

**Der Stark-Effekt als Werkzeug
zur Strukturaufklärung isolierter Cluster**

Vom Fachbereich Chemie
der Technischen Universität Darmstadt

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

genehmigte
Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Sascha Schäfer
aus Gedern

Berichterstatter: Prof. Dr. R. Schäfer
Mitberichterstatter: Prof. Dr. F. Müller-Plathe
Mitberichterstatter: Prof. Dr. P. Schwerdtfeger
Tag der Einreichung: 20. Juni 2008
Tag der Mündlichen Prüfung: 4. August 2008

Darmstadt 2008
D 17

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	2
2	Molekularstrahlablenkung im inhomogenen, elektrischen Feld	5
2.1	Prinzip der Messung	5
2.2	Experimenteller Aufbau	6
2.2.1	Vakuumapparatur	6
2.2.2	Clusterquelle mit Kryodüse	7
2.2.3	Shuttereinheit	8
2.2.4	Ablenkeinheit	8
2.2.5	Flugzeit-Massenspektrometer	9
2.3	Stark-Effekt einer polarisierbaren Kugel	10
2.4	Starrer Rotator	12
2.4.1	Klassischer, symmetrischer Rotor im schwachen, elektrischen Feld	13
2.4.2	Klassische Beschreibung eines Kreisels im elektrischen Feld	16
2.4.3	Quantenmechanische Beschreibung eines starren Rotors im elektrischen Feld	23
2.5	Flexibles Teilchen	28
3	Ergebnisse und Diskussion	31
4	Résumé und Ausblick	63

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird untersucht, inwieweit die experimentelle Bestimmung der Ablenkung isolierter Cluster in einem inhomogenen, elektrischen Feld dazu geeignet ist, deren geometrische Struktur aufzuklären. Die Molekularstrahlableitung ist verknüpft mit dem Stark-Effekt der Teilchen und dadurch auch mit deren permanentem Dipolmoment und elektrischer Polarisierbarkeit. Durch Vergleich von so gewonnenen Dipolmomenten und Polarisierbarkeiten mit theoretischen Vorhersagen ist es prinzipiell möglich, experimentelle Strukturaussagen zu treffen.

Dieses Vorgehen wird am Beispiel von kleinen Barium-Spezies, Ge_N -, Sn_N - und Pb_N -Clustern sowie bimetallicen Mg_MPb_N -Cluster demonstriert. Es wird gezeigt, dass die experimentellen Ergebnisse konsistent mit quantenchemischen Rechnungen gedeutet werden können, sofern die untersuchten Spezies ausreichend rigide sind.

1 Einleitung

Die größenabhängige Änderung der physiko-chemischen Eigenschaften von kleinen Metall- und Halbleiterclustern hat in den letzten zwei Jahrzehnten enorme Beachtung gefunden [1]. Die Bandbreite der physikalisch-chemischen Eigenschaften, die in Abhängigkeit von der Clustergröße untersucht wurden, reicht dabei von optischen Eigenschaften, wie Absorption oder Fluoreszenz [2], über thermodynamische Größen, wie Bindungsenergien [3] und Schmelzpunkten [4] bis hin zu katalytischen Aktivitäten [5], um einige zu nennen. Die wissenschaftliche Motivation dahinter ist es vor allem zu verstehen, welche Faktoren für die beobachteten Größeneffekte verantwortlich sind und wie sich ausgehend von dem isolierten Atom schließlich die Eigenschaften des makroskopischen Festkörpers herauskristallisieren.

Bei der experimentellen Untersuchung von Clustern ergibt sich allerdings grundsätzlich das Problem, dass sie dazu neigen, sich zu größeren Agglomeraten zusammenzulagern. Um das zu verhindern, kann man die Cluster mit einer stabilisierenden Ligandhülle umgeben [6]. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Teilchen auf einer Oberfläche oder in einer inerten Matrix zu immobilisieren. Als Beispiele seien Silber-Cluster auf einer Graphit-Oberfläche [7] oder Silicium-Cluster in Edelgas-Matrizes [8] genannt.

Es stellt sich bei diesen Verfahren aber immer die Frage, inwiefern die Größeneffekte auch durch den Einfluß der Umgebung, also der Ligandhülle, der Oberfläche oder der Matrix, bestimmt sind. Ein gut untersuchtes Beispiel dafür, wie die Wechselwirkung zwischen Oberfläche und Cluster das beobachtete Verhalten beeinflusst, ist die heterogene Katalyse der Kohlenmonoxid-Oxidation an Gold-Clustern, die auf einer Magnesiumoxid-Oberfläche geträgert sind [9, 10, 11]. Man beobachtet zum einen, dass erst ab einer Clustergröße von 8 Atomen das System katalytisch aktiv ist und auch bei größeren Clustern starke Schwankungen in der katalytischen Aktivität mit der Clustergröße auftreten. Dies weist zwar darauf hin, dass die größenabhängige Änderung der geometrischen und elektronischen Struktur der Gold-Cluster eine wesentliche Rolle im Katalysezyklus spielt. Zum anderen konnte aber auch durch Variation der Präparationsmethoden des Trägermaterials gezeigt werden, dass die katalytische Aktivität ebenso durch die Wechselwirkung der Cluster mit der Oberfläche, hier in Form eines Ladungsübertrags von Defektzentren der Oberfläche auf daran adsorbierte Goldcluster [11], bestimmt wird. Sicherlich ist das Verständnis dieser Cluster-Träger-Wechselwirkungen wichtig, insbesondere für die potentielle Anwendung solcher Cluster als Katalysatoren in industriellen Prozessen [12]. Will man aber verstehen, wie sich die intrinsischen Eigenschaften der Cluster mit der Größe ändern, stellen Einflüsse der Umgebung eher ein Hindernis dar.

Solche Umgebungseffekte können systematisch ausgeschlossen werden, indem man isolierte Cluster im Molekularstrahl untersucht. Dann allerdings muß man sich mit einem stark eingeschränkten Repertoire an experimentellen Methoden begnügen, sodass bereits die Bestimmung der geometrischen Struktur, die im Falle geträgerter Cluster prinzipiell durch Transmissionselektronenmikroskopie oder Rastersondenmikroskopie [13] zugänglich ist, für isolierte Cluster

eine enorme Herausforderung darstellt.

Im Fall von geladenen Clustern wurden hier allerdings in den letzten Jahren entscheidende Fortschritte erzielt. Eine Methode, die erfolgreich zur Strukturaufklärung kleiner, isolierter Metallcluster eingesetzt wurde, ist die Vibrationsspektroskopie [14]. Dabei ist die direkte Detektion der Photonenabsorption durch Messung der Lichttransmission im Molekularstrahl aufgrund der niedrigen Teilchenzahldichte nicht möglich. Sind aber an die Cluster Edelgasatome adsorbiert, so führt die Absorption von mehreren Infrarot-Photonen dazu, dass sich die Cluster stark aufheizen und dadurch die Edelgasatome abdampfen. Dieser Dissoziationsprozess kann massenspektrometrisch verfolgt werden. Durch Variation der eingestrahlten Wellenlänge und Detektion des Anteils an zerfallenen Edelgas-Cluster-Komplexen kann somit indirekt ein Vibrationsspektrum aufgenommen werden. Das Verfahren ist jedoch mit erheblichen, experimentellen Aufwand verbunden, da typische Schwingungsfrequenzen von Metallclustern meist unter 1000 cm^{-1} liegen und deshalb als durchstimmbare Lichtquelle ein Freie-Elektronen-Laser verwendet werden muß. Auch mit Hilfe der Photoelektronenspektroskopie [15] und Elektronenbeugung [16] an massenselektierten, geladenen Cluster konnte die Struktur von Clustern kleiner und mittlerer Größe aufgeklärt werden. Ein eindrucksvolles Beispiel dafür ist etwa die Entdeckung des stabilen, tetraeder-symmetrischen Au_{20}^- -Clusters, dessen Struktur mit Hilfe eines experimentellen Photoelektronenspektrums aufgeklärt werden konnte [17].

Diese Techniken sind jedoch nur eingeschränkt auf neutrale Cluster zu übertragen. Betrachtet man zum Beispiel die Elektronenbeugung in der Gasphase, so ist diese prinzipiell genauso auch auf neutrale Teilchen anwendbar, aber es gibt keine allgemeinen Verfahren zur Massenselektion von Neutral-Teilchen, sodass das beobachtete Beugungsmuster eine Überlagerung der Beugungsmuster aller Clustergrößen im Molekularstrahl ist. Dadurch ist eine quantitative Auswertung nur stark eingeschränkt möglich.

In dieser Arbeit wird ein alternatives Verfahren zur Strukturbestimmung neutraler Cluster vorgestellt. Es wird untersucht, ob und inwieweit es möglich ist, durch die experimentelle Messung des Stark-Effekts, also der Abhängigkeit der Energie eines Systems von einem externen, elektrischen Feld, auch strukturelle Informationen von neutralen Clustern zu erhalten. Der Stark-Effekt eines Teilchens kann durch Detektion der Molekularstrahlablenkung in einem inhomogenen, elektrischen Feld bestimmt werden [18, 19, 20, 21]. Diese Methode wird im nächsten Abschnitt detailliert beschrieben.

Die Änderung der Energie durch ein externes Feld ist prinzipiell eng verknüpft mit molekularen Größen, wie dem permanenten, elektrischen Dipolmoment und der elektrischen Polarisierbarkeit, welche beide sensitive Sonden sowohl für die geometrische, als auch die elektronische Struktur eines Clusters sein können [19]. Es scheint somit aussichtsreich, aus dem experimentell bestimmten Stark-Effekt diese Größen zu extrahieren und durch Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen zu Vorschlägen für die geometrische Struktur der Cluster zu gelangen. Der kritische Punkt bei dieser Vorgehensweise ist allerdings, ob es gelingt, das Dipolmoment und die Polarisierbarkeit der Teilchen mit dem experimentell beobachteten Stark-Effekt in Beziehung zu setzen. Eine eingehende Diskussion dieses Themenbereichs findet sich ebenfalls im nächsten Kapitel.

Der Grundgedanke, den Stark-Effekt zur Strukturaufklärung isolierter, neutraler Moleküle im Molekularstrahl zu verwenden, wird in dieser Arbeit an fünf Systemen erprobt. Eine erste Studie am Bariumatom und dem Bariumdimer dient zum einen dazu, die experimentelle Anordnung

zu kalibrieren. Zum anderen wird anhand des Bariumdimers gezeigt, dass für ein Teilchen ohne Dipolmoment die Polarisierbarkeit in sehr guter Übereinstimmung mit quantenchemischen Rechnungen experimentell bestimmt werden kann.

In den darauf folgenden Untersuchungen an Germanium-, Zinn- und Bleiclustern mittlerer Größe, werden die experimentellen Ergebnisse mit zum Teil in der Literatur bekannten bzw. neuen Strukturvorschlägen für diese Cluster verglichen. Im Fall kleiner Germanium- und Zinncluster können anhand der experimentellen Daten eindeutige Strukturaussagen getroffen werden. Für größere Zinn- sowie für Bleicluster stellt sich heraus, dass die mangelnde Rigidität der Strukturen bei den bisherigen experimentellen Bedingungen eine Strukturbestimmung verhindern.

In einer letzten Arbeit wird der Stark-Effekt von einem komplexeren, heteroatomaren System, nämlich magnesium-dotierten Bleiclustern, untersucht. Es kann dabei gezeigt werden, dass für eine ganze Reihe von dotierten Bleiclustern sich hochsymmetrische Strukturen ohne permanentes Dipolmoment ausbilden, was darauf hindeutet, dass das dotierende Magnesium-Atom nicht an die Oberfläche segregiert ist, sondern endodral eingeschlossen wird. Die Möglichkeit, das Legierungsverhalten solcher kleiner Metallspezies mit Hilfe des Stark-Effekts zu charakterisieren, bietet einen weiten Raum für zukünftige Untersuchungen.

2 Molekularstrahlableitung im inhomogenen, elektrischen Feld

2.1 Prinzip der Messung

Auf ein neutrales Teilchen in einem inhomogenen, elektrischen Feld $\vec{E} = \vec{e}_Z E_Z$ in Z-Richtung wirkt eine Kraft $\vec{F} = \vec{e}_Z F_Z$, die gegeben ist durch [20, 21]

$$F_Z = -\frac{\partial E_Z}{\partial Z} \frac{\partial V}{\partial E_Z}, \quad (2.1)$$

wobei V die Energie des Teilchens und $\frac{\partial V}{\partial E_Z}$ der Stark-Effekt ist. Diese an das Teilchen angreifende Kraft F_Z bewirkt eine Beschleunigung $a_Z = F_Z/m$, welche ausgenutzt wird, um den Stark-Effekt experimentell zu bestimmen. m ist hierbei die Masse des betrachteten Teilchens.

Dazu wird ein Molekularstrahl in X-Richtung durch ein inhomogenes, elektrisches Feld geleitet. Die Feldgeometrie am Ort des Molekularstrahls ist so gewählt, dass näherungsweise nur die Z-Komponente des elektrischen Feldes E_Z und die Z-Komponente des Gradienten $\frac{\partial E_Z}{\partial Z}$ von null verschieden sind. Dies führt zu einer Ablenkung des Molekularstrahls in Z-Richtung. In einer Entfernung l_2 von der elektrischen Feldeinheit ist diese Ablenkung gegeben durch

$$d' = -\frac{l_1^2 + l_1 l_2}{m v^2} \frac{\partial E_Z}{\partial Z} \frac{\partial V}{\partial E_Z}, \quad (2.2)$$

wobei l_1 die Ausdehnung des elektrischen Feldes angibt. Im Allgemeinen hängt der Stark-Effekt $\frac{\partial V_n}{\partial E_Z}$ vom Energie-Eigenzustand $|n\rangle$ des Teilchens ab, der durch einen vollständigen Satz von Quantenzahlen n beschrieben wird. Daher wird d' im Folgenden in Abhängigkeit vom Zustand $|n\rangle$ geschrieben als d_n .

Es wird experimentell allerdings nicht die Ablenkung d_n eines einzelnen Teilchens beobachtet, sondern die Änderung des Molekularstrahlprofils beim Durchgang durch das elektrische Feld, also die Ablenkung eines Ensembles von Teilchen. Als Molekularstrahlprofil $\phi(Z)$ wird hierbei die Teilchenzahldichte einer Spezies im Molekularstrahl in Abhängigkeit von der Z-Koordinate am Ort des Detektor bezeichnet. Das experimentelle Detektorsignal ist proportional zu dieser Größe.

Das Molekularstrahlprofil ϕ_1 bei eingeschaltetem Ablenkkfeld, ergibt sich aus dem Strahlprofil ϕ_0 ohne Feld und den Ablenkungen d_n durch:

$$\phi_1(Z) = \sum_n \rho_n \phi_0(Z - d_n). \quad (2.3)$$

Dabei gibt ρ_n die Wahrscheinlichkeit an, dass ein Teilchen der zu betrachtenden Spezies im Zustand $|n\rangle$ vorliegt.

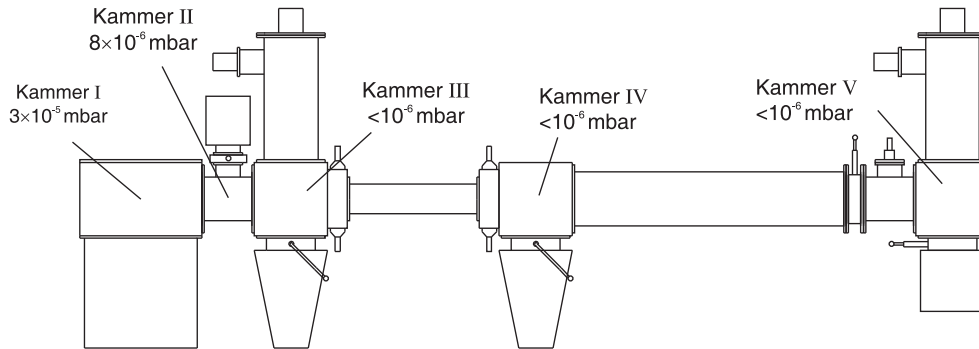


Abbildung 2.1: Schematische Skizze der Vakuumanlage mit typischen Hintergrunddrücken bei laufendem Experiment.

Da ρ_n experimentell nur schwer zugänglich ist, wird in der vorliegenden Arbeit angenommen, dass ρ_n durch eine thermische Verteilung beschrieben werden kann. Sowohl der Ausdruck für die thermische Verteilung ρ_n als auch für den Stark-Effekt $\frac{\partial V_n}{\partial E_Z}$ hängt stark davon ab, welches Modell für die Beschreibung der untersuchten Spezies verwendet wird. In diesem Kapitel sollen drei einfache Ansätze diskutiert werden: das Modell einer polarisierbaren Kugel, eines starren Rotators und eines flexiblen Teilchens. Zunächst allerdings wird im folgenden Unterkapitel der experimentelle Aufbau kurz dargestellt.

2.2 Experimenteller Aufbau

Für die in dieser Arbeit dargestellten experimentellen Untersuchungen wurde eine Molekularstrahlapparatur verwendet, die in Teilen schon in vorangehenden Diplomarbeiten [22, 23, 24] beschrieben wurde. Es sollen daher an dieser Stelle nur deren wichtigste Elemente kurz skizziert werden, wobei insbesondere auf wichtige apparative Modifikationen eingegangen wird.

2.2.1 Vakuumanlage

Die verwendete Molekularstrahlapparatur besteht aus insgesamt 5 Vakuumkammern (Abb. 2.1), die jeweils über Diffusions- bzw. Turbomolekularpumpen mit vorgeschalteten Drehschieberpumpen evakuiert werden. Der erreichbare Enddruck bei laufendem Experiment für die einzelnen Kammern ist ebenfalls in Abb. 2.1 angegeben.

In Kammer I findet die Clustererzeugung mit Hilfe einer Laserverdampfungsquelle statt. Die Cluster werden daraufhin durch eine thermostatisierte Düse ins Vakuum expandiert. Durch Abschalen des Expansionskegels wird ein Molekularstrahl geformt. Kammer II dient als Druckstufe und enthält außerdem die Shuttereinheit zur Messung der Clustergeschwindigkeiten. Das erste Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS) in Kammer III wurde in der hier vorgestellten Arbeit nicht verwendet. In der darauf folgenden Kammer IV befinden sich 2 Kollimatoren, mit deren Hilfe der Molekularstrahl auf eine Breite von 1.75 mm und eine Höhe von etwa 400 μm geformt wird. Der Molekularstrahl tritt daraufhin durch das elektrische Feld und wird nach einer Flugstrecke von 1590 mm in Kammer V mit einem TOF-MS orts- und massenaufgelöst detektiert.

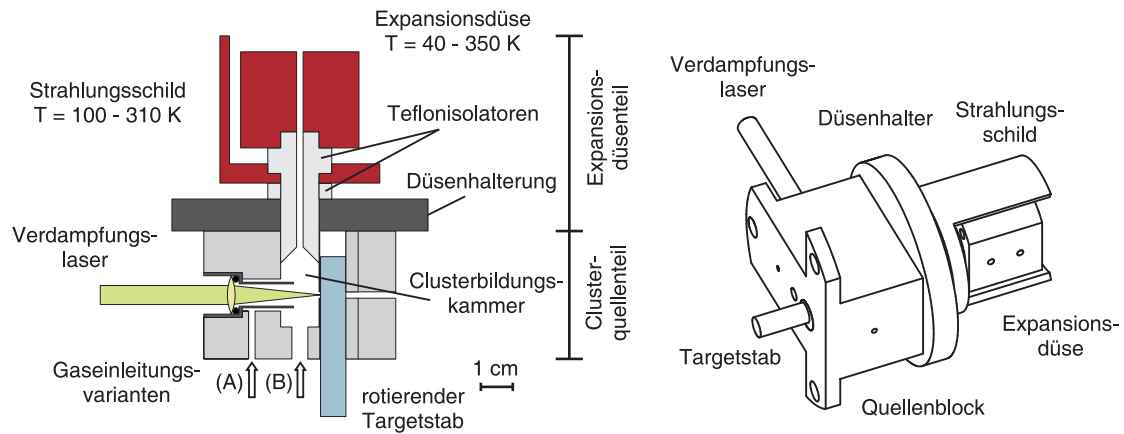


Abbildung 2.2: Schematische Skizze (a) und Ansicht (b) der Laserverdampfungsquelle

2.2.2 Clusterquelle mit Kryodüse

Bei der verwendeten Clusterquelle handelt es sich um eine gepulst betriebene Laserverdampfungsquelle (Abb. 2.2). Das zu untersuchende Material wird hier durch den intensiven Lichtpuls eines Nd@YAG-Lasers verdampft. Als Target dient ein schraubenförmig bewegter Stab, so dass bei jedem Laserschuss eine neue Stelle des Stabes abgetragen wird. Typische Pulsenergien des Verdampfungslasers liegen bei 150 mJ mit einer Pulsdauer von etwa 10 ns. Das sich bildende Plasma des verdampften Materials wird durch einen Helium-Gaspuls abgekühlt, der über ein schnell arbeitendes Gasventil in die Clusterbildungskammer eingeleitet wird. Der übersättigte Dampf des Materials beginnt zu kondensieren und bildet Cluster. Bevor eine Aggregation zu größeren Teilchen stattfindet wird das Cluster-Helium-Gemisch aus der Clusterbildungskammer durch eine Düse in das Hochvakuum expandiert, wodurch die Clustergrößenverteilung eingefroren wird.

Die Menge an Helium sowie der zeitliche Versatz zwischen der Einspeisung des Gases und der Materialverdampfung bestimmen in starkem Maße die Menge und Größenverteilung der gebildeten Cluster. Außerdem hat auch die Gasdynamik einen großen Einfluß auf die Clustergrößenverteilung. Diese kann durch die Art der Gaseinleitung und das Volumen der Clusterbildungskammer beeinflusst werden. Zwei Möglichkeiten der Gaseinleitung sind in Abb. 2.2 dargestellt. Während die in dieser Arbeit hauptsächlich verwendete Gaseinleitung (A) gut geeignet ist, um intensive Molekularstrahlen von Clustern kleiner bis mittlerer Größen zu generieren, führt die kollineare Variante (B) zu einem Molekularstrahl mit einem großen Anteil an Atomen und Dimeren und wurde deshalb für die Experimente an Ba und Ba₂ verwendet. Tendenziell verschiebt außerdem eine Verkleinerung des Volumens der Clusterbildungskammer durch Tefloneinsätze die Clustergrößenverteilung zu kleineren Spezies.

Die Expansion der Cluster erfolgt über eine gekühlt Düse, welche eine Länge von 61 mm und einem Durchmesser von 2 mm hat. Um die Düse thermisch vom Quellenblock zu isolieren, besteht der erste, 36 mm lange Düsenteil aus Teflon. Der zweite Düsenteil aus Kupfer wird durch ein Kupferband mit einem zweistufigen, geschlossenen Heliumkryostaten verbunden. Die Temperatur des Kupferblocks wird über einen Siliziumdioden-Sensor kontrolliert und kann über

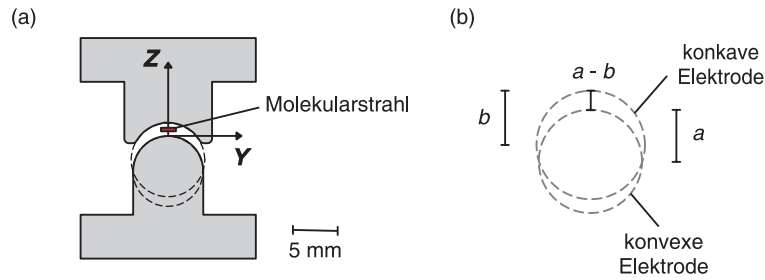


Abbildung 2.3: (a) Frontansicht der Ablenkelektroden mit Definition des in Gl. 2.4-2.6 verwendeten Koordinatensystems. (b) Definition der Feldparameter a , b und $(a - b)$.

eine Widerstandsheizung eingestellt werden. Um den Energieeintrag durch Temperaturstrahlung auf den Düsenblock zu vermindern, ist dieser von einem Strahlungsschild aus Kupfer umgeben, das mit der ersten Kühlstufe des Kryostaten verbunden ist. Bei laufendem Experiment kann die Expansionsdüse zwischen 40 und 350 K thermalisiert werden.

2.2.3 Shuttereinheit

Um die Geschwindigkeiten der Spezies im Molekularstrahl zu messen, befindet sich in Kammer II eine Shuttereinheit, welche den Molekularstrahl zu einem definierten Zeitpunkt unterbricht. Aus der Zeitspanne zwischen der Unterbrechung des Molekularstrahls und dem beobachteten Einbruch der Intensitäten im zweiten TOF-MS sowie dem Abstand zwischen der Shuttereinheit und dem Massenspektrometer kann die Geschwindigkeit der Teilchen mit einer Genauigkeit von besser als 2% bestimmt werden.

Da die Flugdauer zwischen Shutter und Massenspektrometer typischerweise (3 – 5) ms beträgt, muß das Verschließen des Molekularstrahls in einer deutlich kürzeren Zeit geschehen, um einen möglichst kleinen Unsicherheitsfaktor im Verschlußzeitpunkt und damit einen kleinen Fehler in der Geschwindigkeit zu gewährleisten. Für die Shuttereinheit wurde daher ein in der Literatur beschriebener, schnell schließender Lasershutter [25] adaptiert, welcher auf einer umgebauten Festplatte beruht. Dazu wird auf den leichten und gut gelagerten Lesekopf einer Festplatte eine kleine Abdeckplatte montiert. Durch einen kurzzeitigen Stromstoß auf die Positionierungsspulen des Lesearms kann dieser dann aus seiner Ruheposition beschleunigt werden und mit der Abdeckplatte den Molekularstrahl unterbrechen. Typischerweise dauert der vollständige Verschluß des Molekularstrahls etwa $300 \mu\text{s}$. Der Verschlußzeitpunkt kann dabei durch eine gleichzeitig mit dem Molekularstrahl unterbrochene Lichtschranke mit einer Genauigkeit von $20 \mu\text{s}$ detektiert werden.

2.2.4 Ablenkeinheit

Das inhomogene elektrische Ablenkefeld, das zur Bestimmung des Stark-Effekts verwendet wurde, ist das elektrische Analogon zur Rabi'schen „two-wire-geometrie“, die zur Untersuchung der magnetischen Eigenschaften von Atomen entwickelt wurde. Diese Geometrie stellt sicher, dass über einen größeren räumlichen Bereich das Produkt aus den Z -Komponenten der Feldstärke

und des Feldstärkegradienten $\frac{\partial E_Z}{\partial Z} E_Z$ konstant ist [23, 26, 27]. Das elektrische Feld am Punkt (Y,Z) (Definition der Koordinaten und Parameter entsprechend Abb. 2.3) ist gegeben durch

$$E_Z = \frac{A}{\sqrt{(a-Y)^2 + Z^2} \sqrt{(a+Y)^2 + Z^2}} \quad (2.4)$$

$$\frac{\partial E_Z}{\partial Z} = -\frac{2 \cdot A \cdot Z \cdot (a^2 + Z^2 + Y^2)}{[(a-Y)^2 + Z^2]^{3/2} [(a+Y)^2 + Z^2]^{3/2}} \quad , \quad (2.5)$$

wobei der Parameter A durch die angelegten elektrischen Potentiale U_0 am Punkt (0,a) und U_1 am Punkt (0,b) festgelegt wird:

$$U_1 - U_0 = U = -\int_a^b E_Z dZ = \frac{A}{a} \left[\arctan\left(\frac{a}{b}\right) - \frac{\pi}{4} \right]. \quad (2.6)$$

Der Parameter a ist der Radius der konvexen Elektrode und $a - b$ der Abstand der beiden Elektroden. Im experimentellen Aufbau ist $a = 3.8$ mm und $a - b = 1.5$ mm. Der Krümmungsradius b der konkaven Elektrode ist in der „two-wire“-Anordnung durch die Wahl von a festgelegt und beträgt 4.0 mm.

Der Einfluß der Feldgeometrie wird in einem apparativen Parameter

$$\gamma = \frac{1}{(\Delta U)^2} (l_1^2 + l_1 l_2) \frac{\partial E_Z}{\partial Z} E_Z \quad (2.7)$$

zusammengefaßt. Mit einer Elektrodenlänge $l_1 = 150$ mm und einem Abstand $l_2 = 1590$ mm zwischen Ablenkkfeld und Detektor erhält man aus Gl. 2.4 und Gl. 2.5 $\gamma = 2.85 \times 10^7$ 1/m. Dieser Wert stimmt sehr gut überein mit dem experimentell bestimmten Wert $\gamma = (2.8 \pm 0.3) \times 10^7$ 1/m, der durch Kalibration gegen die bekannte Polarisierbarkeit des Bariumatoms gewonnen wurde.

2.2.5 Flugzeit-Massenspektrometer

Zur massenaufgelösten Detektion der Molekularstrahlprofile $\phi_0(Z)$ und $\phi_1(Z)$ wird ein Wiley-McLaren-Flugzeitmassenspektrometer (TOF-MS) verwendet [28], vor dessen Eingang eine bewegliche Schlitzblende mit einer Öffnung von 400 μm montiert ist. Durch die Aufnahme von Massenspektren in Abhängigkeit von der Position p dieser Blende kann das Strahlprofil einzelner Spezies im Molekularstrahl bestimmt werden. Die Teilchen werden dazu zunächst über einen F₂-Excimer-Laser mit einer Wellenlänge von 157 nm ionisiert. Pulsenergie und Strahlprofil des Ionisierungslasers können über einen pyroelektrischen Detektor bzw. eine Fluoreszenzplatte kontrolliert werden. Typischerweise beträgt die Pulsenergie 100 μJ auf einer rechteckigen Fläche von (20×10) mm².

Nach der Ionisation gelangen die Teilchen zwischen die Abzugsplatten des TOF-MS, wo sie durch einen Hochspannungspuls senkrecht zur Flugrichtung beschleunigt werden. Nachdem die Teilchen eine feldfreie Strecke durchquert haben, treffen sie auf einen Detektor. Die Flugzeit von den Abzugsplatten bis zum Detektor ist proportional zur Wurzel aus der Masse der Teilchen. Bei dem hier verwendeten Detektor handelt es sich um einen Even-Cup [29] in Kombination mit einem Photomultiplier.

2.3 Stark-Effekt einer polarisierbaren Kugel

Nach diesem experimentellen Einschub soll zunächst als einfachstes Modell zur Beschreibung des Stark-Effekts, d.h. der Abhängigkeit der Energie von der elektrischen Feldstärke, der Cluster als eine polarisierbare Kugel betrachtet werden. Bringt man diese Kugel in ein elektrisches Feld, so bildet sich ein induziertes Dipolmoment $\vec{\mu}(\vec{E})$ aus [30].

Im Grenzfall kleiner Felder hängen die Komponenten des induzierten Dipolmomentes linear von den Komponenten der Feldstärke ab. Im Allgemeinen ist dann $\vec{\mu} = \alpha \vec{E}$, wobei die Polarisierbarkeit α ein Tensor zweiter Stufe ist. Im Rahmen dieser Arbeit soll angenommen werden, daß α annähernd als ein isotroper Tensor betrachtet werden kann. In diesem Fall ist das induzierte Dipolmoment stets parallel zum elektrischen Feld und der Zusammenhang zwischen beiden Größen wird durch eine skalare Proportionalitätskonstante α_{iso} beschrieben. Zur Vereinfachung der Nomenklatur wird im Folgenden $\alpha_{\text{iso}} = \alpha$ gesetzt.

Die feldabhängige Energie des Teilchens ergibt sich aus der Polarisationsarbeit

$$V(E) = \int_0^E -\vec{\mu} d\vec{E}' = -\frac{\alpha}{2} E^2. \quad (2.8)$$

Da das elektrische Feld in Z-Richtung anliegt, ist damit der Stark-Effekt $\frac{\partial V}{\partial E_Z} = -\alpha E_Z$. Der Stark-Effekt ist damit unabhängig vom Quantenzustand, solange die Polarisierbarkeit selbst zustandsunabhängig ist. In dieser einfachen Beschreibung erfahren also alle Teilchen im inhomogenen, elektrischen Feld nach Gl. 2.2 die gleiche Ablenkung. Dies bedeutet für das Molekularstrahlprofil, dass es als ganzes um

$$d = \frac{l_1^2 + l_1 l_2}{m v^2} \frac{\partial E_Z}{\partial Z} E_Z \alpha \quad (2.9)$$

abgelenkt wird, sich dessen Form aber nicht ändert. Aus der Differenz der Strahlmaxima bei ein- und ausgeschaltetem Ablenkkfeld, kann damit nach Gl. 2.9 die Polarisierbarkeit α der Teilchen bestimmt werden.

