 234306.
- 21 Y.-P. Chang, D. A. Horke, S. Trippel and J. Küpper, *Int. Rev. Phys. Chem.*, 2015, **34**, 557–590.
- 22 J. Wang, A. Kilaj, L. He, K. Długolecki, S. Willitsch and J. Küpper, *J. Phys. Chem. A*, 2020, **124**, 8341–8345.
- 23 F. Filsinger, U. Erlekm, G. Von Helden, J. Küpper and G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.*, 2008, **100**, 4–7.
- 24 S. Schäfer, M. Mehring, R. Schäfer and P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. A: At., Mol., Opt. Phys.*, 2007, **76**, 1–5.
- 25 U. Rohrmann, S. Schäfer and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 12115–12121.

- 26 J. M. B. Kellogg, I. I. Rabi, N. F. Ramsey and J. R. Zacharias, *Phys. Rev.*, 1939, **56**, 728–743.
- 27 L. P. Maguire, S. Szilagyí and R. E. Scholten, *Rev. Sci. Instrum.*, 2004, **75**, 3077–3079.
- 28 S. Schäfer, B. Assadollahzadeh, M. Mehring, P. Schwerdtfeger and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 12312–12319.
- 29 M. Gleditzsch, T. M. Fuchs and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. A*, 2019, **123**, 1434–1444.
- 30 M. Gleditzsch, M. Jäger, L. F. Pašteka, A. Shayeghi and R. Schäfer, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2019, **21**, 24478–24488.
- 31 T. M. Fuchs, M. Gleditzsch and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, 2020, **153**, 164308.
- 32 U. Rohrmann, PhD thesis, Technische Universität Darmstadt, 2014.
- 33 M. Getzlaff, *Fundamentals of Magnetism*, Springer Verlag GmbH, Heidelberg, 1st edn, 2008.
- 34 U. Rohrmann and R. Schäfer, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **20**, 10958–10961.
- 35 J. V. Barnes, M. Beck, S. Hartweg, A. Luski, B. L. Yoder, J. Narevicius, E. Narevicius and R. Signorell, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2021, **23**, 846–858.
- 36 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.

Vergleich der Magnetischen Eigenschaften von Sn_{12}M ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$)


Das gleichzeitige Auftreten zweier Strukturisomere im Molekularstrahl konnte auch für Sn-Cluster beobachtet werden, die mit den anderen Trielen Gallium und Indium dotiert wurden. In der nächsten Veröffentlichung wurde daher das elektrische und magnetische Ablenkverhalten dieser Cluster im Vergleich zum Sn_{12}Al untersucht. Dabei konnte zunächst beobachtet werden, dass auch für Sn_{12}Ga und Sn_{12}In etwa ein Drittel der Cluster superatomar im Magnetfeld aufspalten und dass die polare Komponente aus dem elektrischen Ablenkexperiment ausschließlich zur Brillouin-ähnlichen Komponente im magnetischen Strahlprofil beiträgt. Für Sn_{12}Al wurden die kombinierten Ablenkexperimente erweitert, indem zuerst durch das magnetische Feld die superatomare und paramagnetische Strahlkomponente räumlich getrennt wurden, um daraufhin das elektrische Ablenkverhalten der jeweils selektierten Fraktion zu analysieren. Auch in dieser Abfolge der Felder kann geschlossen werden, dass die polare Komponente und die Brillouin-ähnliche Komponente miteinander verknüpft sind, weil das elektrische Strahlprofil der superatomaren Strahlkomponente kein Ausschmieren mehr in Gradientenrichtung zeigt. Unklar ist jedoch nach wie vor, welche geometrische Struktur dieses zweite Isomer hat, da mit den quantenchemischen Rechnungen in einem für die experimentellen Bedingungen relevanten Energiebereich keine polaren Strukturisomere für die drei hier untersuchten Clusterspezies gefunden werden konnten.

Die Quantifizierung der einander zugehörigen Fraktionen macht in allen drei Fällen jedoch deutlich, dass die zentralen Strahlkomponenten nicht nur von einem polaren Isomer herrühren, sondern auch superatomare Cluster, die einen Spinflip durchlaufen, zu der Intensität in der Strahlmitte beitragen.

Um die magnetischen Eigenschaften detaillierter interpretieren zu können, wurden die geometrischen Strukturen quantenchemisch auf Basis der DFT berechnet und deren magnetische Eigenschaften anhand ihrer elektronischen Struktur im Rahmen eines semi-quantitativen Ansatzes interpretiert. Es konnte dabei zunächst gezeigt werden, dass mithilfe der Rotations-Zeeman-Simulation auf Basis des *avoided-crossing*-Modells die beiden durch die quantenchemischen Rechnungen gefundenen zentrosymmetrische Strukturen mit T_h - und D_{3d} -Symmetrie diskriminiert werden können, da Letztere in der Simulation keine superatomare Aufspaltung mehr zeigt. Das lässt darauf schließen, dass die symmetrische Struktur mit der D_{3d} -Symmetrie eine zu hohe Zustandsdichte im Rotations-Zeeman-Diagramm aufweist und die Cluster viele Spinflips durchlaufen. Das im Experiment beobachtete teilweise Quenchen der superatomaren Aufspaltung zeugt also von einer hohen Wahrscheinlichkeit, verbotene Kreuzungen adiabatisch zu durchlaufen. Das konnte über die Curl-Formel mit den relativ hohen Werten der g -Faktoren in Verbindung gebracht werden. Die relativ große Abweichung des g -Faktors konnte dann im weiteren Verlauf auf die elektronische Struktur der Cluster zurückgeführt werden, indem eine gezielte Verzerrung einer hypothetischen Struktur mit I_h -Symmetrie durchgeführt wurde. Hierbei wurde gezeigt, dass der Energieunterschied zwischen den relevanten Zuständen, die in der hypothetischen I_h -Struktur entartet wären und durch die Verzerrung aufspalten [174], den größten Einfluss auf den Wert des g -Faktors und damit auf die magnetischen Eigenschaften haben. Da diese Aufspaltung abhängig von der geometrischen Struktur ist, kann die Abweichung des g -Faktors vom Wert des freien Elektrons als Indikator für den Zusammenhang zwischen elektronischer und geometrischer Struktur verstanden werden. Auch wenn die auf diese Weise erhaltenen g -Faktoren sehr gut mit den experimentellen Ergebnissen für die mit Trielatomen einfach dotierten Sn-Cluster übereinstimmen, konnte in weiteren Arbeiten gezeigt werden, dass Multireferenzmethoden notwendig sind, um die magnetischen Eigenschaften von einfach dotierten paramagnetischen Tetrelclustern quantitativ vorhersagen zu können [97, 100].

PAPER

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: filip.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 MSn_{12} with $M = Al, Ga, In$ 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 ($d\Gamma_{el}/dz = 4 \times 10^9 \text{ V m}^{-2}$) or magnetic field ($d\Gamma_{mag}/dz = 349 \text{ Tm}^{-1}$) 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 $i \in \{el, mag\}$. 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

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

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, $\hat{\mathbf{l}}_i = \mathbf{r}_i \times \mathbf{p}_i$ 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, $\hat{\mathbf{l}}_{iA}$ is the orbital angular momentum operator of electron i with respect to nucleus A and $\hat{\mathbf{s}}_i$ 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 \mathbf{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

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

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.

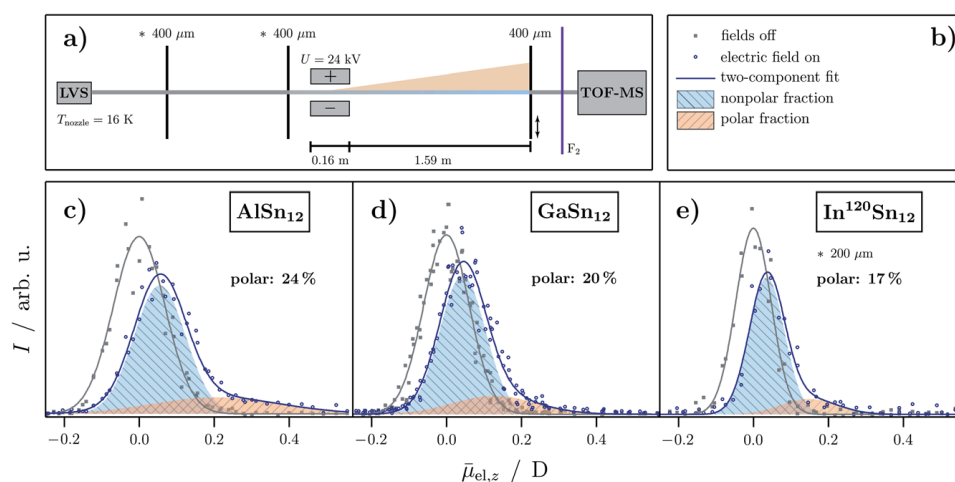


Fig. 1 (a) Scheme of the experimental setup for electric beam deflection experiments with an indicated separation of the molecular beam into a nonpolar (blue) and polar (orange) fraction. Here, the numbers above the collimator slits refer to the slit width. The asterisk indicates that another slit width 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 $T_{\text{nozzle}} = 16\text{ K}$ and a deflection voltage of $U = 24\text{ kV}$. 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

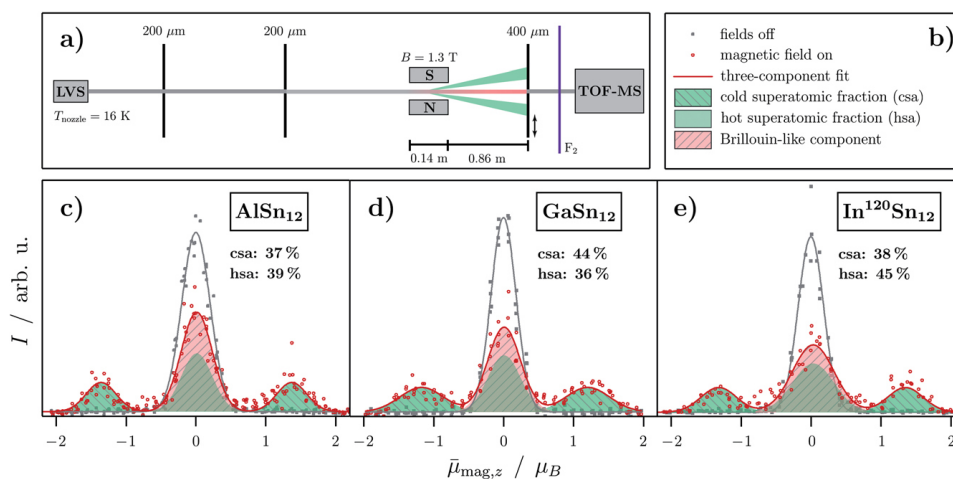


Fig. 2 (a) Scheme of the experimental setup for magnetic beam deflection experiments with an indicated separation of the molecular beam into a Brillouin (red) and superatomic (green) component. (c)–(e) Experimental data of the magnetic beam deflection given as intensity I as a function of the projection 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

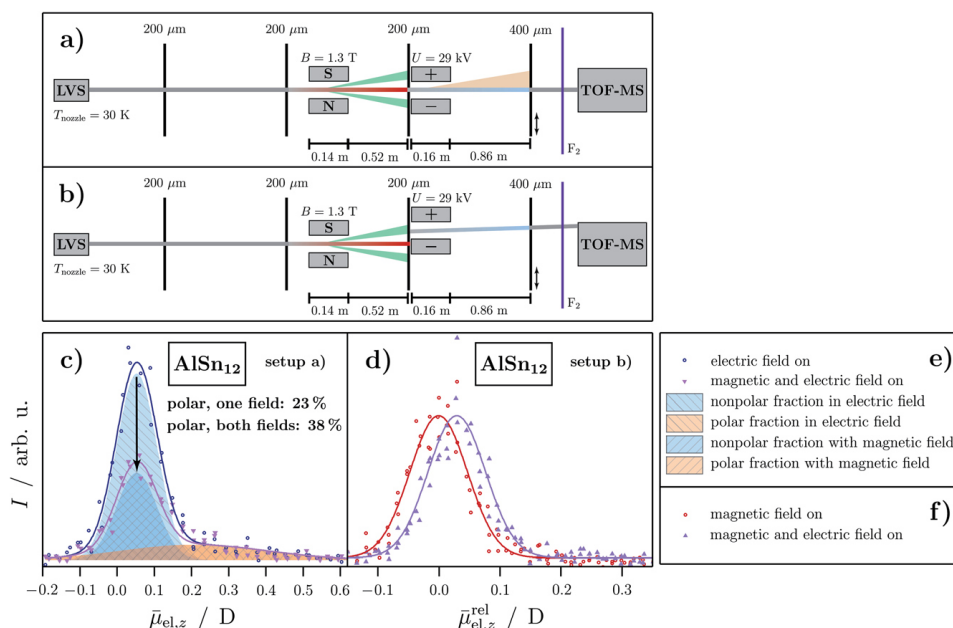


Fig. 3 Schemes of the experimental setup for the combined deflection experiments in which (a) the Brillouin and (b) a superatomic component is further deflected in the electric field. The fractions are indicated in the same color as in the previous figures. Here, too, an additional collimating slit is 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 $\bar{\mu}_{\text{el},z}$ 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 $\bar{\mu}_{\text{el},z}^{\text{rel}}$. 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 $\bar{\mu}_{\text{el},z}^{\text{rel}}$. 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.