Die Polarisierbarkeit ist sehr stark von der Größe und Zusammensetzung der Teilchen abhängig. Um eine Vorstellung davon zu bekommen, was die Polarisierbarkeit eines Elementclusters mit N Atomen beeinflusst, kann man die Polarisierbarkeit einer makroskopischen, metallischen bzw. halbleitenden Kugel betrachten.

Bringt man eine metallische Kugel mit einem Radius R in ein elektrisches Feld, so bilden die frei beweglichen Elektronen an der Kugeloberfläche eine Ladungsverteilung aus, deren Feld das externe, elektrische Feld im Inneren der Kugel gerade kompensiert, d.h. das externe, elektrische Feld wird vollkommen abgeschirmt. Das Dipolmoment $\vec{\mu}$ dieser Ladungsverteilung ist [30]

$$\vec{\mu} = \frac{R^3}{4\pi\epsilon_0} \vec{E}. \quad (2.10)$$

Im Fall einer halbleitenden Kugel wird das elektrische Feld im Inneren der Kugel nur teilweise abgeschirmt. Dies wird durch die Dielektrizitätskonstante ϵ beschrieben. Das dabei induzierte Dipolmoment hängt deshalb auch von ϵ ab

$$\vec{\mu} = \frac{R^3}{4\pi\epsilon_0} \frac{\epsilon - 1}{\epsilon + 2} \vec{E}. \quad (2.11)$$

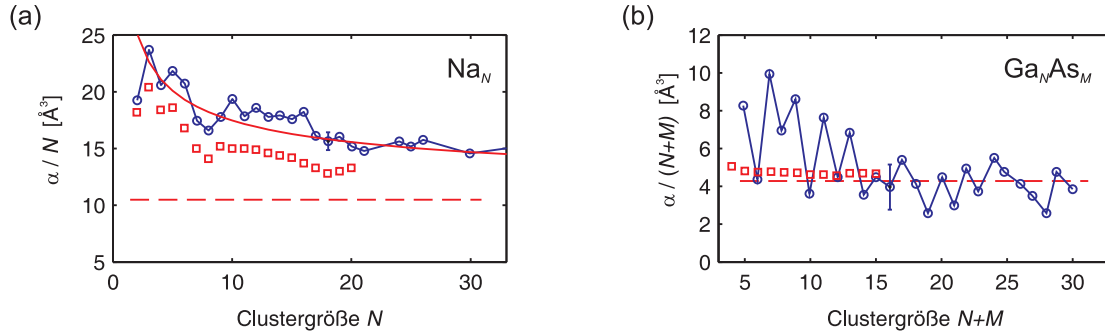


Abbildung 2.4: Experimentelle Polarisierbarkeiten (Kreise) pro Atom α/N von (a) Na_N - [31] und (b) $\alpha/(N + M)$ von Ga_NAs_M -Clustern [32] in Abhängigkeit von der Clustergröße N bzw. $(N + M)$. Im Vergleich dazu ist der Wert von α/N bzw. $\alpha/(N + M)$ für eine Kugel mit den Eigenschaften von makroskopischem Natrium bzw. GaAs (gestrichelte Linie) sowie die Resultate quantenchemischer Rechnungen (Rechtecke) [33, 34] dargestellt. Für Na_N -Cluster ist außerdem der größenabhängige Verlauf der Polarisierbarkeit pro Atom im Rahmen des Jellium-Modells gezeigt (durchgezogene Linie). Der angepasste Parameter δ (siehe Text) beträgt hier 1.02 \AA

Bei einer metallischen, makroskopischen Kugel hängt die Polarisierbarkeit α also alleine von dem Radius der Kugel ab. Die Polarisierbarkeit pro Atom α/N ist damit nur eine Funktion der Teilchenzahldichte bzw. des Wigner-Seitz-Radius $R_{\text{WS}} = R/\sqrt[3]{N}$. Die Polarisierbarkeit pro Atom einer halbleitenden Kugel wird dagegen sowohl vom Wigner-Seitz-Radius als auch von der Dielektrizitätskonstante bestimmt. Allerdings ist α/N in beiden Fällen nicht von der Größe der Kugel abhängig.

Für ein sehr kleines, mikroskopisches Kügelchen, also ein Aggregat aus nur wenigen Atomen, wie es ein Cluster ist, kann α/N von der Anzahl der Atome N abhängen, weil sich die geometrische und elektronische Struktur deutlich vom makroskopischen Festkörper unterscheiden kann.

In Abb. 2.4 ist eine solche, größenabhängige Änderung von α/N beispielhaft für Natrium-Cluster Na_N gezeigt [31]. Es fällt zunächst auf, dass die gemessenen Polarisierbarkeiten pro Atom α/N deutlich größer sind als man es für eine Kugel mit der Dichte von makroskopischem Natrium erwarten würde. Außerdem erkennt man, dass α/N mit der Größe abnimmt und eventuell erst für große N gegen den makroskopischen Wert von α/N konvergiert.

Sowohl die erhöhten Werte von α/N als auch dessen Größenabhängigkeit können durch Erweiterung der bisherigen Überlegungen im Rahmen eines einfachen Modells zumindest qualitativ erklärt werden. Betrachtet man die Oberfläche eines Metalls, so ragt die Ladungsdichte der Elektronen aufgrund des Tunneleffektes über die Oberfläche der Atomrümpfe um eine Länge δ , die in der Größenordnung von 1 \AA liegt, hinaus [35]. Für einen kleinen Metall-Cluster bedeutet dies, dass die Ausdehnung des elektronischen Systems um δ vergrößert ist und man dementsprechend nach Gl. 2.10

$$\alpha/N = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(R_{\text{WS}} + \frac{\delta}{\sqrt[3]{N}} \right)^3 \quad (2.12)$$

erhält. Paßt man δ an die experimentell ermittelten Polarisierbarkeiten pro Atom für Na_N an, so erhält man eine gute Übereinstimmung für $\delta = 1.02 \text{ \AA}$. Ein quantitativer Vergleich mit quantenchemischen Rechnungen [33] zeigt allerdings, dass die experimentell bestimmten Polarisierbarkeiten deutlich über den theoretisch vorhergesagten Werten liegen. Auch ähnliche Untersuchungen der Polarisierbarkeiten von Al_N - [36], Ni_N - [37], Cu_N - [38], Nb_N - [39, 40] und Rh_N -Clustern [41] konnten bisher nicht im Einklang mit theoretisch berechneten Werten für die Polarisierbarkeit gedeutet werden.

Noch deutlichere Diskrepanzen zwischen theoretisch berechneten und experimentell gemessenen Polarisierbarkeiten treten im Fall von halbleitenden Clustern, wie z.B. Ga_NAs_M ($N \approx M$) (Abb. 2.4) auf [32]. Während die experimentellen Polarisierbarkeiten im Bereich $N = 10 - 15$ größenabhängige Unterschiede bis zu einem Faktor 3 aufweisen, zeigen quantenchemischen Resultate [34] nur Schwankungen unter 5%.

Diese Ergebnisse legen den Schluß nahe, dass das einfache Modell einer polarisierbaren Kugel nicht in der Lage ist, die Molekularstrahlableitung im elektrischen Feld hinreichend zu beschreiben. Von Becker und Mitarbeitern [42] wurde deshalb darauf hingewiesen, dass eventuell vorhandene, permanente Dipolmomente die gemessenen Polarisierbarkeiten stark beeinflussen können. Dies soll im nächsten Abschnitt quantitativ diskutiert werden.

2.4 Starrer Rotator

Die Wechselwirkungsenergie eines frei rotierenden Teilchens, das ein permanentes Dipolmoment μ und eine isotrope Polarisierbarkeit α besitzt, mit einem externen Feld E_Z in Z-Richtung ist gegeben durch

$$V(t) = -\mu_Z(t) E_Z - \frac{\alpha}{2} E_Z^2. \quad (2.13)$$

Beschreibt man das Teilchen mit Hilfe der klassischen Mechanik, so ist μ_Z , also die Projektion des Dipolmomentes auf die raumfeste Z-Achse, im Allgemeinen eine zeitabhängige Größe, da das Dipolmoment mit dem Teilchen rotiert und sich somit dessen Z-Komponente zeitlich ändert. Dies stellt zunächst ein Problem dar, da für die Herleitung des Zusammenhangs zwischen der Strahlableitung und dem Stark-Effekt angenommen wurde, dass der Stark-Effekt zeitunabhängig ist. Da die Strahlableitung allerdings linear vom Stark-Effekt abhängt, kann Gl. 2.2 weiterhin verwendet werden, wenn man das zeitliche Mittel

$$\left\langle \frac{\partial V(t)}{\partial E_Z} \right\rangle_t = -\langle \mu_Z \rangle_t - \alpha E_Z \quad (2.14)$$

des Stark-Effekts bildet. Um diesen Mittelwert zu berechnen, ist es notwendig die Rotationsbewegung des Teilchens im elektrischen Feld zu beschreiben.

Im nächsten Unterkapitel soll zunächst das einfachere Problem eines symmetrischen Rotors in einem schwachen, elektrischen Feld betrachtet werden, bevor im darauf folgenden Abschnitt beschrieben wird, wie die Bewegungsgleichung eines im allgemeinen asymmetrischen Rotors gelöst werden kann.

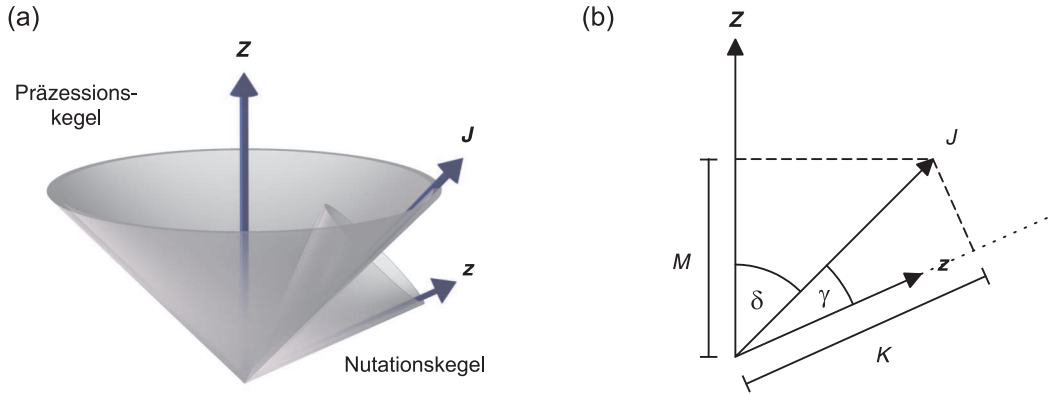


Abbildung 2.5: (a) Rotationsbewegung eines symmetrischen Rotors im schwachen, elektrischen Feld. Die molekülfeste z -Achse rotiert um den Drehimpulsvektor \vec{J} , welcher wiederum um die laborfeste Feldrichtung \vec{Z} präzediert. (b) Definition der verwendeten Größen (siehe Text).

2.4.1 Klassischer, symmetrischer Rotor im schwachen, elektrischen Feld

Die Bewegung eines symmetrischen Rotors in einem elektrischen Feld E_Z kann auf einfache Weise geometrisch konstruiert werden, wenn die Wechselwirkungsenergie des Rotors mit dem Feld klein ist gegenüber der Rotationsenergie des Körpers. Für diesen Fall rotiert die Symmetrieachse des Moleküls um den Drehimpuls des Kreisels (Nutation), welcher wiederum um das externe, elektrische Feld rotiert (Präzession), wie in Abb. 2.5 dargestellt ist [43]. Der Winkel γ zwischen dem Drehimpuls und der Symmetrieachse des Moleküls, sowie der Winkel δ zwischen dem Drehimpuls und dem externen Feld sind dabei Konstanten der Bewegung.

Aus dieser Konstruktion ergibt sich das zeitlich gemittelte Dipolmoment $\langle \mu_Z \rangle_t$ durch Projektion des Dipolmomentes auf den Drehimpuls und anschließende Projektion dieser Komponente auf die Richtung des externen Feldes:

$$\langle \mu_Z \rangle_t = |\mu| \cos \gamma \cos \delta. \quad (2.15)$$

Bezeichnet man die Projektion des Drehimpulses auf die Symmetrieachse des Moleküls mit K und die Projektion des Drehimpulses auf die laborfeste Z -Achse mit M , so kann man Gl. 2.15 auch schreiben als

$$\langle \mu_Z \rangle_t = \frac{|\mu|KM}{J^2}, \quad (2.16)$$

wobei J der Betrag des Drehimpulses ist. Die Ablenkung $d(J, K, M) = d_{JKM}$ des Teilchens im inhomogenen, elektrischen Feld ergibt sich mit Gl. 2.2 und Gl. 2.16 somit zu

$$d_{JKM} = \frac{l_1^2 + l_1 l_2}{mv^2} \frac{\partial E_Z}{\partial Z} \left(\alpha E_Z + \frac{|\mu|KM}{J^2} \right). \quad (2.17)$$

Abhängig vom Vorzeichen des Produktes $K \cdot M$ führt der Dipolbeitrag in diesem Ausdruck also zu einer Ablenkung zu höherer oder niedrigerer Feldstärke im Gegensatz zum Beitrag der

Polarisierbarkeit, der stets zu einer Ablenkung in Richtung höherer Feldstärke führt. Für die Änderung des Strahlprofils bedeutet dies, dass sowohl der Schwerpunkt des Profils verschoben als auch das gesamte Profil verbreitert wird. Um dies zu quantifizieren kann man den Mittelwert $d = \langle d_{JKM} \rangle$ und die Varianz $b^2 = \langle (d_{JKM} - d)^2 \rangle$ der Ablenkungsverteilung berechnen

$$d = \frac{\int_0^\infty \int_{-J}^J \int_{-J}^J \rho(J, K, M) d_{JKM} dK dM dJ}{\int_0^\infty \int_{-J}^J \int_{-J}^J \rho(J, K, M) dK dM dJ} \quad (2.18)$$

$$b^2 = \frac{\int_0^\infty \int_{-J}^J \int_{-J}^J \rho(J, K, M) (d_{JKM} - d)^2 dK dM dJ}{\int_0^\infty \int_{-J}^J \int_{-J}^J \rho(J, K, M) dK dM dJ}, \quad (2.19)$$

dabei wird für die klassische Beschreibung der Kreiselbewegung angenommen, dass J jeden Wert im Intervall $[0, \infty[$ annehmen kann, und der Wertebereich von K und M durch $[-J, J]$ festgelegt ist. Für die (nicht normierte) Wahrscheinlichkeitsverteilung ρ wird angenommen, dass es sich um eine thermische Verteilungsfunktion bei einem externen elektrischen Feld $E = 0$ handelt, so dass z.B. für einen prolaten Rotor

$$\rho = \exp\left(\frac{-\epsilon_{\text{rot}}}{k_b T_{\text{rot}}}\right) \quad \text{mit} \quad \epsilon_{\text{rot}} = \frac{J^2}{2I_y} + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{I_x} - \frac{1}{I_y} \right) K^2 \quad (2.20)$$

gilt. Im Fall eines oblaten Rotors ist I_x durch I_z zu ersetzen. Dabei sind I_x , I_y und I_z mit $I_x \leq I_y \leq I_z$ die Hauptträgheitsmomente des Kreisels.

Für einen sphärischen Rotor ist $\left(\frac{1}{I_x} - \frac{1}{I_y}\right) = 0$ und damit ρ nur von J abhängig. Man erhält dann aus Gl. 2.18 und 2.19 für d und b^2

$$d = \frac{l_1^2 + l_1 l_2}{m v^2} \frac{\partial E_Z}{\partial Z} E_Z \alpha \quad (2.21)$$

$$b^2 = \left(\frac{l_1^2 + l_1 l_2}{m v^2} \frac{\partial E_Z}{\partial Z} \right)^2 \frac{\mu^2}{9}. \quad (2.22)$$

Der Mittelwert der Ablenkungsverteilung für einen sphärischen Rotor enthält also in dieser Näherung die Polarisierbarkeit des Teilchens, während aus der Varianz das Dipolmoment zugänglich ist. Beide Größen sind mit der Änderung des Strahlprofils bei ein- und ausgeschaltetem Ablenkefeld verknüpft und damit experimentell zugänglich: d ist nämlich gerade die Verschiebung des Strahlprofilschwerpunktes und b^2 die Änderung der Strahlprofilvarianz.

Für einen symmetrischen Rotor ist der Mittelwert d der Ablenkungsverteilung ebenfalls durch Gl. 2.21 gegeben. Dagegen hängt die Varianz b^2 davon ab, wie stark der Kreisel von einem sphärischen Rotor abweicht. Um einen angenäherten Ausdruck für b^2 zu erhalten, kann man mit der Verteilungsfunktion ρ nach Gl. 2.20 für einen prolaten Kreisel in Gl. 2.19 zunächst die Integration über K und M ausführen

$$b^2 = \sigma \frac{\int_0^J \left[\frac{\sqrt{\pi}}{3c^{3/2}J} \operatorname{erf}(\sqrt{c}J) - \frac{2}{3c} \exp(-cJ^2) \right] \exp(-aJ^2) dJ}{\int_0^J \frac{2J\sqrt{\pi}}{\sqrt{c}} \operatorname{erf}(\sqrt{c}J) \exp(-aJ^2) dJ} \quad (2.23)$$

mit

$$a = \frac{1}{2k_b T_{\text{rot}}} \frac{1}{I_y} \quad c = \frac{1}{2k_b T_{\text{rot}}} \left(\frac{1}{I_x} - \frac{1}{I_y} \right) \quad \sigma = \left(\frac{l_1^2 + l_1 l_2}{m v^2} \frac{\partial E_Z}{\partial Z} \mu \right)^2. \quad (2.24)$$

Die Integration im Nenner liefert

$$\frac{\sqrt{\pi}}{a\sqrt{a+c}}. \quad (2.25)$$

Um zu einem analytischen Ausdruck für das Integral im Zähler zu gelangen, muß man den Integranden zunächst in einer Taylorreihe in Potenzen von c um $c = 0$ entwickeln. Dies entspricht einem Kreisel, der nur leicht von der Kugelsymmetrie abweicht. Durch Abbruch der Reihenentwicklung nach dem linearen Glied erhält man

$$4 \left(\frac{J^2}{9} - \frac{J^4}{15} c \right) \exp(-aJ^2). \quad (2.26)$$

Die Integration über J liefert daraus schließlich

$$\frac{10a - 9c}{90a^{5/2}} \sqrt{\pi}, \quad (2.27)$$

sodass sich b^2 aus Gl. 2.25 und 2.27 zu

$$b^2 \approx \sigma \frac{10a - 9c}{90a^{3/2}} \sqrt{a+c} \quad (2.28)$$

ergibt. Dieser Ausdruck ist allerdings nur exakt bis zu linearen Gliedern in c , weshalb man Gl. 2.28 besser wiederum als Taylorentwicklung in c schreibt

$$\frac{b^2}{\sigma} \approx \frac{1}{9} - \frac{2}{45} \frac{c}{a} = \frac{1}{9} + \frac{2}{45} \left(\frac{I_y}{I_x} - 1 \right). \quad (2.29)$$

Setzt man ein Verhältnis von $I_y/I_x = 2$ für einen stark elongierten Cluster ein, so erhält man $c/a = 1$. In diesem Fall würde die Abweichung von der Kugelsymmetrie also zu einer Korrektur von 40% in b^2 führen, was nach Gl. 2.22 einer Korrektur von etwa 20% in dem experimentell gemessenen Dipolmoment μ entspricht. Diese Korrektur muß also für stark elongierte Teilchen berücksichtigt werden.

Das bis hierhin skizzierte, einfache physiko-chemische Modell zur Beschreibung eines polarisierbaren Teilchens mit Dipolmoment im elektrischen Feld, weist jedoch mehrere Schwachpunkte auf. Zum einen kann ein Cluster im Allgemeinen weder ein sphärischer noch ein symmetrischer Rotor sein, was sich sowohl auf die Rotationsbewegung als auch auf die Lage des Dipolmomentes im Molekülkoordinatensystem auswirkt. Zum anderen kann man sich leicht davon überzeugen, dass die Annahme einer gegenüber der Rotationsenergie kleinen Wechselwirkungsenergie nicht unbedingt erfüllt sein muß. Betrachtet man nämlich ein Teilchen mit einem Dipolmoment von $\mu = 1$ D in einem typischen elektrischen Feld von $E = 10^7$ V/m so ist die Wechselwirkungsenergie von der Größenordnung $\mu E = 6 \times 10^{-23}$ J, was immerhin einer Rotationsenergie von etwa 5 K entspricht. Eine solche Rotationstemperatur kann aber leicht in einem überschall-expandierten Molekularstrahl auftreten.

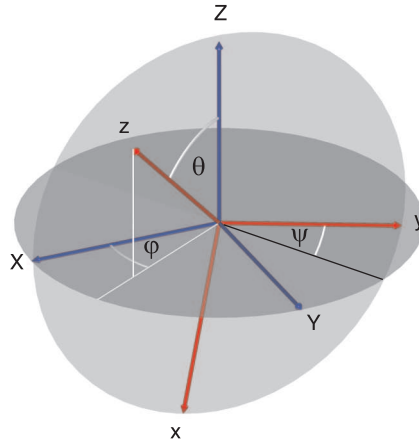


Abbildung 2.6: Definition der Euler-Winkel

Im nächsten Unterkapitel soll daher beschrieben werden, wie mit Hilfe der klassischen Eulerschen Gleichungen der Stark-Effekt eines asymmetrischen Rotors bei beliebigen elektrischen Feldstärken berechnet werden kann. Eine solche realistischere Beschreibung hat allerdings den Nachteil, dass man keinen analytischen Ausdruck mehr für d und b^2 erhält und nur noch durch den Vergleich zwischen simulierten und experimentellen Molekularstrahlprofilen μ und α bestimmen kann, weshalb das einfachere Modell eines sphärischen bzw. symmetrischen Rotors im schwachen, elektrischen Feld durchaus seine Berechtigung hat.

2.4.2 Klassische Beschreibung eines Kreisels im elektrischen Feld

Die Bewegung eines starren Kreisels im elektrischen Feld kann klassisch mit Hilfe der Eulerschen Gleichungen beschrieben werden [43, 44, 45], die einen Zusammenhang zwischen der Rotationsgeschwindigkeit des Körpers ω und einem externen Drehmoment \mathbf{N} herstellen.

$$\begin{aligned} N_x &= I_x \dot{\omega}_x - \omega_y \omega_z (I_y - I_z) \\ N_y &= I_y \dot{\omega}_y - \omega_z \omega_x (I_z - I_x) \\ N_z &= I_z \dot{\omega}_z - \omega_x \omega_y (I_x - I_y) \end{aligned} \quad (2.30)$$

Dabei ist (xyz) ein körperfestes Koordinatensystem, in dem der Trägheitstensor \mathbf{I} diagonal ist. Das an den Kiesel angreifende Drehmoment \mathbf{N} hängt von der Wechselwirkung des Körpers mit dem elektrischen Feld \mathbf{E} ab. Für einen Kiesel mit einem körperfesten, permanenten Dipolmoment $\boldsymbol{\mu}$ und einer isotropen Polarisierbarkeit α ist $\mathbf{N} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{E}$.

Die Orientierung des körperfesten Koordinatensystems (xyz) bezüglich einem laborfesten Koordinatensystem (XYZ) wird festgelegt durch die drei Eulerwinkel ϕ , θ und ψ , wie in Abb. 2.6 dargestellt. Damit ist die Rotationsmatrix A für den Übergang vom Laborkoordinatensystems in

das Körperkoordinatensystem gegeben durch

$$A = \begin{pmatrix} \cos \psi \cos \phi - \cos \theta \sin \phi \sin \psi & \cos \psi \sin \phi + \cos \theta \cos \phi \sin \psi & \sin \psi \sin \theta \\ -\sin \psi \cos \phi - \cos \theta \sin \phi \cos \psi & -\sin \psi \sin \phi + \cos \theta \cos \phi \cos \psi & \cos \psi \sin \theta \\ \sin \theta \sin \phi & -\sin \theta \cos \phi & \cos \theta \end{pmatrix}. \quad (2.31)$$

Außerdem stehen die Euler-Winkel über folgende Differentialgleichungen mit der Rotationsgeschwindigkeit im Laborkoordinatensystem in Beziehung

$$\begin{aligned} \dot{\phi} &= -\omega_X \frac{\sin \phi \cos \theta}{\sin \theta} + \omega_Y \frac{\cos \phi \cos \theta}{\sin \theta} + \omega_Z \\ \dot{\theta} &= \omega_X \cos \phi + \omega_Y \sin \phi \\ \dot{\psi} &= \omega_X \frac{\sin \phi}{\sin \theta} - \omega_Y \frac{\cos \phi}{\sin \theta} \end{aligned} \quad (2.32)$$

Diese sechs gekoppelten Differentialgleichungen (Gl. 2.30 und Gl. 2.32) legen bei gegebenen Anfangsbedingungen $(\phi, \theta, \psi, \omega_x, \omega_y, \omega_z)_0$ die Orientierung und Rotationsgeschwindigkeit des Körpers zu einem Zeitpunkt t , also $(\phi, \theta, \psi, \omega_x, \omega_y, \omega_z)_t$, fest.

Die numerische Lösung dieses Differentialgleichungssystems ist allerdings nicht trivial, da, wie in Gl. 2.32 zu sehen, bei $\theta = 0$ eine Polstelle auftritt. Durch eine Transformation der Gleichungen auf ein äquivalentes System von Quaternionen-Gleichungen, kann allerdings die Polstelle beseitigt werden und das Gleichungssystem mit einem einfachen Predictor-Corrector-Algorithmus gelöst werden [46, 47, 48].

Soll nun dieses Verfahren zur Simulation der Molekularstrahlablenkung genutzt werden, so stellt sich die Frage nach der Wahl der Anfangsbedingungen, die zur Lösung der Bewegungsgleichungen benötigt werden. Wie in Abschnitt 2.1 dargestellt, soll angenommen werden, dass die Wahrscheinlichkeit, mit der ein Teilchen einer Spezies in einem bestimmten Rotationszustand vorliegt, durch eine thermische Verteilung ρ beschrieben werden kann. Tritt ein solches Ensemble in das elektrische Ablenkefeld ein, so wird die sich dadurch einstellende Wahrscheinlichkeitsverteilung nicht einer Gleichgewichtsverteilung im elektrischen Feld entsprechen und außerdem auch von der Geschwindigkeit, mit der die Teilchen in das elektrische Feld fliegen, abhängen.

Im Fall der hier betrachteten Experimente haben die Cluster eine Geschwindigkeit von der Größenordnung 10^3 m/s und das elektrische Feld steigt über eine Strecke von typischerweise 1 cm an. Dementsprechend ist die Eintrittsdauer in das elektrische Feld etwa 10^{-5} s. Betrachtet man dann z.B. einen Sn_{10} -Cluster mit einem mittleren Trägheitsmoment $I \approx 10^{-43}$ kg·m² bei einer Rotationstemperatur von $T_{\text{rot}} = 5$ K so ist die Rotationsperiode τ von der Größenordnung

$$\tau = \sqrt{\frac{4\pi^2 I}{3k_b T_{\text{rot}}}} \approx 0.1 \text{ ns}. \quad (2.33)$$

Da also der Eintritt in das elektrische Feld deutlich langsamer ist als eine typische Rotationsperiode des Systems, findet die Änderung der Rotationsbewegung adiabatisch statt und ist auch nicht mehr von der Eintrittsdauer und damit von der Anfangsgeschwindigkeit abhängig.

Um den adiabatischen Eintritt auch in der Simulation der Molekularstrahlablenkung zu berücksichtigen, wird das Differentialgleichungssystem Gl. 2.30 und Gl. 2.32 mit einem zeitlich veränderlichen, elektrischen Feld gelöst, wobei wiederum sichergestellt wird, dass das Anschalten des Feldes langsam verläuft gegenüber der Rotationsperiode des betrachteten Teilchens. Nach Gl. 2.3 muß zur Simulation der abgelenkten Molekularstrahlprofile über eine Verteilung von Anfangszuständen gemittelt werden. Ein Ausschnitt dieser Verteilung, typischerweise 500 Anfangszustände, wird mittels eines Metropolis-Monte-Carlo-Algorithmus generiert. Für jeden dieser Anfangszustände werden daraufhin, wie oben beschrieben, die Bewegungsgleichungen gelöst und das zeitliche Mittel des Dipolmomentes $\langle \mu_Z \rangle_t$ im Feld E_Z berechnet.

Damit ist es nun möglich zu studieren, welche Auswirkungen es auf die beobachteten Molekularstrahlablenkungen hat, wenn die Wechselwirkungsenergie des Rotors vergleichbar ist mit dessen Rotationsenergie, und welche Auswirkungen die Asymmetrie eines Rotors auf die beobachtete Molekularstrahlablenkung hat.

In Abb. 2.7 ist zunächst gezeigt, wie sich das abgelenkte Molekularstrahlprofil und insbesondere der Mittelwert d und die Varianz b^2 der Ablenkungsverteilung eines sphärischen Rotors verändern, wenn die Rotationstemperatur erniedrigt wird. Für $1/T_R = 0$ ist die Wechselwirkungsenergie vernachlässigbar gegenüber der Rotationsenergie der Teilchen. Somit sind d und b^2 in guter Näherung durch Gl. 2.21 und 2.22 gegeben. Wird die Rotationstemperatur nun auf 3.2 K bzw. 1.3 K erniedrigt, so wird der Molekularstrahl deutlich stärker verschoben, als man es nach Gl. 2.21 erwartet. Umgekehrt bedeutet dies, dass die Polarisierbarkeit, die aus einer experimentellen Strahlverschiebung nach Gl. 2.21 gewonnen wurde, in diesem Fall größer als die tatsächlich Polarisierbarkeit α des Teilchens wäre.

Dieser Effekt erinnert stark an die Langevin-Debye Theorie der Molrefraktion von polaren Molekülen in kondensierter Phase [49]. Auch hier zerfällt die beobachtete Polarisierbarkeit in einen temperaturunabhängigen, elektronischen Anteil sowie einen temperaturabhängigen Beitrag, der durch eine teilweise Ausrichtung der permanenten Dipolmomente im elektrischen Feld hervorgerufen wird. In kondensierter Phase übernimmt allerdings die Umgebung eines Teilchens die Rolle eines Wärmebades. Dementsprechend ist die Orientierung des Teilchens durch eine thermische Verteilungsfunktion gegeben und damit eine Orientierung des Dipolmomentes in Feldrichtung häufiger anzutreffen als entgegen der Feldrichtung. Im Unterschied dazu stehen die hier betrachteten, isolierten Cluster nicht in Kontakt mit einem Wärmebad. Das elektrische Feld führt vielmehr dazu, dass im Mittel über alle möglichen Zustände die Rotationsbewegung derart verändert wird, dass das Dipolmoment häufiger in Richtung des Feldes als entgegen steht.