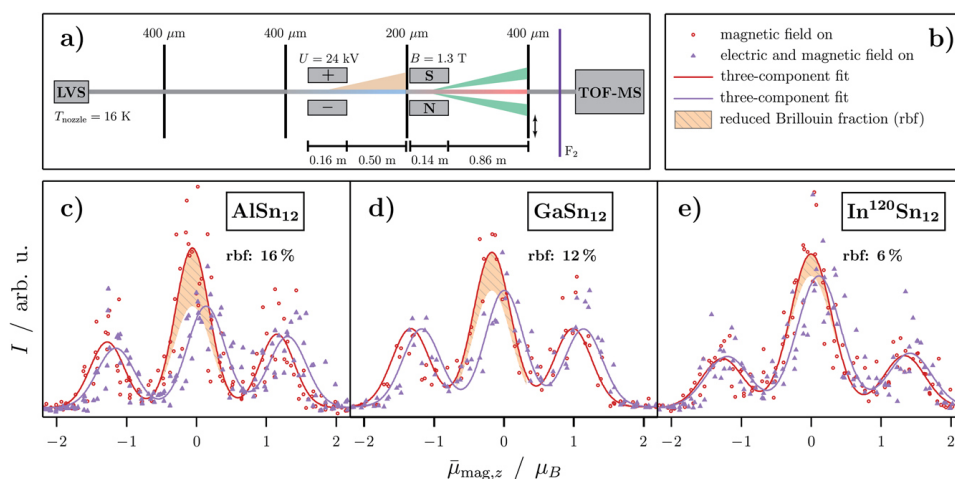


Fig. 4 (a) Scheme of the experimental setup for the combined electric and magnetic beam deflection experiments with the corresponding indicated components in the same color as in the previous figures. Here, an additional collimating slit is installed directly in front of the magnet to increase the separation 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 \tilde{B}_{iso} and vibrational frequencies $\tilde{\nu}$. The isotropic $g_{iso}^{(A)}$ -factors are calculated at the DKH-PBE0/(SARC-)DKH-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 Curl equation (cf. eqn(3))

	AlSn ₁₂			GaSn ₁₂			InSn ₁₂			
	T_h	D_{3d}	T_h	D_{3d}	T_h	D_{3d}	T_h	D_{3d}		
ΔE^{PBE0}	0.000	0.007	0.000	0.066	0.000	0.066	0.004	0.000		
$\Delta E^{CCSD(T)}$	0.000	0.066	0.000	0.190	0.000	0.190	0.000	0.087		
μ_{el}	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000		
\tilde{B}_{iso}	0.194	0.194	0.194	0.193	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	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	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)	773.18 (^{69}Ga)	773.18 (^{69}Ga)	-34.35 (^{115}In)	-34.35 (^{115}In)	-34.35 (^{115}In)	
Δ_{iso}^{SR}	-4.46	-4.36	-4.53	-2.26	-4.33	-2.26	-4.33	-4.12	-4.12	

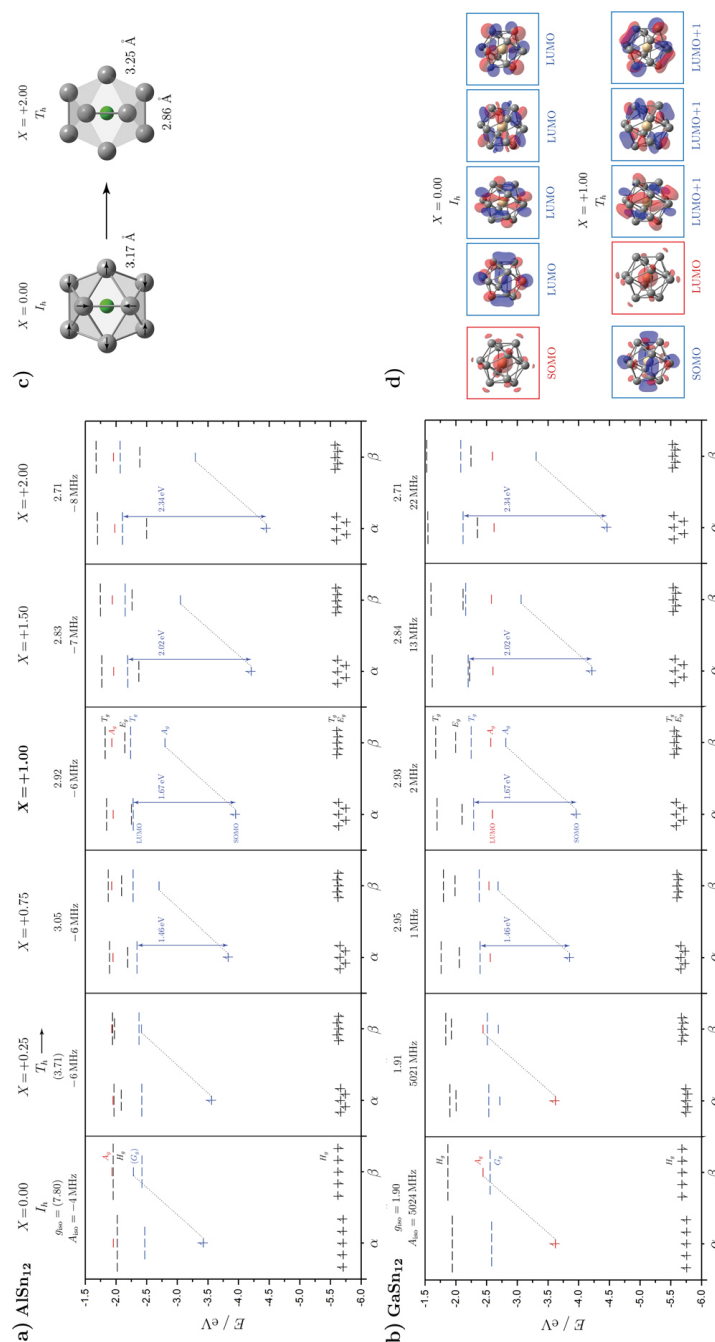


Fig. 5 Spin-unrestricted MO energy diagrams of (a) AlSn₁₂ (qualitatively similar to InSn₁₂) and (b) GaSn₁₂ as a function of the cluster's distortion from I_h towards T_h symmetry. The X -parameter is a measure of the linearly-scaled distortion based on the perfect icosahedron ($X = 0.00$) and the GM 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 $A_{iso}^{(A)}$ 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 $d\tilde{B}/dt = 100 \text{ Ts}^{-1}$ 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.

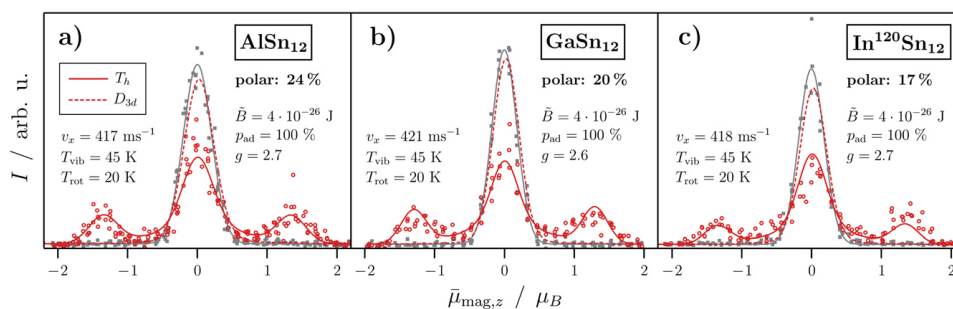


Fig. 6 The simulation of the experimentally measured magnetic deflection based on the avoided-crossing model for both T_{h} (red solid line) and D_{3d} (red dashed line) symmetry for (a) AlSn_{12} , (b) GaSn_{12} and (c) $\text{In}_{120}\text{Sn}_{12}$. The intensity I is given as a function of the projection 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.

- 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. Szilagyi 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. Wennmohs, 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. McWeeny, *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. Sirringhaus, *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.

Einfluss anderer Dotierungsatome mit $S=1/2$

Auch für die sphärischen, mit Trielatomen dotierten Sn_{12} -Cluster konnte trotz der geringen Zustandsdichte im Rotations-Zeeman-Diagramm nur teilweise superatomares Verhalten beobachtet werden, da aufgrund des hohen g -Faktors jede der wenigen verbotenen Kreuzungen adiabatisch durchlaufen wird. Aus diesem Grund wurde der Sn_{12} -Käfig auch mit anderen Elementen mit einem einzelnen freien Valenzelektron dotiert und auf superatomares Verhalten untersucht. Die experimentellen Ergebnisse für sechs weitere einfach dotierte Sn_{12}X -Cluster mit $\text{X} = \text{Na}, \text{K}, \text{Sc}, \text{Cu}, \text{Ag}$ und Au sind in Abbildung 6.3 mit ihren jeweils durch quantenchemische Rechnungen vorhergesagten geometrischen Strukturen, Symmetrien, relativen Energien zum GM in eV, g -Faktoren und niedrigsten Schwingungsmoden in cm^{-1} gezeigt [97]. Für die Ermittlungen der geometrischen Strukturen wurde keine globale Optimierung durchgeführt, sondern mögliche zentrosymmetrische Strukturen mit den Symmetrien $I_h, O_h, T_h, T_d, D_{5d}, D_{3d}$ und D_{2h} lokal nachoptimiert. Simulierte Strahlprofile wurden auf Basis der Eigenschaften der vorhergesagten Strukturisomere mithilfe der Rotations-Zeeman-Simulation (Kapitel 2.2) generiert und deren Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen qualitativ diskutiert. Es muss dabei darauf hingewiesen werden, dass die quantenchemischen Rechnungen mithilfe der DFT durchgeführt wurden. Wie bereits mehrfach in dieser Arbeit gezeigt, beschreibt die DFT nur in manchen Fällen die magnetischen Eigenschaften ausreichend gut.

Für den mit Na dotierten Sn_{12} -Käfig wird eine Geometrie mit C_{5v} -Symmetrie, also ein prolater symmetrischer Rotor, mit einem g -Faktor von $g = 2,3$ vorhergesagt. Im Experiment wird eine Aufspaltung in zwei Komponenten beobachtet, sodass der Cluster als Dublett vorliegt. Da die vorhergesagte Struktur nicht sphärisch ist, ist die Zustandsdichte im Rotations-Zeeman-Diagramm hoch. Das im Experiment auftretende teilweise superatomare Verhalten kann also eigentlich nur beobachtet werden, wenn die Wahrscheinlichkeit für einen Spinflip gering ist. Der berechnete Wert für g weicht aber relativ stark vom Wert des freien Elektrons, sodass eine hohe Spinflipwahrscheinlichkeit resultieren sollte. Das simulierte Strahlprofil auf Basis der aus den quantenchemischen Rechnungen erhaltenen Werte bildet dementsprechend das Experiment nur in guter Näherung ab, wenn eine Schwingungstemperatur von $T_{\text{vib}} = 35$ K angenommen wird, die etwas niedriger als die zuvor angenommene [53] ist. Warum die Freiheitsgrade in dieser Clusterspezies besser abkühlen sollten ist nicht klar, zumal relativ hohe Geschwindigkeiten von $v_x \approx 500$ ms^{-1} bei $T_{\text{nozzle}} = 16$ K für diesen Cluster ermittelt wurden. Das ist im Gegenteil eher ein Hinweis darauf, dass diese stärker thermisch angeregt sind [53]. Ob diese Diskrepanz damit zusammenhängt, dass der g -Faktor nicht richtig vorhergesagt wird, kann noch nicht geklärt werden. Es muss jedoch auch darauf hingewiesen werden, dass aufgrund des Massenunterschieds von nur 23 u und der breiten Isotopenverteilung des Sn die Signale des reinen und des mit Na dotierten Sn_{12} -Clusters im Massenspektrum überlappen. Damit wird bei der Integration des Massensignals zur Ermittlung der Clusterintensität im Strahlprofil auch ein Teil des Signals des reinen Sn_{12} mit integriert. Da der reine Tetrelcluster aber diamagnetisch ist, trägt dieses Signal zur Intensität der Curie-Komponente in der Strahlmitte bei, sodass der relative superatomare Anteil bei einer besseren Massenseparation größer wird. Der hier beobachtete superatomare Anteil kann also als eine untere Grenze verstanden werden.

Aufgrund der eher schlechten Massenauflösung wurde daraufhin der Cluster Sn_{12}K untersucht. Das Kalium besitzt ebenfalls ein freies Elektron in der s -Schale und eine fast doppelt so große Masse wie Na, sodass die Signale der dotierten und undotierten Sn_{12} -Cluster besser aufgetrennt werden. Das experimentelle Strahlprofil zeigt ebenfalls eine teilweise superatomare Aufspaltung in zwei Komponenten und ist somit sehr ähnlich zum beobachteten Ablenkprofil von Sn_{12}Na . Der superatomare Anteil ist hier jedoch geringer. Die quantenchemischen Rechnungen zur geometrischen Struktur ergeben zwei Isomere mit einerseits C_{5v} - und andererseits D_{3d} -Symmetrie, die nahezu energetisch entartet sind. Letztere besitzt dabei eine relativ niedrige Schwingungsmode von nur $\tilde{\nu}_{\text{min}} = 15$ cm^{-1} , wobei die vorhergesagten g -Faktoren beider Isomere unter 2,0 liegen. Dementsprechend ergibt sich unabhängig von der exakten Struktur hier dieselbe Diskrepanz zwischen der experimentell beobachteten magnetischen Ablenkung und den quantenchemischen Rechnungen, da aufgrund

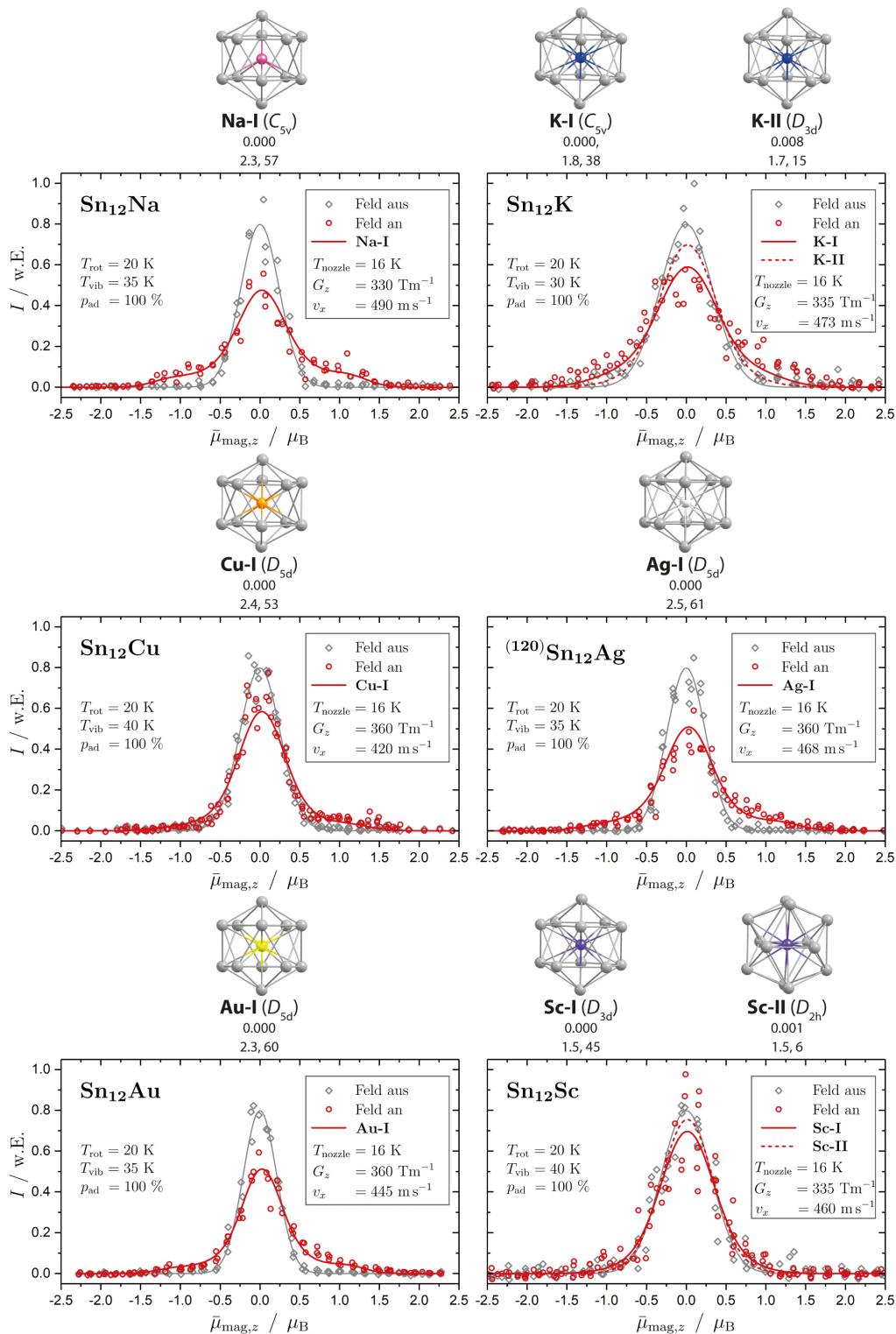


Abbildung 6.3: Aus quantenchemischen Rechnungen ermittelte geometrischen Strukturen (oben) von Sn_{12}X mit $\text{X} = \text{Na}, \text{K}, \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$ und Sc . Dazu sind die Isomerbezeichnung (Dotierungsatom und Platz in der energetischen Reihenfolge als römische Ziffer), die Punktgruppe in Klammern, die relative Energie zum GM in eV, der isotrope g -Faktor und die niedrigste Schwingungsmoden in cm^{-1} gelistet. Darunter sind die experimentell ermittelten magnetischen Ablenkprofile bei $T_{nozzle} = 16$ K gezeigt. Die simulierten Ablenkprofile anhand der berechneten Eigenschaften der Cluster und der jeweils links gelisteten Simulationsparameter sind als rote Linie dargestellt.

der symmetrischen Struktur viele verbotene Kreuzungen vorliegen, die aufgrund des g -Faktors von $g < 2$ adiabatisch durchlaufen werden. Dadurch muss auch hier entsprechend eine niedrigere Schwingungstemperatur von $T_{\text{vib}} = 30$ K angenommen, um das experimentelle Ablenkprofil in guter Näherung abbilden zu können. Die Übergangsmetalle Cu, Ag und Au besitzen ebenfalls nur ein einzelnes freies Valenzelektron in der s -Schale, sodass im Folgenden Sn_{12}X mit $\text{X} = \text{Cu}, \text{Ag}$ und Au betrachtet werden. Hierbei ist darauf hinzuweisen, dass aufgrund der ähnlichen Massen von Ag und Sn isotopenreines ^{120}Sn verwendet wurde. Für alle drei Cluster wird quantenchemisch eine Struktur mit D_{5d} -Symmetrie und g -Faktoren im Bereich von 2,3 bis 2,5 vorhergesagt. Im Vergleich zu den Na- und K-dotierten Sn_{12} -Käfigen sind die experimentellen Ablenkprofile asymmetrisch und zeigen in Richtung des Gradienten etwas größere Intensität. Dieser Effekt ist beim Sn_{12}Cu am ausgeprägtesten, sodass das simulierte Strahlprofil auf Basis der vorhergesagten Eigenschaften die Intensität in der rechten Flanke etwas unterschätzt. Dennoch gibt das simulierte Profil die experimentellen Daten in ausreichend guter Übereinstimmung wieder. Bei den beiden anderen Spezies können die simulierten Profile ebenfalls das experimentell beobachtete Ablenkprofil in guter Näherung abbilden, wobei ähnlich wie bei den zuvor diskutierten Sn_{12}Na und Sn_{12}K etwas niedrigere Schwingungstemperaturen gewählt werden müssen. Abschließend soll die Dotierung des Sn_{12} -Käfigs mit einem Sc-Atom betrachtet werden, da das ein freies Valenzelektron in der d -Schale besitzt. Das experimentelle Strahlprofil zeigt als einziges gar keine superatomare Aufspaltung sondern nur eine Curie-Komponente, was darauf hindeutet, dass alle Cluster beim Passieren des Magnetfelds Spinflips durchlaufen. Quantenchemische Rechnungen sagen zwei in der Energie nahezu entartete Strukturen mit D_{3d} - und D_{2h} -Symmetrie voraus, wobei der g -Faktor bei beiden mit $g \approx 1,5$ deutlich unter dem Wert des freien Elektrons liegt. Die niedrigste Schwingungsmode liegt bei der zweiten Struktur nur bei $\tilde{\nu}_{\text{min}} = 6 \text{ cm}^{-1}$, sodass diese im Experiment auch bei einer Düsentemperatur von $T_{\text{nozzle}} = 16$ K angeregt wäre. Die Simulationen der magnetischen Ablenkung beider Isomere stimmen mit den experimentellen Daten in guter Näherung überein.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass keiner der hier untersuchten dotierten Cluster mit $S = 1/2$ bevorzugt superatomares Verhalten zeigt. Aus den Ergebnissen der quantenchemischen Rechnungen muss geschlossen werden, dass die Ursache hierfür zum einen in der verstärkten Spin-Bahn-Wechselwirkung liegt, die Spinflips begünstigt, und zum anderen mit der hohen Dichte an verbotenen Kreuzungen zusammenhängt, da keiner der berechneten Strukturen eine sphärische Geometrie aufweist. In diesem Fall würde erwartet werden, dass in der experimentellen magnetischen Ablenkung nahezu kein superatomares Verhalten mehr beobachtet werden kann. Ob die niedrigen Werte für T_{vib} , die notwendig für eine zufriedenstellende Simulation sind, darauf zurückzuführen sind, dass die g -Faktoren nicht richtig vorhergesagt werden können oder eventuell nicht die richtigen Strukturisomere identifiziert wurden, bleibt eine offene Frage. Das bedeutet aber umgekehrt, dass für diese einfachen molekularen magnetischen Systeme, die aus einem diamagnetischen Käfig und nur einem paramagnetischen Atom mit einem einzelnen freien Valenzelektron bestehen, die magnetische Ablenkung noch nicht gänzlich verstanden ist. Hierfür braucht es definitiv umfangreichere quantenchemische Rechnungen auf höherem Theorieniveau, um die elektronische Struktur der Cluster und damit deren magnetische Eigenschaften genauer vorhersagen zu können. Dennoch zeigen die Ergebnisse auch, dass durch die Möglichkeit, das einzelne paramagnetische Zentrum austauschen zu können, die einfach dotierten diamagnetischen Tetrelcluster sich optimal dazu eignen, den Magnetismus auf molekularer Ebene zu verändern und damit ein tieferes Verständnis dafür zu entwickeln, wie maßgeschneiderte nanoskalige Systeme für zukünftige technische Anwendung entwickelt werden können.

Superatomares Verhalten von Sn_NGa mit $N=9-16$

Abschließend soll ein besonderer Fokus auf das magnetische Ablenkverhalten von Ga-dotierten Sn-Clustern gelegt werden. Für dieses System wird nämlich beobachtet, dass die meisten Clustergrößen im üblicherweise

beobachtbaren Größenbereich von $N = 9 - 16$ Sn-Atomen superatomare Strahlkomponenten aufweisen. Das bedeutet, dass diese Cluster entweder eine hohe Symmetrie aufweisen oder die verbotenen Kreuzungen nur diabatisch durchlaufen werden und es bei den meisten Clustern nicht zu einen Spinflip beim Passieren des Magnetfelds kommt. Um diese beiden Ursachen unterscheiden und das beobachtete Ablenkverhalten diskutieren zu können, müssen die geometrischen Strukturen der Cluster bekannt sein. Dafür werden die geometrischen Strukturen der Sn_NGa mit $N = 9 - 16$ ermittelt und das elektrische Ablenkverhalten durch die klassische Beschreibung der Rotationsdynamik im elektrischen Feld (Kapitel 2.1) simuliert. Für die quantenchemische Berechnung der Strukturen wurde eine Spinmultiplizität von $S = 1/2$ angenommen. Die am wahrscheinlichsten im Experiment vorliegende Struktur im Bereich von $\Delta E \approx 0,1$ eV relativ zum GM für eine bestimmte Clustergröße kann durch den Vergleich mit dem experimentellen Ablenkprofil ermittelt werden. In der folgenden Abbildung 6.4 sind dafür zum einen die nach der in Kapitel 3 beschriebenen Routine erhaltenen Strukturisomere mit der Punktgruppe, der relativen Energie ΔE zum GM in eV, dem elektrischen Dipolmoment in Debye, der niedrigsten Schwingungsmode in cm^{-1} und dem g -Faktor gelistet. Zum anderen sind die experimentellen elektrischen Strahlprofile bei $T_{\text{nozzle}} = 16$ K und einer Ablenkspannung von $U = 24$ kV im Vergleich mit den Simulationen (unten) abgebildet. Da der Cluster Sn_{12}Ga weiter oben bereits ausführlich diskutiert ist, wird er im Folgenden nicht mehr betrachtet.

Für die hier gezeigten Cluster sind alle aus den quantenchemischen Rechnungen erhaltenen Strukturisomere asymmetrisch. Selbst das einzige Isomer des Sn_{11}Ga -Clusters, **11-I**, das an die Geometrie des Sn_{11}Mn mit C_{5v} -Symmetrie erinnert [68, 112], ist so stark verzerrt, dass es nur noch eine Spiegelebene (C_s -Symmetrie) aufweist und als asymmetrischer Rotor vorliegt. Bei den experimentellen Strahlprofilen fällt auf, dass alle Cluster eine Verbreiterung durch das elektrische Feld zeigen. Das deutet darauf hin, dass die Cluster polar sind. Der Vergleich dieser experimentellen Profile mit den Simulationen erlaubt für den Sn_{10}Ga eine klare Strukturdiskriminierung, wobei hier mit hoher Wahrscheinlichkeit das Isomer mit dem kleineren elektrischen Dipolmoment **10-I** im Experiment vorliegt. Auch für Sn_{13}Ga kann eindeutig das Isomer **13-II** zugeordnet werden, da es die Intensität in der Strahlmitte am besten beschreibt. Bei den Clustern mit $N = 11, 14, 15$ kann die einzige im relevanten Energiebereich vorhergesagte geometrische Struktur die experimentellen Daten in sehr guter Übereinstimmung abbilden. Eine klare Diskriminierung der Strukturisomere für Sn_9Ga ist dagegen nicht möglich, da sich alle drei Isomere in Struktur und elektrischen Eigenschaften sehr ähnlich sind. Dennoch stimmen die simulierten Strahlprofile aller dieser Isomere mit den experimentellen Daten überein. Im Fall des Sn_{16}Ga hingegen überschätzen die simulierten Profile beider Isomere die im Experiment beobachtete Ablenkung. Die Ursache hierfür liegt entweder darin, dass das Isomer, das im Experiment präsent ist, durch die quantenchemischen Rechnungen nicht gefunden wurde oder dass die experimentelle Verbreiterung bei eingeschaltetem Feld vermindert wird und ein gequenchtes elektrisches Dipolmoment beobachtet wird. Dieses Quenchen kann einerseits durch eine Schwingungsanregung der Cluster [31] oder durch Stöße mit dem Hintergrundgas in der Ablenkammer [87, 95] verursacht werden. Da die Schwingungsmoden des Sn_{16}Ga -Clusters nicht viel geringer sind als bei den anderen hier gezeigten Spezies, wird vermutet, dass es sich um ein Quenchen durch langreichweitige Stöße mit dem Hintegrundgas handelt. Dieser Effekt ist hier stärker ausgeprägt, da die beiden Isomere von Sn_{16}Ga besonders polar sind. Eine eindeutige Zuordnung ist durch die elektrischen Ablenkdaten alleine nicht möglich, da es noch keine Möglichkeit gibt, dieses Quenchen quantitativ abzubilden. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass unter der Berücksichtigung dieses Effekts beim Sn_{13}Ga die Isomere **13-I** und **13-III** nicht gänzlich ausgeschlossen werden können, da hier ebenfalls eine große Verbreiterung beobachtet wird und analog zum Sn_{16}Ga das experimentell beobachtete Dipolmoment gequench sein könnte. Es kann trotzdem aus dem elektrischen Ablenkexperiment der Sn_NGa -Cluster mit $N = 9 - 16$ geschlossen werden, dass alle diese Cluster als nicht sphärische Rotoren vorliegen, weil alle Strahlprofile eine ausgeprägte Verbreiterung im elektrischen Feld zeigen.

In Abbildung 6.5 sind die magnetischen Ablenkprofile der Sn_NGa -Cluster mit $N = 9 - 16$ bei $T_{\text{nozzle}} = 16$ K gezeigt und werden im Folgenden auf Basis der identifizierten Strukturisomere diskutiert, indem das magnetische

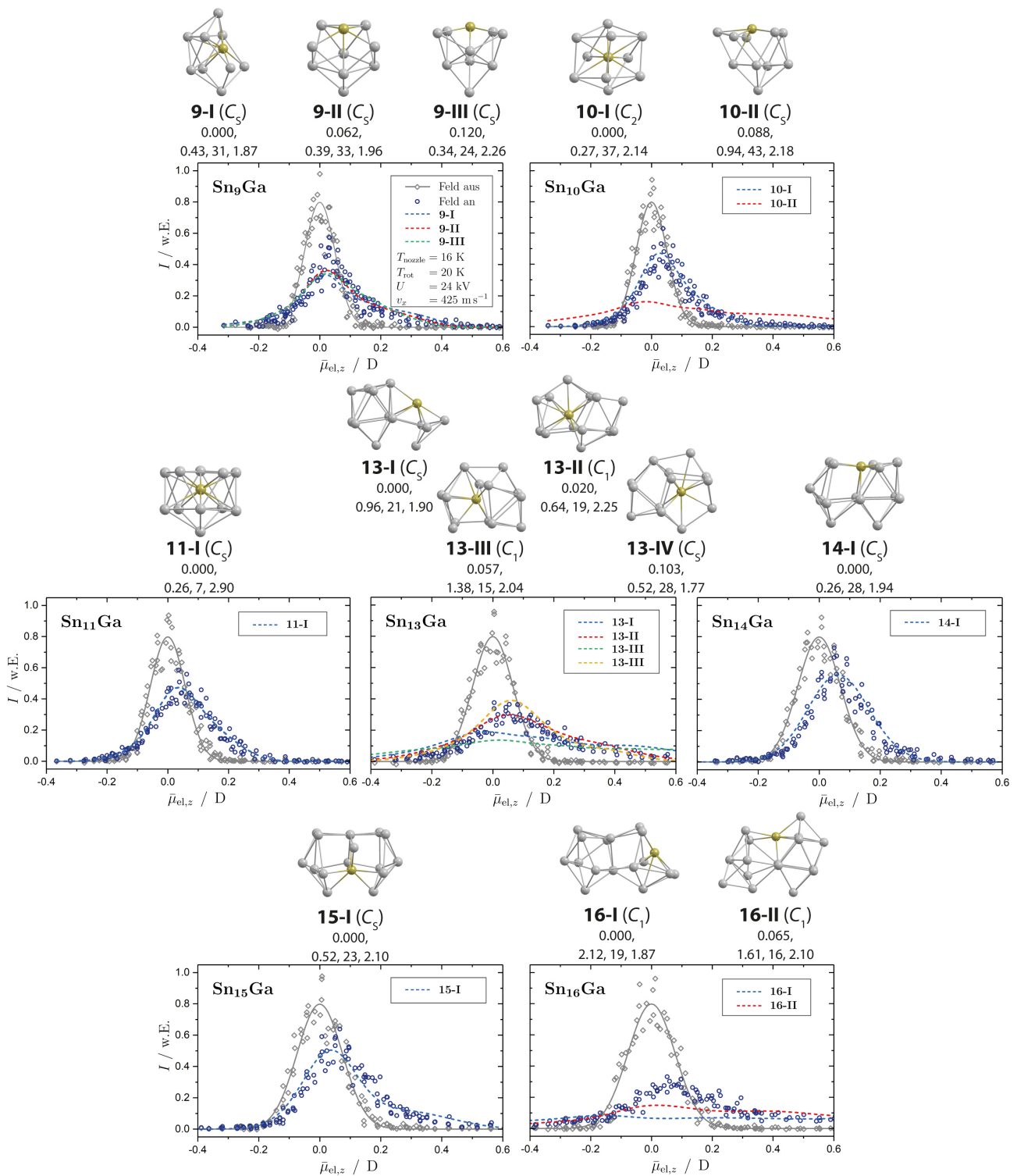


Abbildung 6.4: Die aus quantenchemischen Rechnungen erhaltene geometrische Strukturen von Sn_NGa mit $N = 9 - 16$ sind mit der Punktgruppe, der relativen Energie zum GM in eV, dem elektrischen Dipolmoment in Debye, der niedrigsten Schwingungsmode in cm⁻¹ und dem isotropen g -Faktor (oben) gezeigt. Zusätzlich sind die experimentellen und simulierten elektrischen Ablenkprofile abgebildet (unten).