Für einen im allgemeinen symmetrischen Rotor läßt sich der Dipolbeitrag zur Polarisierbarkeit für den Fall nicht zu starker Felder auch analytisch quantifizieren, indem man die Wechselwirkung des Dipols mit dem Feld mit Hilfe der klassischen Störungstheorie 2. Ordnung behandelt. Man erhält dann [42]

$$\alpha_{\text{eff}} = \alpha + z(\kappa) \frac{\mu^2}{k_b T_{\text{rot}}}, \quad (2.34)$$

wobei der Parameter κ für einen oblaten Rotator ($I_x = I_y \leq I_z$) durch $1 - I_x/I_z$ und für einen prolaten Rotor ($I_x \leq I_y = I_z$) durch $1 - I_z/I_x$ gegeben ist. Der Wertebereich von κ ist $-\infty < \kappa \leq 0$ im Fall eines prolaten und $0 \leq \kappa \leq 1/2$ für einen oblaten Rotor. Die Funktion

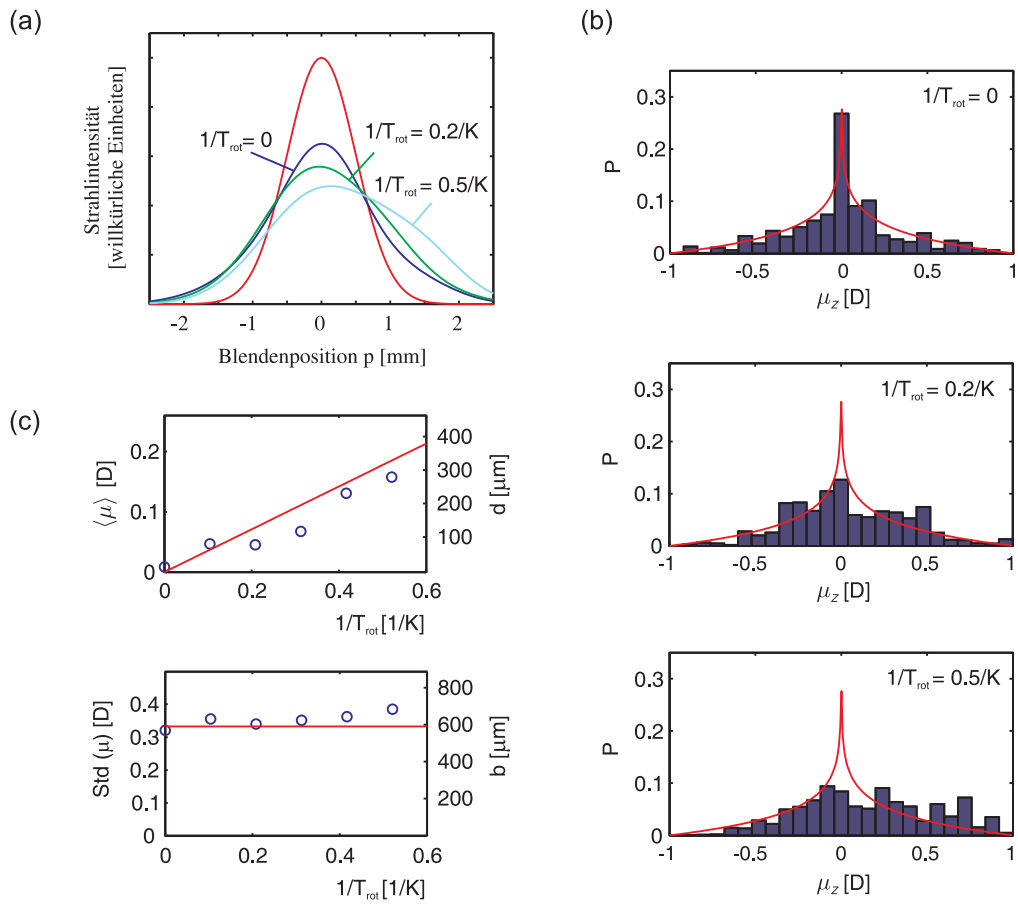


Abbildung 2.7: (a) Simulierte Molekularstrahlprofile eines sphärischen Rotors mit (blau, grün, cyan) und ohne (rot) angelegtem Ablenkefeld bei verschiedenen Rotationstemperaturen T_{rot} . Es wird dazu eine Masse des Teilchens von 1200 amu, eine Geschwindigkeit von 600 m/s und ein Dipolmoment von 1 D angenommen. Die Spannungsdifferenz an den Ablenkelektroden beträgt 10 kV. (b) Wahrscheinlichkeitsverteilung P des Dipolmomentes in Z -Richtung bei verschiedenen Rotationstemperaturen im Vergleich zu der Verteilung in einem schwachen, elektrischen Feld (rote Linie). (c) Mittelwert $\langle \mu \rangle$ und Standardabweichung $\text{Std}(\mu)$ der Dipolmomentverteilung, sowie Strahlverschiebung d und -verbreiterung b in Abhängigkeit von der Rotationstemperatur. Das Ergebnis einer klassischen Störungstheorie 2.Ordnung (rote Linie) ist zum Vergleich ebenfalls dargestellt.

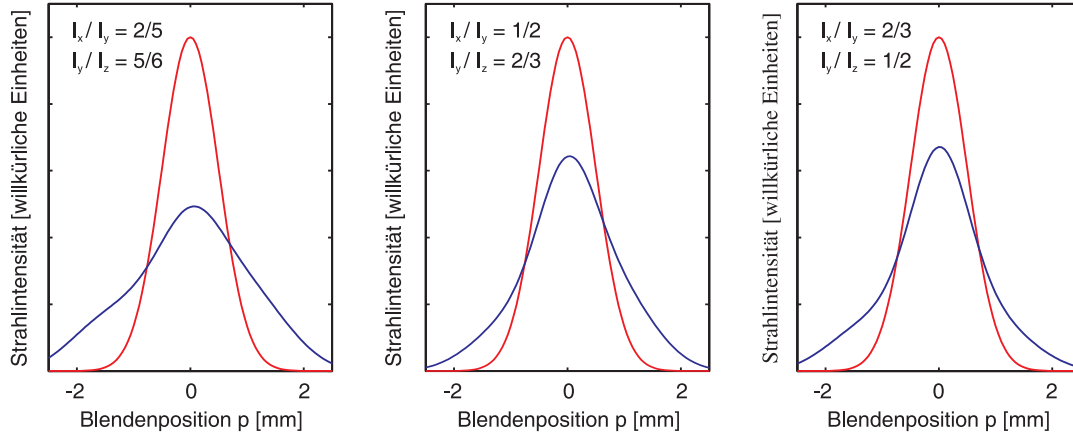


Abbildung 2.8: Simuliertes Molekularstrahlprofil mit (blau) und ohne (rot) Ablenkfeld eines asymmetrischen Rotors mit einem Dipolmoment von 1 D in der molekülfesten x-Richtung bei unterschiedlichen Verhältnissen I_x/I_y und I_y/I_z der Hauptträgheitsmomente I_x , I_y und I_z . Zur Strahlsimulation wurde eine Ablenkspannung von 10 kV, eine Geschwindigkeit von 600 m/s und eine Teilchenmasse von 1200 amu verwendet. Die inverse Rotationstemperatur wurde $1/T_{\text{rot}} = 0$ gesetzt.

$z(\kappa)$ ist gegeben durch

$$z(\kappa) = \frac{1}{3\kappa} \left(-1 + \kappa + \sqrt{\frac{1-\kappa}{\kappa}} \arcsin \sqrt{\kappa} \right) \quad \text{für } \kappa \geq 0 \quad (2.35)$$

$$z(\kappa) = \frac{1}{3\kappa} \left(-1 + \kappa + \sqrt{\frac{1-\kappa}{-\kappa}} \operatorname{arcsinh} \sqrt{-\kappa} \right) \quad \text{für } \kappa \leq 0 \quad (2.36)$$

und nimmt damit Werte zwischen $-\frac{1}{3} + \frac{\pi}{6}$ und $\frac{1}{3}$ an. Für einen sphärischen Rotor ($I_x = I_y = I_z$) ist $\kappa = 0$ und $z(0) = \frac{2}{9}$. Der auf diese Weise erwartete Dipolbeitrag zur Polarisierbarkeit ist ebenfalls in Abb. 2.7 dargestellt und stimmt im Rahmen der statistischen Ungenauigkeit mit den Simulationsergebnissen überein.

In Abb. 2.7 ist auch zu erkennen, dass b^2 für den hier betrachteten Bereich der Rotationstemperatur kaum von T_{rot} abhängt. Für die Auswertung der experimentellen Molekularstrahlverschiebungen bedeutet dies, dass man für einen sphärischen bzw. symmetrischen Rotor zuverlässig das Dipolmoment bestimmen kann, sofern die Teilchen nicht zu stark von einer Kugelgeometrie abweichen (siehe Gl. 2.29), während die gemessene Polarisierbarkeit allerdings unter Umständen stark durch einen zusätzlichen Beitrag vom permanenten Dipolmoment erhöht ist.

Nachdem bisher der Temperatureinfluss untersucht wurde, ist in Abb. 2.8 und 2.9 dargestellt, wie sich die Asymmetrie eines Rotors auf die abgelenkten Molekularstrahlprofile auswirkt. Alle Profile beruhen auf der Simulation eines Moleküls mit einem Dipolmoment von 1 D bei einer inversen Rotationstemperatur $1/T_{\text{rot}} = 0$ in einem Feld von 6.6×10^6 V/m. Für die Profile in Abb. 2.8 zeigt das Dipolmoment stets in Richtung der molekülfesten x-Achse, während die

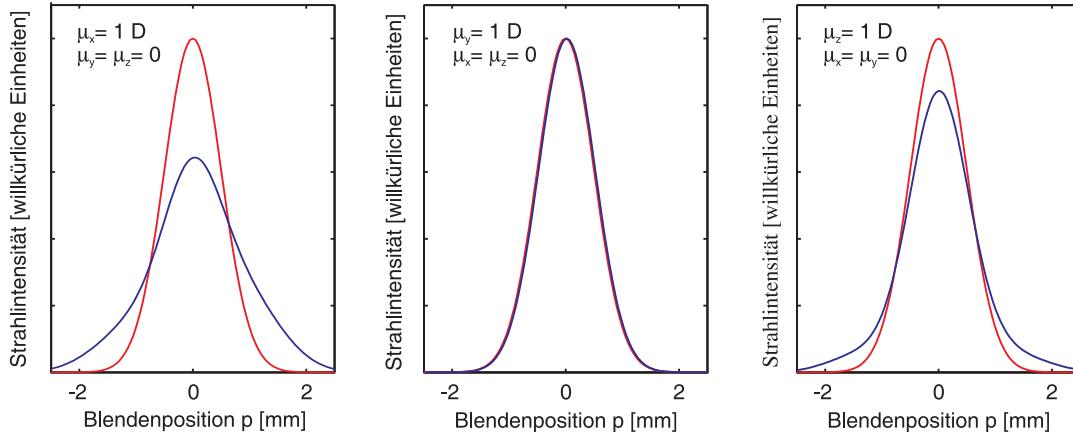


Abbildung 2.9: Simuliertes Molekularstrahlprofil im Hochtemperatur-Grenzfall ($1/T_{\text{rot}} = 0$) mit (blau) und ohne (rot) Ablenkfeld eines asymmetrischen Rotors mit einem Dipolmoment von 1 D in der molekülfesten x-, y- oder z-Richtung. Zur Strahlsimulation wurde eine Ablenkspannung von 10 kV, eine Geschwindigkeit von 600 m/s und eine Teilchenmasse von 1200 amu verwendet. Das Verhältnis der Hauptträgheitsmomente ist $I_x/I_y = 1/2$ und $I_y/I_z = 2/3$.

Verhältnisse der Trägheitsmomente I_x/I_y und I_y/I_z variiert wurden. In Abb. 2.9 wurde $I_x/I_y = 1/2$ und $I_y/I_z = 2/3$ festgehalten und die Orientierung des Dipolmomentes im molekülfesten Koordinatensystem variiert. Es zeigt sich, dass die Form des abgelenkten Strahlprofils durch beide Faktoren stark beeinflusst wird.

Man kann dies qualitativ recht einfach erklären, wenn man die Bewegung des Drehimpulsvektors im molekülfesten Koordinatensystem ohne elektrisches Feld betrachtet. In diesem Fall sind der Drehimpuls \mathbf{J} und die kinetische Energie T Erhaltungsgrößen im Laborkoordinatensystem. Beim Übergang auf das Molekülkoordinatensystem, das kein Inertialsystem darstellt, bleiben die Energie T und der Betrag des Drehimpulses $|\mathbf{J}|$ als skalare Größen auch Konstanten der Bewegung. Damit sind T und $|\mathbf{J}|$ gegeben durch:

$$T = \frac{J_x^2}{2I_x} + \frac{J_y^2}{2I_y} + \frac{J_z^2}{2I_z} = \text{const} \quad |\mathbf{J}|^2 = J_x^2 + J_y^2 + J_z^2 = \text{const}. \quad (2.37)$$

Das bedeutet aber, dass die erlaubten Bahnen des Drehimpulses im Molekülkoordinatensystem gerade die Schnittkurven eines Ellipsoids, gegeben durch den Erhalt der Energie, und einer Kugel, gegeben durch den Erhalt des Betragsquadrates des Drehimpulses, sind. Diese Konstruktion ist in Abb. 2.10 für den Fall eines prolaten, symmetrischen und eines asymmetrischen Rotors dargestellt. Im Fall des symmetrischen Rotors sind alle Schnittkurven und damit Bahnen des Drehimpulses Kreise um die x-Achse. Im Fall des asymmetrischen Rotors existieren dagegen zwei verschiedene Bahntypen. Bei dem einen handelt es sich wiederum um Trajektorien um die x-Achse, die allerdings nicht mehr kreisförmig sind. Zusätzlich treten aber nun auch Bahnen um die z-Achse auf. Das Verhältnis der Anzahl der Bahnen um die x- und z-Achse wird bestimmt durch die Verhältnisse der Trägheitsmomente.

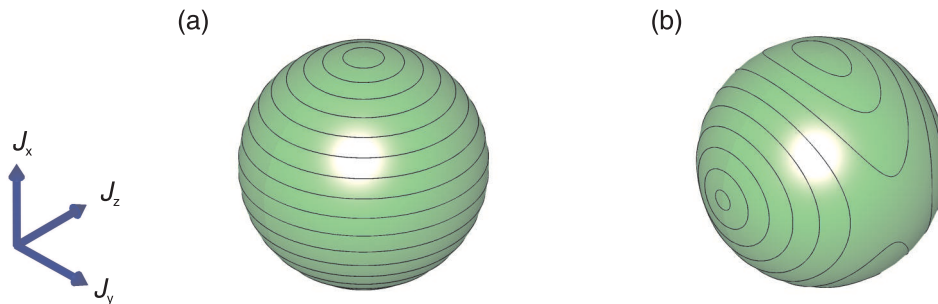


Abbildung 2.10: Schematische Bahnkurven des Drehimpulses im Molekülkoordinatensystem für einen prolaten, symmetrischen (a) und einen asymmetrischen Kreisel (b).

Der Verlauf dieser Bahnen erlaubt eine qualitative Aussage über den Einfluß, den die jeweilige Rotationsbewegung auf das zeitlich gemittelte Dipolmoment hat. Mittelt man nämlich den Drehimpuls z.B. über eine Bahn um die x-Achse, so verbleibt lediglich die Projektion des Drehimpulsvektors auf die x-Achse. Dies aber bedeutet, dass im zeitlichen Mittel der Körper eine Rotation um die x-Achse ausführt und somit das zeitliche Mittel eines Dipolmomentes in y- oder z-Richtung verschwindet. Umgekehrt bleibt bei einer Bahn um die z-Achse nur die Komponente des Dipolmomentes in z-Richtung erhalten.

In diesem einfachen Bild lassen sich die Simulationsergebnisse in Abb. 2.8 und 2.9 anschaulich deuten: Verändert man bei einem Teilchen mit Dipolmoment in x-Richtung das Verhältnis der Trägheitsmomente, so verändert sich damit auch das Verhältnis der Anzahl der Bahnen, die um die x- und z-Achse verlaufen, und somit der Anteil der Bahnen die das Dipolmoment herausmitteln. Verändert man bei festem Verhältnis der Trägheitsmomente die Orientierung des Dipolmomentes im Molekülkoordinatensystem, so ändern sich dadurch die Komponenten des Dipolmomentes, die in Abhängigkeit des Bahntyps herausgemittelt bzw. nicht herausgemittelt wird und damit letztendlich das zeitlich gemittelte Dipolmoment. Besonders deutlich kommt dies zum tragen, wenn das Dipolmoment in Richtung der y-Achse zeigt, da dieses bei beiden Bahntypen herausgemittelt wird.

Das bis hierhin gewonnene Bild der Molekularstrahlablenkung im elektrischen Feld wird allerdings durch einen weiteren Umstand verkompliziert. Die Bewegung eines asymmetrischen Rotors in einem externen Feld kann unter bestimmten Umständen chaotisch werden. Für den Fall der Molekularstrahlablenkung wurde dies zuerst von der Gruppe um P. Dugourd beschrieben [50], indem die Molekularstrahlablenkungen von ortho-, meta- und para-Aminobenzonitril mit Simulationsergebnissen verglichen wurden. Es stellte sich dabei heraus, dass die Strahlablenkung von ortho-Aminobenzonitril, also des Moleküls mit der größten Asymmetrie, bei höheren Feldstärken nur schlecht durch das Modell eines asymmetrischen Rotors wiedergegeben werden. Es konnte außerdem gezeigt werden, dass die Abweichung von dem zu erwartenden Strahlprofil zunimmt, wenn der Hintergrunddruck in der Ablenkammer erhöht wird. Dies kann man darauf zurückführen, dass die Streuung des Hintergrundgases an den Teilchen im Molekularstrahl die Rotationsdynamik stark beeinflussen kann, auch wenn die Stöße aufgrund des niedrigen Druckes mit einem großen Stoßparameter verlaufen.

In einem anderen Zusammenhang wurde das chaotische Verhalten der Bewegung von asym-

metrischen Rotoren vorher bereits von Wisdom [51] am Beispiel des Saturn-Mondes Hyperion beschrieben. Die Rolle des elektrischen Feldes übernimmt in diesem Fall das Gravitationsfeld des Saturns. Bei diesem stark asymmetrischen Rotor wurde explizit untersucht, wie sich das Ausmaß des chaotischen Verhaltens in Abhängigkeit der Stärke des Gravitationsfeldes ändert. Es wurde gefunden, dass drei Bereiche unterschieden werden müssen. Bei einem schwachen Gravitationsfeld stellt dieses nur eine kleine Störung der nicht-chaotischen Bewegung des freien asymmetrischen Kreisels dar. Dementsprechend ist auch erwartungsgemäß die resultierende gekoppelte Bewegung nicht chaotisch. Bei einem starken Gravitationsfeld zeigt die elongierte Achse des Mondes dauerhaft in Richtung des Planeten. Auch in diesem Fall ist die Rotationsbewegung des Mondes nicht chaotisch. Lediglich, wenn die Wechselwirkungsenergie des Gravitationsfeldes mit der asymmetrischen Massenverteilung des Mondes vergleichbar ist mit dessen Rotationsenergie, weist dessen Bewegung ein chaotisches Taumeln auf.

Übertragen auf die Molekularstrahlableitung asymmetrischer Rotoren bedeutet dies, dass für hinreichend kleine und sehr hohe elektrische Feldstärken die Rotationsbewegung nicht chaotisch ist und damit die beobachtete Strahlableitung nicht durch schwache Stoßprozesse mit dem Hintergrundgas beeinflusst wird. In diesen Regimen kann also das bisher vorgestellte Simulationsverfahren verwendet werden. Für mittlere Feldstärken können dagegen in Abhängigkeit von dem Ausmaß der Asymmetrie eine deutliche Abweichung der experimentellen Strahlableitungen von den Simulationsergebnissen auftreten.

2.4.3 Quantenmechanische Beschreibung eines starren Rotors im elektrischen Feld

In der bisherigen Beschreibung des Stark-Effektes eines starren Rotors wurde angenommen, dass die Bewegung der Teilchen im Rahmen der klassischen Mechanik beschrieben werden kann. Um dies zu rechtfertigen, kann man abschätzen in welcher Größenordnung die Rotationsquantenzahlen in den Molekularstrahlexperimenten liegen. Im Folgenden sollen entgegen der Nomenklatur im Abschnitt 2.4.1 mit J , K und M Quantenzahlen bezeichnet werden. Betrachtet man wieder den Sn_{10} -Cluster mit einem mittleren Trägheitsmoment $I = 10^{-43} \text{ kg}\cdot\text{m}^2$ als Beispiel, so sind Rotationsquantenzahlen J bei einer Rotationstemperatur $T_{\text{rot}} = 5 \text{ K}$ in der Größenordnung von

$$J \approx \sqrt{\frac{3k_b T_{\text{rot}} I}{\hbar^2}} \approx 40 \quad (2.38)$$

erreichbar. Es scheint daher zumindest plausibel einen klassischen Ansatz zur Beschreibung des Stark-Effektes dieser Teilchen zu verwenden. Trotzdem ist es interessant dieses Problem auch unter einem quantenmechanischen Blickwinkel zu betrachten.

Der Hamiltonoperator \hat{H} eines starren Rotors mit permanentem Dipolmoment im elektrischen Feld setzt sich zusammen aus einem Anteil \hat{H}_{rot} , der die Rotationsenergie des Teilchens beschreibt

$$\hat{H}_{\text{rot}} = \frac{\hat{j}_x^2}{2I_x} + \frac{\hat{j}_y^2}{2I_y} + \frac{\hat{j}_z^2}{2I_z} \quad (2.39)$$

und einem Anteil \hat{H}_{Stark} , der die Wechselwirkung des permanenten Dipolmomentes mit dem

elektrischen Feld angibt

$$\hat{H}_{\text{Stark}} = -\mu_x E_Z \hat{\phi}_{Zx} - \mu_y E_Z \hat{\phi}_{Zy} - \mu_z E_Z \hat{\phi}_{Zz}. \quad (2.40)$$

Dabei sind $\hat{J}_{x,y,z}$ die Drehimpulsoperatoren im Molekülkoordinatensystem, $\mu_{x,y,z}$ die Komponenten des Dipolmomentes im Molekülkoordinatensystem und $\hat{\phi}_{Zx}$, $\hat{\phi}_{Zy}$ und $\hat{\phi}_{Zz}$ die Projektionsoperatoren der jeweiligen Achse des Molekülkoordinatensystems auf die raumfeste Z-Achse.

Die Energieeigenwerte von \hat{H} können prinzipiell berechnet werden, indem man die Hamiltonmatrix in einer geeigneten Basis aufstellt und anschließend diagonalisiert. Für den hier vorliegenden Fall bietet es sich dabei an, als Basis die Eigenzustände $|JKM\rangle$ eines symmetrischen Rotors zu verwenden, also die Eigenzustände von \hat{H}_{rot} mit $I_y = I_z$ bzw. $I_x = I_y$. Die Quantenzahlen J , K und M sind dabei definiert durch:

$$\begin{aligned} \hat{J}^2 |JKM\rangle &= J(J+1) \hbar^2 |JKM\rangle \\ \hat{J}_z |JKM\rangle &= K \hbar |JKM\rangle \\ \hat{J}_Z |JKM\rangle &= M \hbar |JKM\rangle, \end{aligned} \quad (2.41)$$

wobei \hat{J}^2 der Operator des Drehimpulsquadrates und \hat{J}_Z der Operator der Drehimpulskomponente in der laborfesten Z-Richtung ist.

Um \hat{H} in der Basis $|JKM\rangle$ aufzustellen, werden die Matrixelemente $\langle J'K'M'|\hat{H}|JKM\rangle$ benötigt, welche hier zur besseren Übersicht nur für $\mu_y = 0$ diskutiert werden sollen. Durch elementare Drehimpuls-Algebra [52, 53, 50] erhält man für die nicht verschwindenden Matrixelemente:

$$\langle JKM|H_{\text{rot}}|JKM\rangle = \frac{\hbar^2}{4} \left(\frac{1}{I_y} + \frac{1}{I_z} \right) (J(J+1) - K^2) + \frac{\hbar^2}{2I_x} K^2 \quad (2.42)$$

$$\begin{aligned} \langle JK \pm 2M|H_{\text{rot}}|JK \pm 2M\rangle &= \frac{\hbar^2}{8} \left(\frac{1}{I_z} - \frac{1}{I_y} \right) \sqrt{J(J+1) - (K \pm 1)(K \pm 2)} \\ &\quad \times \sqrt{J(J+1) - K(K \pm 1)} \end{aligned} \quad (2.43)$$

$$\langle JKM|H_{\text{Stark}}|JKM\rangle = -\frac{MK}{J(J+1)} \mu_x E_Z \quad (2.44)$$

$$\langle J+1KM|H_{\text{Stark}}|JKM\rangle = -\frac{\sqrt{(J+1)^2 - K^2} \sqrt{(J+1)^2 - M^2}}{(J+1) \sqrt{(2J+1)(2J+3)}} \mu_x E_Z \quad (2.45)$$

$$\langle JK \pm 1M|H_{\text{Stark}}|JKM\rangle = -\frac{M \sqrt{J \mp K} (J \pm K + 1)}{2J(J+1)} \mu_z E_Z \quad (2.46)$$

$$\langle J+1K \pm 1M|H_{\text{Stark}}|JKM\rangle = \pm \frac{\sqrt{(J \pm K + 1)(J \pm K + 2)} \sqrt{(J+1)^2 - M^2}}{2(J+1) \sqrt{(2J+1)(2J+3)}} \mu_z E_Z. \quad (2.47)$$

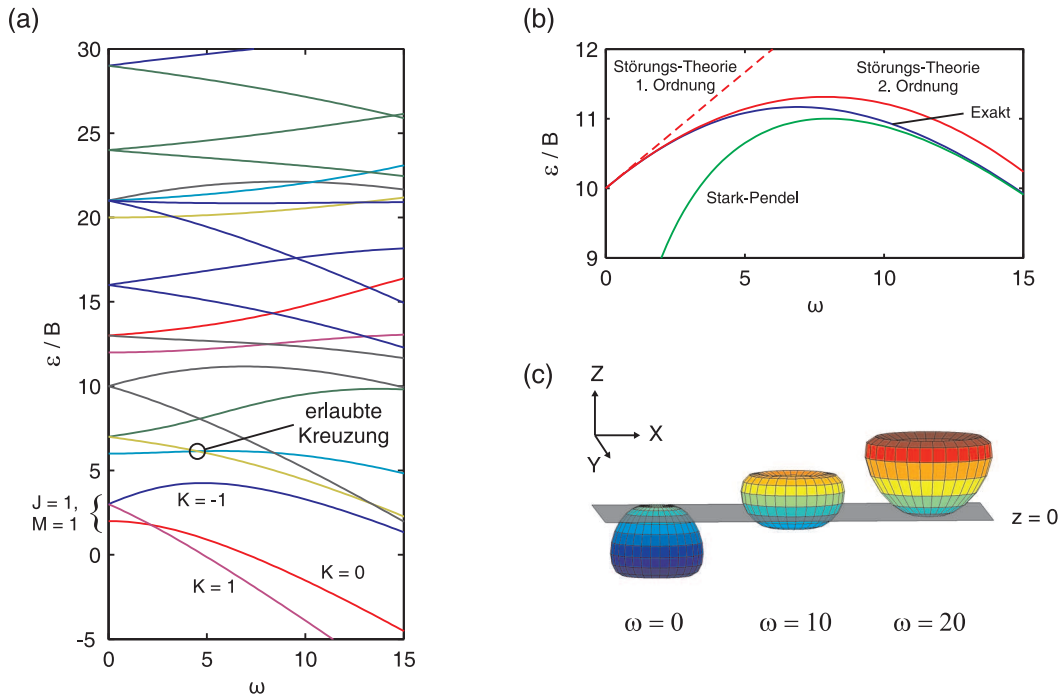


Abbildung 2.11: (a) Verlauf der Energieeigenwerte mit $M = 1$ eines symmetrischen Rotors ($I_y/I_x = 2$) aufgetragen in Einheiten von $B = \frac{\hbar^2}{2I_y}$ in Abhängigkeit von der reduzierten Feldstärke $\omega = \frac{\mu_x E Z}{B}$. (b) „Exakter“ Stark-Effekt des Zustandes $|2, -2, 1\rangle$ im Vergleich zur Störungstheorie erster und zweiter Ordnung sowie der feldabhängigen Energie eines Stark-Pendels. (c) Polardiagramm der Änderung des Quadrats der Wellenfunktion des Zustandes $|2, -2, 1\rangle$ mit der reduzierten Feldstärke ω in Abhängigkeit von der Orientierung im Laborkoordinatensystem. Zur besseren Visualisierung ist das Quadrat der Wellenfunktion ebenfalls als Farbcode auf den Flächenelementen wiedergegeben.

Die damit definierte, von der elektrischen Feldstärke abhängige Hamiltonmatrix \mathcal{H} ist allerdings keine endlich-dimensionale Matrix, weil die Anzahl an Basisfunktionen abzählbar unendlich groß ist. Um daraus die Energieeigenwerte ϵ_{JKM} zu bestimmen, muß \mathcal{H} numerisch diagonalisiert werden, was allerdings eine endliche Zahl von Basiszuständen erfordert. Die Ableitung der Eigenenergie nach der elektrischen Feldstärke $\frac{\partial \epsilon_{JKM}}{\partial E Z}$ ergibt letztlich den Stark-Effekt der jeweiligen Zustände.

In Abb. 2.11 (a) ist das Ergebnis einer solchen Rechnung für die energetisch niedrigsten Zustände mit $M = 1$ eines symmetrischen Rotor dargestellt. Als Basisfunktionen wurden alle Funktionen $|JK1\rangle$ mit ($J \leq 15$) verwendet. Eine größere Anzahl an Basisfunktionen führt zu keiner sichtbaren Veränderung des Stark-Diagramms.

Ist das externe Feld $E = 0$, so sind die Energiezustände gerade die Basiszustände $|JKM\rangle$ des symmetrischen Rotors, wobei Zustände mit gleicher Quantenzahl J und gleichem Betrag $|K|$ entartet sind. Ein endliches Feld hebt diese Entartung teilweise auf. Qualitativ erkennt man in

Abb. 2.11 (a), dass im Bereich kleiner Feldstärken sowohl Zustände existieren, deren Energie mit der elektrischen Feldstärke ansteigen, als auch solche, deren Energie abfällt. Es gibt also sowohl Zustände mit positivem als auch negativem Stark-Effekt, was letztendlich zu einer Verbreiterung der Molekularstrahlprofils führt. Die klassische Entsprechung zu diesem Verhalten sind Kreisel, deren effektive Dipolmomente entgegen bzw. in Feldrichtung zeigen.

Das Verhalten im Bereich kleiner Feldstärken lässt sich ebenfalls beschreiben, wenn man annimmt, dass der Operator \hat{H}_{Stark} nur eine kleine Störung von \hat{H}_{rot} darstellt. Die feldabhängigen Energieeigenwerte ϵ_{JKM} kann man dann aus einer quantenmechanischen Störungstheorie erster Ordnung

$$\epsilon_{JKM}^{(1)} = \frac{\hbar^2}{2I_y} J(J+1) + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{I_x} - \frac{1}{I_y} \right) K^2 - \frac{MK}{J(J+1)} \mu_x E_Z \quad (2.48)$$

bzw. aus einer Störungstheorie zweiter Ordnung

$$\begin{aligned} \epsilon_{JKM}^{(2)} = & \frac{\hbar^2}{2I_y} J(J+1) + \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{I_x} - \frac{1}{I_y} \right) K^2 - \frac{MK}{J(J+1)} \mu_x E_Z \\ & + \frac{I_y}{\hbar^2} \left[\frac{(J^2 - K^2)(J^2 - M^2)}{J^3(2J+1)(2J-1)} - \frac{((J+1)^2 - K^2)((J+1)^2 - M^2)}{(J+1)^3(2J+1)(2J+3)} \right] \mu_x^2 E_Z^2 \end{aligned} \quad (2.49)$$

erhalten. Vergleicht man den Ausdruck der feldinduzierten Energieänderung $\epsilon_{JKM}^{(1)}$ mit dem klassischen Ergebnis für kleine Felder (Gl. 2.34), so wird außerdem die große Ähnlichkeit zwischen beiden Betrachtungsweisen deutlich. In Abb. 2.11 (b) sind die störungstheoretischen Ausdrücke erster und zweiter Ordnung am Beispiel des Zustandes $|2, -2, 1\rangle$ dem exakten Stark-Effekt gegenüber gestellt.