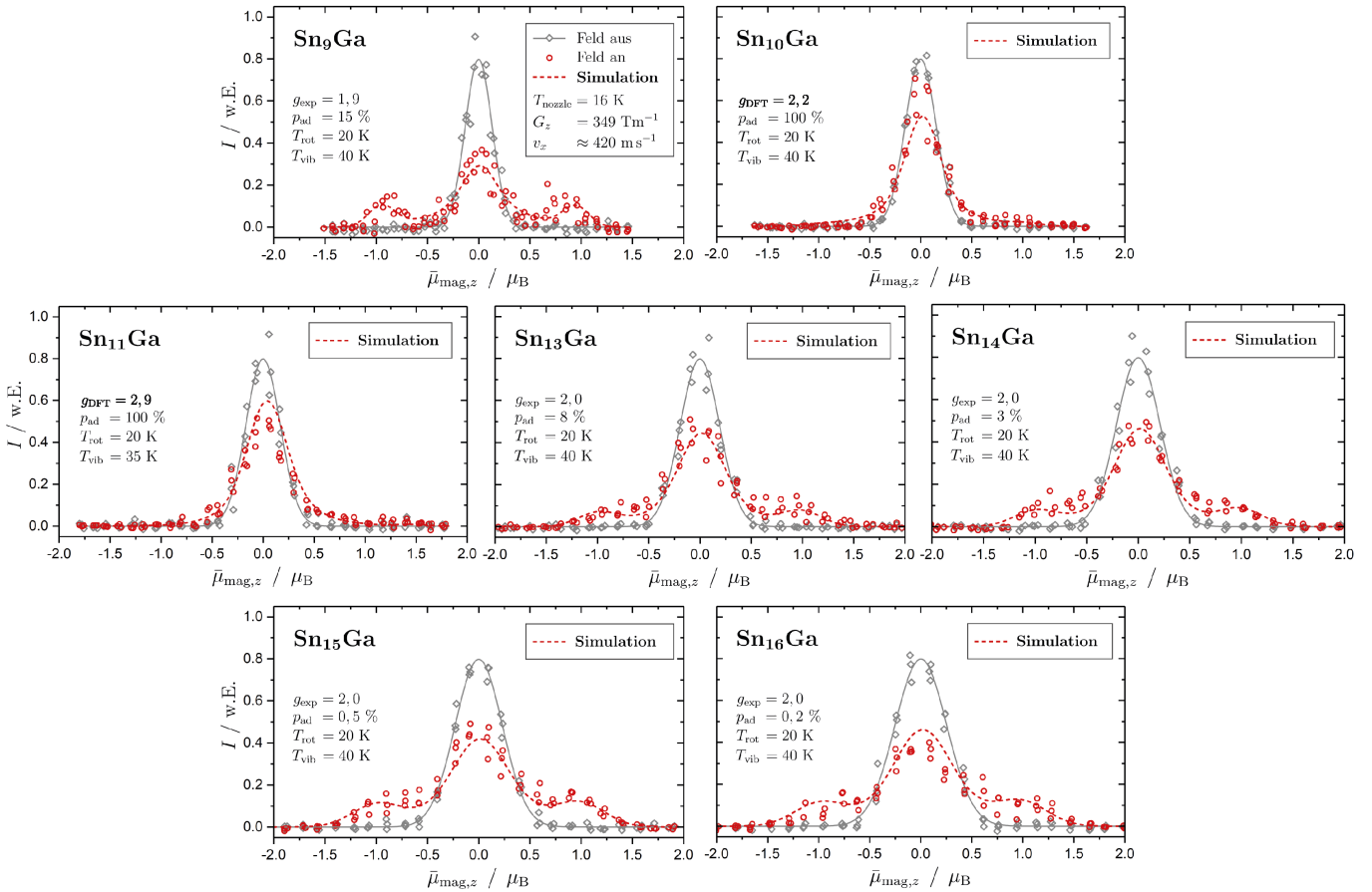


Abbildung 6.5: Experimentelle magnetische Ablenkprofile von Sn_NGa mit $N = 9 - 16$ bei $T_{\text{nozzle}} = 16$ K. Zusätzlich sind die simulierten magnetischen Ablenkprofile auf Basis des *avoided-crossing*-Modells (rote gestrichelte Linie) abgebildet. Die hierfür verwendeten Eingabeparameter sind auf der linken Seite für jeden Cluster gelistet.

Ablenkverhalten über die numerische Simulationen im Rahmen des *avoided-crossing*-Modells (Kapitel 2.2) für alle Clustergrößen durchgeführt wird. Wie bereits erwähnt, zeigen fast alle Cluster in diesem Größenbereich superatomares Ablenkverhalten bei eingeschaltetem Feld. Lediglich die Sn_NGa -Cluster mit $N = 10$ und 11 zeigen nur eine leichte Verbreiterung der zentralen Strahlkomponente und ein schwaches Ausschmieren in Gradientenrichtung.

Da aus den elektrischen Ablenkdaten hervorgeht, dass es sich bei all diesen Clustern um asymmetrische Rotoren handelt, muss für die Spezies mit $N = 9, 13, 14, 15$ und 16 im Rahmen des *avoided-crossing*-Modells die Wahrscheinlichkeit für einen Spinflip p_{ad} gering sein, sodass für einen Teil der Cluster der Spin beim Passieren des Magnetfelds erhalten bleibt und die im Experiment teilweise beobachtete superatomare Aufspaltung zustande kommt. Diese Wahrscheinlichkeit ist klein, wenn die Abweichung des g -Faktors vom Wert für das freie Elektron gering ist und es dementsprechend nicht verstärkt zu Spin-Rotation-Wechselwirkungen im Cluster kommt. Da die Berechnung der Spin-Rotationskopplungskonstante Δ_{SR} und der darauf basierenden Durchgangswahrscheinlichkeit p_{ad} nach der Curl- (Gleichung 2.17) und Landau-Zener-Formel (Gleichung 2.15), wie in Kapitel 2.2 beschrieben, starke Diskrepanzen zu dem im magnetischen Ablenkexperiment beobachteten superatomaren Verhalten zeigt, wird die Größe p_{ad} als Fitparameter behandelt und durch die Übereinstimmung des simulierten Profils mit den experimentellen Daten ermittelt.

Für die Isomere der beiden Cluster Sn_{10}Ga und Sn_{11}Ga , die kein superatomares Verhalten im Experiment zei-

gen, werden g -Faktoren von $g > 2,0$ berechnet, sodass eine verstärkte Spin-Rotation-Wechselwirkung auftritt. Entsprechend werden für die Simulationen der magnetischen Ablenkung beider Clusterspezies $p_{\text{ad}} = 100 \%$ angenommen. Beide resultierenden Strahlprofile beschreiben die jeweiligen experimentellen Daten in sehr guter Näherung.

Im Gegensatz dazu müssen für die Cluster mit $N = 14, 15$ und 16 zur Beschreibung der superatomaren Komponenten Wahrscheinlichkeiten von $p_{\text{ad}} < 10 \%$ und im Falle der beiden Letzteren sogar kleiner als 1% angenommen werden. Diese geringen Wahrscheinlichkeiten für einen Spinflip entsprechen der Erwartung, da das superatomare Verhalten dieser Cluster als asymmetrische Rotoren aufgrund der hohen Zustandsdichte im Rotations-Zeeman-Diagramm ansonsten im Experiment gequenchet wäre. Entsprechend dazu werden für alle vier Clusterspezies Werte von $g = 2,0$ angenommen. Außer beim Isomer von Sn_{14}Ga weichen die mithilfe der DFT vorhergesagten Werte für den g -Faktor jedoch signifikant davon ab, sodass auch hier angenommen werden muss, dass diese von der quantenchemischen Berechnung nicht richtig vorhergesagt werden. Da ein Teil der superatomaren Aufspaltung bei Sn_{13}Ga ebenfalls erhalten bleibt, kann sogar eine Strukturdiskriminierung durchgeführt werden, wenn die aus der quantenchemischen Rechnung erhaltenen g -Faktoren näherungsweise richtig vorhergesagt werden. Als asymmetrischer Rotor muss die Wahrscheinlichkeit für einen Spinflip gering sein, sodass das Isomer mit einer kleinen Abweichung des berechneten g -Faktors vom Wert des freien Elektrons vorliegen muss. In diesem Fall würde also das Isomer **13-III** am wahrscheinlichsten im Experiment vorliegen, da es die kleinste Abweichung mit $g = 2,04$ aufweist. Es ist jedoch darauf hinzuweisen, dass auch hier zur richtigen Vorhersage des g -Faktors weiterführende quantenchemische Rechnungen über die DFT hinaus durchgeführt werden müssen, um die elektronische Struktur ausreichend gut abbilden zu können.

Für die Beschreibung des experimentellen Ablenkprofils von Sn_9Ga wird auch eine geringere Spinflipwahrscheinlichkeit von $p_{\text{ad}} = 15 \%$ angenommen. Die Aufspaltung der beiden superatomaren Komponenten ist jedoch geringer, sodass die experimentellen Daten nur mit $g = 1,9$ in guter Übereinstimmung beschrieben werden kann. Auch wenn es sich dabei um eine geringe Abweichung vom Wert des freien Elektrons handelt, deutet sie dennoch auf eine erhöhte Spin-Rotations-Wechselwirkung und damit auf eine Spinflipwahrscheinlichkeit von etwa 100% hin. Das bedeutet, dass die hier gezeigten experimentellen Daten für Sn_9Ga nicht im Rahmen des *avoided-crossing*-Modells erklärt werden können. Um diese Beobachtung genauer untersuchen zu können, bietet es sich an für diesen Cluster temperaturabhängige magnetische Ablenkmessungen durchzuführen und die einseitige Verschiebung der Curie-Komponente mithilfe des Curie-Gesetzes auszuwerten [112]. Da der Cluster mit hoher Wahrscheinlichkeit als Dublett vorliegt, ist die Spinmultiplizität bekannt und es kann eine zusätzliche Bestimmung des g -Faktors erfolgen. Des Weiteren würden auch in diesem Fall weiterführende quantenchemische Berechnungen helfen, die magnetischen Eigenschaften besser zu verstehen und womöglich den hier diskutierten Widerspruch mit dem *avoided-crossing*-Modell aufzuklären.

Die systematische Untersuchung der magnetischen Ablenkung von Sn_NGa -Clustern mit $N = 9 - 16$ in Bezug auf die Clustergröße und das superatomare Verhalten zeigt, dass das magnetische Ablenkverhalten auch hier stark von der Anzahl der diamagnetischen Sn-Atome im Käfig abhängt, obwohl die Spinmultiplizität gleich bleibt. Zudem konnten im Vergleich zu anderen einfach dotierten Sn-Clustern sehr viele Spezies beobachtet werden, bei denen das superatomare Verhalten im Magnetfeld trotz ihrer asymmetrischen Struktur und damit hohen Zustandsdichte teilweise erhalten bleibt. Dadurch können diese Systeme besonders interessant sein für zukünftige Anwendung als Nanomaterialien in der Sensorik, der Katalyse oder der Spintronik [175–177].

7 Ausblick

Die im vorherigen Kapitel vorgestellten Ergebnisse haben gezeigt, dass die dielektrischen Eigenschaften stark von der Anzahl der Tetrelatome abhängen, wobei für Si- und Ge-Cluster ein prolates Wachstum über sich wiederholende Strukturbausteine stattfindet, bevor quasi-sphärische Cluster gebildet werden, die immer noch ein elektrisches Dipolmoment aufweisen und außer im Fall von Pb-Clustern deutlich stärker als der Festkörper polarisierbar sind. Dadurch sind die Cluster sehr interessant für mögliche Anwendungen, zum Beispiel als Sensoren, zur Miniaturisierung von integrierten Schaltungen oder für Solarzellen [3, 7].

Die Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften von einfach dotierten Sn-Clustern haben gezeigt, dass das Ablenkverhalten sowohl stark von der Anzahl der diamagnetischen Sn-Atome im Käfig, aber auch vom paramagnetischen Dotierungsatom abhängt. Auch wenn für viele der hier präsentierten einfach dotierten Sn-Cluster teilweise superatomares Verhalten und damit hohe Spin-Dekohärenzzeiten beobachtet werden konnte, sind aus den experimentellen Ergebnissen dennoch zwei prinzipielle Problematiken deutlich geworden, die eine mögliche Anwendung dieser Systeme in der Spintronik in Frage stellen: Zum einen konnte neben dem Sn_{12}Mn kein anderes System beobachtet werden, das übermäßig superatomares Verhalten im Magnetfeld zeigt, da alle Cluster Spinflips im Magnetfeld erfahren und damit die Spin-Dekohärenzzeiten vermindert werden. Zum anderen existieren für manche Spezies verschiedene Strukturisomere mit ganz unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften gleichzeitig im Molekularstrahl, wodurch nicht nur die Interpretation der experimentellen Ergebnisse, sondern auch die Herstellung von Anordnungen atompräziser Cluster [24–26] für mögliche Anwendungen erschwert wird. Deshalb soll in diesem Kapitel jeweils ein Ansatz vorgestellt werden, mit dem diese Effekte genauer untersucht und verstanden werden können.

7.1 Weiterführende Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften

Quantenchemische Berechnungen Zusammenfassend kann aus den in dieser Arbeit gezeigten magnetischen Ablenkexperimenten geschlossen werden, dass das beobachtete Quenchen des superatomaren Verhaltens in einfach dotierten Sn-Clustern auf Spinflips im Magnetfeld zurückzuführen ist, die entweder aufgrund der hohen Anzahl an verbotenen Kreuzungen oder durch das Auftreten von zusätzlichen Spin-Bahn-Wechselwirkungen stattfinden. Die Wahrscheinlichkeit für das Auftreten von solchen Spinflips konnte bereits für sphärische, einfach dotierte Pb_{12} -Cluster mithilfe von Multireferenzmethoden genauer untersucht werden [97]. Aus den Ergebnissen dieser Rechnungen konnte geschlossen werden, dass das Wechselspiel aus der geometrischen und elektronischen Struktur des Clusters den Wert des g -Faktors und damit die Wahrscheinlichkeit für adiabatische Übergänge an den verbotenen Kreuzungen massiv beeinflusst. Die sehr aufwendigen Berechnungen konnten für diese Systeme durchgeführt werden, da aufgrund ihrer sphärischen Struktur viele Orbitale entartet sind und somit der Rechenaufwand minimiert ist. Für nicht sphärische Systeme ist diese Berechnung deutlich zeit- und ressourcenintensiver, wodurch es mit den zur Zeit der Entstehung dieser Arbeit verfügbaren Rechenleistungen teilweise gar nicht möglich ist, die elektronischen Strukturen ausreichend genau abzubilden. Durch die Erweiterung des Hochleistungsrechner der TU Darmstadt, Lichtenberg II, ist es jedoch inzwischen möglich, die magnetischen Eigenschaften für nicht sphärische Cluster mit Hilfe von CASSCF-Rechnungen genauer zu studieren, wobei die Rechenzeit immer noch sehr hoch ist. Auch dadurch, dass für die magnetischen Eigenschaften von Metallclustern in der Literatur kaum oder gar keine Benchmarkrechnungen existieren, müssen hierbei große verschiedene aktive Räume getestet und anhand von experimentellen Daten evaluiert werden, was ebenfalls sehr zeitintensiv ist. Damit wird aber in Zukunft ein

tiefgehendes Verständnis für die elektronischen Eigenschaften und damit auch den g -Faktor für andere paramagnetisch dotierte Tetrelcluster ermöglicht.