Für hinreichend große Feldstärken schließlich sinkt die Energie aller Zustände mit steigendem elektrischen Feld. Dies bedeutet von einem klassischen Blickpunkt aus, dass sich auch für Zustände, bei denen das Dipolmoment zunächst entgegen dem elektrischen Feld steht, dieses sich bei höheren Feldstärken in Richtung des Feldes orientiert. Diese zunehmende Ausrichtung des Dipolmomentes in Feldrichtung wird ebenfalls in der feldinduzierten Veränderung der quantenmechanischen Wellenfunktion deutlich, wie am Beispiel von $|2, -2, 1\rangle$ in Abb. 2.11 (c) gezeigt ist. Man bezeichnet einen Kreisel im Grenzfall großer Felder auch als Starkpendel [54, 55, 56], da die Figurenachse des Moleküls annähernd harmonische Pendelbewegungen um die Feldachse ausführt. Dadurch sind die Energieeigenwerte in diesem Grenzfall gegeben durch [56]:

$$\begin{aligned} \epsilon_{JKM}^{\text{Pendel}} / \left(\frac{\hbar^2}{2I_y} \right) = & \sqrt{\frac{4I_y \mu_x E_Z}{\hbar^2}} (2J - |K + M| + 1) - \frac{2I_y \mu_x E_Z}{\hbar^2} + K^2 \left(\frac{I_y}{I_x} - 1 \right) \\ & + KM + \frac{3(K - M)^2 - 3 - (2J - |K + M| + 1)}{8}. \end{aligned} \quad (2.50)$$

Das in Abb. 2.12 (a) dargestellte Starkdiagramm der niedrigsten Zustände eines asymmetrischen Rotors zeigt deutliche Unterschiede zu dem eines symmetrischen Rotors. Für den Fall, dass das äußere Feld $E = 0$ ist, sind die Energieeigenfunktionen des asymmetrischen Rotors Linearkombinationen aus den Basiszuständen $|JKM\rangle$ mit gleichem J und M und allen geraden bzw. ungeraden Quantenzahlen K , da diese Zustände durch die Matrixelemente $\langle JKM | H_{\text{rot}} | JK \pm 2M \rangle$ verknüpft werden. Dadurch wird die $|K|$ -Entartung des symmetrischen

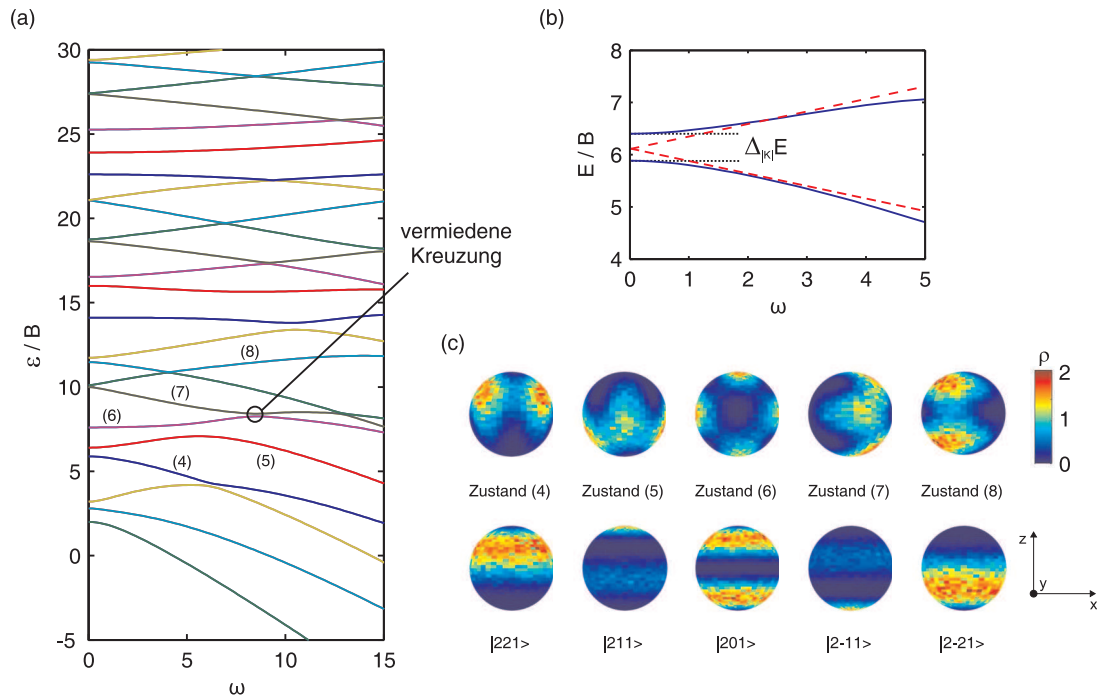


Abbildung 2.12: (a) Verlauf der Energieeigenwerte mit $M = 1$ eines asymmetrischen Rotors ($I_z/I_y = 1.5$, $I_y/I_x = 0.6$, $\mu_x = \mu_z = 1/\sqrt{2} D$) aufgetragen in Einheiten von $B = \frac{\hbar^2}{2} \left(\frac{1}{I_y} + \frac{1}{I_z} \right)$ in Abhängigkeit von der reduzierten Feldstärke $\omega = \frac{\sqrt{\mu_x^2 + \mu_z^2} E_Z}{B}$. (b) Ausschnitt aus dem Starkdiagramm in (a) für die Zustände (4) (blau) und (5) (rot), die durch die Asymmetrie des Kreisels energetisch aufspalten. Der Stark-Effekt dieser Zustände kann annähernd durch den linearen Stark-Effekt (grün) eines zweifach entarteten Zustandes bei $\omega = 0$ beschrieben werden. (c) Wahrscheinlichkeitsdichte ρ der Orientierung der raumfesten Z-Achse im Molekül-Koordinatensystem für die in (a) definierten Zustände eines asymmetrischen Kreisels bei $\omega = 2$ im Vergleich zur entsprechenden Wahrscheinlichkeitsdichte für einen symmetrischen Kreisel ($I_y/I_x = 2$, $\mu = 1 D$). Die Wahrscheinlichkeitsdichte der Orientierung ist dargestellt als Farbcodierung auf einer Kugeloberfläche, welche aus der y-Richtung betrachtet wird.

Rotors aufgehoben, wodurch alle Zustände des asymmetrischen Rotors für kleine Feldstärken keinen linearen Stark-Effekt zeigen und damit das effektive Dipolmoment $\mu_{\text{eff}} = 0$ ist. Das steht im Widerspruch zu der klassischen Betrachtungsweise, da dort das zeitlich gemittelte Dipolmoment μ_{eff} eines asymmetrischen Kreisels auch ohne Feld ungleich null ist. Dieser Widerspruch wird aufgelöst, wenn man das quantenmechanische Verhalten eines asymmetrischen Kreisels bei einem endlichen, elektrischen Feld betrachtet. Wie in Abb. 2.12 (b) schematisch gezeigt, verhalten sich zwei, durch die $|K|$ -Aufspaltung erzeugte Energieniveaus ab einer Wechselwirkungsenergie, die größer ist als die energetische $|K|$ -Aufspaltung $\Delta_{|K|}E$ annähernd wie ein einziges, zweifach entartetes Niveau, welches dann wiederum einen linearen Stark-Effekt zeigt. Da außerdem die $|K|$ -Aufspaltung mit steigenden Quantenzahlen gegen null geht, ist somit im klassischen Grenzfall schon bei einem beliebig kleinen, elektrischen Feld ein linearer Stark-Effekt zu beobachten, wie man es auch nach der klassischen Mechanik erwartet.

Die Ähnlichkeit zwischen der quantenmechanischen und der klassischen Betrachtungsweise, kann außerdem illustriert werden, wenn man die quantenmechanisch berechnete Wahrscheinlichkeitsdichte für die Orientierung der raumfesten Z-Achse im Molekülkoordinatensystem betrachtet (Abb. 2.12 (c)). Es wird deutlich, dass es für einen asymmetrischen Rotor Zustände ((4) und (5)) gibt, bei denen die Wahrscheinlichkeitsverteilung der raumfesten Z-Achse annähernd rotations-symmetrisch zur molekülfesten z-Achse ist, sowie Zustände ((7) und (8)), bei denen diese Wahrscheinlichkeitsverteilung annähernd rotations-symmetrisch zur molekülfesten x-Achse ist. Dies ist analog zu den zwei Bahntypen des Drehimpulses im Molekülkoordinatensystem (Abb. 2.10). Für einen oblaten, symmetrischen Rotor erhält man dagegen stets rotations-symmetrische Verteilungen um die z-Achse, wiederum entsprechend (Abb. 2.10).

Vergleicht man die Starkdiagramme eines symmetrischen Rotors (Abb. 2.11 (a)) und eines asymmetrischen Rotors (Abb. 2.12 (a)), so fällt außerdem auf, dass es im Fall des ersteren zu Kreuzungen unterschiedlicher Stark-Niveaus kommt, während im Fall des asymmetrischen Rotors alle Zustandskreuzungen für eine feste Quantenzahl M verboten sind. Dies kommt daher, dass bei einem symmetrischen Rotor nach Gl. 2.42–2.47 nur Zustände mit gleicher Quantenzahl K und M wechselwirken, dass also K und M auch bei einem externen, elektrischen Feld gute Quantenzahlen bleiben bzw., klassisch gesprochen, die Projektion des Drehimpulses auf die Feldachse und die Molekülachse Erhaltungsgrößen der Bewegung sind. Beim asymmetrischen Rotor dagegen wechselwirken alle Zustände mit gleichem M . K ist also in diesem Fall keine gute Quantenzahl mehr und klassisch ist dementsprechend für einen asymmetrischen Rotor auch die Projektion des Drehimpulses auf die Molekülachse nicht länger eine Erhaltungsgröße.

Hierin liegt nun die Verknüpfung zum schon angesprochenen, potentiell chaotischen Verhalten eines asymmetrischen Rotors im externen Feld. Es läßt sich nämlich zeigen [57], dass bei einem quantenmechanischen System eine hohe Dichte an verbotenen Kreuzungen ein Hinweis darauf ist, dass das System eine chaotische Dynamik aufweisen kann, es also sehr empfindlich auf kleine, äußere Störungen reagiert.

2.5 Flexibles Teilchen

Es wurde bis jetzt angenommen, dass die Kreisel starre Körper sind. Man kann allerdings abschätzen, inwiefern Schwingungsanregung unter den experimentellen Bedingungen eine Rolle

spielt, indem man wiederum als Beispiel den Sn_{10} -Cluster betrachtet. In harmonischer Näherung liegt die niedrigste Schwingungsfrequenz dieses Clusters bei 30 cm^{-1} [58], was einer Temperatur von etwa 40 K entspricht. Obwohl die Vibrationstemperatur der Cluster unter den experimentellen Bedingungen nicht genau bekannt ist, ist sie etwa vergleichbar mit der Temperatur der Expansionsdüse der Clusterquelle [59] und kann somit im Bereich von (40 – 350) K liegen. Für den Fall des Sn_{10} -Clusters bedeutet dies, dass auch bei der tiefsten Düsentemperatur immer noch angeregte Schwingungszustände merklich populiert sind. Auch für andere Clustergrößen erhält man ähnliche Ergebnisse, sodass man davon ausgehen muß, dass die Cluster im Molekularstrahl vibratorisch angeregt sind.

Wie sich diese Schwingungsanregung auf den Stark-Effekt der Teilchen und damit die beobachteten Molekularstrahlablenkungen auswirken, ist ein noch nicht gelöstes Problem. Es sind jedoch verschiedene Szenarien denkbar:

Im einfachsten Fall kann man sich vorstellen, dass eine Anregung einzelner Schwingungsmoden lediglich zu einer leichten Veränderung des Trägheitstensors, des Dipolmomentes und der Polarisierbarkeit der Teilchen führt, wie es aus der Mikrowellenspektroskopie zweiatomiger Moleküle bekannt ist [52]. Diese vom Schwingungszustand abhängigen Größen würden wiederum zu einer etwas unterschiedlichen Molekularstrahlablenkung im Vergleich zu der Molekularstrahlablenkung des Vibrationsgrundzustandes führen. Experimentell beobachtet man den Mittelwert der Ablenkungen aller populierten Schwingungsniveaus. Solange der Trägheitstensor, das Dipolmoment und die Polarisierbarkeit sich durch eine Schwingungsanregung aber nicht deutlich ändern, ist in diesem Bild nicht zu erwarten, dass in der Analyse der experimentellen Ergebnisse eine Vibration der Körper berücksichtigt werden muß.

Zusätzlich erwartet man aber, dass mit zunehmender Schwingungsanregung auch die Kopplung zwischen Vibrations- und Rotationsfreiheitsgraden stärker wird. Diese Kopplung ist insbesondere dann wichtig, wenn die Rotationsbewegung, wie bei einem asymmetrischen Rotor, empfindlich auf kleine externe oder interne Störungen reagiert. Dies konnte am Beispiel von *p*-Dimethylaminobenzonitril und *m*-Dimethylaminobenzonitril gezeigt werden [60]. Beide Moleküle sollten als starre Kreisel eine ähnlich Molekularstrahlverbreiterung zeigen, da sie vergleichbare Dipolmomente und Trägheitstensoren aufweisen. Experimentell findet man bei einer Düsentemperatur von 300 K auch, dass der nur schwach asymmetrische Rotor *p*-Dimethylaminobenzonitril eine Strahlverbreiterung entsprechend seinem permanenten Dipolmoment aufweist. Das etwas stärker asymmetrische *m*-Dimethylaminobenzonitril zeigt dagegen keine detektierbare Strahlverbreiterung. Dies wurde darauf zurückgeführt, dass die interne Rotation der Dimethylamino-Gruppe, die bei Raumtemperatur angeregt ist, im Fall der meta-substituierten Spezies eine chaotische Rotationsbewegung induziert, während im Fall der para-substituierten Spezies die thermische Anregung der internen Rotationsbewegung kaum einen Einfluß auf die Gesamtrotation des Moleküls hat.

Betrachtet man schließlich den Grenzfall einer hohen Schwingungsanregung, also einer starken Kopplung zwischen Schwingungs- und Rotationsbewegung, so gelangt man wieder zu einem einfachen Modell der Molekularstrahlablenkung. Die Schwingungsfreiheitsgrade stellen dann nämlich ein Wärmebad für die Orientierung des Moleküls im elektrischen Feld dar, ähnlich wie es für kondensierte Phasen im Langevin-Debye-Modell beschrieben wird. In diesem

Grenzfall ist die effektive Polarisierbarkeit α_{eff} , ähnlich zu Gl. 2.34, gegeben durch

$$\alpha_{\text{eff}} = \alpha + \frac{\mu^2}{3k_b T_{\text{vib}}} \quad (2.51)$$

und hängt damit von der Vibrationstemperatur T_{vib} der Cluster ab. Prinzipiell ist es also möglich, aus der Abhängigkeit der effektiven Polarisierbarkeit von der Vibrationstemperatur, sowohl die Polarisierbarkeit als auch das Dipolmoment zu bestimmen, wie es an z.B. isolierten Peptid-Oligomeren demonstriert wurde [61].

Zwei Punkte sind dabei allerdings zu beachten: Zum einen läßt sich die Vibrationstemperatur von einem Ensemble von Teilchen im Molekularstrahl experimentell nur schwer kontrollieren. Zum anderen kann aber auch μ selbst von der Schwingungsanregung und damit von der Vibrationstemperatur abhängen, insbesondere dann, wenn eine angeregte Schwingungsmode die Symmetrie des Moleküls bricht und dadurch erst ein von null verschiedenes Dipolmoment generiert wird [62, 63]. Die experimentelle Bestimmung der Molekularstrahlablenkung in diesem Regime ist somit nur begrenzt brauchbar, um quantitative Informationen über Dipolmomente und Polarisierbarkeiten von isolierten Clustern zu erhalten.

Auch wenn der Stark-Effekt bei hoher Schwingungsanregung wohl interessante Informationen, insbesondere über Bereiche der Potentialhyperfläche weitab von der Grundzustandskonfiguration, beinhaltet, wird in den folgenden experimentellen Studien versucht, die Vibrationstemperatur der Cluster möglichst niedrig zu halten, um somit in erster Näherung die Cluster als starre Kreisel betrachten zu können. Trotzdem ergeben sich auch bei den niedrigsten verwendeten Düsentemperaturen von (40 – 50) K im Fall der Sn_N und Pb_N -Cluster bereits deutliche Hinweise auf nicht-rigide Strukturen.

3 Ergebnisse und Diskussion

Der Ergebnis- und Diskussionsteil dieser Arbeit besteht aus folgenden Veröffentlichungen:

- Sascha Schäfer, Max Mehring, Rolf Schäfer und Peter Schwerdtfeger, „Polarizabilities of Ba and Ba₂: Comparison of molecular beam experiments with relativistic quantum chemistry“ *Phys. Rev. A* **76**, 052515 (2007).
- Sascha Schäfer und Rolf Schäfer, „Dielectric response of germanium clusters“, *Phys. Rev. B* **77**, 205211 (2008).
- Sascha Schäfer, Sven Heiles, Jörg. A. Becker und Rolf Schäfer, „Electric deflection studies on lead clusters“, *J. Chem. Phys.* **129**, 044304 (2008).
- Sascha Schäfer, Max Mehring, Rolf Schäfer, Behnam Assadollahzadeh und Peter Schwerdtfeger, “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 (2008).
- Sascha Schäfer, Rolf Schäfer, „New molecular cage clusters of Pb by encapsulation of Mg“, *Chem. Phys. Chem.* **9**, 1925 (2008).

Polarizabilities of Ba and Ba₂: Comparison of molecular beam experiments with relativistic quantum chemistry

Sascha Schäfer, Max Mehring, and Rolf Schäfer

*Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie,
Technische Universität Darmstadt, Petersenstrasse 20, 64287 Darmstadt, Germany*

Peter Schwerdtfeger

*Center of Theoretical Chemistry and Physics, The Institute of Advanced Studies and the Institute of Fundamental Science,
Massey University (Auckland Campus), Private Bag 102904, North Shore MSC, Auckland, New Zealand*

The dielectric response to an inhomogeneous electric field has been investigated for Ba and Ba₂ within a molecular beam experiment. The ratio of the polarizabilities per atom of Ba₂ and Ba is determined to 1.30 ± 0.13 . The experimental result is compared to a high level ab-initio quantum chemical coupled cluster calculation with an energy-consistent scalar relativistic small-core pseudopotential for Ba. For the barium atom a polarizability of 40.82 \AA^3 is obtained and the isotropic value of the polarizability calculated for Ba₂ is 97.88 \AA^3 , which is in good agreement with the experimental results, demonstrating that a quantitative understanding of the interaction between two closed shell heavy element metal atoms has been achieved.

PACS numbers: 33.15.Kr, 31.25.-v, 31.40.Jv

I. INTRODUCTION

The interaction of closed shell heavy elements has recently achieved much attention, particularly concerning the metal-to-insulator transition in small metal clusters [1]. However it remains a challenge for computational chemistry to accurately describe these interesting types of bonding, since an in-depth treatment of both electron correlation and relativistic effects is necessary. Experimentally determined static electric polarizabilities are therefore a valuable tool to check these difficult quantum chemical calculations since the dielectric response to an electric field is a sensitive probe of the electronic structure [2, 3]. In the present work we report on the experimental determination of the static polarizability of the barium dimer within a molecular beam electric field deflection experiment [4]. The experimental results are compared to a high level ab-initio quantum chemical calculation. It is our aim to demonstrate that a quantitative agreement between theory and experiment can be achieved.

We have focused on the barium dimer as it is a closed shell system and therefore reasonably simple to be treated theoretically with high accuracy and also shows a large dielectric response, which leads to a small experimental error. In addition, the polarizability of the barium atom is known to be $39.7 \pm 8\% \text{ \AA}^3$ [5] in good agreement with quantum chemical calculations [6–8]. It is hence possible to use the barium atom as an internal calibration in the experiment to obtain a reliable absolute value for the static polarizability of the barium dimer. Experimental values of the ground state Ba₂ are only available for the vibrational spectrum [9] and the ionization potential [10] also only a few theoretical studies on Ba₂ are published [11–15].

II. EXPERIMENTAL

The dielectric properties of isolated particles can be measured by deflecting a highly collimated molecular beam in an inhomogeneous electric field [4]. The response of the molecular beam to the electric field depends on the induced dipole moments of the particles. The induced dipole moments are proportional to the electric field strength E . Since the deflection d towards high field is proportional to the strength of the electric field gradient and the induced dipole moments [16, 17], d is given by

$$d = \frac{C}{mv^2} (\Delta\phi)^2 \frac{\alpha}{N}. \quad (1)$$

The polarizabilities per atom α/N could be obtained from the measured deflection d , if the applied electric potential $\Delta\phi$, the velocity v and mass per atom m of the particles and the apparatus function C is known. The apparatus function C depends on the geometry of the electrodes generating the inhomogeneous field and the distance between the electric field and the detection region. A detailed description of this method and its application is given by Miller and Bederson [4].

A schematic overview of the apparatus used in the present investigation is shown in Fig. 1. Barium atoms and clusters are produced by a pulsed laser vaporization source [18]. A barium rod is irradiated with the focussed light of a Nd:YAG laser, forming a small amount of metal plasma. The plasma is then cooled down in a flow of helium gas and condenses to form clusters. The pressure of the helium pulse in the cluster source has been measured with an integrated piezo-electric crystal based pressure sensor to be typically (1- 10) mbar [19]. The helium-barium cluster mixture is then expanded through a cylindrical nozzle (length: 20 mm, width: 3 mm) held at room temperature into a high vacuum apparatus, thereby producing a supersonic beam of barium species. The molecular beam becomes narrowed with a double skimmer, afterwards passing through a chopper for measuring the velocities of the species in the molecular beam. The chopper unit

is based on a hard disk drive voice-coil actuator for fast and easy controllable chopping, as has been suggested in the literature in the case of a laser beam shutter [20]. After passing two collimators the molecular beam reaches the inhomogeneous electric field. The electric field used in the experiment is the electric analogue of the so called "two-wire-magnetic-field" first developed by Rabi and coworkers [21]. The advantage of this field geometry is that the product of the electric field and its gradient is approximately constant over the dimensions of the molecular beam. The experimental setup of the deflection electrodes is similar to the one reported by Bederson et al. [22]. The distance between the two electrodes is 1.5 mm and the maximum achievable value of the electric field is 20 kV/mm. About 1200 mm downstream the deflection unit the clusters are ionized with an excimer laser (7.89 eV) after they have passed a slit having a width of 330 μm . The position of the slit can be varied with an accuracy of 2 μm . Ionized clusters reaching the acceleration zone of the time-of-flight mass spectrometer (TOFMS) are then deflected perpendicular to the molecular beam axis with a strong voltage pulse applied to the meshes of the acceleration unit of the TOFMS and detected by an Even-cup [17]. The intensity of the ionized clusters is then measured with and without electric field in dependence of the slit position. The spatial separation of the ionization region and the acceleration zone guarantees, that mass spectra free of photofragmentation products are obtained. The measured molecular beam profiles without electric field have a full width at half maximum (FWHM) of typically 1.2 mm. The spatial extension of the ionization laser pulse and also the aperture of the acceleration unit is about 10 mm in diameter. This ensures that all clusters passing the collimators could be collected with the TOFMS, because the observed deflections for the highest applied electric potential of 28 kV are about 0.3 mm.

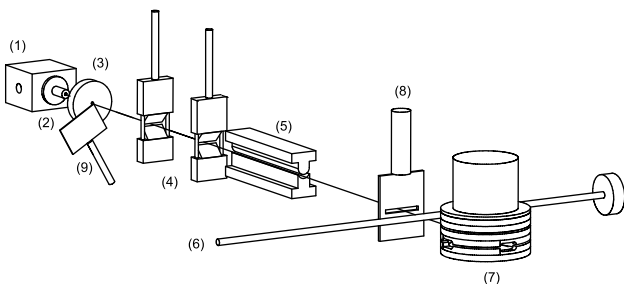


FIG. 1: Experimental setup of the molecular beam experiment. Clusters are generated in a pulsed laser vaporization source (1), expanding through a nozzle (2) into the high vacuum apparatus, skimmed (3) and collimated (4) before they enter the inhomogeneous electric field (5). After a field free flight path of about 1.2 m the clusters become ionized by a photon with an energy of 7.89 eV from an excimer laser (6). The intensity of the molecular beam is measured with a time-of-flight mass spectrometer (7) in dependence of the slit (8) position. The velocity of the different species in the molecular beam is determined with a shutter (9) based on a hard disk drive.

III. THEORY

For the theoretical part we used the recently adjusted energy-consistent scalar relativistic small-core pseudopotentials for Ba [23]. The pseudopotentials are accompanied by a large optimized valence basis set, (14s12p7d5f3g) contracted to (11s9p7d5f3g). It was shown that a smaller version of this basis set already gives accurate results for the static dipole polarizability of neutral Ba. Spin-orbit effects are neglected as they are of second-order. Electron correlation was treated by applying second-order Møller-Plesset perturbation theory (MP2) and coupled-cluster (CC) with single and double excitations (CCSD) plus perturbative triples [CCSD(T)] [24]. A full active orbital space was used in the pseudopotential MP2 and CC calculations. The polarizabilities were obtained by numerical differentiation of the total energy with respect to the applied field. We applied homogeneous electric fields of 0.0, 5.14, 10.28 and 25.7×10^8 V/m. For the dimer Ba_2 we used the calculated bond distance of 4.881 Å obtained by Spiegelmann and co-workers [11] using relativistic configuration interaction calculations. They also give a slightly larger spin-orbit coupled value of 4.905 Å, but we chose the smaller distance as basis set incompleteness corrections and improvement in the electron correlation procedure would lead to smaller distances. We note that our scalar relativistic CCSD(T) distance obtained for Ba_2 of 5.048 Å is too large mostly due to basis set incompleteness. To obtain an accurate distance to an error less than 0.01 Å would be a formidable task.

IV. EXPERIMENTAL AND THEORETICAL RESULTS

The dielectric response of the Ba atom and dimer has been investigated with a molecular beam experiment. Molecular beam profiles, i. e. the intensities of the different species measured with the TOFMS in dependence of the position of the slit, are shown in Fig. 2. The data has been obtained without and with an applied electric potential of 28 kV keeping the nozzle at room temperature. For the Ba atom and the dimer a deflection toward high field is clearly visible. From the collimator and slit geometry one would expect, that the shape of the molecular beam profile is trapezoidal. However, the beam profiles are smeared out because the velocity distribution is not sharp and also the intensity of the ionization laser is not completely homogeneous over the total molecular beam. For simplicity the molecular beam profiles have therefore been analyzed by fitting gauss functions to the experimental data. The adapted gaussians are also shown in Fig. 2. From the maxima of the gaussians obtained for the data sets with and without electric field, the deflection d of the molecular beam could be determined. Alternatively, the deflection is determined by moving the data points with electric field against the data points obtained without electric field until the deviation between both data sets is minimized. Both procedures lead to identical results within the uncertainty of the fit or the minimization routine. Deflections d including the uncertainty are also displayed in Fig. 2 for the Ba atom and dimer.

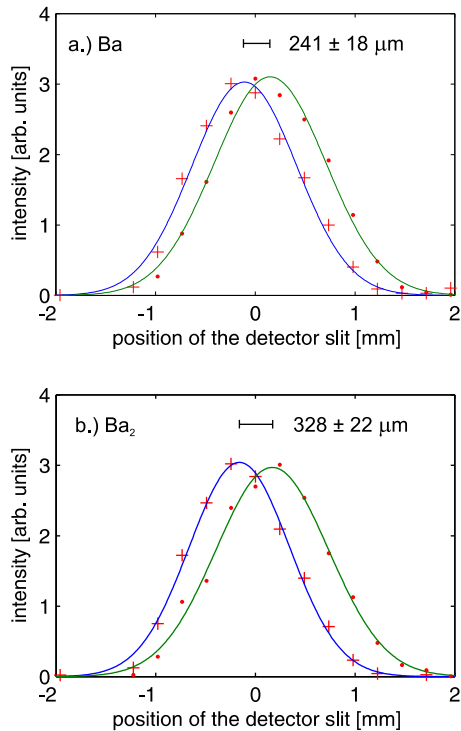


FIG. 2: Molecular beam profiles of Ba (a) and Ba₂ (b): The intensity of Ba and Ba₂ is measured with a TOFMS for 20 positions of the slit. The crosses / dots are measured without / with electric field. The deflection of the beam is determined either by fitting gaussians to experimental data points (blue lines: without electric field, green lines: with electric field) or by shifting the data points detected with electric field against the point recorded without field until the mean square deviation becomes a minimum. The beam deflection for an applied electric potential $\Delta\phi = 28$ kV amounts to (241 ± 18) μm for the Ba atom and (328 ± 22) μm for the Ba dimer.

In order to convert deflections into absolute values of the polarizabilities, the velocities v of Ba and Ba₂ as well as the apparatus function C have to be determined. Mean cluster velocities of 1410 m/s for Ba and 1380 m/s for Ba₂ are measured with the chopper unit with an accuracy of \pm (2-3)%. Taking the velocities of Ba and Ba₂ into account, the ratio of the polarizabilities per atom could be obtained to $\frac{\alpha(\text{Ba}_2)}{2\alpha(\text{Ba})} = 1.30 \pm 0.13$. The apparatus function has been obtained by calibration with the well known value of the polarizability of the Ba atom. With this procedure the absolute value of the polarizability of Ba₂ is determined to $103.2 \text{ \AA}^3 \pm 10\%$. Comparing this value with theory, due to the calibration, also the additional uncertainty of the polarizability of the Ba atom of $\pm 8\%$ has to be taken into account [5].

For the Ba atom we theoretically obtain $\alpha = 40.82 \text{ \AA}^3$ at the CCSD(T) level of theory which is in good agreement with the estimated experimental value by Bederson and co-workers of $(39.7 \pm 3.2) \text{ \AA}^3$ (see ref. [3] for a review on accepted atomic dipole polarizabilities). The Hartree-Fock (HF) value is too large (47.96 \AA^3) whereas the MP2 value is far too low (32.81 \AA^3). In a similar way density functional theory can give results which vary substantially between the

functionals applied. For example, using various density functionals we get for the dipole polarizability 34.86 \AA^3 (LDA), 39.03 \AA^3 (PW91) and 37.62 \AA^3 (B3LYP). Our coupled cluster value is also smaller than the recently determined scalar relativistic CAS-PT2 value of Roos and co-workers (46.2 \AA^3) [6], but in perfect agreement with the all-electron Douglas-Kroll CCSD(T) value of Sadlej and coworkers (40.58 \AA^3) [8] or with a recent result by Porsev and Derevianko using configuration interaction and many-body perturbation theory (40.53 \AA^3) [7]. We note that the perturbative triple contributions in the coupled cluster procedure cannot be neglected, i.e. at the CCSD level of theory we have $\alpha = 42.02 \text{ \AA}^3$. We can also give an estimate of the first hyperpolarizability, which is $\gamma = 7.69 \times 10^5 \text{ a.u.} = 2.47 \times 10^{-47} \text{ C}^3\text{m}^3/\text{J}^2$.

For Ba₂ we obtain $\alpha_{\parallel} = 160.11 \text{ \AA}^3$ and $\alpha_{\perp} = 66.76 \text{ \AA}^3$ at the CCSD(T) level of theory. This gives an isotropic value of $\alpha = 97.88 \text{ \AA}^3$ and an anisotropic value of $\beta = \alpha_{\parallel} - \alpha_{\perp} = 93.35 \text{ \AA}^3$. Again the perturbative triple contributions in the coupled cluster procedure cannot be neglected, i.e. at the CCSD level of theory we have $\alpha = 100.41 \text{ \AA}^3$ and $\beta = 96.77 \text{ \AA}^3$. This compares to the HF level of theory $\alpha = 111.53 \text{ \AA}^3$ and $\beta = 103.71 \text{ \AA}^3$ and MP2 level of theory $\alpha = 73.99 \text{ \AA}^3$ and $\beta = 53.04 \text{ \AA}^3$. Again, second order perturbation theory is not sufficient to obtain even reasonable polarizabilities and electron correlation leads to significant changes. A similar picture is obtained at the density functional theory level, i.e. $\alpha = 78.48 \text{ \AA}^3$ and $\beta = 58.02 \text{ \AA}^3$ (LDA), $\alpha = 87.27 \text{ \AA}^3$ and $\beta = 64.44 \text{ \AA}^3$ (PW91), and $\alpha = 84.92 \text{ \AA}^3$ and $\beta = 65.64 \text{ \AA}^3$ (B3LYP). Comparing to the atomic value we get an increase in the polarizability (the so-called interaction polarizability) of $\Delta_{\text{int}} = \alpha(\text{Ba}_2) - 2\alpha(\text{Ba}) = 16.12 \text{ \AA}^3$ per atom. This can be easily explained as two closed-shell atoms interact giving an antibonding molecular orbital, which becomes more polarizable with decreasing interatomic distance.

The experimental and theoretical results are summarized in Tab. 1. A comparison of the experimental value of the polarizability ratio of Ba₂ and Ba with the coupled cluster results demonstrates a quantitative agreement within the uncertainty of the experiment. From the measured molecular beam profiles of Ba₂ it is not possible to derive a value for the polarizability anisotropy β , since values of up to 300 \AA^3 for β did

	$\alpha(\text{Ba})/\text{\AA}^3$	$\alpha(\text{Ba}_2)/\text{\AA}^3$	$\alpha(\text{Ba}_2)/(2\alpha(\text{Ba}))$
HF	47.96	111.53	1.16
MP2	32.81	73.99	1.13
LDA	34.86	78.48	1.13
PW91	39.01	87.27	1.12
B3LYP	37.62	84.92	1.13
CCSD	42.02	100.41	1.19
CCSD(T)	40.82	97.88	1.20
Roos et al. [6]	46.02		
Sadlej et al. [7]	40.58		
Porsev et al. [8]	40.53		
Exp.	$39.7 \pm 8\%$ [4]	$103.2 \pm 10\%$ $\pm 8\%$	$1.30 \pm 10\%$

TABLE I: Absolute values of the polarizability for Ba and Ba₂; Polarizability ratio $\frac{\alpha(\text{Ba}_2)}{2\alpha(\text{Ba})}$.

not provably influence the experimental data [25]. In order to obtain sound results for the anisotropy the resolution of the apparatus has to be significantly improved.

The analysis of the experimental beam deflection has been performed under the condition that an alignment of the Ba₂ molecules does not take place during the supersonic expansion. This seems to be a reasonable assumption, if one compares the expansion conditions in our experiments with those reported in the literature [26, 27]. However, if the ensemble of Ba₂ molecules becomes slightly aligned the ratio of the isotropic polarizabilities $\frac{\alpha(\text{Ba}_2)}{2\alpha(\text{Ba})}$ will be larger than 1.30.

We mention that Ortiz and Ballone give a much smaller bond distance of about 4.5 Å from density functional calculations [13], which however does not agree well with density functional results of Chen et al. (4.96 Å) [14]. However, density functional theory without the inclusion of long-range dispersive type of interaction cannot describe the bonding in barium clusters well [15]. Nevertheless, at a distance of 4.5 Å we obtain $\alpha = 73.88 \text{ \AA}^3$ and $\beta = 54.86 \text{ \AA}^3$ at the MP2 level and basically no change for the isotropic polarizability at this shorter distance, which points towards strong overlap effects. Furthermore, we tested the basis set incompleteness for Ba₂ at the MP2 level of theory by additional diffuse and hard functions, which gave only small changes. We also checked the basis set superposition error by using the Boys-Bernardi counterpoise correction for the total energy [28], which lowers the parallel component of the Ba₂ polarizability by only 0.009 \AA^3 . In order to improve on our current result, an accurate equilibrium bond distance of Ba₂ is required.

The physical origin of the experimental and theoretical results can be discussed by considering the dipole-induced dipole (DID) model of Silberstein [29, 30]. This approach is based on a point-charge approximation and describes the polarizability for intermediate and long range interatomic separation reasonably well. The interaction of the induced dipole moments of the two Ba atoms results in a polarization, which depends on the orientation of the Ba₂ molecule relative to the external electric field, giving rise to a parallel and a perpendicular component $\alpha_{\parallel}(\text{Ba}_2)$ and $\alpha_{\perp}(\text{Ba}_2)$ of the polarizability

$$\alpha_{\parallel}(\text{Ba}_2) = \frac{2\alpha(\text{Ba}) + 4\alpha(\text{Ba})^2/R^3}{1 - 4\alpha(\text{Ba})^2/R^6} \quad (2)$$

$$\alpha_{\perp}(\text{Ba}_2) = \frac{2\alpha(\text{Ba}) - 2\alpha(\text{Ba})^2/R^3}{1 - \alpha(\text{Ba})^2/R^6} \quad (3)$$

Taking a bond length of $R = 4.881 \text{ \AA}$ and the experimental value of $\alpha(\text{Ba}) = 39.7 \text{ \AA}^3$ into account, one calculates within the DID model $\alpha_{\parallel}(\text{Ba}_2) = 250.3 \text{ \AA}^3$, $\alpha_{\perp}(\text{Ba}_2) = 59.2 \text{ \AA}^3$ and $\alpha(\text{Ba}_2) = 122.9 \text{ \AA}^3$. Hence the DID model predicts, that the increase in the parallel component more than offsets the decrease in the perpendicular component for the isotropic polarizability, which is also found experimentally. However, the quantitative agreement between the DID model and the experimental and quantum chemical results is rather poor, because this model neglects overlap effects, which will reduce the anisotropy compared to the DID model at short interatomic separations.

V. CONCLUSION

We have measured molecular beam deflection profiles of Ba and Ba₂. The ratio of the polarizabilities per atom between Ba₂ and Ba has been obtained to 1.30 with an accuracy of $\pm 10\%$. This result is compared with coupled cluster calculations taking energy-consistent scalar relativistic small-core pseudopotentials for Ba into account, demonstrating a quantitative agreement between theory and experiments. This indicates that the interaction of closed shell heavy elements could be accurately described by an in-depth treatment of electron correlation and relativistic effects.

Acknowledgments

We acknowledge support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft by grant No. SCHA885/7-1 and by the Marsden Fund administered by the Royal Society of New Zealand. Sascha Schäfer acknowledges a scholarship from Fonds der Chemischen Industrie.

-
- [1] P. Schwerdtfeger, R. Wesendrup, G. E. Moyano, A. J. Sadlej, J. Greif, and F. Hensel, *J. Chem. Phys.* **115**, 7401 (2001).
 - [2] K. D. Bonin and V. V. Kresin, *Electric-dipole polarizabilities of atoms, molecules and clusters* (World Scientific, Singapore, 1997).
 - [3] P. Schwerdtfeger, in *Computational Aspects of Electric Polarizability Calculations: Atoms, Molecules and Clusters*, edited by G. Maroulis (IOS Press, Amsterdam, 2006), pp. 1–32.
 - [4] T. M. Miller and B. Bederson, *Adv. At. Mol. Phys.* **13**, 1 (1977).
 - [5] H. L. Schwartz, T. M. Miller, and B. Bederson, *Phys. Rev. A* **10**, 1924 (1974).
 - [6] B. O. Roos, V. Veryazov, and P.-O. Widmark, *Theor. Chem. Acc.* **111**, 345 (2004).
 - [7] S. G. Porsev and A. Derevianko, *J. Exp. Theoret. Phys.* **102**, 195 (2006).
 - [8] I. Miadokova, V. Kellö, and A. J. Sadlej, *Theor. Chem. Acc.* **96**, 166 (1997).
 - [9] M. A. Lebeault, J. Viallon, V. Boutou, and J. Chevalleyre, *J. Mol. Spectr.* **192**, 179 (1998).
 - [10] V. Boutou, M. A. Lebeault-Dorget, A. R. Allouche, C. Bordas, and J. Chevalleyre, *Z. Phys. D* **40**, 448 (1991).
 - [11] A. Allouche, M. Aubert-Frécon, G. Nicolas, and F. Spiegelmann, *Chem. Phys.* **200**, 63 (1995).
 - [12] R. O. Jones, *J. Chem. Phys.* **71**, 1300 (1979).
 - [13] G. Ortiz and P. Ballone, *Z. Phys. D* **19**, 169 (1991).
 - [14] G. Chen, Z. F. Liu, and X. G. Gong, *Europ. Phys. J. D* **16**, 33 (2001).
 - [15] V. Boutou, A. R. Allouche, F. Spiegelmann, J. Chevalleyre, and

- M. A. Frécon, *Europ. Phys. J. D* **2**, 63 (1998).
- [16] N. F. Ramsey, *Molecular Beam* (Clarendon Press, Oxford, 1956).
- [17] R. Schäfer, J. Woenckhaus, J. A. Becker, and F. Hensel, *Z. Naturf. A* **50**, 445 (1995).
- [18] T. Bachels and R. Schäfer, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 3794 (1998).
- [19] J. Woenckhaus and J. A. Becker, *Rev. Sci. Instrum.* **65**, 2019 (1994).
- [20] L. P. Maguire, S. Szilagy, and R. E. Scholten, *Rev. Sci. Instr.* **75**, 3077 (2004).
- [21] I. I. Rabi, J. M. B. Kellogg, and J. R. Zacharias, *Phys. Rev.* **46**, 157 (1934).
- [22] A. Salop, E. Pollack, and B. Bederson, *Phys. Rev.* **124**, 1431 (1961).
- [23] I. S. Lim, H. Stoll, and P. Schwerdtfeger, *J. Chem. Phys.* **124**, 034107 (2006).
- [24] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, et al., *Gaussian03, Revision C.02* (Gaussian, Inc., 2003).
- [25] E. Benichou, A. R. Allouche, R. Antoine, M. Aubert-Frecon, M. Bourgoïn, M. Broyer, P. Dugourd, G. Hadinger, and D. Rayane, *Eur. Phys. J. D* **10**, 233 (2000).
- [26] D. P. Pullman, B. Friedrich, and D. R. Herschbach, *J. Chem. Phys.* **93**, 3224 (1990).
- [27] M. J. Weida and D. J. Nesbitt, *J. Chem. Phys.* **100**, 6372 (1994).
- [28] S. F. Boys and F. Bernardi, *Mol. Phys.* **19**, 553 (1970).
- [29] L. Silberstein, *Philos. Mag.* **33**, 92 (1917).
- [30] L. Silberstein, *Philos. Mag.* **33**, 521 (1917).

Dielectric response of germanium clusters

Sascha Schäfer* and Rolf Schäfer

*Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie,
Technische Universität Darmstadt, Petersenstrasse 20, 64287 Darmstadt, Germany*

The dielectric response to an inhomogeneous electric field has been investigated for Ge_N ($N=8-24$) clusters within a molecular beam experiment. The low temperature experiments give clear evidence for permanent electric dipole moments. These dipole moments mainly determine the response of the clusters to the electric field. An almost quantitative agreement between experimentally determined dipole moments and ab-initio quantum theory could be achieved for Ge_8 – Ge_{13} . At higher temperatures an enhanced internal dynamics additionally influences the dielectric response of the germanium clusters.

PACS numbers: 36.40.Cg, 33.15.Kr

I. INTRODUCTION

The dielectric properties of small, isolated semiconductor clusters achieved much attention during the last decade.^{1,2} This is a consequence of possible applications in a semiconductor based nano-technology but also due to the fundamental question, how the electronic structure of the clusters, changes with cluster size.^{3,4} Experiments concerning the dielectric properties of isolated semiconductor clusters are rare and only a few molecular beam experiments are reported for the case of Si_N , Ga_NAs_M and Ge_NTe_M .⁵ The theoretical investigations focus mainly on main group 4 element clusters and with an increasing number of theoretical work distinct discrepancies between theory and experiments evolved,^{6,7} e.g. the quantum chemical calculations predict only minor variations of about (10-20) % in the electronic polarizability per atom for different sizes and isomers of Si_N , whereas the experimental variations are an order of magnitude larger. Additionally the proposed structures show permanent electric dipole moments, which are not found in experiment. Therefore, a satisfactory description of the dielectric properties of small semiconductor particles is still lacking.

It was already pointed out that the theoretically predicted permanent dipole moments might be responsible for the discrepancies between theory and experiment,⁸ because these permanent dipole moments could influence the obtained polarizabilities, even if the dipole moments are not directly observed in a molecular beam experiment.⁹⁻¹³ For nearly rigid clusters the permanent dipole moment manifests not only in a possible broadening of the molecular beam but also in an adiabatic polarization of the cluster ensemble in the electric field, which leads to an additional deflection of the molecular beam.^{8,14} Against that, vibrationally excited clusters display a Debye-Langevin like behaviour,^{13,15,16} because the thermally activated vibrational degrees of freedom take over the role of a heat bath and only a deflection of the molecular beam towards high field strength could be observed. Within both scenarios the apparent polarizabilities could strongly depend on cluster size, if the clusters exhibit permanent dipole moments, which

vary with cluster size.

It is the aim of this work, to get a better understanding, how the dielectric properties of semiconductor particles change with size. For that purpose we have investigated for the first time small germanium clusters and it will be demonstrated experimentally, that small Ge_N clusters in the size range between $N=8-24$ atoms exhibit permanent dipole moments. The permanent dipole moments could be detected directly from a broadening of the molecular beam for cold clusters. It will be shown, that these permanent dipole moments influence the observed polarizabilities strongly. We will demonstrate, that the measured molecular beam profiles could be analyzed quantitatively, giving a consistent picture of the size-dependent dielectric properties of semiconductor clusters in good agreement with recent ab-initio quantum chemical calculations.^{3,17,18}

II. EXPERIMENTAL METHODS

The dielectric properties of isolated particles have been measured by deflecting a highly collimated molecular beam in an inhomogeneous electric field. The molecular beam deflection method is sensitive to the derivative of the energy ϵ with respect to the electric field E .¹⁹ The deflection d_n of a single particle in a quantum state $|n\rangle$ is given by

$$d_n = -\frac{A}{mv^2} \frac{\partial E}{\partial z} \frac{\partial \epsilon_n}{\partial E}. \quad (1)$$

The deflection d_n depends on the mass m and velocity v of the particle, an apparatus function A , the gradient of the electric field $\frac{\partial E}{\partial z}$ and the Stark effect $\frac{\partial \epsilon_n}{\partial E}$. The apparatus function A depends on the geometry of the electrodes generating the inhomogeneous field and the distance between the electric field and the detection of the clusters.¹⁹⁻²¹

An overview of the apparatus used in the present investigation is reported in the literature.²² Germanium clusters are produced by a pulsed laser vaporization source with helium buffer gas.²³ The helium-germanium cluster mixture is then expanded through a nozzle into a high vacuum apparatus, thereby producing a supersonic beam of Ge_N clusters. The nozzle has a length of 61 mm and a diameter of 2 mm. The leading 25 mm of the nozzle can be cooled by the help of

*corresponding author: sascha@cluster.pc.chemie.tu-darmstadt.de

a helium refrigerator down to 40 K, thereby reducing the kinetic energy of the clusters in the molecular beam but also cooling the internal degrees of freedom of the clusters. In the present work experiments with a nozzle temperature of 45 and 150 K have been performed. After passing two collimators the molecular beam reaches the inhomogeneous electric field.²⁴ About 1200 mm downstream the deflection unit the clusters are ionized with an excimer laser (7.89 eV) after they have passed a slit having a width of 400 μm . The position p of the slit can be varied with an accuracy of 2 μm . Ionized clusters are then detected by a time-of-flight mass spectrometer. Examples of molecular beam profiles with and without passing an inhomogeneous electric field are shown in Fig. 1(a,b) for the case of Ge_{15} . Both a deflection and broadening of the beam profiles is clearly visible.

III. RESULTS AND DISCUSSION

In order to analyze the measured beam profiles one has to consider that the experimentally observed beam deflection of a specific cluster size Ge_N is the weighted average $\langle \cdot \rangle$ over all deflections d_n of the populated quantum states $|n\rangle$ present in the molecular beam experiment. Therefore the measured beam profiles depends on molecular properties, as the permanent electric dipole moment and the electric polarizability, as well as the thermal distribution, approximately characterized by a rotational and vibrational temperature T_{rot} and T_{vib} .

To analyze the electric field induced beam deflection a model for the Stark effect $\frac{\partial \epsilon_n}{\partial E}$ has to be assumed. In the approach taken by Schäfer et al.⁵ the clusters are treated as spherical rigid rotors with a rotational energy far exceeding the interaction energy of the particle with the electric field. Hence, the Stark effect can be described by first order perturbation theory (FOPT). In this model the net deflection $d = \langle d_n \rangle$ of the molecular beam depends solely on the isotropic polarizability of the particle whereas the dipole moment leads to a broadening $b = \sqrt{\langle (d_n - d)^2 \rangle}$. In order to extract d and b from the beam profiles, Gaussians are adapted to the measured data points. The values of d are obtained from the shift of the maxima of the Gaussians without and with electric field, and b from the square root of the difference of the variances. The polarizabilities and dipole moments per atom α/N and μ/N obtained from such an approach are shown for Ge_N clusters for a nozzle temperatures of 45 K and an electric field strength of 6.6×10^6 V/m in Fig. 1(c,d).

The polarizability per atom for a small semiconducting sphere with the density and dielectric constant of bulk $\alpha\text{-Ge}$ ^{25,26} is also shown in Fig. 1(c). Again, as in the studies on Si_N , Ga_NAs_M and Ge_NTe_M ,⁵ the variation of α with cluster size also far exceeds what it is expected from quantum chemical calculations. Contrary to the previous investigations, we observe for most cluster sizes significant permanent dipole moments. Therefore we can check if the adiabatic polarization mechanism proposed by Schnell et al.⁸ is capable to explain the discrepancy between theoretical and experimental results for the polarizability of Ge_N clusters.

Within the adiabatic polarization mechanism the total polar-

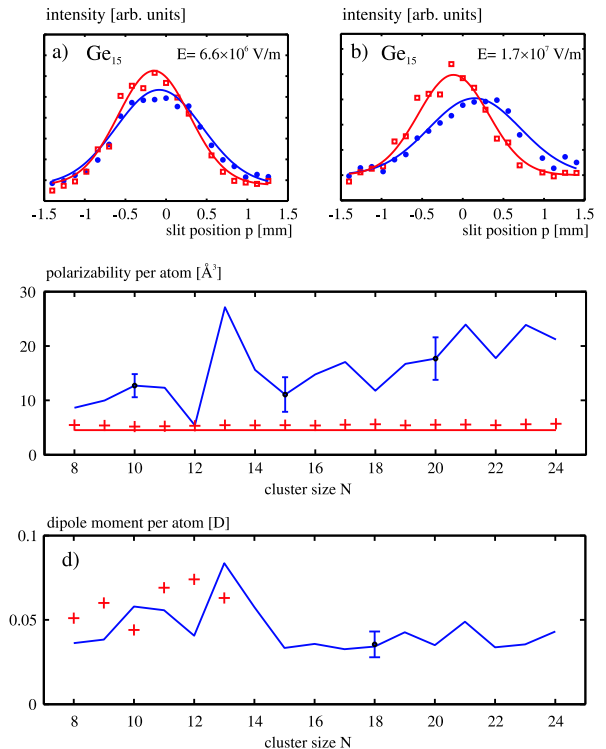


FIG. 1: a,b) Molecular beam profiles of Ge_{15} with (dots) and without deflection field (squares) at a nozzle temperature T_N of 45 K and two electric field strengths E . Both, a broadening and deflection of the beam profile is clearly visible. As a guide to the eye Gaussian functions are fitted to the beam profiles. c,d) Apparent size-dependent polarizabilities and dipole moments are extracted from the beam deflection and broadening at $E = 6.6 \times 10^6$ V/m and $T_N = 45$ K. The cluster-field interaction is described using first order perturbation theory of spherical, rigid rotors with a body-fixed dipole moment and an isotropic polarizability tensor. Ab-initio quantum chemical results (+) for the dipole moments (Tab. I, see also Ref. 3, 17 and 18) and polarizabilities¹⁷ are shown for comparison with the experimental data. Also, the polarizability of a semiconducting sphere with bulk properties (red line) is given. The disagreement between the experimental and theoretically predicted dipole moments can be resolved, if an asymmetric rotor model is used (Fig. 2).

izability of a rigid, symmetric rotor is divided into two parts, one resulting from a pure electronic polarizability α_e and one due to the permanent dipole moment

$$\alpha = \alpha_e + z(\kappa) \frac{\mu^2}{k_b T_{\text{rot}}}. \quad (2)$$

The parameter $z(\kappa)$ depends on the structure of the clusters and ranges from $(-\frac{1}{3} + \frac{\pi}{6}) \approx 0.19$ to $\frac{1}{3}$. The rotational temperature T_{rot} is in general not known from experiment but can be deduced, as it is shown below, to be 3 ± 2 K at a nozzle temperature $T_N = 45$ K in the case of Ge_{10} by analyzing the asymmetric broadening of the molecular beam deflection profile. Assuming that all cluster sizes have the same rotational temperature we can estimate the dipole contribution to α within the adiabatic polarization model. Ge_{23} , e.g., shows an effective polarizability of 25 \AA^3 . Taking the apparent dipole

	$ \mu $	μ_a	μ_b	μ_c	I_a	I_b	I_c
	[D]				$[10^{-44} \cdot \text{kg} \cdot \text{m}^2]$		
Ge ₈	0.41	0.25	0	0.32	2.64	3.51	4.06
Ge ₉	0.48	0.20	0.0	0.44	3.52	4.54	4.58
Ge ₁₀	0.44	0.44	0	0	4.78	4.95	4.95
Ge ₁₁	0.76	0.70	0.28	0	5.06	6.60	6.94
Ge _{12,a}	0.04	0	0.04	0	4.15	8.10	8.25
Ge _{12,b}	0.89	0	0.73	0.52	5.76	7.79	8.73
Ge ₁₃	0.82	0.71	0	0.41	6.58	9.30	10.30

TABLE I: Dipole moments μ and moments of inertia I of Ge₈–Ge₁₃ which were used in the MD simulation. The putative global minimum Ge_{12,a}³⁰ does not reproduce the beam deflection profile, whereas the isomer Ge_{12,b} proposed by Wang et al.¹⁸ fits the experimental data. All values are given in the principal axis system.

moment of 0.92 D from FOPT and a rotational temperature of $T_{\text{rot}} = 3$ K into account, the contribution of the permanent dipole moment to the polarizability is $(17.2\text{--}30.2) \text{ \AA}^3$ depending on the parameter z (κ). This clearly demonstrates, that for all investigated cluster sizes the permanent dipole moments not only give a significant contribution to the measured polarizability, but dominate the deflection of the molecular beam. Because the dipole moments per atom of Ge_N clusters with $N > 15$ are at a first glance independent of clusters size, this nicely explains, why the polarizabilities per atom increase linearly with cluster size. The presence of permanent dipole moment, which increase with cluster size, was already known for colloidal semiconductor nanoparticles,¹ but is now also observed for isolated semiconductor clusters. If this is related to the elongated structures of Ge_N cluster cations as demonstrated by ion mobility measurements,²⁷ needs a deeper quantum chemical investigation. The estimation of the induced dipole moments of smaller Ge_N clusters indicates so far, that the pure electronic contributions α_e to the polarizabilities could be close to the values predicted from quantum chemical calculations,^{17,18} even if the measured apparent polarizabilities are much larger.

Comparing the values of the electric dipole moments obtained from the analysis of the beam profiles on the basis of first order perturbation theory with the quantum chemical investigations based on density functional theory,^{17,18} shows, that the experimentally determined dipole moments are on the same order of magnitude but significant differences exist, e.g. for Ge₉ or Ge₁₂. From an experimental point of view this finding can be the result of two reasons. On the one hand most of the clusters are predicted to be asymmetric rotors, which could have an influence on the measured beam profiles.¹¹ On the other hand the assumption of rigid rotors could be problematic. In order to study the influence of the asymmetry we have implemented a classical molecular dynamics (MD) simulation as described by Dugourd et al.²⁸ for Ge_N ($N = 8\text{--}13$). The classical treatment is justified, because even with rotational temperatures of a few Kelvin, the values of the angular momentum quantum numbers are already larger than 10. The moments of inertia as well as the magnitude and direction of the dipole moments of the different cluster sizes (Tab. I) are obtained by taking the putative global minima structures re-

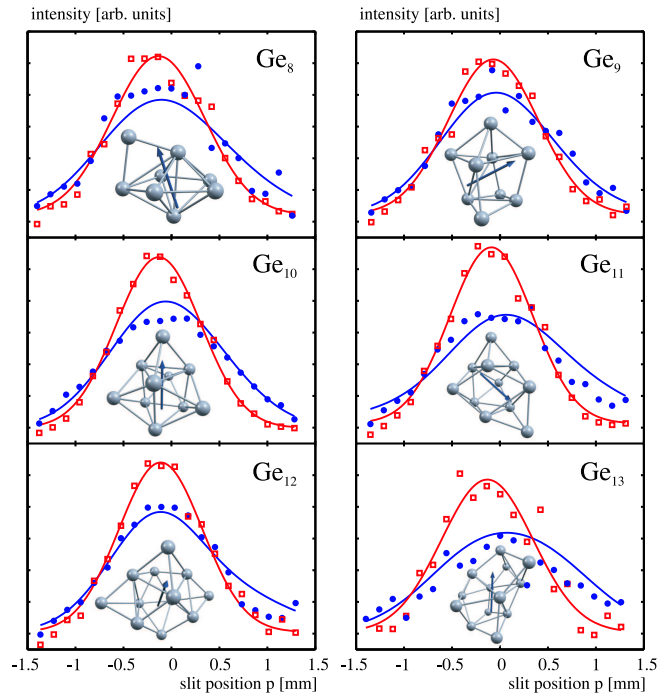


FIG. 2: Molecular beam deflection profiles of Ge₈–Ge₁₃ at a nozzle temperature $T_N = 45$ K and an applied deflection field $E = 6.6 \times 10^6$ V/m are shown. As a guide to the eye the undeflected molecular beam profiles (squares) are approximated by Gaussians (solid, red line). The deflected beam profiles (dots) are well described by a molecular dynamics simulation²⁸ (solid, blue line), which treats the clusters as rigid rotors. The moments of inertia and dipole moments are taken from an ab-initio calculation (Tab. I). A size-independent polarizability per atom of 5 \AA^3 and a rotational temperature T_{rot} of 3 K were assumed but the results do not depend sensitively on these actual values.

ported in the literature^{17,18,29,30} and locally reoptimizing them using the B3LYP density functional³¹ and the SBKJC basis set³² with the corresponding pseudo-potential as implemented in GAMESS.³³

The resulting molecular beam deflection profiles at an electric field strength of 6.6×10^6 V/m and a rotational temperature of 3 K are displayed in Fig. 2. It can be nicely seen that the variation in the experimentally observed broadening is almost quantitatively reproduced by the simulated profiles for Ge₈–Ge₁₁ taking the putative global minima structures. In the case of Ge₁₂ the structure proposed by Zeng et al.³⁰ has an almost vanishing dipole moment of 0.04 D resulting in no observable beam broadening contrary to the experimental profile, whereas the structure reported by Wang et al.,¹⁸ which is 0.28 eV higher in energy at our level of theory, gives a good description of the experimental data. The MD simulations clearly demonstrate the influence of the molecular symmetry on the observed beam profiles, i.e. a part of the dipole moments of the asymmetric rotors becomes averaged out due to the rotational motion of the clusters thereby resulting in reduced values for the electric dipole moments obtained with FOPT.

The molecular dynamics approach described above can also

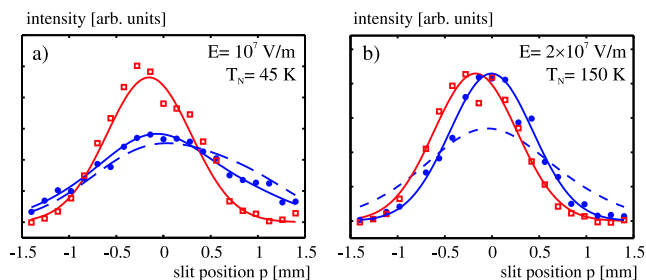


FIG. 3: Molecular beam profiles of Ge_{10} with (dots) and without (squares) deflection field E at two nozzle temperatures T_N are shown. At $T_N = 45$ K the beam deflection can be simulated as a symmetric rigid rotor with a permanent dipole moment $\mu = 0.44$ D and a rotational temperature between 5 K (solid, blue line) and 2 K (broken, blue line). T_{rot} is therefore estimated to be $((3 \pm 2)$ K). b) At $T_N = 150$ K the simulation as a symmetric rigid rotor (broken, blue line, $T_{\text{rot}} = 5$ K) fails. Instead of a field induced beam broadening only a net deflection is observed. However the apparent polarizability of $(7.0 \pm 0.7) \text{ \AA}^3$ is still enlarged compared to the expected electronic polarizability.

be used to deduce the rotational temperature. If higher electric fields are used and the interaction energy with the field gets comparable with the rotational energy of the particle, the dipole starts to align in the field, which leads to an asymmetric broadening of the beam which depends on the rotational temperature. This effect is shown in Fig. 3(a) for the molecular beam deflection of the symmetric rotor³⁴ Ge_{10} at an electric field strength of 1×10^7 V/m. A rotational temperature of $T_{\text{rot}} = (3 \pm 2)$ K describes the experimental deflection best.

The influence of the internal dynamics becomes visible, if one increases the nozzle temperature to 150 K. This is shown for Ge_{10} in Fig. 3(b). The broadening of the molecular beam profile at $T_N = 150$ K is strongly reduced compared to the one observed at 45 K. This results in a smaller apparent permanent

dipole moment, if first order perturbation theory is used for the analysis of the beam profiles. Since the low temperature data could be nicely explained with the help of molecular dynamics simulations resulting in a dipole moment in agreement with the density functional calculation, the strong reduction of the beam broadening indicates, that the molecular structure is no longer rigid, i.e. one has to take into account, that the clusters are flexible.¹³ Therefore, the obtained values of the dipole moments in the high temperature regime are a lower limit for the true dipole moments and the experimentally determined dipole moments are smaller than the theoretically predicted ones. Extrapolating these results to room temperature data, it is clear, that even if a broadening of the beam profiles could not be observed, the masked permanent dipole moments can strongly influence the dielectric response, which could lead to the reported discrepancy between experiments and theory.⁵⁻⁷

In conclusion, we have experimentally proofed that small, isolated semiconductor cluster possess permanent electric dipole moments and analyzed their contribution to the apparent polarizability. The analysis of the measured beam profiles in the context of first order perturbation theory together with a classical MD simulation demonstrates the importance of molecular asymmetry, resulting in an almost quantitative agreement between the experimentally determined dipole moments and first quantum chemical calculations in the case of the low temperature experiments.

Acknowledgments

We acknowledge support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft by grant No. SCHA885/7-1. Sascha Schäfer is grateful to Fonds der Chemischen Industrie for a scholarship. We also thank X. C. Zeng for providing us his germanium ground state structures of Ge_{12} and Ge_{13} .

- ¹ A. P. Alivisatos, *Science* **271**, 933 (1996).
- ² J. A. Becker, *Angew. Chem. Int. Ed.* **36**, 1391 (1997).
- ³ I. Vasilev, S. Ögüt, and J. R. Chelikowski, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 4805 (1997).
- ⁴ A. A. Shvartsburg and M. F. Jarrold, *Chem. Phys. Lett* **317**, 615 (2000).
- ⁵ R. Schäfer, S. Schecht, J. Woenckhaus, and J. A. Becker, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 471 (1996).
- ⁶ V. E. Bazterra, M. C. Caputo, M. B. Ferraro, and P. Fuentealba, *J. Chem. Phys.* **117**, 11158 (2002).
- ⁷ K. A. Jackson, M. Yang, I. Chaudhuri, and T. Frauenheim, *Phys. Rev. A* **71**, 033205 (2005).
- ⁸ M. Schnell, C. Herwig, and J. A. Becker, *Z. Phys. Chem.* **217**, 1003 (2003).
- ⁹ R. Moro, X. S. Xu, S. Y. Yin, and W. A. de Herr, *Science* **300**, 1265 (2003).
- ¹⁰ M. K. Beyer and M. B. Knickelbein, *J. Chem. Phys.* **126**, 104301 (2007).
- ¹¹ M. A. E. Rahim, R. Antoine, M. Broyer, D. Rayane, and P. Dugourd, *J. Phys. Chem. A* **109**, 8507 (2005).
- ¹² R. Antoine, M. A. E. Rahim, M. Broyer, D. Rayane, and P. Dugourd, *J. Phys. Chem. A* **110**, 10006 (2006).
- ¹³ P. Dugourd, R. Antoine, D. Rayane, E. Benichou, and M. Broyer, *Phys. Rev. A* **62**, 011201(R) (2000).
- ¹⁴ G. F. Bertsch and K. Yabana, *Phys. Rev. A* **49**, 1930 (1994).
- ¹⁵ R. Moro, R. Rabinovitch, C. Xia, and V. V. Kresin, *Phys. Rev. Lett.* **97**, 123401 (2006).
- ¹⁶ F. Farley and G. M. McClelland, *Science* **247**, 1572 (1990).
- ¹⁷ J. L. Wang, M. L. Yang, G. H. Wang, and J. J. Zhao, *Chem. Phys. Lett.* **367**, 448 (2003).
- ¹⁸ J. Wang and J. G. Han, *J. Chem. Phys.* **123**, 244303 (2005).
- ¹⁹ N. F. Ramsey, *Molecular Beam* (Clarendon Press, Oxford, 1956).
- ²⁰ T. M. Miller and B. Bederson, *Adv. At. Mol. Phys.* **25**, 37 (1988).
- ²¹ W. A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993).
- ²² S. Schäfer, M. Mehring, R. Schäfer, and P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. A* **76**, 052515 (2007).
- ²³ T. Bachelors and R. Schäfer, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 3794 (1998).
- ²⁴ A. Salop, E. Pollack, and B. Bederson, *Phys. Rev.* **124**, 1431 (1961).
- ²⁵ D. R. Lide, ed., *Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press,

- Boca Raton, Florida, 2002).
- ²⁶ R. Schäfer, J. Woelckhaus, J. A. Becker, and F. Hensel, *Z. Naturf. A* **50**, 445 (1995).
- ²⁷ J. M. Hunter, J. L. Fye, M. F. Jarrold, and J. E. Bower, *Phys. Rev. Lett.* **73**, 2063 (1994).
- ²⁸ P. Dugourd, R. Antoine, M. A. E. Rahim, D. Rayane, M. Broyer, and F. Calvo, *Chem. Phys. Lett.* **423**, 13 (2006).
- ²⁹ A. A. Shvartsburg, B. Liu, Z.-Y. Lu, C.-Z. Wang, M. F. Jarrold, and K.-M. Ho, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 2167 (1999).
- ³⁰ S. Bulusu, S. Yoo, and X. C. Zeng, *J. Chem. Phys.* **122**, 164305 (2005).
- ³¹ A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- ³² W. J. Stevens, H. Basch, and M. Krauss, *J. Chem. Phys.* **81**, 6026 (1984).
- ³³ M. W. Schmidt, K. K. Baldrige, J. A. Boatz, S. T. Elbert, M. S. Gordon, J. J. Jensen, S. Koseki, N. Matsunaga, K. A. Nguyen, S. Su, et al., *J. Comput. Chem.* **14**, 1347 (1993).
- ³⁴ A similar treatment for asymmetric rotors at higher field strengths fails due to the onset of chaotic motion, as has been pointed out by Abd el Rahim et al.¹¹.