Effektivere Abkühlung der Rotationstemperatur Die Anzahl der verbotenen Kreuzungen im Rotations-Zeeman-Diagramm eines Cluster ist qualitativ auch ohne quantenchemische Rechnungen verständlich, da sie von der Menge der angeregten Rotationsniveaus abhängt. Diese kann für alle Cluster reduziert werden, indem die Rotationstemperatur im Experiment minimiert wird, beispielsweise indem das He-Buffergas vorgekühlt wird und die Verweilzeit in der gekühlten Düse durch eine alternative Anordnung des VerdampfungsLasers zum Probenstab erhöht wird. Eine solche kürzlich vorgestellte Laservedampfungsquelle zur Untersuchung von Metallclustern, in der beide diese Ansätze umgesetzt sind, ermöglicht eine Präparation von Clustern mit Geschwindigkeiten von unter 250 ms^{-1} [178], was auf eine sehr effektive Abkühlung der Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade [53] hindeutet. Es muss dabei jedoch beachtet werden, dass die Zustandsdichte bei einer Reduktion der Rotationstemperatur auf 1 K in dotierten Sn-Cluster immer noch so hoch ist, dass viele dieser Cluster mindestens eine verbotene Kreuzung durchlaufen und somit ein Teil des superatomaren Verhaltens gequencht wird [106].

Paramagnetische Dotierung von Ge-Clustern Ein weiterer Ansatz, um verstärkt superatomares Verhalten zu beobachten, wäre es, leichtere Tetrelcluster wie zum Beispiel Germanium einfach paramagnetisch zu dotieren. Durch die 40 % kleinere Masse von Ge im Vergleich zu Sn sind die Rotationskonstanten von Ge-Clustern gleicher Größe und ähnlicher geometrischer Struktur deutlich größer als die von Sn-Cluster. Damit vergrößert sich der Abstand der Rotationsniveaus und die Kreuzungsdichte im Rotations-Zeeman-Diagramm nimmt ab. Außerdem hat Ge den Vorteil, dass es nur halb so viele stabile Isotope aufweist und dadurch die Massenzuordnung im Flugzeitmassenspektrometer erleichtert ist. Zudem sind auch die Schwingungsfrequenzen bei Clustern mit kleinerer Masse prinzipiell höher, sodass Experimente eher im Schwingungsgrundzustand durchgeführt werden können. Aus diesem Grund sind erste magnetische Ablenkmessungen an Ge_NMn -Clustern erfolgt. Da jedoch die Probensynthese sehr herausfordernd ist, ist die Qualität des Stabs nicht besonders gut und es konnten nur die Cluster mit $N = 14$ und 15 im Experiment studiert werden. Zudem ist die Probe stark verunreinigt.

Die resultierenden Strahlprofile bei $T_{\text{nozzle}} = 16 \text{ K}$ von Ge_{14}Mn und Ge_{15}Mn (mittig) sind den entsprechenden Ablenkprofilen der Sn_{14}Mn - und Sn_{15}Mn Cluster (unten) in Abbildung 7.1 gegenübergestellt. Mithilfe einer Fitfunktion (schwarze gestrichelte Linie) bestehend aus mehreren Gauß-Funktionen wurde für die dotierten Ge-Cluster ein experimenteller g -Faktor bestimmt, der ebenfalls aufgeführt ist. Die aus quantenchemischen Rechnungen ermittelten geometrischen Strukturen (oben) sind mit ihrer Isomerbezeichnung, der Punktgruppe in Klammern, der relativen Energie zum GM in eV, der Spinmultiplizität, dem elektrischen Dipolmoment in Debye und der niedrigsten Schwingungsmode in cm^{-1} abgebildet. Zusätzlich ist für Sn_{15}Mn die Auftragung der temperaturabhängigen Verschiebung der Curie-Komponente dargestellt.

Im Falle des Clusters Ge_{14}Mn wird exakt dieselbe Struktur mit C_{2v} -Symmetrie und einer Multiplizität von $S = 1/2$ wie bei Sn_{14}Mn erhalten. Dennoch wird im experimentellen Strahlprofil ein kleinerer relativer Anteil der Cluster von etwa 48 % (im Vergleich zu 58 % bei Sn_{14}Mn) superatomar abgelenkt. Diese Beobachtung kann dadurch erklärt werden, dass der aus dem Experiment extrahierte g -Faktor von Ge_{14}Mn mit einem Wert von $g = 1,73$ stark von zwei abweicht und damit eine erhöhte Spin-Rotations-Kopplung vorliegt, durch die die Wahrscheinlichkeit eines Spinflips im Vergleich zu Sn_{14}Mn ($g = 2$) vergrößert ist. Durch die asymmetrische Struktur ist die Dichte an verbotenen Kreuzungen demnach selbst bei den größeren Abständen der Rotationsniveaus im dotierten Ge-Cluster so hoch, dass genügend Spinflips stattfinden und das superatomare Verhalten stärker gequencht wird als bei dem analog dotierten Sn-Cluster. Dass bei dieser Abweichung des g -Faktors überhaupt noch eine superatomare Aufspaltung im magnetischen Ablenkprofil von Ge_{14}Mn beobachtet werden

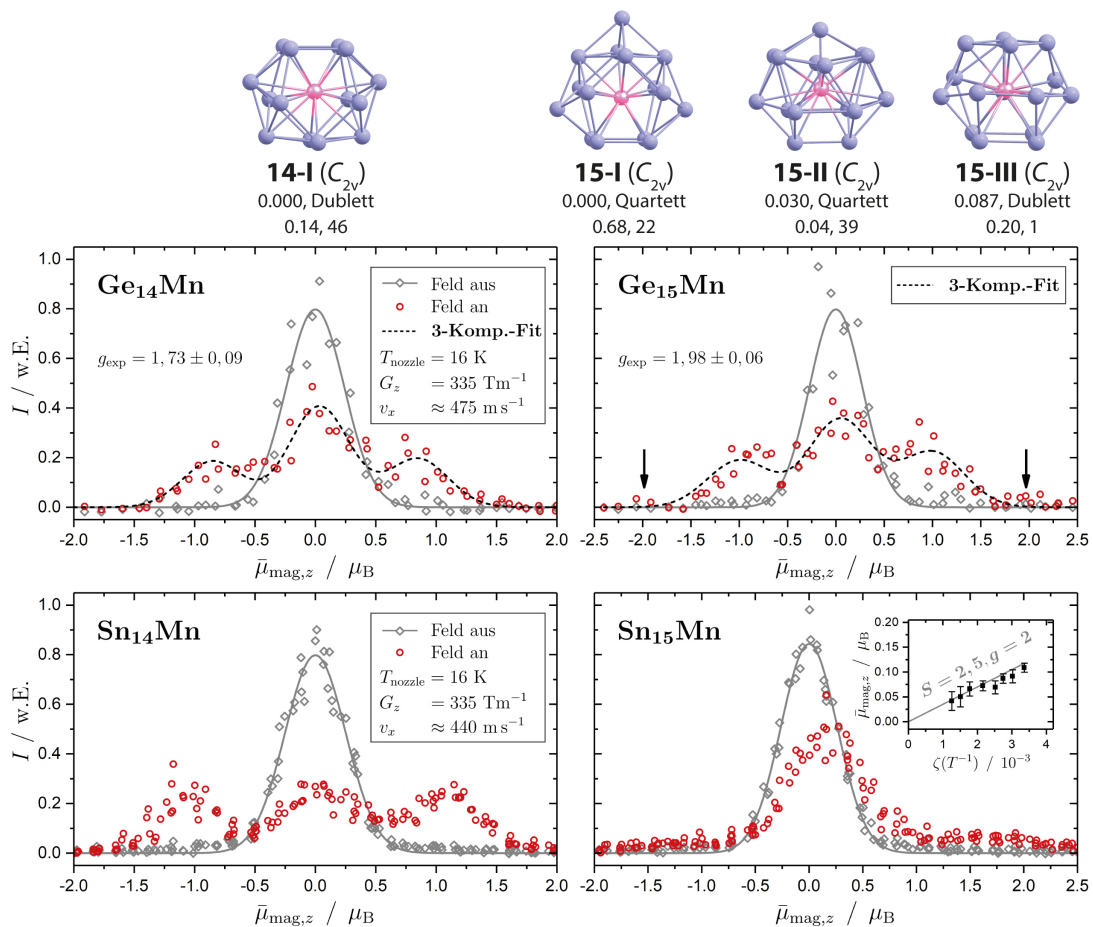


Abbildung 7.1: Aus quantenchemischen Rechnungen ermittelte geometrische Strukturen (oben) von Ge_{14}Mn und Ge_{15}Mn mit ihrer Isomerbezeichnung, der Punktgruppen in Klammern, der relativen Energie zum GM in eV, der Spinmultiplizität, dem elektrischen Dipolmoment in Debye und der niedrigsten Schwingungsmode in cm^{-1} . Mittig sind die experimentell ermittelten magnetischen Ablenkprofile bei $T_{\text{nozzle}} = 16 \text{ K}$ von Ge_NMn mit $N = 14$ und 15 gezeigt. Zusätzlich wird hier jeweils eine Fitfunktion (schwarze gestrichelte Linie) bestehend aus mehreren Gauß-Funktionen angepasst, um die experimentellen g -Faktoren g_{exp} zu extrahieren, die ebenfalls gelistet sind. Unten sind die experimentellen magnetischen Ablenkprofile der analog dotierten Sn-Cluster gezeigt. Im Einschub bei Sn_{15}Mn ist zusätzlich die temperaturabhängige Verschiebung der Curie-Komponente dargestellt, da daraus eine Spinmultiplizität von $S = 5/2$ und ein g -Faktor von $g = 2$ ermittelt werden kann. Die magnetischen Eigenschaften von Sn_{14}Mn sind ausführlich in [112] diskutiert.

kann, deutet darauf hin, dass der größere Abstand der Rotationsniveaus trotzdem die Anzahl an verbotenen Kreuzungen stark verringert. Zudem zeigt der direkte Vergleich zwischen Ge_{14}Mn und Sn_{14}Mn , dass die magnetischen Eigenschaften bei derselben geometrischen Struktur nicht nur vom Dotieratom [112] sondern auch stark vom diamagnetischen Käfigelement abhängen. Eine zukünftige Aufgabe wird es jedoch sein, die Reduktion im g -Faktor mit weiterführenden quantenchemischen Methoden zu verstehen.

Beim Cluster Ge_{15}Mn werden drei Isomere im relevanten Energiebereich vorhergesagt, wobei eines davon als Dublett ($S = 1/2$, $\Delta E = 0,09 \text{ eV}$) und die anderen beiden als Quartett ($S = 3/2$, $\Delta E = 0,00 \text{ eV}$ und $0,03 \text{ eV}$) vorliegen. Auf den ersten Blick scheint es, als würde das Dublett im Molekularstrahl präsent sein, da der Molekularstrahl in zwei superatomare Strahlkomponenten mit einem g -Faktor von etwa 2,0 aufspaltet. Jedoch können zusätzliche Strahlkomponenten mit sehr niedriger Intensität bei etwa $2 \mu_B$ ausgemacht werden,

welche nur von Clustern in höheren Spinzuständen verursacht werden können. Dass die Intensitäten dieser Komponenten dabei so stark vermindert sind, könnte zum einen daraus resultieren, dass ein zweites Isomer mit höherer Spinmultiplizität vorliegt, das energetisch knapp über dem GM liegt und bei der Düsenteperatur minimal populiert ist. Zum anderen könnte der Cluster generell mit einer höheren Spinmultiplizität vorliegen und Nullfeldeffekte führen dazu, dass die höheren Spinzustände bei der niedrigen Düsenteperatur nur minimal populiert sind. Diese Effekte treten jedoch verstärkt bei Spin-Bahn-Wechselwirkungen auf, die bei der hier beobachteten geringen Abweichung des Werts für den g -Faktor eines freien Elektrons jedoch nicht erwartet werden. Für eine eindeutige Diskriminierung der Spinmultiplizität und der geometrischen Strukturen müssen dennoch temperaturabhängige Messungen zur Bestimmung der einseitigen Verschiebung der Curie-Komponente und elektrische Ablenkexperimente durchgeführt werden. Aus den experimentellen Daten wird jedoch deutlich, dass Ge_{15}Mn effektiv eine niedrigere Multiplizität aufweist als der Sn_{15}Mn -Cluster, der auf der Basis der temperaturabhängigen Verschiebung der Curie-Komponenten als Sextett, $S = 5/2$, identifiziert werden kann. Der experimentelle g -Faktor beträgt bei beiden Clusterspezies etwa 2,0, sodass angenommen wird, dass es kaum zu Spin-Bahn-Wechselwirkungen kommt und die meisten verbotenen Kreuzungen ohne Spinflip durchlaufen werden. Dass es bei Ge_{15}Mn im Gegensatz zum Sn-Analogen zur superatomaren Aufspaltung kommt, liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit daran, dass durch die niedrigere Spinmultiplizität von Ge_{15}Mn die Rotationsniveaus im Magnetfeld in weniger energetische Zustände aufspalten und damit die Dichte an verbotenen Kreuzungen im Vergleich zum Sn_{15}Mn -Cluster vermindert ist. Dennoch ist deren Anzahl durch die asymmetrische Struktur noch hoch genug, dass ein Teil der superatomaren Aufspaltung gequench ist. Im Gegensatz zur Analyse des Strahlprofils von Ge_{14}Mn kann hier also beobachtet werden, dass durch das Austauschen des Käfigatoms zusätzlich zur Verringerung der Zustandsdichte im Rotations-Zeeman-Diagramm die Spinmultiplizität verringert wird.

Durch diese verringerte Zustandsdichte kann vermutet werden, dass für beispielsweise die Cluster Ge_{12}Mn und Ge_{12}Al , für die sphärische Geometrien mit I_h - und T_h -Symmetrie vorhergesagt werden [97], unabhängig von ihrer Spinmultiplizität fast ausschließlich superatomare Aufspaltung im inhomogenen Magnetfeld beobachtet werden kann. Es ist demnach empfehlenswert, diese Cluster auf superatomares Verhalten in magnetischen Ablenkexperimenten zu untersuchen, da sie im Fall einer ausschließlich vorhandenen superatomaren Aufspaltung besonders interessant für technische Anwendungen in beispielsweise der Quanteninformationstechnik wären. Zusätzlich zeigt die magnetische Ablenkung des asymmetrischen Ge_{15}Mn im Vergleich zum analogen Sn-Cluster aber auch, dass der diamagnetische Käfig einen starken Einfluss auf die elektronische Struktur der Cluster hat. Es bietet sich also ebenfalls an, eine systematische Untersuchung von generell einfach dotierten paramagnetischen Ge-Clustern durchzuführen, die zur Vertiefung des Verständnisses des Wechselspiels von der elektronischen Struktur und der magnetischen Eigenschaften beitragen würde.

7.2 Messungen an isomeraselektierten Clusterstrahlen

Bei der Untersuchung von einigen einfach dotierten Sn-Clustern konnte beobachtet werden, dass zwei Strukturisomere gleichzeitig im Molekularstrahl existieren, die unterschiedliche magnetische Eigenschaften aufweisen, wodurch nicht nur die Interpretation der experimentellen Ergebnisse, sondern auch die Herstellung von Anordnungen atompräziser Cluster für mögliche Anwendungen in der Spintronik erschwert wird. Hierbei konnte bereits gezeigt werden, dass die beiden Isomere aufgrund ihrer verschiedenen elektrischen oder magnetischen Eigenschaften räumlich voneinander separiert werden können. Dieses Phänomen wurde nicht nur bei den zuvor vorgestellten Triel-dotierten Sn_{12} -Clustern beobachtet, sondern auch bei den Ablenkmessungen von Sn_{12}Fe . Im elektrischen Ablenkexperiment zeigt dieser Cluster ebenfalls eine unpolare und eine stark verbreiterte polare Komponente, die etwa 18 % der gesamten Intensität ausmacht. Beim ungewöhnlich asymmetrisch aufgespaltenen magnetischen Ablenkprofil fällt neben superatomaren Komponenten auch eine nur

einseitig verschobene Komponente in der Strahlmitte auf, die entweder auf Cluster im Spinzustand $m_S = 0$, auf thermisch angeregte Cluster oder ein diamagnetisches Isomer hinweist. Das elektrische und magnetische Strahlprofil (oben) sind in Abbildung 7.2 abgebildet. Zusätzlich wurde die magnetische Ablenkung an dem mit unpolarer Fraktion angereicherten Molekularstrahl (siehe Kapitel 4.2) durchgeführt. Das resultierende Strahlprofil ist ebenfalls in der Abbildung 7.2 (unten) dargestellt.

Die Untersuchung mit beiden inhomogenen Feldern in Kombination zeigt, dass sich beim Abblocken der

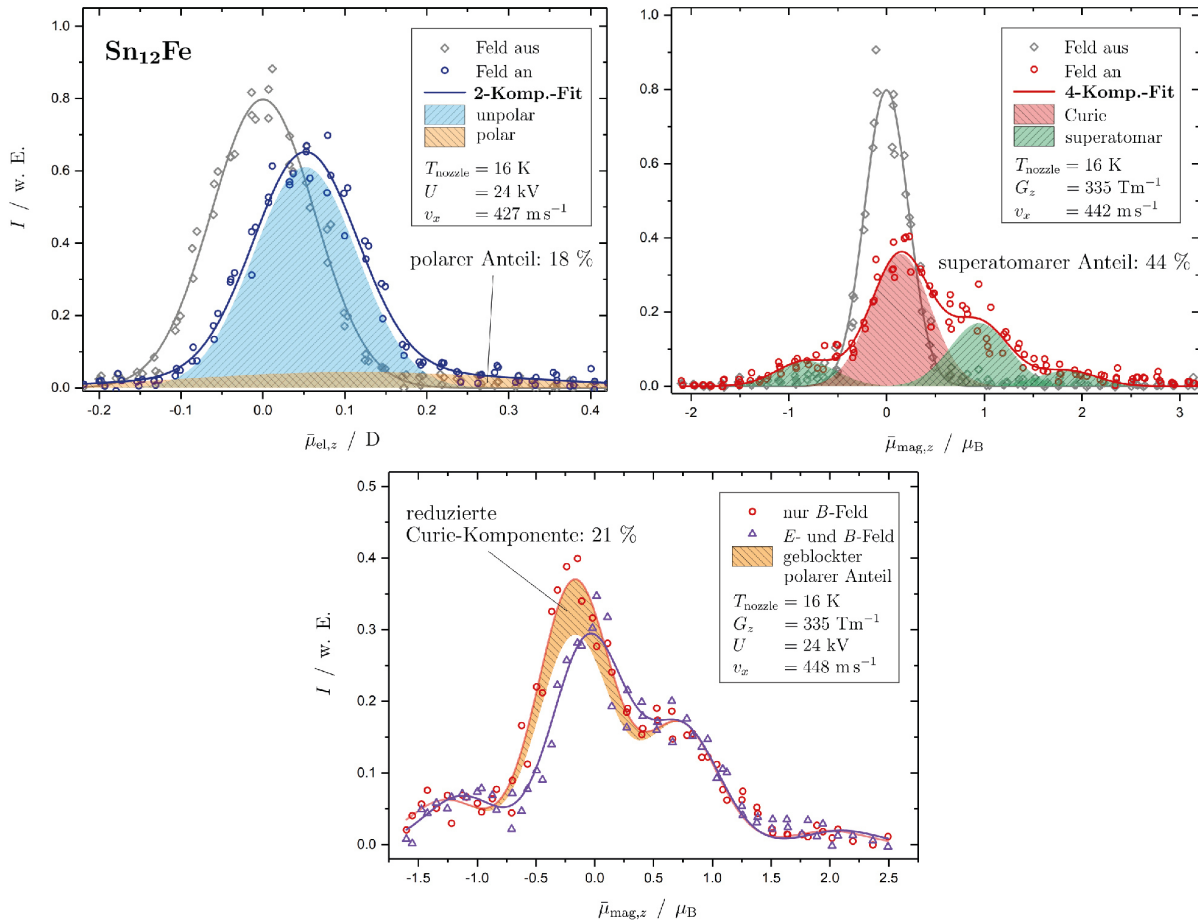


Abbildung 7.2: Ablenkprofile von Sn_{12}Fe bei $T_{\text{nozzle}} = 16 \text{ K}$ mit elektrischem Feld (oben links), magnetischen Feld (oben rechts) und einer Kombination aus beiden Feldern (unten). Die unpolare Fraktion ist in hellblau markiert, während die polare Komponente in orange dargestellt ist. Im magnetischen Ablenkprofil sind die superatomaren Komponenten in grün und die magnetisch nahezu unabgelenkte Komponente in der Strahlmitte in rot dargestellt. Diese Komponente resultiert entweder von Clustern im Spinzustand $m_S = 0$, von thermisch angeregten Clustern oder einem diamagnetischen Isomer (Curie-Komponente). Im Strahlprofil aus der kombinierten Ablenkungsmessung ist die Reduktion der mittleren Strahlkomponente in orange dargestellt, da diese Intensitätsabnahme auf die polare Fraktion zurückgeführt werden kann [110].

polaren Komponente nur die Intensität in der Strahlmitte um etwa 21 % verringert (orangene Fläche). Daraus kann geschlossen werden, dass auch hier zwei Strukturisomere mit unterschiedlichen magnetischen Eigenschaften vorliegen. Die unterschiedlichen Zahlenwerte für den Anteil der polaren Komponente in den beiden Experimenten sind darauf zurückzuführen, dass die Quellenparameter in den beiden Messungen leicht

unterschiedlich waren. Der Unterschied im Anteil der polaren Fraktion und der Curie-Komponente resultiert wiederum daraus, dass zur Intensität in der Strahlmitte auch thermisch angeregte Spezies des unpolaren und damit vermeintlich magnetischen Isomers, aber auch Cluster im Spinzustand $m_S = 0$, beitragen können. Das Problem bei der kombinierten Ablenkmessung mit dem elektrischen und magnetischen Feld ist, dass die Struktur des zweiten Isomers bisher nicht eindeutig geklärt werden kann [99]. Dafür sind weitere isomeraselektierte Experimente notwendig, durch die dann nicht nur die Struktur des zweiten Isomers ermittelt, sondern womöglich auch ein besseres Verständnis für das Clusterwachstum in Laserverdampfungsquellen im Allgemeinen erlangt werden könnte. Hierfür ist es zunächst denkbar, eine doppelte elektrische Ablenkmessung durchzuführen, bei der durch das erste inhomogene elektrische Feld die beiden Isomere räumlich getrennt und daraufhin im zweiten Feld die elektrische Ablenkung des unpolaren Isomers separat noch einmal abgefragt werden kann. Zeigt das zweite elektrische Ablenkprofil des mit unpolarer Fraktion angereicherten Molekularstrahls wieder ein Ausschmieren des Strahlprofils in Gradientenrichtung, liegen keine zwei unterschiedlichen Isomere vor, da das polare Isomer bereits herausgefiltert wurde. Es kann somit durch eine einfache Messung eindeutig geklärt werden, ob bei einer bestimmten Clusterspezies zwei Strukturisomere gleichzeitig im Molekularstrahl präsent sind, auch wenn der Cluster nicht superatomar im Magnetfeld aufspalten sollte. Diese neuartige Elektrodenanordnung dient entsprechend nur zur Überprüfung, ob zwei Strukturisomere für eine Clustergröße im Molekularstrahl präsent sind, erleichtert die Strukturdiskriminierung jedoch nicht. Dafür müssen andere Experimente oder weitere Modifikationen des Ablenkexperiments durchgeführt werden. Zum einen ist es möglich, die Cluster, bei denen zwei Strukturisomere bereits beobachtet wurden, spektroskopisch zu untersuchen. So konnten bereits im Fall von Sn_{12} die zwei im elektrischen Ablenkexperiment beobachteten Fraktionen einerseits durch photoinduzierte Dissoziationsmessungen [70] aber auch durch die Messung von Ionenausbeutekurven [179] eindeutig zwei vorhergesagten Strukturisomeren zugeordnet werden. Hierfür müssen sich jedoch die Absorptions- und Ionisationsquerschnitte der beiden Isomere stark genug voneinander unterscheiden. Ist das wie zum Beispiel beim Sn_8 und Sn_{11} [179] nicht der Fall, können die beiden Isomere zunächst mit einem inhomogenen elektrischen oder magnetischen Feld räumlich voneinander getrennt und mithilfe eines weiteren Kollimators herausgefiltert werden. Es folgt eine Messung der Absorptionsquerschnitte oder Ionisationspotentiale am isomeraselektierten Molekularstrahl. Werden diese Eigenschaften abwechselnd am gesamten und isomeraselektierten Strahl abgefragt und untereinander verglichen, ist es denkbar, eine Strukturaufklärung der einzelnen Isomere durchzuführen. Das würde zum einen helfen, die zuvor beobachteten magnetischen Eigenschaften besser verstehen zu können, da man einen direkten Vergleich der elektronischen und geometrischen Struktur zweier Isomere mit gleicher chemischen Zusammensetzung hat. Zum anderen wird dadurch das Verständnis des Clusterwachstums in Laserverdampfungsquellen vertieft.

Literaturverzeichnis

- [1] R. P. Feynman, *There's Plenty of Room at the Bottom*, J. Microelectromech. Syst. **1**, 60–66 (1992).
- [2] E. Roduner, *Nanosopic Materials - Size-Dependent Phenomena* (Royal Society of Chemistry, Cambridge, 2006).
- [3] M. Nayfeh, *Fundamentals and Applications of Nano Silicon in Plasmonics and Fullerenes* (Elsevier, 2018).
- [4] P. Jena und W. A. Castleman Jr., Hrsg., *Nanoclusters: A Bridge across Disciplines* (Amsterdam, 2010).
- [5] W. DeHeer, *The physics of simple metal clusters*: Rev. Mod. Phys. **65**, 611–676 (1993).
- [6] E. Roduner, *Size matters: Why nanomaterials are different*, Chem. Soc. Rev. **35**, 583–592 (2006).
- [7] N. Koshida, Hrsg., *Device Applications of Silicon Nanocrystals and Nanostructures*, Nanostructure Science and Technology (Springer US, 2009).
- [8] K. D. Sattler, Hrsg., *Handbook of Nanophysics: Functional Nanomaterials*, Bd. 5 (CRC Press, 2011).
- [9] K. Jackson und J. Jellinek, *Si clusters are more metallic than bulk Si*, J. Chem. Phys. **145**, 244302 (2016).
- [10] 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. **25**, 13376–13382 (2023).
- [11] T. Thomson et al., *Structural and magnetic model of self-assembled FePt nanoparticle arrays*, J. Appl. Phys. **96**, 1197–1201 (2004).
- [12] J. Puebla et al., *Spintronic devices for energy-efficient data storage and energy harvesting*, Comms. Mat. **1**, 1–9 (2020).
- [13] K. D. Sattler, Hrsg., *Handbook of Nanophysics: Nanomedicine and Nanorobotics* (CRC Press, Boca Raton, 2011).
- [14] F. Meier, J. Levy und D. Loss, *Quantum Computing with Spin Cluster Qubits*, Phys. Rev. Lett. **90**, 047901 (2003).
- [15] V. Kumar und Y. Kawazoe, *Metal-doped magic clusters of Si, Ge, and Sn: The finding of a magnetic superatom*, Appl. Phys. Lett. **83**, 2677–2679 (2003).
- [16] L. F. Cui et al., *Sn₁₂²⁻: Stannaspherene*, J. Am. Chem. Soc. **128**, 8390–8391 (2006).
- [17] L. F. Cui et al., *Pb₁₂²⁻: Plumbaspherene*, J. Phys. Chem. A **110**, 10169–10172 (2006).
- [18] J. Zhao et al., *Magnetic properties of atomic clusters and endohedral metallofullerenes*, Coord. Chem. Rev. **289-290**, 315–340 (2015).
- [19] V. Arcisauskaite et al., *Electronic properties of endohedral clusters of group 14*, Struct. Bond. **169**, 181–198 (2016).
- [20] H. W. Kroto et al., *C₆₀: Buckminsterfullerene*, Nature **318**, 162–163 (1985).
- [21] 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).
- [22] A. A. Popov, S. Yang und L. Dunsch, *Endohedral Fullerenes*, Chem. Rev. **113**, 5989–6113 (2013).