Electric deflection studies on lead clusters

Sascha Schäfer*,¹ Sven Heiles,¹ Jörg A. Becker,² and Rolf Schäfer¹

¹*Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie,
Technische Universität Darmstadt, Petersenstrasse 20, 64287 Darmstadt, Germany*

²*Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie, Leibniz-Universität Hannover, Callinstrasse 3a, 30167 Hannover, Germany*

The dielectric response to an inhomogeneous electric field has been investigated for Pb_N clusters ($N = 7\text{--}38$) within a molecular beam experiment. The experiments give clear evidence that lead clusters with 12, 14 and 18 atoms possess permanent dipole moments. For these cluster sizes the permanent electric dipole moments determine strongly the response to the electric field, leading to a significantly increased apparent polarizability. An adiabatic polarization mechanism allows a semi-quantitative explanation of the observed susceptibility anomalies. The beam profiles of most of the lead clusters with $N \neq 12, 14$ and 18 also display a small broadening induced by the electric field, indicating permanent dipole moments of about (0.01–0.02) D per atom. Nearly constant dipole moments per atom for larger lead clusters ($N > 20$) manifest in a linear increase of the polarizability per atom. Also for lead clusters like Pb_{25} , which do exhibit almost no measurable beam broadening, the polarizabilities are increased compared to the bulk value. This could be partially explained by the electronic structure of the lead clusters, but might be also a consequence of quenched permanent dipole moments, because for highly flexible clusters only an increased beam deflection, but no broadening, will be observed.

PACS numbers: 36.40.Cg, 33.15.Kr

I. INTRODUCTION

Molecular beam electric field deflection experiments of transition metal clusters have revealed that certain sizes display unusually large apparent polarizabilities. Examples of anomalously large electric susceptibilities for particular sizes have been observed in studies of nickel¹, rhodium² and niobium clusters^{3,4}. The amplitudes of these anomalies were found to be considerably larger than those previously observed in studies of clusters of "simple" metals such as alkali metals^{5–9}, aluminium¹⁰ and copper¹¹, suggesting that they may in some way be a consequence of unfilled molecular orbitals with a significant d-character characterising clusters formed from transition metals. However, theoretical studies¹² and experiments on metal-organic¹³ and bio-organic¹⁴ molecules suggest that the observed electric susceptibility anomalies may be attributed to the geometric structure of these cluster sizes, which result in small permanent dipole moments.

In this paper we present electric field deflection results for lead clusters. Lead clusters, i. e. clusters of a "simple" metal, have been chosen because these clusters have been recently studied using density functional theory taking relativistic corrections into account^{15,16}. Since the theoretically proposed ground state structures of several clusters sizes belong to point groups, which do not rule out permanent electric dipole moments, it should be possible to check experimentally, if also lead clusters possess susceptibility anomalies due to permanent electric dipole moments. Since the experiments indeed demonstrate that also for clusters of "simple" metals large anomalies in the electric susceptibility could be observed for some clusters sizes, these anomalies will be discussed with respect to the geometric structure of the lead

clusters. Our analysis of the measured molecular beam profiles thereby strongly supports the idea, that the susceptibility anomalies are attributed to the existence of permanent dipole moments.

II. EXPERIMENTAL METHODS

An overview of the apparatus used in the present investigation is reported in the literature^{17,18}. Therefore, the experiment will be described only briefly. Lead clusters are produced by a pulsed laser vaporization source¹⁷. A lead rod is irradiated with the focused light of a Nd:YAG laser, forming a small amount of plasma. The plasma plume is then cooled down in a flow of helium gas, where it condenses to form clusters. The helium-lead cluster mixture is then expanded through a nozzle into a high vacuum apparatus, thereby producing a supersonic beam of Pb_N clusters. The nozzle has a length of 61 mm and a diameter of 2 mm. The leading 25 mm of the nozzle can be cooled by the help of a Helium refrigerator down to 40 K, thereby reducing the kinetic energy of the clusters in the molecular beam but also cooling the internal degrees of freedom of the clusters. In the present work experiments with a nozzle temperature of 50 K have been performed. The molecular beam becomes narrowed with a double skimmer, afterwards passing through a chopper for measuring the velocities of the different species in the molecular beam¹⁹. After passing two collimators the molecular beam reaches the inhomogeneous electric field where it is deflected. The electric field used in the experiment is the electric analogue of the so called "two-wire-magnetic-field" first developed by Rabi and coworkers²⁰. The advantage of this field geometry is that the product of the electric field and its gradient becomes constant over the dimensions of the molecular beam. The experimental setup of the deflection electrodes is similar to the one reported by Bederson et al.^{21,22}. The distance between the two electrodes is 1.5 mm and the maximum value of the electric field,

*corresponding author: sascha@cluster.pc.chemie.tu-darmstadt.de

which could be generated, is 2×10^7 V/m at an applied deflection voltage U of 30 kV. About 1200 mm downstream the deflection unit the clusters are ionized with an excimer laser (7.87 eV) after they have passed a movable slit having a width of $400 \mu\text{m}$. The position p of the slit can be varied with an accuracy of $2 \mu\text{m}$. Ionized clusters are reaching the acceleration zone of the time-of-flight (TOF) mass spectrometer are then deflected perpendicular to the molecular beam axis with a strong voltage pulse applied to the meshes of the acceleration unit and detected by an Even-cup²².

The cluster polarizabilities and dipole moments were determined using the barium atom as a calibrant with an accurately determined polarizability of $(39.7 \pm 3.2) \text{ \AA}^3$ ^{18,23}. Therefore the absolute values of all the reported polarizabilities and dipole moments have an uncertainty of about 8%. The additional uncertainties due to the measurement of the beam profiles and cluster velocities will be indicated as error bars.

The experimentally observed beam deflection of a selected Pb_N cluster with N Atoms is the average over all deflections d_n of the different quantum states $|n\rangle$ present in the molecular beam experiment²⁴

$$d_n = -\frac{A}{mv^2} \frac{\partial E}{\partial z} \frac{\partial \epsilon_n}{\partial E}. \quad (1)$$

The deflections d_n depends on the mass m and velocity v of the particle, an apparatus function A , the gradient of the electric field $\frac{\partial E}{\partial z}$ and the Stark effect $\frac{\partial \epsilon_n}{\partial E}$. The apparatus function A depends on the geometry of the electrodes generating the inhomogeneous field and the distance between the electric field and the detection zone of the clusters²⁴. A detailed description of this method and its application is given by Miller and Bederson²⁵. The adaptation of this method to the study of clusters by detecting the deflection profiles with time-of-flight (TOF) mass spectrometry has been reviewed by de Heer²⁶.

III. RESULTS

Molecular beam deflection profiles of Pb_{14} and Pb_{16} are shown in Fig. 1(a,b). Clearly for Pb_{14} a significant broadening and deflection of the beam profile could be observed if the electric field is switched on, whereas Pb_{16} only displays a deflection towards higher electric field with almost no broadening. The broadening of the beam profile for Pb_{14} gives clear evidence for a permanent dipole moment. Obviously also the deflection towards high electric field is much more pronounced for Pb_{14} as compared to the deflection of Pb_{16} , i. e. Pb_{14} will exhibit an anomalously large electric susceptibility. Hence, the observed molecular beam profiles shown in Fig. 1 clearly supports the idea, that susceptibility anomalies are attributed to the existence of permanent dipole moments.

In order to analyse the measured beam profiles one has to consider that the experimentally observed beam deflection of a specific cluster size Pb_N is the weighted average $\langle \cdot \rangle$ over all deflections d_n of the populated quantum states $|n\rangle$ present in the molecular beam experiment. Therefore the measured beam profiles depends on molecular properties, as the permanent electric dipole moment and the electric polarizability, as

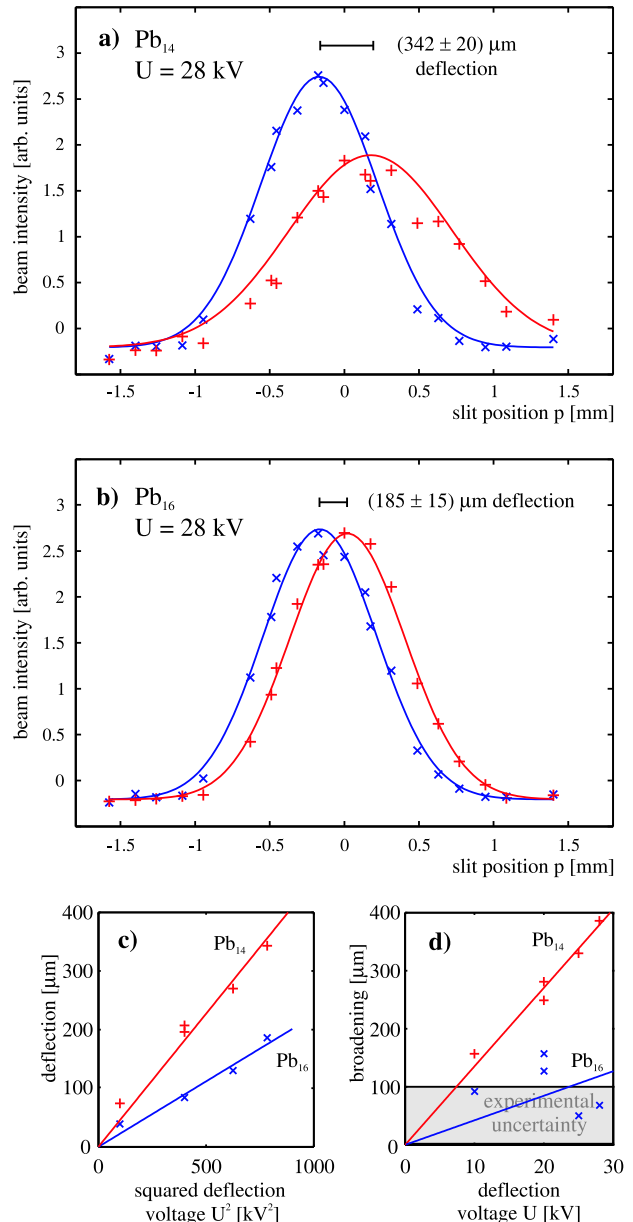


FIG. 1: (a,b) Molecular beam profiles of Pb_{14} and Pb_{16} with (+) and without (\times) applied deflection voltage U . As a guide to the eye, gaussian functions are fitted to the beam profiles. In the case of Pb_{16} only a deflection of the molecular beam is visible, whereas for Pb_{14} both a deflection and broadening is visible. (c,d) The deflection shows a quadratical dependence on the applied voltage U , whereas the broadening depends linear on U .

well as the thermal distribution, approximately characterised by a rotational and vibrational temperature T_{rot} and T_{vib} . One approach to discuss the measured beam deflection profiles is a perturbation analysis, which is valid in the low electric field limit. First assuming that for nozzle temperatures of 50 K the clusters can be treated as rigid nearly spherical rotors, first order perturbation theory^{27,28} allows one to determine the apparent polarizability from the measured beam deflection d and the permanent dipole moment from the observed beam broad-

ening b . For a rigid symmetric rotor with a body-fixed dipole moment μ and an isotropic polarizability α the stark effect $\frac{\partial \epsilon_n}{\partial E}$ in the limit of first order perturbation theory is given by

$$\frac{\partial \epsilon_n}{\partial E} = -\mu \frac{KM}{J(J+1)} - \alpha E \quad (2)$$

By inserting Eq. (2) in Eq. (1), the apparent polarizability α is obtained from the weighted average deflection $d = \langle d_n \rangle$, which is

$$d = \frac{A}{mv^2} \frac{\partial E}{\partial z} E \alpha, \quad (3)$$

and the apparent dipole moment is derived from

$$b = \frac{A}{mv^2} \frac{\partial E}{\partial z} \frac{\mu}{3}. \quad (4)$$

The broadening b is given by $b = \sqrt{\langle d_n^2 - \langle d_n \rangle^2 \rangle}$.

In order to extract d and b from the beam profiles gaussians are adapted to the measured data points. The values of d are obtained from the shift of the maxima of the gaussians without and with electric field, and b from the square root of the difference of the variances.

The polarizabilities and dipole moments per atom α and μ obtained from such an approach are shown for Pb_N clusters with $N = 7-38$ in Fig. 2(a,b). The enhanced beam broadening observed at a nozzle temperature of 50 K for Pb_{12} , Pb_{14} and Pb_{18} clearly demonstrates the existence of permanent dipole moments, but also most of the other lead cluster sizes display a smaller but still detectable beam broadening. Particularly significant are the large values of the apparent polarizability observed for Pb_{12} , Pb_{14} and Pb_{18} . Interestingly, for larger lead cluster with $N > 20$ the polarizabilities per atom seem to slightly increase linearly with cluster size, simultaneously the dipole moment per atoms stays roughly constant.

IV. DISCUSSION

In order to discuss the measured susceptibilities one has to consider the electronic structure of the lead clusters. In a jellium approach the polarizability per atom of a small conducting sphere becomes size-dependent by including an electron "spill-out" length²⁹. This is also shown in Fig. 2 by taking the density of bulk Pb³⁰ and an electron "spill-out" length of 0.5 Å into account. It is obvious that the polarizabilities of nearly all cluster sizes, except Pb_7 - Pb_{10} , are significantly larger than the values, which one expects for a small ideally metallic sphere including "spill-out". Particularly dramatic become the discrepancies for those lead clusters, which exhibit enhanced dipole moments like Pb_{12} , Pb_{14} , Pb_{18} , but also for increasing cluster size the differences between the jellium approach and the measured susceptibilities increase. Especially the last finding is striking, because one expects, that for increasing cluster size the measured polarizabilities should match better with the jellium approach as it was observed in the case of alkali and aluminium clusters^{5-7,9,10}. One explanation for these

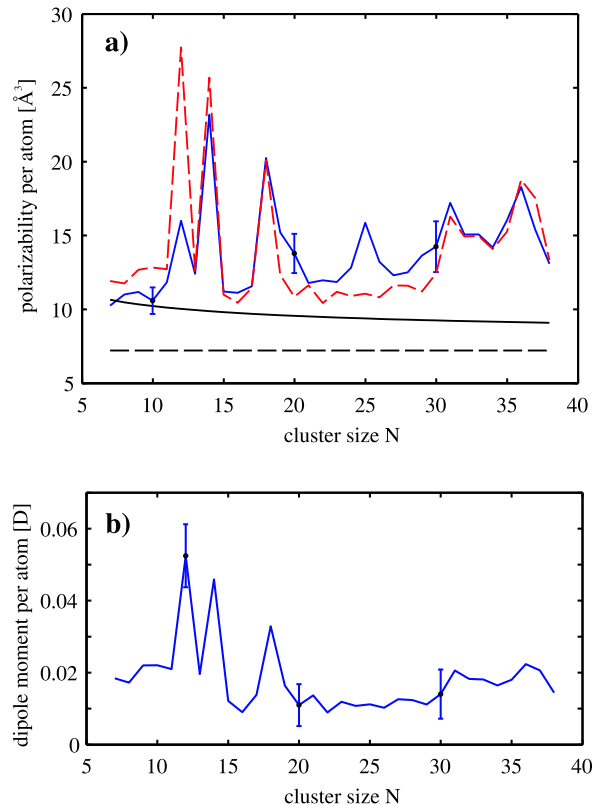


FIG. 2: (a) Apparent polarizabilities per atom α/N (blue line) of Pb_N clusters are obtained from the beam deflection at deflection voltages U between 10 and 28 kV. The experimentally determined apparent polarizabilities are significantly larger than the polarizability of a metallic sphere with the properties of bulk lead (black, broken line). Including a reasonable electronical spill-out length²⁹ of 0.5 Å (black, solid line) fixes the discrepancy for some cluster sizes. The susceptibility anomalies at e.g. $N = 12, 14$ and 18 can be partially explained by further considering the dipole contribution (broken, red line) to the polarizability, as predicted by an adiabatic polarization model (Eq. (2)). A rotational temperature of 3 K is best suited for description of the experimental data. (b) Permanent electric dipole moments per atom μ/N are obtained from the voltage dependent molecular beam broadening. Note the close resemblance of particular high values of μ/N for certain cluster sizes and the corresponding susceptibility anomalies in (a).

discrepancies might be that the electronic structure of the investigated lead clusters differ strongly from the corresponding bulk metal, but this can hardly account for differences as large as a factor of 2–3. However, since an accurate quantum chemical investigation of the electronic properties of lead clusters is still missing, this continues to be an open problem. Up to now only the geometry of smaller Pb_N clusters with $N \leq 15$ has been investigated theoretically, which allows us to compare the observed permanent dipole moments with the theoretically predicted ground state structures of lead clusters. From the experiments, particularly for Pb_{12} and Pb_{14} geometries are expected without a center of symmetry. This is nicely confirmed for Pb_{14} , but the predicted ground state structure of Pb_{12} is a cage structure of a slightly distorted icosahedron^{15,16},

i.e. an almost zero permanent dipole moment is expected from the theoretically predicted geometry. In order to understand this discrepancy between theory and experiment two possibilities could be considered. First it could be possible, that within the molecular beam experiment an excited state of Pb_{12} has been investigated. The alternative explanation is, that the highly symmetric structure is not the ground state of Pb_{12} . The discrepancies between experiment and theory for Pb_{12} , but also for Pb_{13} too, which displays a smaller but still detectable dipole moment, make new studies necessary, particularly from a theoretical point of view. If ground state structures with a symmetry center will be confirmed theoretically, then the experimental findings could only be explained with metastable or transient cluster structures present in the molecular beam experiments.

In order to analyze the observed size dependence of the polarizabilities more quantitatively, it seems to be naturally to connect the enlarged polarizabilities with the observed permanent electric dipole moments. For that purpose, we will first of all assume, that the Pb_N clusters could be treated as rigid bodies. In the course of the analysis of the measured beam profiles, we will come back to this point and then we will indeed show, that this assumption is only partially fulfilled. To treat the enlarged polarizabilities as a consequence of the observed permanent electric dipole moments is in accordance with a polarization mechanism, which was already discussed in the literature^{31,32}. Within the adiabatic polarization mechanism the total polarizability α of a rigid, symmetric rotor is divided into two parts, one resulting from a pure electronic polarizability α_e and one due to the permanent dipole moment μ ³².

$$\alpha = \alpha_e + z(\kappa) \frac{\mu^2}{k_B T_{\text{rot}}}. \quad (5)$$

κ is determined by the moments of inertia and ranges from $-\infty$ to $1/2$, accordingly the function $z(\kappa)$ ranges from $(\frac{\pi}{6} - \frac{1}{3})$ to $\frac{1}{3}$. Since we will treat the lead clusters as spherical rigid rotors, $\kappa = 0$ and $z(0) = 2/9$. The treatment of the clusters as spherical rotors is justified as a first approximation, since the theoretically predicted ground state structures of Pb_N clusters show, that they favor compact nearly spherical geometries^{15,16}. Also ion mobility experiments on lead cluster cations³³ have shown, that these species adopt spherical structures. In order to compare the measured polarizabilities with the polarization mechanism, the rotational temperature T_{rot} of the ensemble of lead clusters in the molecular beam is necessary. To get an idea of the order of magnitude of T_{rot} , which is needed to explain the observed susceptibilities, Pb_{14} is considered as an example. Since the pure electronic contribution given by the jellium approach amounts to 9.9 \AA^3 a rotational temperature of 3.6 K is needed to exhibit an effective polarizability of $(23 \pm 2) \text{ \AA}^3$, if the measured permanent dipole moment of 0.64 D is considered, i.e. the contribution of the permanent dipole moment to the polarizability is 13.1 \AA^3 . The value required for the rotational temperature seems to be reasonable compared to previous molecular beam experiments under similar source conditions³⁴. Therefore, in Fig. 2 also the prediction of the apparent polarizabilities is shown based

on the polarization mechanism taking a rotational temperature of 3 K into account. In consideration of the fact, that the lead clusters might be non-rigid, non-spherical rotors, the correspondence between the experimental values and the polarization model is surprisingly good. The polarization mechanism nicely demonstrates, that for Pb_{12} , Pb_{14} and Pb_{18} the permanent dipole moments not only give a significant contribution to the measured polarizability, but dominate the deflection of the molecular beam. Because the dipole moments per atom of Pb_N clusters with $N > 18$ are at a first glance independent of clusters size, this nicely explains, why the polarizabilities per atom increase linearly with cluster size. Interestingly, the presence of permanent dipole moments, which increase with cluster size, was already theoretically predicted for metal clusters³⁵. The enhanced polarizabilities of Pb_N clusters with $N = 30-32$ and $35-37$ could be also explained by taking the slightly enhanced dipole moments into account, which further confirms the view, that permanent dipole moments are responsible for the observed susceptibility anomalies.

However, it also becomes clear from Fig. 2 that the calculated polarizabilities based on the adiabatic polarization model could not explain the measured data quantitatively, e.g. Pb_{25} displays an enhanced susceptibility, whereas Pb_{12} shows a significantly reduced susceptibility compared to the adiabatic polarization model. This failure can not be attributed to the assumption that $\kappa = 0$, since $\kappa \neq 0$ would only scale the dipole contribution to the polarizability by a factor of 1.5 at most. Of course, these deviations can be fixed, if a size-dependent rotational temperature is assumed. E.g. a rotational temperature of 9 K would give an apparent polarizability of Pb_{12} in agreement with Fig. 2, but it seems unclear, why such strong temperature differences should occur³⁴.

Therefore it is necessary to analyze the measured beam profiles in more detail. The adiabatic polarization model, proposed by Schnell et al.³², is based on a perturbative treatment of a symmetric, rigid rotor adiabatically entering an electric field. Eq. (5) is obtained by considering a thermal ensemble of such rotors and treating the field interaction by second order perturbation theory, either classically or quantum mechanically in the limit of high quantum numbers. The same approach can be also used, to simulate the whole deflection profile, as it is described in the appendix. The resulting deflection profiles of Pb_{14} are shown in Fig. 3(a) for three rotational temperatures $T_{\text{rot}} = 3, 5$ and 50 K . The increasing shift of the deflected beam profiles with decreasing temperatures, as predicted by Eq. (5), is nicely seen, but the overall shape of the simulated beam profiles does not reproduce the experimental data. This is not surprising, since the perturbative treatment of the dipole-field interaction is only applicable if the interaction energy is small compared to the rotational energy. The interaction energy for a dipole moment of $\mu = 0.64 \text{ D}$ at an electric field strength of $E = 1.9 \times 10^7 \text{ V/m}$ is on the order of $\mu \cdot E = 2.9 \text{ K} \cdot k_B$ and therefore already comparable to the rotational energy at an rotational temperature of 3 K . If we use a non-perturbative treatment of the dipole-field interaction, either classically or quantum mechanically, as described in the appendix, the simulated deflection profiles fit nicely the experimental data (Fig. 3(b)). This suggests, that Pb_{14} can

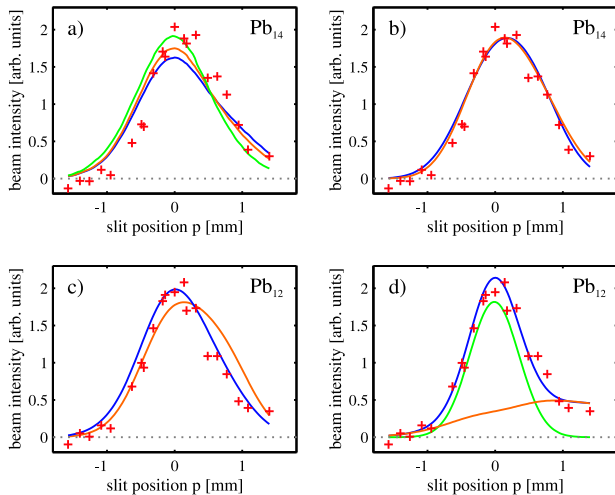


FIG. 3: Deflected molecular beam profiles of Pb_{12} and Pb_{14} (+) at a deflection voltage U of 28 kV are compared to results from simulations, as described in the appendix. For the simulations the dipole moment of Pb_{14} and Pb_{12} is obtained from the beam broadening (see Fig. 2) and the polarizability, approximated by the jellium model, has been taken into account. (a) The deflected molecular beam profile of Pb_{14} is compared to simulated profiles using perturbation theory up to second order with a rotational temperature T_{rot} of 3 K (blue), 5 K (orange) and 50 K (green). (b) By using a non-perturbative treatment, either classically (orange) or quantum mechanically (blue), using $T_{\text{rot}} = 3$ K, the experimental data are nicely reproduced. (c) In the case of Pb_{12} a non-perturbative quantum mechanical simulation fails both at a rotational temperature of 3 K (orange) and 9 K (blue). (d) The deflected molecular beam profile of Pb_{12} can be well described (blue) by a non-perturbative quantum mechanical simulation at $T_{\text{rot}} = 3$ K, if it is assumed, that there exist two isomers in the molecular beam, one with a dipole moment of 1.3 D (orange) and one with a vanishing dipole moment (green). The population ratio of these two isomers is 1.4.

be well described as a rigid almost spherical rotor if the field interaction is properly taken into account.

Using the same approach to simulate the deflection profile of Pb_{12} fails as it is shown in Fig. 3(c). A possible reason for this failure can be the geometrical asymmetry of Pb_{12} ^{36,37}. It was already shown in the case of germanium clusters³⁸, that the deflection profile of an asymmetric rotor can be substantially different from a symmetric or spherical one. The impact of the asymmetry on the field deflection is twofold: first the asymmetric shape of the inertial ellipsoid leads to a different rotational motion compared to a symmetric or spherical rotor and second the reduced symmetry of the asymmetric rotor places no constraints on the direction of the dipole moment in the body coordinate system. However, without a theoretical prediction for the inertia tensor and the body-fixed dipole moment vector of Pb_{12} it is difficult to test, whether or not the experimental deflection profiles can be reproduced by a rigid asymmetric rotor model. Furthermore, it was shown by Abdel Rahim et al.³⁶, that the rotational motion of strongly asymmetric rotors in an external field can show a chaotic behaviour, which would also complicate the beam deflection analysis.

But there might be also another explanation for the electric

field behavior of Pb_{12} . Considering the measured data points in Fig. 3(c), the observed deflection profile seems to consist of two parts, one, which is deflected, and a second one, which is strongly broadened and deflected. This leads to the supposition, that the molecular beam deflection profile of Pb_{12} might be also explained by the presence of two fractions or isomers, which differ strongly in their electric dipole moments. Indeed such an approach is discussed in the literature⁴ for the case of niobium clusters. An analysis of the measured beam profiles, taking two isomers into account, shown in Fig. 3(d), is in good agreement with the experimental data, but the nature of these two isomers remains open. In the case of niobium clusters it was speculated that there might be a ferroelectric and non-ferroelectric fraction of isomers, i.e. two isomers, which differ strongly in their electronic structure. But it is also possible that such a behavior is caused by two structural isomers, which differ significantly in their permanent dipole moment, e.g. due to their molecular point group.

Besides the problem to unambiguously interpret the shape of the deflection profile of Pb_{12} there are cluster sizes like $N = 20$ and 25, which do not show a measurable beam broadening but also display polarizabilities still significantly larger than the value from the jellium model according to Fig. 2. The reason for this behavior could be, that even if no significant broadening of the beam profiles is observed, a permanent dipole moment is still present and thereby influencing the measured polarizabilities. This is the case, if the clusters could not be treated any more as rigid bodies, either because the coupling between atomic vibrations and the rotational motion of the cluster has to be taken into account^{37,39} or because the clusters are fluxional, i.e. they undergo isomerizations on the timescale of the experiment. If for example Pb_{25} shows a fluxional nature, in which thermally driven "floppy" vibrational motion produces instantaneous dipole moments that are uncorrelated with the overall cluster rotation, then the broadening of the molecular beam becomes quenched. In this case, the total polarizability has been found to follow a Langevin-Debye-type temperature dependence^{37,40}

$$\alpha = \alpha_e + \frac{\mu^2}{3k_b T_{\text{vib}}}, \quad (6)$$

where T_{vib} is the effective vibrational temperature. In this limit only an additional deflection of the molecular beam towards high field could be observed but no broadening. Since now the relevant temperature is the internal vibrational temperature T_{vib} of the ensemble of clusters, which under the conditions of the present experiment is assumed to be close to the nozzle temperature, the Langevin-Debye contribution to the measured polarizability could be estimated. For dipole moments on the order of 0.5 to 1.0 D this contribution amounts to (1–4) Å³ for $T_{\text{vib}} \approx 50$ K, thereby easily explaining the increased values of the polarizabilities for clusters, which show no observable beam broadening. This point not only demonstrates that the measured polarizabilities may be strongly influenced by the existence of permanent dipole moments, even if no dipole moments could be directly detected in the experiments, but the rotational-vibrational coupling could also

impact the shape of the measured beam profiles seriously for those clusters, which still exhibit a measurable beam broadening, like Pb_{12} . The failure of the rigid spherical rotor treatment to account for the observed beam profiles shown in Fig. 3(c) could be hence also attributed to a coupling between the rotational and vibrational degrees of freedom. Indeed the success of the two-component-model (Fig. 3(d)) might be a consequence of a rotational-vibrational-coupling mechanism. If the dipole moment induced beam broadening is quenched by isomerizations, which take place on the timescale of the experiment (typically 200 μs), there might be clusters which undergo an isomerization during the passage of the electric field, but there might be also clusters which retain their structure during the passage. This would give a cluster fraction with a quenched dipole moment, i.e. with no beam broadening, and a cluster fraction, which can be well described by a rigid rotor model, i.e. with an observable beam broadening.

However, in order to confirm one of these viewpoints, it would be of great value to develop new techniques, which allow an analysis of electric deflection experiments, if a coupling between rotation and vibration is not negligible.

V. CONCLUSION

Some lead cluster sizes (Pb_{12} , Pb_{14} and Pb_{18}) exhibit permanent dipole moments on the order of 0.5 D. For these cluster sizes anomalously enhanced polarizabilities are observed. An adiabatic polarization mechanism allows a semi-quantitative explanation of the observed susceptibility anomalies. Nearly constant dipole moments per atom for larger lead clusters ($N > 18$) manifest in a linear increase of the polarizability per atom. Also for lead clusters, which do exhibit no measurable beam broadening, the polarizabilities are increased compared to the bulk value. This could be partially explained by the electronic structure of the lead clusters, but might be also a consequence of quenched permanent dipole moments, because for highly flexible clusters only an increased beam deflection, but no broadening, will be observed.

APPENDIX

To simulate the field induced molecular beam deflection the original molecular beam profile, i.e. the beam intensity depending on the slit position p without electric field E , is fitted by a gaussian function $\phi_0(p) = a \cdot \exp\left[-b(p - p_0)^2\right]$ with free parameters a , b and p_0 . The deflected molecular beam profile $\phi(p)$ for a given cluster size N is then given by

$$\phi(p) = \sum_n \phi_0(p - d_n) \cdot \rho_n, \quad (\text{A.1})$$

wherein d_n is the deflection of the quantum state $|n\rangle$ and ρ_n the population probability of this state. Since no structural information is available, the clusters are treated as spherical rigid rotors. Therefore, a quantum state $|n\rangle$ can be labeled by $|JKM\rangle$, with the field free quantum numbers J , K and M

in the usual nomenclature^{27,28}. Because of the assumed adiabatical entrance of the clusters into the electric field, ρ_n corresponds to the field free distribution function and is therefore modeled as the thermal distribution function of a spherical rotor

$$\rho_{JKM} \propto \exp\left(\frac{-B \cdot J(J+1)}{k_b T_{\text{rot}}}\right) \quad (\text{A.2})$$

with

$$\sum_{J,K,M} \rho_{JKM} = 1. \quad (\text{A.3})$$

The rotational temperature T_{rot} is a fit parameter and the rotational constant B was chosen by assuming a solid sphere with the density of bulk lead. However, the actual value of B does not seriously affect the simulation results. Because the number of states grows as J^3 for large quantum numbers J it is unfeasible to include all populated states in the simulation. We have therefore implemented a metropolis monte carlo algorithm⁴¹, which samples 1000 states from the distribution function ρ_{JKM} . Including more states does not visibly alter the results.