-
- [23] H. Tsunoyama et al., *Development of Integrated Dry–Wet Synthesis Method for Metal Encapsulating Silicon Cage Superatoms of $M@Si_{16}$ ($M = Ti$ and Ta)*, *J. Phys. Chem. C* **121**, 20507–20516 (2017).
- [24] S. Lenz et al., *Measurement of quantum coherence in thin films of molecular quantum bits without post-processing*, *Chem. Commun.* **55**, 7163–7166 (2019).
- [25] A. Urtizbera et al., *A Porphyrin Spin Qubit and Its 2D Framework Nanosheets*, *Adv. Func. Mater.* **28**, 1801695 (2018).
- [26] W. Harneit, *Spin Quantum Computing with Endohedral Fullerenes*, hrsg. von A. A. Popov (Springer-Verlag, Berlin, 2017).
- [27] J. A. Becker und W. A. De Heer, *The Ferromagnetism of Iron and Nickel Clusters in a Molecular Beam*, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96**, 1237–1243 (1992).
- [28] I. M. Billas, A. Châtelain und W. A. De Heer, *Magnetism from the atom to the bulk in iron cobalt, and nickel clusters*, *Science (80-.)*. **265**, 1682–1684 (1994).
- [29] R. Antoine et al., *Application of Molecular Beam Deflection Time-of-Flight Mass Spectrometry to Peptide Analysis*, *Anal. Chem.* **75**, 5512–5516 (2003).
- [30] R. Schäfer und P. C. Schmidt, Hrsg., *Methods in Physical Chemistry* (Wiley, Apr. 2012).
- [31] R. Schäfer und S. Heiles, *Dielectric Properties of Isolated Clusters: Beam Deflection Studies* (Springer, 2014).
- [32] D. J. Merthe und V. V. Kresin, *Electrostatic Deflection of a Molecular Beam of Massive Neutral Particles: Fully Field-Oriented Polar Molecules within Superfluid Nanodroplets*, *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, 4879–4883 (2016).
- [33] W. A. De Heer, P. Milani und A. Chtelain, *Nonjellium-to-jellium transition in aluminum cluster polarizabilities*, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2834–2836 (1989).
- [34] J. Bowlan, A. Liang und W. A. De Heer, *How metallic are small sodium clusters?*, *Phys. Rev. Lett.* **106**, 043401 (2011).
- [35] M. B. Knickelbein, *Electric dipole polarizabilities of Ni_{12-58}* , *J. Chem. Phys.* **115**, 5957–5964 (2001).
- [36] X. Zhang et al., *On the existence of designer magnetic superatoms*, *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 4856–4861 (2013).
- [37] A. W. Castleman und S. N. Khanna, *Clusters, Superatoms, and Building Blocks of New Materials*, *J. Phys. Chem. C* **113**, 2664–2675 (2009).
- [38] U. Rohrmann und R. Schäfer, *Stern-Gerlach Experiments on $Mn@Sn_{12}$: Identification of a Paramagnetic Superatom and Vibrationally Induced Spin Orientation*, *Phys. Rev. Lett.* **111**, 133401 (2013).
- [39] 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).
- [40] J. T. A. Gilmour et al., *Superatomic states in nickel clusters: Revising the prospects for transition metal based superatoms*, *J. Chem. Phys.* **147**, 154307 (2017).
- [41] J. Stark, *Beobachtungen über den Effekt des elektrischen Feldes auf Spektrallinien. I. Quereffekt*, *Ann. Phys.* **348**, 965–982 (1914).
- [42] K. D. Bonin und V. V. Kresin, *Electric-Dipole Polarizabilities of Atoms, Molecules, and Clusters* (World Scientific Publishing, Singapore, 1997).
- [43] H. Lueken, *Magnetochemie* (B. G. Teubner, Stuttgart, 1999).
- [44] M. Getzlaff, *Fundamentals of Magnetism*, 1. (Springer Verlag, Heidelberg, 2008).

-
- [45] S. Heiles und R. Schäfer, *Dielectric Properties of Isolated Clusters*, SpringerBriefs in Molecular Science (Springer, 2014).
- [46] G. Maroulis, Hrsg., *Atoms, Molecules and Clusters in Electric Fields*, 1. (Imperial College Press, London, 2006).
- [47] U. Rohrmann, *Das magnetische Verhalten Mangan-dotierter Zinncluster*, Dissertation (Technische Universität Darmstadt, 2014).
- [48] P. Schwerdtfeger et al., *Breakdown of the pseudopotential approximation for magnetizabilities and electric multipole moments: Test calculations for Au, AuF, and Sn_n cluster (n ≤ 20)*, J. Chem. Phys. **134**, 204102 (2011).
- [49] S. Schäfer et al., *Polarizabilities of Ba and Ba₂: Comparison of molecular beam experiments with relativistic quantum chemistry*, Phys. Rev. A **76**, 052515 (2007).
- [50] R. S. Title und K. F. Smith, *The hyperfine structure of ²⁰⁹Bi*, Phil. Mag. **5**, 1281–1289 (1960).
- [51] 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).
- [52] Z. Y. Liu et al., *Consideration of possible mass and velocity corrections to magnetic cluster experiments*, Phys. Rev. A **67**, 033202 (2003).
- [53] 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).
- [54] K. D. Sattler, Hrsg., *Handbook of Nanophysics Handbook: Clusters and Fullerenes* (CRC Press, Boca Raton, 2011).
- [55] G. F. Bertsch und K. Yabana, *Cold cluster ferromagnetism*, Phys. Rev. A **49**, 1930–1932 (1994).
- [56] C. H. Townes und A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy* (Dover Publications, Inc., Mineola, NY, 1975).
- [57] H. W. Kroto, *Molecular Rotation Spectroscopy* (Dover Publications, Inc., Mineola, NY, 2003).
- [58] N. F. Ramsey, *Molecular Beams* (Oxford University Press, Oxford, 1990).
- [59] F. B. Dunning und R. G. Hulet, Hrsg., *Atomic, Molecular, and Optical Physics: Atoms and Molecules* (Academic Press, New York, 1996).
- [60] 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).
- [61] P. Schwerdtfeger und J. K. Nagle, *2018 Table of static dipole polarizabilities of the neutral elements in the periodic table*, Mol. Phys. **117**, 1200–1225 (2019).
- [62] L. Ma et al., *Measured atomic ground-state polarizabilities of 35 metallic elements*, Phys. Rev. A **91**, 010501 (2015).
- [63] M. Gleditzsch, *Dotierung von nanoskaligen Zinn-Clustern: Molekularstrahlexperimente und Dichtefunktionaltheorie*, Dissertation (TU Darmstadt, 2020).
- [64] M. Broyer et al., *From clusters to biomolecules: electric dipole, structure and dynamics*, Phys. Scr. **76**, C135–C139 (2007).
- [65] S. Schäfer et al., *Electric deflection studies on lead clusters*, J. Chem. Phys. **129**, 044304 (2008).
- [66] S. Schäfer, S. Heiles und S. Schäfer, *On the dipole moment probability density distribution of rigid rotors*, J. Chem. Phys. **eingereicht** (2024).

-
- [67] 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**, 1–16 (2011).
- [68] 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).
- [69] M. Gleditzsch et al., *Doping effects on the geometric and electronic structure of tin clusters*, Phys. Chem. Chem. Phys. **21**, 24478–24488 (2019).
- [70] A. Lehr et al., *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).
- [71] R. Schäfer et al., *Polarizabilities of Isolated Semiconductor Clusters*, Phys. Rev. Lett. **76**, 471–474 (1996).
- [72] M. B. Knickelbein, *Electric dipole polarizabilities of Nb_{2-27}* , J. Chem. Phys. **118**, 6230–6233 (2003).
- [73] M. K. Beyer und M. B. Knickelbein, *Electric deflection studies of rhodium clusters*, J. Chem. Phys. **126**, 104301 (2007).
- [74] S. M. Kast, S. Schäfer und R. Schäfer, *Thermally induced polarizabilities and dipole moments of small tin clusters*, J. Chem. Phys. **136**, 134320 (2012).
- [75] M. Hillery et al., *Distribution functions in physics: Fundamentals*, Phys. Rep. **106**, 121–167 (1984).
- [76] J. P. Dahl und M. Springborg, *The Morse oscillator in position space, momentum space, and phase space*, J. Chem. Phys. **88**, 4535–4547 (1987).
- [77] 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).
- [78] P. Langevin, *Sur la theorie du magnetisme*, J. Phys. Theor. Appl. 678–693 (1905).
- [79] R. Antoine et al., *Electric dipole moment and charge transfer in alkali- C_{60} molecules*, Eur. Phys. J. D **12**, 147–151 (2000).
- [80] 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).
- [81] J. Bulthuis et al., *Orientation of dipole molecules and clusters upon adiabatic entry into an external field*, J. Chem. Phys. **129**, 024101 (2008).
- [82] R. Moro et al., *Electric dipole moments of water clusters from a beam deflection measurement*, Phys. Rev. Lett. **97**, 123401 (2006).
- [83] Á. Carrera, M. Mobbili und E. Marceca, *Electric susceptibility of sodium-doped water clusters by beam deflection*, J. Phys. Chem. A **113**, 2711–2714 (2009).
- [84] D. Rayane et al., *Polarizability of KC_{60} : Evidence for Potassium Skating on the C_{60} Surface*, Phys. Rev. Lett. **84**, 1962–1965 (2000).
- [85] 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**, 1–4 (2012).
- [86] D. A. Götz et al., *Structural evolution and metallicity of lead clusters*, Nanoscale **8**, 11153–11160 (2016).
- [87] M. Abd El Rahim et al., *Asymmetric Top Rotors in Electric Fields: Influence of Chaos and Collisions in Molecular Beam Deflection Experiments*, J. Phys. Chem. A **109**, 8507–8514 (2005).
- [88] S. Schäfer, *Der Stark-Effekt als Werkzeug zur Strukturaufklärung isolierter Cluster*, Dissertation (Technische Universität Darmstadt, 2008).

-
- [89] P. Dugourd et al., *Molecular dynamics simulations of molecular beam deflection experiments*, Chem. Phys. Lett. **423**, 13–16 (2006).
- [90] H. Goldstein, C. P. Poole und J. L. Safko, *Klassische Mechanik* (Wiley-VCH, Weinheim, 2006).
- [91] L. D. Landau und E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik: Mechanik* (Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 1997).
- [92] N. Metropolis et al., *Equation of state calculations by fast computing machines*, J. Chem. Phys. **21**, 1087–1092 (1953).
- [93] S. Heiles, *Strukturdiskriminierung kleiner anorganischer Cluster durch evolutionäre Algorithmen in Kombination mit elektrischen Ablenkmessungen*, Dissertation (Technische Universität Darmstadt, 2012).
- [94] M. Gleditzsch et al., *Gold doping of tin clusters: exo- vs. endohedral complexes*, Nanoscale **11**, 12878–12888 (2019).
- [95] F. Rivic, A. Lehr und R. Schäfer, *Dielectric Behavior and Prolate Growth Patterns of Silicon Clusters Si_N with $N = 12–30$ by Cryogenic Electric Beam Deflection*, J. Phys. Chem. A **128**, 1853–1862 (2024).
- [96] W. Gerlach und O. Stern, *Der experimentelle Nachweis der Richtungsquantelung im Magnetfeld*, Z. Phys. **9**, 349–352 (1922).
- [97] A. Lehr, *Das Wechselspiel von geometrischer und elektronischer Struktur in (dotierten) Tetrelclustern*, Dissertation (Technische Universität Darmstadt, 2023).
- [98] J. S. Miller und M. Drillon, Hrsg., *Magnetism: Molecules to Materials IV: Nanosized Magnetic Materials* (Wiley-VCH, Weinheim, 2001).
- [99] F. Rivic et al., *Joint electric and magnetic beam deflection experiments and quantum chemical studies of MSn_{12} clusters ($M = Al, Ga, In$): on the interplay of geometric structure and magnetic properties in nanoalloys*, Faraday Discuss. **242**, 231–251 (2023).
- [100] 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).
- [101] X. Xu et al., *Magnetic moments and adiabatic magnetization of free cobalt clusters*, Phys. Rev. Lett. **95**, 237209 (2005).
- [102] W. Xu und W. Bai, *The selenium clusters Se_n ($n = 1–5$) and their anions: Structures and electron affinities*, J. Mol. Struct. THEOCHEM **854**, 89–105 (2008).
- [103] C. Zener, *Non-adiabatic crossing of energy levels*, Proc. R. Soc. A **137**, 696–702 (1932).
- [104] 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**, 12512 (2019).
- [105] T. M. Fuchs und R. Schäfer, *Influence of nuclear spins on electron spin coherence in isolated, p-doped tin clusters*, Phys. Chem. Chem. Phys. **23**, 11334–11344 (2021).
- [106] T. M. Fuchs, *Spindynamik dotierter Zinncluster im Molekularstrahl*, Dissertation (Technische Universität Darmstadt, 2021).
- [107] M. Gleditzsch, 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).
- [108] W. de Heer, P. Milani und A. Châtelain, *Magnetic properties of free alkali and transition metal clusters*, Z. Phys. D **19**, 241–245 (1991).
- [109] A. Diaz-Bachs, M. I. Katsnelson und A. Kirilyuk, *Kramers degeneracy and relaxation in vanadium, niobium and tantalum clusters*, New J. Phys. **20**, 043042 (2018).

-
- [110] 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 AlSn₁₂ clusters by combined electric and magnetic beam deflection experiments*, Phys. Chem. Chem. Phys. **23**, 9971–9979 (2021).
- [111] R. F. Curl, *The relationship between electron spin rotation coupling constants and g-tensor components*, Mol. Phys. **9**, 585–597 (1965).
- [112] F. Rivic und R. Schäfer, *Magnetism of single-doped paramagnetic tin clusters studied using temperature-dependent Stern-Gerlach experiments with enhanced sensitivity: impact of the diamagnetic ligand field and paramagnetic dopant*, Phys. Chem. Chem. Phys. **26**, 12982–12992 (2024).
- [113] R. Boča, *Zero-field splitting in metal complexes*, Coord. Chem. Rev. **248**, 757–815 (2004).
- [114] J. Telser, *EPR interactions-zero-field splittings*, eMagRes **6**, 207–234 (2017).
- [115] R. L. Johnston, *Evolving better nanoparticles: Genetic algorithms for optimising cluster geometries*, Dalt. Trans. **3**, 4193–4207 (2003).
- [116] 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).
- [117] 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).
- [118] P. Giannozzi et al., *QUANTUM ESPRESSO: a modular and open-source software project for quantum simulations of materials*, J. Phys. Condens. Matter **21**, 395502 (2009).
- [119] P. Giannozzi et al., *Advanced capabilities for materials modelling with Quantum ESPRESSO*, J. Phys. Condens. Matter **29**, 465901 (2017).
- [120] J. P. Perdew, K. Burke und M. Ernzerhof, *Generalized gradient approximation made simple*, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865–3868 (1996).
- [121] A. M. Rappe et al., *Optimized pseudopotentials*, Phys. Rev. B **41**, 1227–1230 (1990).
- [122] M. Methfessel und A. T. Paxton, *High-precision sampling for Brillouin-zone integration in metals*, Phys. Rev. B **40**, 3616–3621 (1989).
- [123] 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).
- [124] F. Neese, *The ORCA program system*, Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. **2**, 73–78 (2012).
- [125] F. Neese, *Software update: The ORCA program system—Version 5.0*, Wiley Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci. **12**, 1–15 (2022).
- [126] M. J. Frisch et al., *Gaussian 16*, 2016.
- [127] J. P. Perdew, M. Ernzerhof und K. Burke, *Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations*, J. Chem. Phys. **105**, 9982–9985 (1996).
- [128] K. A. Peterson, *Systematically convergent basis sets with relativistic pseudopotentials. I. Correlation consistent basis sets for the post-d group 13-15 elements*, J. Chem. Phys. **119**, 11099–11112 (2003).
- [129] B. Metz, H. Stoll und M. Dolg, *Small-core multiconfiguration-Dirac-Hartree-Fock-adjusted pseudopotentials for post-d main group elements: Application to PbH and PbO*, J. Chem. Phys. **113**, 2563–2569 (2000).
- [130] F. Weigend und R. Ahlrichs, *Balanced basis sets of split valence, triple-zeta valence and quadruple-zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy*, Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 3297–3305 (2005).