The deflection $d_n = d_{JKM}$ of a cluster in a quantum state $|JKM\rangle$ depends on the Stark effect $\frac{\partial \epsilon_{JKM}}{\partial E}$ (see Eq. (1)). We assume, that the Stark effect can be described by the interaction of a body fixed, permanent dipole moment μ and a body fixed, isotropic polarizability α with an external electric field E . By applying perturbation theory up to second order for the interaction of the dipole moment μ with the electric field and first order perturbation theory for the interaction of the isotropic polarizability α with the electric field, the Stark effect is given by:^{27,28}

$$\begin{aligned} \frac{\partial \epsilon_{JKM}}{\partial E} = & -\mu \frac{KM}{J(J+1)} \\ & + \frac{\mu^2 E}{B} \left[\frac{(J^2 - K^2)(J^2 - M^2)}{J^3(2J+1)(2J-1)} \right. \\ & \left. - \frac{((J+1)^2 - K^2)((J+1)^2 - M^2)}{(J+1)^3(2J+1)(2J+3)} \right] - \alpha E \quad (\text{A.4}) \end{aligned}$$

The perturbative treatment is valid as long as the field interaction energy, which is on the order of $\mu E + \alpha/2 E^2$, is small compared to the rotational energy $B J(J+1)$. At our experimental conditions $\mu E + \alpha/2 E^2 \approx \mu E$.

For the non-perturbative treatment of the field interaction we numerically diagonalize the complete hamiltonian, including rotational and interaction energy, in the basis of the field free spherical rotor eigenfunctions to obtain the field dependent eigenenergies, as it is described by Abd El Rahim et al.³⁶ for the more general case of an asymmetric rotor. Alternatively one can use a classical molecular dynamics simulation, introduced by Dugourd et al.⁴², which gives almost identical results as the non-perturbative quantum mechanical approach for large quantum numbers.

ACKNOWLEDGMENTS

We acknowledge support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft by grant No. SCHA885/7-1. Sascha Schäfer is

grateful to Fonds der Chemischen Industrie for a scholarship.

-
- ¹ M. B. Knickelbein, *J. Chem. Phys.* **115**, 5957 (2001).
² M. K. Beyer and M. B. Knickelbein, *J. Chem. Phys.* **126**, 104301 (2007).
³ M. B. Knickelbein, *J. Chem. Phys.* **118**, 6230 (2003).
⁴ R. Moro, X. Xu, S. Yi, and W. A. de Heer, *Science* **300**, 1265 (2003).
⁵ W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, and W. A. Saunders, *Phys. Rev. B* **31**, 2539 (1985).
⁶ E. Benichou, R. Antoine, D. Rayane, B. Vezin, F. W. Dalby, P. Dugourd, M. Broyer, C. Ristori, F. Chandezon, B. A. Huber, et al., *Phys. Rev. A* **59**, R1 (1999).
⁷ D. Rayane, A. R. Allouche, E. Benichou, R. Antoine, M. Aubert-Frecon, P. Dugourd, M. Broyer, C. Ristori, F. Chandezon, R. A. Huber, et al., *Eur. Phys. J. D* **9**, 243 (1999).
⁸ R. Antoine, D. Rayane, A. R. Allouche, M. Aubert-Frecon, E. Benichou, F. W. Dalby, P. Dugourd, M. Broyer, and C. Guet, *J. Chem. Phys.* **110**, 5568 (2001).
⁹ G. Tikhonov, V. Kasperovich, K. Wong, and V. V. Kresin, *Phys. Rev. A* **64**, 063202 (2001).
¹⁰ W. A. de Heer, P. Milani, and A. Chatelain, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2834 (1989).
¹¹ M. B. Knickelbein, *J. Chem. Phys.* **120**, 10450 (2004).
¹² K. E. Andersen, V. Kumar, Y. Kawazoe, and W. E. Pickett, *Phys. Rev. B* **73**, 125418 (2006).
¹³ D. Rayane, R. Antoine, P. Dugourd, E. Benichou, A. R. Allouche, M. Aubert-Frecon, and M. Broyer, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1962 (2000).
¹⁴ R. Antoine, I. Compagnon, D. Rayane, M. Broyer, P. Dugourd, G. Breaux, F. G. Hagemeister, D. Pippen, R. R. Hudgins, and M. F. Jarrold, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 6737 (2002).
¹⁵ C. Rajesh, C. Majumder, M. G. R. Rajan, and S. K. Kulshreshtha, *Phys. Rev. B* **72**, 235411 (2005).
¹⁶ C. Rajesh and C. Majumder, *J. Chem. Phys.* **126**, 244704 (2007).
¹⁷ T. Bachels and R. Schäfer, *Rev. Sci. Instrum.* **69**, 3794 (1998).
¹⁸ S. Schäfer, M. Mehring, R. Schäfer, and P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. A* **76**, 052515 (2007).
¹⁹ L. P. Maguire, S. Szilagy, and R. E. Scholten, *Rev. Sci. Instr.* **75**, 3077 (2004).
²⁰ I. I. Rabi, J. M. B. Kellogg, and J. R. Zacharias, *Phys. Rev.* **46**, 157 (1934).
²¹ A. Salop, E. Pollack, and B. Bederson, *Phys. Rev.* **124**, 1431 (1961).
²² R. Schäfer, J. Woencckhaus, J. A. Becker, and F. Hensel, *Z. Naturf. A* **50**, 445 (1995).
²³ H. L. Schwartz, T. M. Miller, and B. Bederson, *Phys. Rev. A* **10**, 1924 (1974).
²⁴ N. F. Ramsey, *Molecular Beam* (Clarendon Press, Oxford, 1956).
²⁵ T. M. Miller and B. Bederson, *Adv. At. Mol. Phys.* **25**, 37 (1988).
²⁶ W. A. de Heer, *Rev. Mod. Phys.* **65**, 611 (1993).
²⁷ C. H. Townes and A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy* (Dover Publications, Inc., New York, 1975).
²⁸ H. W. Kroto, *Molecular Rotation Spectroscopy* (Dover Publications, Inc., Mineola, New York, 2003).
²⁹ D. R. Snider and R. S. Sorbello, *Phys. Rev. B* **28**, 5702 (1983).
³⁰ D. R. Lide, ed., *Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, Florida, 2002).
³¹ G. F. Bertsch and K. Yabana, *Phys. Rev. A* **49**, 1930 (1994).
³² M. Schnell, C. Herwig, and J. A. Becker, *Z. Phys. Chem.* **217**, 1003 (2003).
³³ A. A. Shvartsburg and M. F. Jarrold, *Chem. Phys. Lett* **317**, 615 (2000).
³⁴ S. Pokrant, *Phys. Rev. A* **62**, 051201 (2000).
³⁵ A. V. Shytov and M. Pustilnik, *Phys. Rev. B* **76**, 041401(R) (2007).
³⁶ M. Abd El Rahim, R. Antoine, M. Broyer, D. Rayane, and P. Dugourd, *J. Phys. Chem. A* **109**, 8507 (2005).
³⁷ R. Antoine, M. Abd El Rahim, M. Broyer, D. Rayane, and P. Dugourd, *J. Phys. Chem. A* **110**, 10006 (2006).
³⁸ S. Schäfer and R. Schäfer, accepted, *Phys. Rev. B*.
³⁹ F. W. Farley, L. V. Novakoski, M. K. Dubey, G. N. Nathanson, and G. M. McClelland, *J. Chem. Phys.* **88**, 1460 (1988).
⁴⁰ P. Dugourd, R. Antoine, D. Rayane, E. Benichou, and M. Broyer, *Phys. Rev. A* **62**, 011201 (2000).
⁴¹ N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21**, 1087 (1953).
⁴² P. Dugourd, R. Antoine, M. Abd El Rahim, D. Rayane, M. Broyer, and F. Calvo, *Chem. Phys. Lett.* **423**, 13 (2006).

Structure and electric properties of Sn_N clusters ($N = 6 - 20$) from combined electric deflection experiments and quantum theoretical studies

Sascha Schäfer*, Max Mehring, and Rolf Schäfer

Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie, Technische Universität Darmstadt, Germany

Behnam Assadollahzadeh and Peter Schwerdtfeger

Centre of Theoretical Chemistry and Physics, The New Zealand Institute for Advanced Study, Massey University (Auckland Campus), Private Bag 102904, North Shore City, 0745 Auckland, New Zealand

Electric deflection experiments have been performed on neutral Sn_N clusters ($N = 6 - 20$) at different nozzle temperatures in combination with a systematic search for the global minimum structures and the calculation of the dielectric properties based on density functional theory. For smaller tin clusters ($N = 6 - 11$), a good agreement between theory and experiment is found. Taking theoretically predicted moments of inertia and the body fixed dipole moment into account permits a quantitative simulation of the deflected molecular beam profiles. For larger Sn_N clusters ($N = 12 - 20$), distinct differences between theory and experiment are found, i.e. the predicted dipole moments from the quantum chemical calculations are significantly larger than the experimental values. The investigation of the electric susceptibilities at different nozzle temperatures indicates that this is due to the dynamical nature of the tin clusters, which increases with cluster size. As a result, even at the smallest nozzle temperature of 40 K, the dipole moments of Sn_{12-20} are quenched. This clearly demonstrates the limits of current electric deflection experiments for structural determination, and demonstrates the need for stronger cooling of the clusters in future experiments.

Keywords: Electric field deflection, cluster, permanent dipole moment, electric dipole polarizability

INTRODUCTION

For a better understanding of the size-dependent properties of isolated homo-atomic clusters in the gas phase, a structural characterization is an important prerequisite. For charged clusters, mass-selective vibrational spectroscopy in combination with quantum theoretical approaches have lead to a decisive breakthrough [1]. In addition, electron diffraction on charged clusters in an ion trap gives direct access to structural data [2, 3]. Moreover, the investigation of drift mobilities [4–6] and surface induced dissociation of mass selected cluster ions [7, 8], together with photo-dissociation studies [9], allows obtaining greater insight into the structure of clusters.

For anions, photoelectron spectroscopy is one of the most powerful tools to investigate the electronic and geometric structure of various clusters [10]. In contrast, the structural characterization of neutral clusters turns out to be more difficult as the mass-selective investigation requires photo-ionization of these clusters in the (vacuum)-ultraviolet spectral range in an additional step. One may think of the ionization potentials as a probe for the geometric structure of these clusters [11]. This, however, is hardly possible because differences in ionization potentials of different cluster isomers are often too small to be detected experimentally [12].

Photoelectron spectroscopic investigation of neutral clusters have been conducted only on few clusters within a coincidence experiment [13–15]. Infrared spectroscopic studies on neutral clusters are also feasible in principle, if the experiments performed on the cations are expanded with an addi-

tional ionization step. With a tunable free electron laser, first experiments on neutral metal clusters have recently been carried out [16, 17]. Multi-photon ionization is also suitable to characterize the structure of clusters [18], particularly if rotationally resolved absorption spectra are available. But as a rule, this method is limited to small aggregates only. In addition to the spectroscopic approaches mentioned so far, dielectric properties could also be used as a probe for the geometric arrangements of neutral clusters [19]. Here however, measurements of static polarizabilities are again not sensitive enough to discriminate between different isomers [20, 21]. In contrast, the formation of dipole moments is strongly affected by the deformation of the clusters from spherical symmetry [22, 23]. However, the detection of dipole moments for larger element clusters still remains an experimental challenge.

In the present work we demonstrate that electric deflection experiments together with a systematic quantum theoretical approach are in principle capable to determine the structures of small neutral metal clusters. For this purpose, we have studied neutral Sn_N clusters from $N = 6$ to 20. So far, only ionization potentials [11] and formation enthalpies of the neutral Sn_N clusters are known [24–26], and only a few theoretical investigations concerning the structures and binding energies of neutral tin clusters are available [27–32]. Therefore, in addition to our deflection experiments we performed a systematic theoretical search for new global minimum structures and determined their static dipole polarizabilities and dipole moments for the first time. In order to verify the calculated structures for cold, rigid tin clusters, we utilized the optimized structures, together with their tensor of inertia and predicted body fixed dipole moments, and simulated the measured molecular beam profiles. This approach permits a quantitative analysis of the deflection experiments.

*corresponding author: sascha@cluster.pc.chemie.tu-darmstadt.de

The paper has the following structure: First, we provide a short overview of the experimental and the quantum theoretical methodology. After a qualitative discussion of the experimental results, we analyze the measured beam profiles within the context of first order perturbation theory. Finally, we cover the simulated molecular beam profiles based on our quantum theoretical calculations in order to validate the obtained structures of the neutral tin clusters in the gas phase.

EXPERIMENTAL AND THEORETICAL METHODS

Experimental Methods

An overview of the apparatus used in this work can be found in the literature [33, 34], and is therefore only briefly described here. Tin clusters are produced by a pulsed laser vaporization source [33]. Here, a tin rod is irradiated with the focussed light from a Nd:YAG laser, forming a small amount of a plasma. The plasma is then cooled down in a flow of helium gas, which subsequently condenses to form clusters. The helium-tin cluster mixture is then expanded through a nozzle into a high vacuum apparatus, thereby producing a supersonic beam of Sn_N clusters. The nozzle has a length of 61 mm and a diameter of 3 mm. The leading 25 mm of the nozzle can be cooled down to 40 K by utilizing a helium refrigerator, thus enabling further reduction of the clusters' kinetic energy in the beam and further cooling of their internal degrees of freedom. In the present work, experiments at nozzle temperatures between 40 and 100 K were performed. The molecular beam is subsequently narrowed using a double skimmer and is passed through a chopper, which enables measurement of cluster velocities in the molecular beam [35]. After passing two collimators, the molecular beam reaches the inhomogeneous electric field. The electric field used in the experiment is the electric analogue of the so called "two-wire-magnetic-field" first developed by Rabi and coworkers [36]. This setup yields a constant product of the electric field and its gradient throughout the dimensions of the molecular beam. The experimental setup of the deflection electrodes is similar to the one reported by Bederson et al. [37, 38]. The distance between the two electrodes is 1.5 mm. The strongest electric field generated in this work is 2×10^7 V/m. About 1200 mm downstream the deflection unit, the clusters are ionized using an excimer laser (7.89 eV) after passing a slit of width 400 μm . Its position can be varied with an accuracy of 2 μm . Ionized clusters reach then the acceleration zone of the time-of-flight (TOF) mass spectrometer, are deflected perpendicularly to the molecular beam axis with a strong voltage pulse applied to the meshes of the acceleration unit, and are finally detected by an Even-cup [39].

The cluster polarizabilities and dipole moments are determined using the barium atom as a calibrant with an accurately determined polarizability of $(39.7 \pm 3.2) \text{ \AA}^3$ [34, 40]. Therefore, the absolute values of all the reported polarizabilities and dipole moments have an uncertainty of about 8%. The un-

certainties due to the measurement of the beam profiles and cluster velocities are indicated as error bars.

Theoretical Methods

The predicted singlet and triplet global minimum structures of tin clusters ranging from six up to twenty atoms were obtained using a recently developed genetic algorithm code [21]. The initial populations of typically ten to fifteen different structures consisted of randomly generated structures, predicted Lennard-Jones global minima, and recently published low-lying minima structures for tin [28] and silicon clusters [41, 42]. The search for the global minimum of a specific cluster was performed in combination with an ultrasoft pseudopotential for tin within the plane-wave method, leaving the $5s^25p^2$ electrons in the valence space, and applying the local spin-density approximation as implemented in the VASP program package [43]. The cut-off energy for the plane-wave expansion was set to be 6 Ry. The clusters were placed in a cubic cell with side lengths of 16 \AA constrained to periodic boundary conditions. During the global optimization the cell was dynamically adapted, ensuring a distance of greater than 8 \AA between the clusters. Typically eight to ten of the thus obtained energetically lowest-lying isomers were then further relaxed to their local minima applying Los-Alamos pseudopotentials and corresponding basis sets [44]. Depending on the energy distribution, two to four of the energetically lowest-lying true minima structures obtained were then further optimized using a more accurate Stuttgart small-core energy-consistent relativistic pseudopotential together with an extensive valence basis set for tin [45, 46] and the B3P86 hybrid functional as suggested by Becke [47] and Perdew [48]. No symmetry constraints were applied during the optimization procedure. Finally, harmonic vibrational frequencies were computed to ensure that the relaxed geometries are true local minima on the potential energy surface. To find the best DFT functional reproducing accurately the mean static dipole polarizability of the tin clusters, the polarizability of the 3P ground state of the tin atom was calculated at the coupled cluster level of theory, CCSD(T), from an uncontracted and extended Stuttgart valence basis set [45, 46] with the respective energy-consistent relativistic pseudopotential which gave for the isotropic polarizability $\alpha = 8.04 \text{ \AA}^3$. We tested a number of different density functionals, with the B3P86 functional yielding the smallest deviation from the coupled cluster value, i.e. $\alpha = 8.07 \text{ \AA}^3$ [49]. Hence this functional was chosen for all final calculations.

RESULTS AND DISCUSSION

Structural Data

Fig. 1 depicts the predicted global minima and close lying low-energy isomers of the singlet states of Sn_{6-20} with rela-

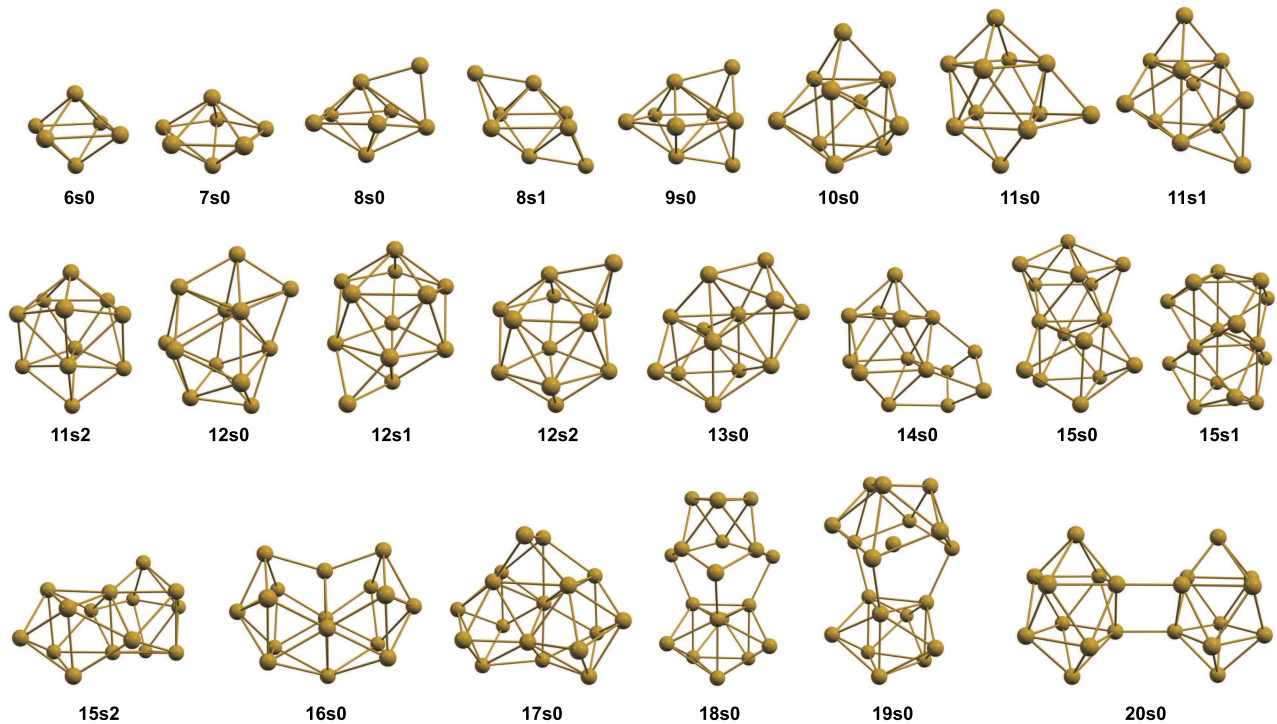


FIG. 1: (Color online) Calculated global minima and few energetically low-lying isomers of Sn_N ($N = 6 - 20$).

tive energy differences of up to about 0.5 eV. Interestingly, for these clusters the putative global minima with triplet spin state are at least 0.35 eV higher in energy than the corresponding singlet global minimum. Quintet spin states were also investigated for a variety of different structures of Sn_{2-7} and were found to lie even higher in energy by (1–2) eV. Thus, they are not expected to play an important role in the characterization of the global minima of Sn_{6-20} , and will not appear in experiments at low temperatures. Relative energies, point group symmetries, static electric response, dipole moments and moments of inertia are shown in Tab.I. We also include Ray’s asymmetry parameter κ [50] for asymmetric tops defined as

$$\kappa = \frac{2/I_b - 1/I_a - 1/I_c}{1/I_a - 1/I_c} \quad (1)$$

with I being the principal moments of inertia. $\kappa = 1$ corresponds to an oblate, $\kappa = -1$ to a prolate and $\kappa \approx 0$ to a strongly asymmetric rotor.

In accordance with the literature [27, 28], the hexamer displays a distorted octahedral structure (**6s0**), Sn_7 a pentagonal bipyramidal structure (**7s0**), and the octamer is an edge-capped pentagonal bipyramid (**8s0**). The nonamer ground state structure is a distorted singlet bicapped pentagonal bipyramid (**9s0**), and more stable by 0.43 eV than the tricapped trigonal prism (TTP) in the triplet state. This contradicts recent work [28], which claims that the TTP structure of Sn_9 is the global minimum. We note that even using the Los-Alamos pseudopotentials and corresponding basis sets the energetic preference for the singlet state compared to the triplet

state is 0.53 eV for the **9s0** structure and 0.27 eV for the TTP structure. The global minimum of Sn_{10} clearly shows the trigonal prism motif, and represents a symmetrical tetrapped derivative of it (**10s0**). The energetically lowest-lying structures of Sn_{11-13} are all more stable than the ones previously reported in the literature [28]. We point out that the optimization of an icosahedral Lennard-Jones structure for Sn_{13} yields various distorted versions of it, that are all less stable than **13s0** by around 0.8 eV. Our calculated stacked structures of Sn_{14-16} , **14s0**, **15s0** and **16s0**, have been reported previously as the global minimum structures [28]. The predicted global minimum of Sn_{17} , **17s0**, adopts a more spherical structure rather than the prolate ones for the smaller clusters. The structure of Sn_{17} reported in by Majumder et al. [28] is less stable than **17s0** by 0.22 eV. The predicted global minima for the 18, 19 and 20 atom clusters are stacked prolate structures, each displaying at least one trigonal prism motif. **18s0** is identical to that found in in the literature [28], while the structures for Sn_{19} and Sn_{20} represent more stable distorted versions. **19s0** consists of a distorted tricapped trigonal prism prolately connected to a distorted tetrapped trigonal prism. The structure **20s0** is based on two identical doubly capped quadratical antiprisms twisted by 180° with respect to each other. Interestingly, all of the proposed global minima between $N = 6 - 20$, except for Sn_6 and Sn_7 , belong to molecular point groups, which do not exclude permanent dipole moments.

Isomere	Symm.	$\Delta\epsilon$	α_{iso}	α_{exp}	$ \mu $	μ_a	μ_b	μ_c	I_a	I_b	I_c	κ
6s0	D _{4h}	0	7.26	7.3±0.4	0	0	0	0	3.26	3.26	4.27	1
7s0	D _{5h}	0	7.11	8.3±0.4	0	0	0	0	4.18	4.18	6.40	1
8s0	C _s	0	7.31	15.1±0.3	0.57	0.33	0	0.46	5.01	6.76	7.81	-0.45
8s1	C _{2h}	0.19	7.49	15.1±0.3	0	0	0	0	4.06	8.09	8.76	-0.86
9s0	C _{2v}	0	7.20	10.2±0.4	0.21	0.21	0	0	6.68	8.69	8.89	-0.86
10s0	C _{3v}	0	7.02	14.7±0.3	0.63	0.63	0	0	9.71	10.11	10.11	-1
11s0	C _s	0	7.14	30.5±0.5	1.59	1.39	0.78	0	10.04	11.53	13.13	-0.10
11s1	C _s	0.02	7.27	30.5±0.5	0.54	0.45	0.29	0	9.59	12.79	13.38	-0.77
11s2	C _s	0.10	7.15	30.5±0.5	1.31	1.31	0	0.08	10.06	11.75	12.91	-0.31
12s0	C ₁	0	7.26	30.5±0.3	2.25	2.11	0.79	0.07	10.75	14.47	17.12	-0.38
12s1	C ₁	0.06	7.28	30.5±0.3	1.40	1.30	0.14	0.51	10.42	15.27	16.76	-0.68
12s2	C ₁	0.08	7.20	30.5±0.3	1.13	1.07	0.04	0.35	11.39	14.43	15.84	-0.50
13s0	C ₁	0	7.28	26.8±1.0	0.75	0.70	0.13	0.23	11.61	18.81	19.41	-0.91
14s0	C _s	0	7.35	20.2±0.5	0.98	0.91	0.36	0	13.64	22.14	22.50	-0.95
15s0	C _{2v}	0	7.30	15.5±0.5	0.07	0	0.01	0.07	14.70	24.61	26.00	-0.85
15s1	D _{3h}	0.09	7.12	15.5±0.5	0	0	0	0	16.21	22.69	22.69	-1
15s2	C _s	0.25	7.34	15.5±0.5	0.85	0.85	0	0	14.32	25.40	27.16	-0.85
16s0	C _{2v}	0	7.29	15.8±0.3	0.86	0.86	0	0	16.96	27.56	29.48	-0.81
17s0	C _s	0	7.27	18.4±1.2	0.93	0	0.77	0.52	21.62	27.02	31.14	-0.31
18s0	C _{3v}	0	7.52	13.3±0.3	1.94	1.94	0	0	19.07	40.53	40.53	-1
19s0	C _{3v}	0	8.01	19.1±0.3	0.97	0.97	0	0	20.96	44.10	44.10	-1
20s0	C _s	0	8.00	15.9±1.0	0.13	0	0.11	0.06	21.53	58.64	63.36	-0.92

TABLE I: Point group symmetries, relative energies $\Delta\epsilon$ (in eV), isotropic dipole polarizabilities α_{iso} per atom (in \AA^3), experimental dipole polarizabilities α_{exp} (in \AA^3), dipole moments μ (in D), principal moments of inertia $I_{a,b,c}$ (in 10^{-44} kg·m²) and Ray's asymmetry parameter κ of the calculated global minima structures and few energetically low-lying isomers of Sn_N ($N = 6 - 20$) as depicted in Fig. 1. $\mu_{a,b,c}$ are the components of the dipole moment vector in the principal axis system.

Electric Deflection Experiments

Molecular beam deflection profiles for Sn_7 and Sn_{10} are shown in Fig. 2 for a nozzle temperature of 40 K. The beam broadening observed for Sn_{10} , in contrast to Sn_7 , clearly demonstrates the existence of a permanent dipole moment, while most of the other tin clusters display smaller but detectable beam broadening. The experimentally observed beam deflection d of a specific cluster size Sn_N cluster is the weighted average $\langle \cdot \rangle$ over all deflections d_n of the populated quantum states $|n\rangle$ present in the molecular beam experiment [51]

$$d_n = -\frac{A}{mv^2} \frac{\partial E}{\partial z} \frac{\partial \epsilon_n}{\partial E}. \quad (2)$$

The deflections d_n depend on the mass m and velocity v of the particle, an apparatus function A , the gradient $\partial E/\partial z$ of the electric field E and the linear Stark effect, $\partial \epsilon_n/\partial E$. ϵ_n is the energy of the cluster in the quantum state $|n\rangle$. The apparatus function A depends on the geometry of the electrodes generating the inhomogeneous field and the distance between the electric field and the detection of the clusters [51]. As mentioned before, A has been calibrated against the polarizability of the Ba atom [40]. The measured beam profiles therefore depend on molecular properties such as the permanent elec-

tric dipole moment and the electric polarizability and also on the thermal distribution, which may be approximately characterized by a rotational and vibrational temperature T_{rot} and T_{vib} .

One simple approach to discuss the measured beam deflection profiles is by perturbation analysis, which is valid in the low electric field limit. Assuming the clusters as rigid, nearly spherical rotors, first order perturbation theory [50, 52] allows one to determine the apparent polarizability from the measured beam deflection d and the permanent dipole moment from the observed beam broadening b [53]. The rotational temperature of the cluster ensembles is not needed in this approximation. In order to extract d and b from the beam profiles, Gaussians are adapted to the measured data points. The values of d are obtained from the shift of the maxima of the Gaussians with and without the applied electric field, and b from the square root of the difference of the variances.

The polarizabilities and dipole moments per atom α/N and μ/N obtained from such an approach are shown for Sn_N clusters ($N = 6 - 20$) in Fig. 3 for a nozzle temperature T_N of 40 K. The polarizability per atom of a dielectric or metallic sphere with the density and permittivity of bulk α and β -Sn is also included in Fig. 3 [54]. Clearly, the polarizabilities of most of the clusters are well above the ideal metallic or dielectric sphere values. Particularly significant are the large values

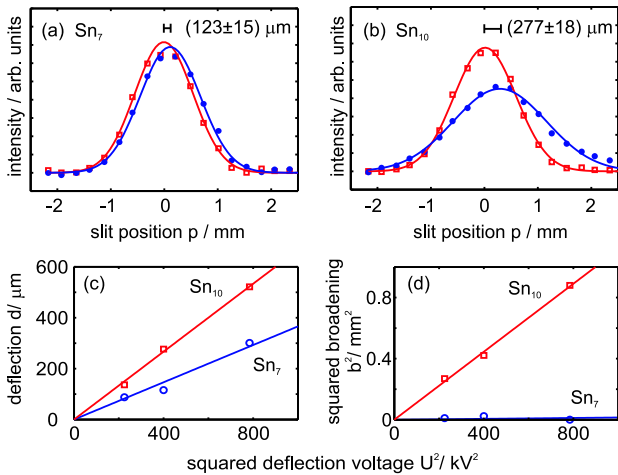


FIG. 2: (a,b) (Color online) Molecular beam profiles of Sn₇ and Sn₁₀ with (blue dots) and without (red squares) applied deflection voltage $U = 20$ kV at a nozzle temperature of $T_N = 40$ K. As a guide, Gaussian functions are fitted to the beam profiles. For Sn₇ only a deflection of the molecular beam is visible, whereas for Sn₁₀ both a deflection and broadening is observed. (c,d) The beam deflection and squared broadening showing a quadratic dependence on the applied voltage U (see also Supporting Information).

of the apparent polarizability observed for Sn_{11–13}. The increased apparent polarizabilities arise from nonzero permanent dipole contributions to the polarizability (broken, blue line), as predicted by an adiabatic polarization model (see discussion below), which takes the experimentally observed apparent dipole moments into account.

Apparent Polarizabilities

The calculated isotropic dipole polarizabilities per atom as shown in Tab. I are closer to the value expected for a small dielectric sphere with density and dielectric constant of α -Sn than to the apparent experimental values obtained from the molecular beam deflection. In fact, the deviation is by a factor of 2–4 for most cluster sizes. This is particularly evident as the theoretically predicted polarizabilities per atom for the different isomers of a given cluster size show only variations of less than 10%. However, within the weak-field limit, measured polarizabilities represent upper limits to the electronic polarizability as permanent dipole moments of the clusters can contribute significantly to the apparent polarizability [55, 56].