-
- [131] E. Oger et al., *Small tin cluster anions: Transition from quasispherical to prolate structures*, J. Chem. Phys. **130**, 124305 (2009).
- [132] A. D. Zdetsis, *Rationalizing and functionalizing stannaspherene: Very stable stannaspherene "alloys"*, J. Chem. Phys. **131**, 224310 (2009).
- [133] 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).
- [134] J. N. Harvey, *On the accuracy of density functional theory in transition metal chemistry*, Annu. Rep. Prog. Chem., Sect. C Phys. Chem. **102**, 203–226 (2006).
- [135] J. P. Perdew, *Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas*, Phys. Rev. B **33**, 8822–8824 (1986).
- [136] A. D. Becke, *Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior*, Phys. Rev. A **38**, 3098–3100 (1988).
- [137] D. Heidrich und W. Quapp, *Saddle points of index 2 on potential energy surfaces and their role in theoretical reactivity investigations*, Theor. Chim. Acta **70**, 89–98 (1986).
- [138] 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).
- [139] D. A. Pantazis et al., *All-Electron Scalar Relativistic Basis Sets for Third-Row Transition Metal Atoms*, J. Chem. Theory Comput. **4**, 908–919 (2008).
- [140] J. D. Rolfes, F. Neese und D. A. Pantazis, *All-electron scalar relativistic basis sets for the elements Rb–Xe*, J. Comput. Chem. **41**, 1842–1849 (2020).
- [141] 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).
- [142] C. J. Cramer, *Essentials of Computational Chemistry*, 2. Ausgabe (John Wiley & Sons, Chichester, 2004).
- [143] F. Jensen, *Introduction to Computational Chemistry*, 3. Ausgabe (John Wiley & Sons, Chichester, 2017).
- [144] D. M. Hulbert et al., *The absence of plasma in spark plasma sintering*, J. Appl. Phys. **104**, 033305 (2008).
- [145] H. Haberland, *Clusters of Atoms and Molecules I* (Springer-Verlag, Berlin, 1995).
- [146] J. B. Hopkins et al., *Supersonic metal cluster beams of refractory metals: Spectral investigations of ultracold Mo₂*, J. Chem. Phys. **78**, 1627–1637 (1983).
- [147] L. P. Maguire, S. Szilagyí und R. E. Scholten, *High performance laser shutter using a hard disk drive voice-coll actuator*, Rev. Sci. Instrum. **75**, 3077–3079 (2004).
- [148] R. E. Scholten, *Enhanced laser shutter using a hard disk drive rotary voice-coil actuator*, Rev. Sci. Instrum. **78**, 026101 (2007).
- [149] I. I. Rabi, J. M. B. Kellogg und J. R. Zacharias, *The Magnetic Moment of the Proton*, Phys. Rev. **46**, 157–163 (1934).
- [150] N. Ramsey, *Molecular Beams* (Oxford University Press, Oxford, 1956).
- [151] 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).
- [152] H. L. Schwartz, T. M. Miller und B. Bederson, *Measurement of the static electric dipole polarizabilities of barium and strontium*, Phys. Rev. A **10**, 1924–1926 (1974).

- [153] M. Utz et al., *Visualisation of quantum evolution in the Stern-Gerlach and Rabi experiments*, *Physi. Chem. Chem. Phys.* **17**, 3867–3872 (2015).
- [154] 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 (2020).
- [155] M. Khalkhali et al., *A size-dependent structural evolution of ZnS nanoparticles*, *Sci. Rep.* **5**, 14267 (2015).
- [156] L.-s. Li und A. P. Alivisatos, *Origin and Scaling of the Permanent Dipole Moment in CdSe Nanorods*, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 097402 (2003).
- [157] T. Nann und J. Schneider, *Origin of permanent electric dipole moments in wurtzite nanocrystals*, *Chem. Phys. Lett.* **384**, 150–152 (2004).
- [158] K. S. Cho et al., *Designing PbSe nanowires and nanorings through oriented attachment of nanoparticles*, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 7140–7147 (2005).
- [159] J. M. Hunter et al., *Structural Transitions in Size-Selected Germanium Cluster Ions*, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 1924–1926 (1994).
- [160] H. ur Rehman, M. Springborg und Y. Dong, *Structural and Electronic Properties of Si_n , Ge_n , and Si_nGe_n Clusters*, *J. Phys. Chem. A* **115**, 2005–2015 (2011).
- [161] W.-C. Lu et al., *Appearance of bulk-like motifs in Si, Ge, and Al clusters*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 8551 (2010).
- [162] W. Qin et al., *Geometric structures of Ge_n ($n=34-39$) clusters*, *J. Chem. Phys.* **132**, 214509 (2010).
- [163] *Quantum Cluster Database*, zuletzt abgerufen am 22. Mai, 2024, <https://muellergroup.jhu.edu/qcd/>.
- [164] R. S. Mulliken, *Electronic Population Analysis on LCAO*, *J. Chem. Phys.* **23**, 1833–1840 (1955).
- [165] D. R. Lide, Hrsg., *Handbook of Chemistry and Physics*, 72. (CRC Press, Boca Raton, 1992).
- [166] D. A. Götz, *Die Entwicklung dielektrischer Eigenschaften in Metall- und Halbleiterclustern*, Dissertation (Technische Universität Darmstadt, 2016).
- [167] D. A. Götz et al., *Structural evolution and metallicity of lead clusters*, *Nanoscale* **8**, 11153–11160 (2016).
- [168] H. L. Xu et al., *Symmetry collapse due to the presence of multiple local aromaticity in Ge_{24}^{4-}* , *Nat. Commun.* **13**, 1–8 (2022).
- [169] J. Wang et al., *Structural growth sequences and electronic properties of manganese-doped germanium clusters: $MnGe_n$ ($n=2-15$)*, *J. Phys. Condens. Matter* **20**, 335223 (2008).
- [170] K. Dhaka und D. Bandyopadhyay, *Study of the electronic structure, stability and magnetic quenching of $CrGe_n$ ($n = 1-17$) clusters: a density functional investigation*, *RSC Adv.* **5**, 83004–83012 (2015).
- [171] X. Jin, V. Arcisauskaitė und J. E. McGrady, *The structural landscape in 14-vertex clusters of silicon, $M@Si_{14}$: When two bonding paradigms collide*, *Dalt. Trans.* **46**, 11636–11644 (2017).
- [172] X. Jin und J. E. McGrady, *Structure and bonding in endohedral transition metal clusters*, in *Adv. Inorg. Chem.* Bd. 73, 1. Aufl. (Elsevier, 2019) Kap. 8, S. 265–304.
- [173] K. Wang et al., *Structures and electronic properties of VSi_n^- ($n = 14-20$) clusters: a combined experimental and density functional theory study*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **24**, 8839–8845 (2022).
- [174] H. Köppel, D. R. Yarkony und H. Barentzen, *The Jahn-Teller Effect – Fundamentals and Implications for Physics and Chemistry*, hrsg. von H. Köppel, D. R. Yarkony und H. Barentzen, Bd. 97 (Springer-Verlag, Berlin, 2009).

-
- [175] V. Kumar, K. Esfarjani und Y. Kawazoe, Hrsg., *Clusters and Nanomaterials* (Springer Verlag, Berlin, 2002).
- [176] P. Jena und S. Behera, Hrsg., *Cluster and Nanostructured Materials* (Nova Science, New York, 1996).
- [177] J. I. Martín et al., *Ordered magnetic nanostructures: Fabrication and properties*, *J. Magn. Magn. Mater.* **256**, 449–501 (2003).
- [178] L. Miao et al., *Fourth generation cryogenic neutral cluster beam apparatus for studying fundamental properties of metallic clusters*, *Rev. Sci. Instrum.* **93**, 113310 (2022).
- [179] A. Macion und R. Schäfer, *Ionization potentials of metal clusters studied with a broad range, tunable vacuum ultraviolet light source*, *Rev. Sci. Instrum.* **94**, 063101 (2023).

Danksagung

Zum Abschluss möchte ich den Menschen danken, ohne die diese Arbeit nur in Teilen oder gar nicht zustande gekommen wäre.

Hierbei gilt mein Dank zunächst Herrn Schäfer, der nicht nur meine Promotion in seinem Arbeitskreis ermöglicht hat, sondern auch jederzeit bei Fragen und Anliegen ein offenes Ohr hatte. Die Zeit in diesem Arbeitskreis hat mir viel Spaß bereitet und hat mich vor allem durch die gegebene Unabhängigkeit in meiner Forschungsarbeit und dem damit einhergehenden Vertrauen fachlich sowie persönlich geprägt.

Von meinen Arbeitskollegen möchte ich zuerst Thomas Fuchs und Martin Gleditzsch danken, die mich in meiner Masterarbeit betreut und mir dabei einen optimalen Start für meine Promotion in Bezug auf die Apparatur und die quantenchemischen Rechnungen geboten haben. Ich möchte auch Andreas Lehr danken, mit dem die meisten meiner Veröffentlichungen entstanden sind und ich so mit ihm zusammen viel Neues über die Cluster und deren magnetische Eigenschaften lernen konnte. Aber auch den anderen Mitarbeitenden des Arbeitskreises, die mich während der Zeit hier begleitet haben, nämlich Julian Baranyai, David Büchner, Heike Hoffmann, Marc Jäger, Alexander Macion, Jannik Mehmel, Florian Neuberger, Oxana Sander, Torben Schmidt und Timo Schwab möchte ich für die sowohl fachlich interessanten Diskussionen als auch unterhaltsamen Pausen meinen Dank aussprechen.

Die Optimierung, der Betrieb und die manchmal sehr zeitintensive Wartung der Apparatur wäre so nicht ohne die Unterstützung der Werkstätten des Fachbereichs Chemie möglich gewesen, weswegen ich stellvertretend für die Mitarbeitenden der Mechanikwerkstatt Herrn Martin Schwarz und für die Elektronikwerstatt Herrn Matthias Guse danken möchte. Für die Unterstützung in Bezug auf Fragen und Probleme zum Hochleistungsrechner der TU Darmstadt, Lichtenberg II, möchte ich stellvertretend für das Support-Team des Lichtenbergs Herrn Benjamin Juhl und Herrn Christian Griebel danken. Des Weiteren möchte ich den Studierenden danken, die im Rahmen von Forschungspraktika und Abschlussarbeiten an der Ablenkapparatur gearbeitet und damit an einem Teil der hier gezeigten Ergebnisse mitgeholfen haben. Zusätzlich möchte ich noch Frau Krewald und Carlos Jimenes-Muñoz für die hilfreichen Diskussionen zu den quantenchemischen Rechnungen, sowie Frau Hofmann für die Durchführung der komplizierteren Probensynthesen danken, die damit ebenfalls bei der Erstellung und Interpretation der Ergebnisse in dieser Arbeit beigetragen haben. Außerdem möchte ich der DFG für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Sonderforschungsbereichs CRC 1487 "Iron, upgraded!", aber auch den Beteiligten für die Organisation der zahlreichen Vorträge, Events und Diskussionsrunden im Rahmen dieses Projekts danken.

Auch meinen Freunden möchte ich danken, dass sie mir während meiner Zeit hier immer mit Verständnis und einem offenen Ohr für meine Sorgen und Gedanken beigestanden haben. Ein unendlich großer Dank geht an meine Frau, die mir mit einer immensen Geduld und Unterstützung immer zur Seite gestanden hat und mir ebenfalls viel Verständnis entgegengebracht hat.

Abschließend gilt ein großer Dank meiner Mutter für ihre ewige Fürsorge und meinem Vater, der mich in meinen Entscheidungen immer bestärkt hat, aber leider einen großen Teil meiner Promotion nicht mehr miterleben durfte.

Erklärungen laut Promotionsordnung

§8 Abs. 1 lit. c der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass die elektronische Version meiner Dissertation mit der schriftlichen Version übereinstimmt und für die Durchführung des Promotionsverfahrens vorliegt.

§8 Abs. 1 lit. d der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Ich versichere hiermit, dass zu einem vorherigen Zeitpunkt noch keine Promotion versucht wurde und zu keinem früheren Zeitpunkt an einer in- oder ausländischen Hochschule eingereicht wurde. In diesem Fall sind nähere Angaben über Zeitpunkt, Hochschule, Dissertationsthema und Ergebnis dieses Versuchs mitzuteilen.

§9 Abs. 1 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

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

§9 Abs. 2 der Promotionsordnung der TU Darmstadt

Die Arbeit hat bisher noch nicht zu Prüfungszwecken gedient.

Ort, Datum

Filip Rivic

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 **80%**.

1. F. Rivic and R. Schäfer, *Magnetism of single-doped paramagnetic tin clusters studied by temperature-dependent Stern-Gerlach experiments with enhanced sensitivity: Impact of the diamagnetic ligand field and paramagnetic dopant*, Phys. Chem. Chem. Phys. **26**, 12982-12992 (2024).

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

2. F. Rivic, A. Lehr, R. Schäfer, *Dielectric Behavior and Prolate Growth Patterns of Silicon Clusters Si_N with $N = 12-30$ by Cryogenic Electric Beam Deflection*, J. Phys. Chem. A **128**, 1853-1862 (2024).

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

3. 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).

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 $M\text{Sn}_{12}$ Clusters ($M = \text{Al}, \text{Ga}, \text{In}$): On the Interplay of Geometric Structure and Magnetic Properties in Nanoalloys*, Faraday Discuss. **242**, 231-251 (2023).

Mein Anteil an der folgenden Veröffentlichung beträgt **70%**.

5. F. Rivic, T. M. Fuchs, 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).

Ort, Datum

Filip Rivic

Erklärung zur Begutachtung der Veröffentlichungen

Weder Referent, Herr Prof. R. Schäfer, noch Korreferentin, Frau Prof. V. Krewald, der vorliegenden kumulativen Dissertation waren an der Begutachtung der folgenden Veröffentlichungen beteiligt:

1. F. Rivic and R. Schäfer, *Magnetism of single-doped paramagnetic tin clusters studied by temperature-dependent Stern-Gerlach experiments with enhanced sensitivity: Impact of the diamagnetic ligand field and paramagnetic dopant*, Phys. Chem. Chem. Phys. **26**, 12982-12992 (2024).
2. F. Rivic, A. Lehr, R. Schäfer, *Dielectric Behavior and Prolate Growth Patterns of Silicon Clusters Si_N with $N = 12-30$ by Cryogenic Electric Beam Deflection*, J. Phys. Chem. A **128**, 1853-1862 (2024).
3. 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).
4. 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).
5. F. Rivic, A. Lehr, T. M. Fuchs, R. Schäfer, *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. **242**, 231-251 (2023).
6. A. Lehr, F. Rivic, M. Jäger, M. Gleditsch, R. Schäfer, *Optical Absorption and Shape Transition in Neutral Sn_N Clusters with $N \leq 40$ Clusters: A Photodissociation Spectroscopy and Electric Beam Deflection Study*, Phys. Chem. Chem. Phys. **24**, 11616-11635 (2022).
7. T. M. Fuchs, F. Rivic, 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).
8. F. Rivic, T. M. Fuchs, 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).
9. A. Lehr, M. Jäger, M. Gleditsch, 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 (2020).

Ort, Datum

Referent
(Prof. R. Schäfer)

Korreferentin
(Prof. V. Krewald)