In order to analyze the observed size dependence of the polarizabilities more quantitatively, it seems sensible to link the enlarged polarizabilities with the observed permanent electric dipole moments. For that purpose, we assume that the Sn_N clusters can be treated as rigid bodies. Within the adiabatic polarization mechanism the total polarizability α of a rigid, spherical rotor is divided into two parts. One resulting from a pure electronic polarizability α_e as calculated, and one due to

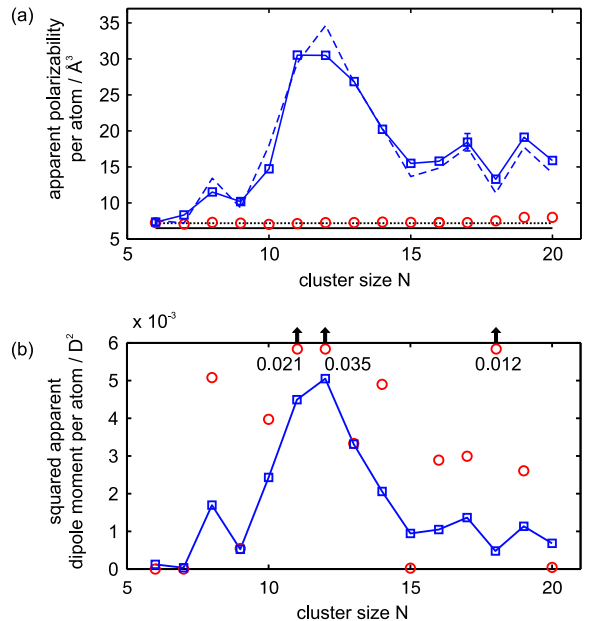


FIG. 3: (a) (Color online) Apparent polarizabilities per atom α/N (blue squares) of Sn_N clusters as obtained from the beam deflection at deflection voltages U between 15 and 28 kV. The experimentally determined apparent polarizabilities are significantly larger than the theoretically predicted polarizabilities (red circles) but can be reproduced, if the dipole moment contribution is incorporated by means of an adiabatic polarization model (broken, blue line) using the experimentally determined permanent dipole moments (see (b)). The polarizability of a sphere with the properties of bulk α (dotted, black line) and β -Sn (solid, black line) is included for comparison. (b) Squared apparent permanent electric dipole moments per atom $(\mu/N)^2$ (blue squares) as obtained from the voltage dependent molecular beam broadening. The experimental dipole moments are significantly lower than the theoretically predicted values (red circles, see Tab.I) except for $N = 6, 7, 9$ and 13.

the permanent dipole moment μ ,

$$\alpha = \alpha_e + \frac{2\mu^2}{9k_b T_{\text{rot}}}. \quad (3)$$

In order to apply the polarization model, we use the experimentally obtained dipole moments from first order perturbation as a guess to simulate the experimentally observed polarizabilities. For that purpose, the rotational temperature T_{rot} of the ensemble of tin clusters in the molecular beam is needed. To get an idea of the order of magnitude of T_{rot} , we use Sn₁₁ as an example. Since the pure electronic contribution to α obtained from a small dielectric sphere of α -Sn amounts to 7.23 Å³, a rotational temperature of 3.4 K is needed to yield an effective polarizability of (30.5 ± 0.5) Å³, considering the measured permanent dipole moment of 0.74 D, i.e. the contribution of the permanent dipole moment to the polarizability is 23.3 Å³. This rotational temperature seems to be reasonable compared to previous molecular beam experiments under similar source conditions [57]. Fig. 3 shows the predicted apparent polarizabilities based on the polarization mechanism

at a rotational temperature of 3.5 K. Considering the fact that the tin clusters might be non-rigid, non-spherical rotors, the agreement between the experimental values and the polarization model is surprisingly good. The polarization mechanism demonstrates nicely, that for Sn_{11-13} the permanent dipole moments not only give a significant contribution to the measured polarizability, but dominate the deflection of the molecular beam. However, it is also evident from Fig. 3 that calculated polarizabilities based on the adiabatic polarization model cannot explain the measured data quantitatively; e.g. Sn_{10} shows a significantly reduced susceptibility compared to the adiabatic polarization model. Of course, these deviations can be fixed, if a size-dependent rotational temperature is assumed. For example, a rotational temperature of 5.4 K would give an apparent polarizability of Sn_{10} in agreement with Fig. 3, but it seems unclear, why such temperature differences should occur [57].

Permanent Dipole Moments of Sn_N ($N = 6 - 11$)

The apparent dipole moments per atom, shown in Fig. 3, are obtained assuming spherical rigid rotors in the low electric field limit. However, the low electric field limit is possibly already exceeded, since the dipole-field interaction energy, which is roughly given by $|\vec{\mu}| \cdot |\vec{E}|$, is $2.4 \text{ K} \cdot k_b$ for a dipole moment of $\mu = 1 \text{ D}$ at an applied deflection voltage of 15 kV. Moreover, the proposed global minima structures of Sn_{6-20} are asymmetric rotors, except for $N = 6, 7, 10, 18$ and 19 . The asymmetry of the structures has two consequences: Firstly, the lower symmetry places no constraints onto the direction of the dipole moment relative to the body principal axes. Secondly, the asymmetric shape of the inertia tensor strongly alters the rotational motion of the molecule in comparison to a symmetrical rotor [58]. To account for these effects we used a classical molecular dynamics simulation [53, 59], which treats the molecules as asymmetric rigid rotors and utilised the theoretically predicted dipole moment vectors, isotropic polarizabilities and moments of inertia. The simulated beam deflection profiles are shown for Sn_{6-11} in Fig. 4. For $\text{Sn}_6, \text{Sn}_7, \text{Sn}_9$ and Sn_{10} the experimental data is nicely reproduced by the theoretical prediction. For Sn_8 and Sn_{11} neither the putative global minima, nor the energetically low-lying minima give a reasonable agreement.

This can have several reasons. Perhaps, the isomers present in the experiment are not identical to the ones found theoretically, either because the experimental structures are not the global minima due to kinetically controlled growth, or the theoretically proposed structures do not represent the true global minima due to incomplete sampling of the configuration space or incorrect energetic ordering of the isomers. Furthermore, one has to keep in mind that the molecular beam deflection critically depends on the orientation and the magnitude of the dipole moment. This indicates that the observed disagreement between theory and experiment could also arise from an inac-

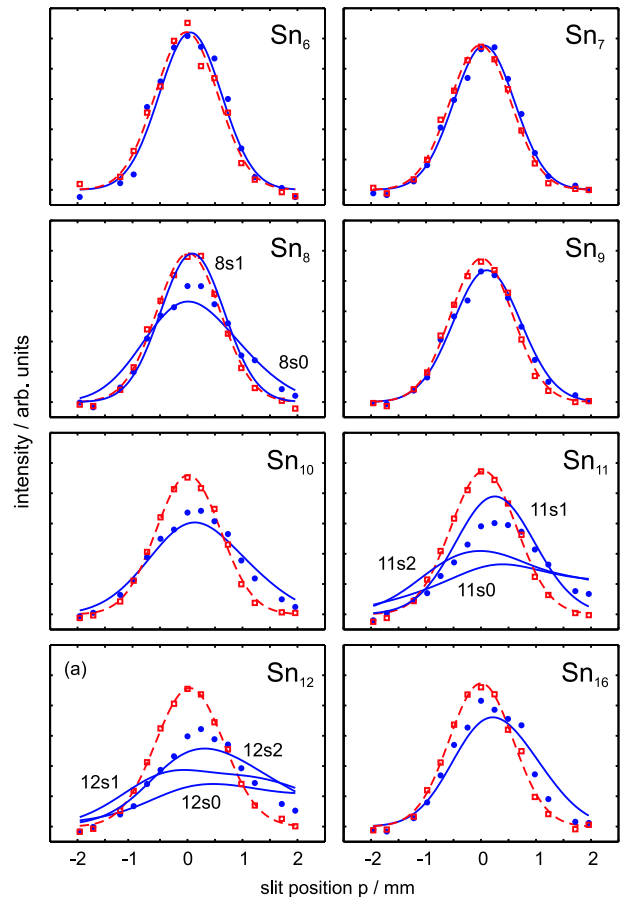


FIG. 4: (Color online) Molecular beam deflection profiles of Sn_6 – Sn_{12} and Sn_{16} at a nozzle temperature $T_N = 40 \text{ K}$ and an applied deflection voltage of 15 kV are shown. As a guide to the eye the undeflected molecular beam profiles (red squares) are approximated by Gaussians (solid, red line). The deflected beam profiles (blue dots) are compared to a molecular dynamics simulation [59] (solid, blue line), which treats the clusters as rigid rotors. The moments of inertia, isotropic polarizabilities and dipole moments are taken from ab-initio calculations (Tab. I). A rotational temperature T_{rot} of 3.5 K is assumed, but the results only weakly depend on this actual value.

curate description of the dipole moment vector by our quantum chemical calculations. However, the good and reasonable description of Sn_9 and Sn_{10} seems to exclude this explanation. Further, a mixture of different isomers may be present in the molecular beam, thus giving rise to observed beam deflections which represent superpositions of different deflected beam profiles. Such an approach is shown in Fig. 5 for Sn_8 and Sn_{11} , and gives good agreement with the experimental beam profiles assuming that the two energetically lowest isomers contribute to the beam deflection. Especially in the case of Sn_{11} this seems to be a very reasonable assumption since the theoretically predicted energy difference amounts to only 0.02 eV (Tab. I).

Two further points important for the analysis of the experimental data need to be addressed. Firstly, it was shown by Abdel Rahim et al. [58] that the rotational motion of rigid asym-

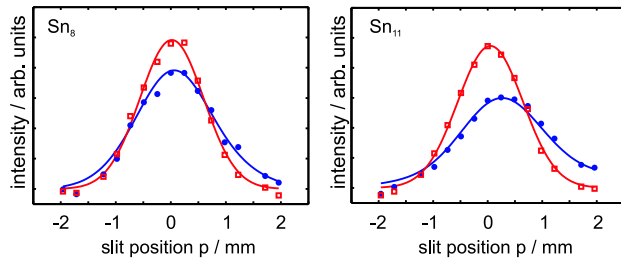


FIG. 5: (Color online) Molecular beam profiles of Sn_8 and Sn_{11} at a nozzle temperature of 40 K with (blue dots) and without (red squares) a deflection voltage of 15 kV. From molecular dynamics simulations, the beam deflection is reproduced well by taking the molecular data from Tab. I into account and further assuming that the molecular beam consists of a mixture of the two lowest isomers **8s0/8s1** and **11s0/11s1**. The population ratio of **8s1** to **8s0** was chosen to be 0.6 and for **11s1** to **11s0** to be 1.5.

metric rotors in external electric fields, contrary to symmetric rotors, can show chaotic behavior depending on the strength of the electric field and the degree of asymmetry of the rotor. Such a behavior would lead to a strong influence of small external perturbations such as electric field inhomogeneities and scattering processes, despite large impact parameters for collision phenomena with background gases. The clusters would thereby lose the memory of their rotational quantum state, leading to a strong reduction of the beam broadening. This could also explain the good agreement between experiment and simulation for the beam deflection of the symmetric rotors **10s0** and the weakly asymmetric rotor **9s0** (see asymmetry parameter in Tab. I), in contrast to that for the strong asymmetric rotors **8s0** and **11s0**. The second point deals with the assumption of rigidity. If the clusters interconvert between different isomers on the time-scale the particles pass the electric field, typically $200 \mu\text{s}$, one would expect a reduced or, in the limiting case, even non-existent broadening of the molecular beam, i.e. the quenching of the time averaged dipole moment. The rate constant of isomerization will sensitively depend on the vibrational temperature of the clusters, which can be experimentally changed by varying the temperature T_N of the expansion nozzle.

We have therefore investigated the effective dipole moments at different nozzle temperatures between 40 and 100 K. For example, the molecular beam profiles of Sn_{10} are shown in Fig. 6(a) at a nozzle temperature of 100 K and a deflection voltage of 28 kV. Although at 40 K and a deflection voltage of 15 kV a clear broadening of the molecular beam is visible (Fig. 4), this broadening almost completely disappeared at 100 K, i.e. the effective dipole moment is close to zero. The deflected molecular beam consistently no longer fits the simulated beam deflection taking the predicted dipole moment, polarizability and moments of inertia from Tab. I into account. However, even for a simulation assuming a vanishing dipole moment, the experimental results are not properly described, since the transient dipole moments still contribute in a Langevin-Debye mechanism to the effective polarizabil-

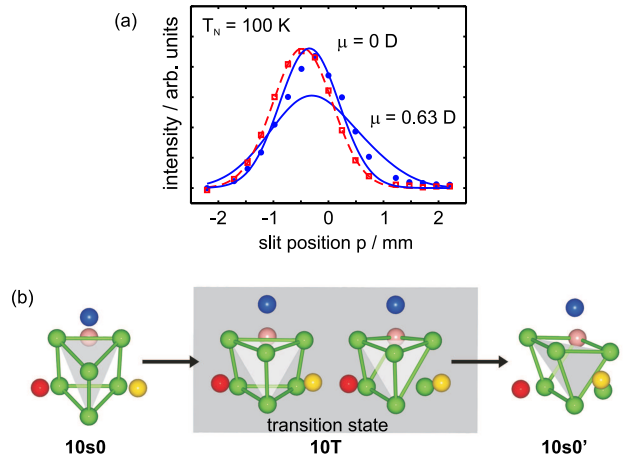


FIG. 6: (a) (Color online) Molecular beam profiles of Sn_{10} with (blue dots) and without (red squares) an applied deflection voltage $U = 28$ kV at a nozzle temperature of 100 K are compared (blue lines) to molecular dynamics simulations taking the theoretically predicted, isotropic polarizability of 7.02 \AA^3 and a dipole moment of either 0 or 0.63 D (Tab. I) into account. Contrary to the beam deflection at $T_N = 40$ K (Fig. 4), the dipole induced broadening is no longer observed at 100 K, which indicates that the cluster cannot be treated as a rigid rotor any more. The apparent polarizability is still enlarged compared to the electronic polarizability due to a Langevin-Debye contribution. (b) A possible mechanism, which quenches the beam broadening of Sn_{10} , is the degenerate isomerization **10s0** \rightarrow **10s0'** via the transition state **10T**, which lies only 0.08 eV higher in energy than **10s0**. The overall effect of this reaction is a rotation of the dipole moment in the body-fixed coordinate frame. Successive isomerizations result in a vanishing time-averaged dipole moment and a therefore vanishing molecular beam broadening.

ity, and thus enlarge the electronic polarizability [60]. A possible mechanism for the isomerization of Sn_{10} is shown in Fig. 6(b). It represents a pseudorotation via transition state **10T**, which lies only 0.08 eV higher than **10s0** as obtained from our calculations. This pseudorotation, i.e. the rotation of the dipole moment vector in the molecular-fixed coordinate frame, clearly demonstrates why the time-averaged dipole moments may be strongly reduced due to the isomerization. Due to the marginal energy difference between the proposed global minimum and the transition state, it is assumed that the pseudorotation is accessible at a timescale of $200 \mu\text{s}$.

Permanent Dipole Moments of Sn_N ($N = 12 - 20$)

For the larger clusters, Sn_{12-20} , there are significant discrepancies between the experimental and theoretical predicted molecular beam deflections, exemplified for Sn_{12} and Sn_{16} in Fig. 4. In Fig. 7 it is shown, how the experimental size-dependent effective dipole moments per atom change with nozzle temperature. For $N = 6 - 10$ there is almost no change in the effective dipole moment between $T_N = 40$ K and 50 K, whereas for $N > 10$ the effective dipole moment is already

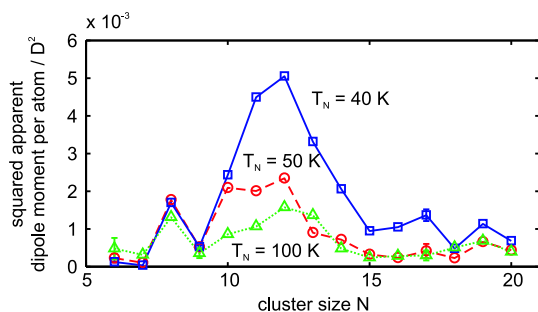


FIG. 7: (Color online) The squared apparent dipole moment obtained from first order perturbation theory at nozzle temperatures T_N of 40 (blue), 50 (red) and 100 K (green) is shown. For $T_N=40$ to 50 K there is no significant change of the apparent dipole moment for Sn_N ($N = 6-10$) but a strong decrease for $N > 10$, which indicates that these clusters cannot be treated as rigid rotors. Increasing the nozzle temperature to 100 K leads also to a decrease of the apparent dipole moment of Sn_{10} (see Fig. 6) but also to an increase of the apparent polarizability of Sn_6 and Sn_7 . This increase can be explained by a temperature induced symmetry breaking.

clearly reduced between $T_N = 40$ and 50 K. This indicates that the molecular beam deflection profiles of Sn_N ($N > 10$) are, at least at $T_N = 50$ K, strongly affected by the flexibility of the structures. Hence it is questionable if these clusters can already be treated as completely rigid bodies at a nozzle temperature of 40 K, thus explaining the poor agreement between experimentally and theoretically predicted beam deflection profiles. In future experiments it is therefore necessary to further cool the clusters down, so that a quantitative comparison with the theoretically proposed structures is possible in this size range. However, in the size range $N = 6-10$ the negligible dependence of the effective dipole moment on the temperature, between $T_N=40$ and 50 K, suggests that these clusters can be treated as rigid rotors in this temperature regime. Interestingly, the apparent dipole moment of Sn_6 and Sn_7 slightly increase between a nozzle temperature of 50 and 100 K. This indicates, that a temperature induced symmetry breaking takes place, similarly to what was observed for a carboxylic acid dimer [61] and Na_2C_{60} [62].

CONCLUSION

We have investigated the dielectric properties of isolated neutral tin clusters in the size range between 6 and 20 atoms. In combination with a systematic theoretical study of the global minima, structures of tin clusters between $N = 6, 7, 9$ and 10 atoms have been confirmed from a quantitative simulation of the measured electric deflection beam profiles by taking calculated moments of inertia and dielectric properties into account. This approach fails for tin clusters with more than 12 atoms, probably because these larger tin clusters are, even at the smallest achieved nozzle temperature of 40 K, still too flexible to be treated as rigid rotors, and thus give rise to quenched electric dipole moments. However, by cooling the

clusters further, electric deflection experiments together with quantum chemical approaches may be used in the future to determine the structures of larger neutral tin clusters as well. On the other hand, with ever increasing computer power and the development of almost linear scaling methods, one might be able to simulate accurately the dynamics of small metal clusters at specific temperatures.

ACKNOWLEDGMENT

We acknowledge support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft by grant No. SCHA885/7-1 and by the Marsden Fund administered by the Royal Society of New Zealand. Sascha Schäfer is grateful to the Fonds der Chemischen Industrie for a scholarship.

- [1] Asmis, K. R.; Sauer, J. *Mass Spectrom. Rev.* **2007**, *26*, 542.
- [2] Xing, X.; Danell, R. M.; Garzón, I. L.; Michaelian, K.; Blom, M. N.; Burns, M. M.; Parks, J. H. *Phys. Rev. B* **2005**, *72*, 081405(R).
- [3] Schooss, D.; Blom, M. N.; Parks, J. H.; v. Issendorff, B.; Haberland, H.; Kappes, M. N. *Nano Lett.* **2005**, *5*, 1972.
- [4] Shvartsburg, A. A.; Jarrold, M. F. *Phys. Rev. A* **1999**, *60*, 1235.
- [5] Shvartsburg, A. A.; Jarrold, M. F. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 2530.
- [6] Breaux, G. A.; Neal, C. M.; Cao, B.; Jarrold, M. F. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 073410.
- [7] Tai, Y.; Murukami, J.; Majumder, C.; Kumar, V.; Mizuseki, H.; Kawazoe, Y. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 4317.
- [8] Waldschmidt, B.; Turra, M.; Schäfer, R. *Z. Phys. Chem.* **2007**, *221*, 1569.
- [9] LaiHing, K.; Wheeler, R. G.; Wilson, W. L.; Duncan, M. A. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87*, 3401.
- [10] Cui, L.-F.; Wang, L.-M.; Wang, L.-S. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 064505.
- [11] Yoshida, S.; Fuke, K. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 3880.
- [12] Liu, B.; Lu, Z.-Y.; Pan, B.; Wang, C.-Z.; Ho, K.-M.; Shvartsburg, A. A.; Jarrold, M. F. *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 9401.
- [13] Becker, J.; Rademann, K.; Hensel, F. *Z. Phys. D* **1991**, *19*, 233.
- [14] Kaiser, B.; Rademann, K. *Phys. Rev. Lett.* **1992**, *69*, 3204.
- [15] Nagaya, K. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2003**, *72*, 501.
- [16] Fielicke, A.; Rabin, I.; Meijer, G. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 8060.
- [17] Fielicke, A.; Ratsch, C.; v. Helden, G.; Meijer, G. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 234306.
- [18] Boguslavskiy, A. E.; Ding, H.; Maier, J. P. *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 034305.
- [19] Knight, W. D.; Clemenger, K.; de Heer, W. A.; Saunders, W. A. *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 2539.
- [20] Knickelbein, M. B. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 10450.
- [21] Assadollahzadeh, B.; Bunker, P. R.; Schwerdtfeger, P. *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *451*, 262.
- [22] Rayane, D.; Compagnon, I.; Antoine, R.; Broyer, M.; Dugourd, P.; Labastie, P.; L'Hermite, J. M.; Le Padellec, A.; Durand, G.; Calvo, F.; Spiegelmann, F. *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 10730.

- [23] Moro, R.; Rabinovitch, R.; Xia, C.; Kresin, V. V. *Phys. Rev. Lett.* **2006**, *97*, 123401.
- [24] Meloni, G.; Schmude, R. W.; Kingcade, J. E.; Gingerich, K. A. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 1852.
- [25] Bachels, T.; Schäfer, R.; Güntherodt, H.-J. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 4890.
- [26] Bachels, T.; Güntherodt, H.-J.; Schäfer, R. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *85*, 1250.
- [27] Lu, Z.-Y.; Wang, C.-Z.; Ho, K.-M. *Phys. Rev. B* **2000**, *61*, 2329.
- [28] Majumder, C.; Kumar, V.; Mizuseki, H.; Kawazoe, Y. *Phys. Rev. B* **2001**, *64*, 233405.
- [29] Joshi, K.; Kanhere, D. G.; Blundell, S. A. *Phys. Rev. B* **2003**, *67*, 235413.
- [30] Chuang, F.-C.; Wang, C.-Z.; Ögüt, S.; Chelikowski, J. R.; Ho, K.-M. *Phys. Rev. B* **2004**, *69*, 165408.
- [31] Majumder, C.; Kumar, V.; Mizuseki, H.; Kawazoe, Y. *Phys. Rev. B* **2005**, *71*, 035401.
- [32] Krishnamurty, S.; Joshi, K.; Kanhere, D. G.; Blundell, S. A. *Phys. Rev. B* **2006**, *73*, 045419.
- [33] Bachels, T.; Schäfer, R. *Rev. Sci. Instrum.* **1998**, *69*, 3794.
- [34] Schäfer, S.; Mehring, M.; Schäfer, R.; Schwerdtfeger, P. *Phys. Rev. A* **2007**, *76*, 052515.
- [35] Maguire, L. P.; Szilagyi, S.; Scholten, R. E. *Rev. Sci. Instr.* **2004**, *75*, 3077.
- [36] Rabi, I. I.; Kellog, J. M. B.; Zacharias, J. R. *Phys. Rev.* **1934**, *46*, 157.
- [37] Salop, A.; Pollack, E.; Bederson, B. *Phys. Rev.* **1961**, *124*, 1431.
- [38] Schäfer, R.; Woencckhaus, J.; Becker, J. A.; Hensel, F. *Z. Naturf. A* **1995**, *50*, 445.
- [39] Bahat, D.; Cheshnovsky, O.; Even, U.; Lavie, N.; Magen, Y. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 2460.
- [40] Schwartz, H. L.; Miller, T. M.; Bederson, B. *Phys. Rev. A* **1974**, *10*, 1924.
- [41] Hartke, B. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 241.
- [42] Wang, J.; Wang, G.; Ding, F.; Lee, H.; Shen, W.; Zhao, J. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *341*, 529.
- [43] Kresse, G.; Furthmüller, J. *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169, Vienna *ab initio* simulation package.
- [44] Frisch, M. J. et al. *Gaussian03, Revision C.02*; Gaussian, Inc., 2003.
- [45] Metz, B.; Stoll, H.; Dolg, M. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 2563.
- [46] Petersen, K. A. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 11099.
- [47] Becke, A. D. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648.
- [48] Perdew, J. P. *Phys. Rev. B* **1986**, *33*, 8822.
- [49] Assadollahzadeh, B.; Schwerdtfeger, P.; Benker, D.; Thierfelder, C. to be published.
- [50] Townes, C. H.; Schawlow, A. L. *Microwave Spectroscopy*; Dover Publications, Inc.: New York, 1975.
- [51] Ramsey, N. F. *Molecular Beam*; Clarendon Press: Oxford, 1956.
- [52] Kroto, H. W. *Molecular Rotation Spectroscopy*; Dover Publications, Inc.: Mineola, New York, 2003.
- [53] Schäfer, S.; Heiles, S.; Becker, J. A.; Schäfer, R. *J. Chem. Phys.*, *submitted*.
- [54] *Handbook of Chemistry and Physics*; Lide, D. R., Ed.; CRC Press: Boca Raton, Florida, 2002.
- [55] Bertsch, G. F.; Yabana, K. *Phys. Rev. A* **1994**, *49*, 1930.
- [56] Schnell, M.; Herwig, C.; Becker, J. A. *Z. Phys. Chem.* **2003**, *217*, 1003.
- [57] Pokrant, S. *Phys. Rev. A* **2000**, *62*, 051201.
- [58] Abd El Rahim, M.; Antoine, R.; Broyer, M.; Rayane, D.; Dugourd, P. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109*, 8507.
- [59] Dugourd, P.; Antoine, R.; Abd El Rahim, M.; Rayane, D.; Broyer, M.; Calvo, F. *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *423*, 13.
- [60] Dugourd, P.; Antoine, R.; Rayane, D.; Benichou, E.; Broyer, M. *Phys. Rev. A* **2000**, *62*, 011201.
- [61] Compagnon, I.; Antoine, R.; Rayane, D.; Broyer, M.; Dugourd, P. *Phys. Rev. Lett.* **2002**, *89*, 253001.
- [62] Rabilloud, F.; Antoine, R.; Broyer, M.; Compagnon, I.; Dugourd, P.; Rayane, D.; Calvo, F.; Spiegelmann, F. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 17795.

New Molecular Cage Clusters of Pb by Encapsulation of Mg

Sascha Schäfer and Rolf Schäfer*

*Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie,
Technische Universität Darmstadt, Petersenstrasse 20, 64287 Darmstadt, Germany*

Endohedral clusters formed from the Zintl ions Pb_{10}^{2-} and Pb_{12}^{2-} are particularly stable and therefore suitable for the assembly of larger aggregates. We have therefore investigated the formation of magnesium doped lead clusters in the gas phase and we will demonstrate that a whole series of new molecular cage clusters of lead by encapsulation of magnesium can be generated. Mass spectrometry reveals, that some of the cluster compounds with one and two Mg atoms attached to the lead clusters display large intensities compared to the pure lead clusters, indicating that the compound clusters are particularly stable. The magnesium doped lead cluster assemblies have been further analyzed within a molecular beam electric deflection experiment. Almost vanishing permanent dipole moments for MgPb_{10-16} support the idea, that within a highly symmetric lead cage a single Mg atom could be encapsulated, resulting in structures not only with enhanced stability but also increased symmetry compared to the pure lead clusters Pb_N .

Keywords: Clusters, molecular beams, mass spectrometry, endohedral compounds, Zintl ions, polarizabilities and dipole moments

INTRODUCTION

Metal-encapsulated clusters of heavy group 14 elements have received much attention very recently, because some of these cluster compounds are particularly stable and therefore suitable for the assembly of larger aggregates [1]. The endohedral clusters formed from the Zintl ions Sn_{12}^{2-} and Pb_{12}^{2-} are examples of such stable units [2–4]. Depending on the central ion endohedral cluster compounds of different charges have been realized. With particular large intensity $[\text{Al}@\text{Pb}_{12}]^+$ has been found in mass spectra [5], the build in of a K^+ ion allowed the photoelectron spectroscopic investigations of $[\text{K}@\text{Sn}_{12}]^-$ and $[\text{K}@\text{Pb}_{12}]^-$ in the gas phase [6, 7] and $[\text{Pt}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ together with a suited counter ion was already crystallized from solution [8]. From a theoretical point of view the quasi-aromaticity of the Sn_{12}^{2-} and Pb_{12}^{2-} cages and their relationship with the fullerenes has been pointed out [1, 2, 9]. Recently the influence of various dopant atoms on the structure of the compounds clusters was investigated for different lead cages and it is predicted theoretically that beside Pb_{12} also Pb_{10} and Pb_{14} are promising candidates for the formation of endohedral cluster compounds [10]. Therefore, we have investigated the formation of magnesium doped lead clusters and we will demonstrate that a whole series of new molecular cage clusters of lead by encapsulation of magnesium can be generated. For that purpose targets with different compositions of magnesium to lead have been evaporated within a laser vaporization source, thereby generating neutral Pb_N clusters in the gas phase doped with Mg atoms. The detection of the Mg doped lead clusters takes place within a photo-ionization mass spectrometer [11]. These experiments allow us to study, which requirements the size of the Pb cage have to meet for an uptake of one or two Mg atoms. In order to obtain information concerning the structure of the clusters,

the dielectric properties of the clusters have been studied with a molecular beam electric deflection experiment [12]. In addition to the determination of static polarizabilities it was possible to examine, if the compound clusters possess a permanent dipole moment or not. The latter allows direct conclusions concerning the structure of the investigated clusters.

RESULTS AND DISCUSSION

Mass spectrometry

In Fig. 1 fractions of time-of-flight (TOF) mass spectra of pure and Mg doped Pb_N clusters ($N = 8 - 18$) are shown. The Pb_N clusters have been generated from a pure lead rod, whereas the Mg doped Pb_N clusters were formed by laser va-

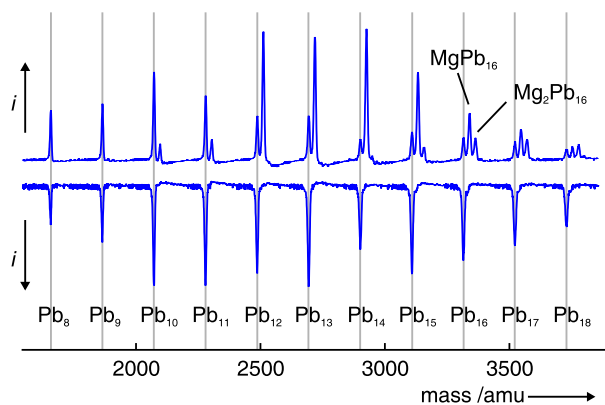


FIG. 1: Fractions of time-of-flight mass spectra of pure (lower part) and Mg-doped (upper part) lead clusters. The doped lead clusters have been generated from a rod with 40 atom-% of magnesium. The nozzle temperature of the cluster source was held at 50 K. The formation of singly and doubly doped lead clusters is clearly seen. For even larger lead clusters, which have been omitted for clearness, also compounds with more than two Mg atoms could be detected.

*corresponding author: schaefer@cluster.pc.chemie.tu-darmstadt.de

porization of a mixed Mg:Pb target. In the mass spectrum, obtained from the vaporization of the Mg:Pb target, additional signals on the right of the mass peaks of the pure lead clusters become clearly visible. These signals are due to the formation of compound clusters with one or two Mg atoms attached to the lead clusters Pb_N . In order to highlight the pick-up of Mg atoms, it is shown in Fig. 2, how the intensity fraction f of the doped lead clusters changes with cluster size N in dependence of the composition of the targets, which were used for the laser vaporization. For a large excess of lead, i.e. a ratio of Mg:Pb=10:90, only $MgPb_N$ clusters with $N > 9$ are formed. Particular large intensities could be observed for $MgPb_N$ clusters with $N > 11$. Interestingly also lead clusters with two dopant atoms Mg_2Pb_N are observed for $N > 16$, but with less intensity. Increasing the amount of magnesium to Mg:Pb=20:80 the intensity of singly and doubly doped lead clusters is further enhanced. Now the intensities of the doped lead clusters $MgPb_{12-16}$ are already much larger than the intensities of the pure lead clusters Pb_{12-16} . Also doubly doped lead clusters Mg_2Pb_N with $N = 15$ could be observed, but $MgPb_N$ clusters with $N < 10$ are still missing. For the larger lead clusters with $N > 15$ the intensity of the doubly doped clusters is now comparable to the intensity of the singly doped clusters. Further increasing the amount of magnesium to Mg:Pb=40:60 the intensity fractions stay nearly constant. For the analysis of the measured mass spectra one has to take into account, that the intensities depend sensitively on the source conditions [13], which might explain, why for the some clusters sizes the intensity of the doped lead clusters is slightly reduced for the target with Mg:Pb=40:60 compared to the composition with 20 atom-% of magnesium. Even if one has to be very careful in the interpretation of the observed intensities, the experiments with different compositions of the Pb:Mg targets clearly demonstrate, that a lead cluster size of 10 atoms is necessary to attach a single Mg atom and only for lead clusters with more than 15 atoms two Mg atoms are picked up. However, a correlation between the mass spectrometric intensity of the various species and their stability is further complicated, because additionally the ionization process might have a strongly influence on the recorded mass spectra [14]. However, the mass spectroscopic studies on $AlPb_N^+$ and KPb_N^- clusters in combination with quantum chemical investigations indicate that the observed intensities in the mass spectra correlate with the stability of these compound clusters [5, 7]. Therefore, the enhanced intensities observed for some of the doped lead clusters $Mg_M Pb_N$, even for targets with a large excess of lead, point to particularly stable magnesium doped cluster compounds.

Since for the pick up of a single Mg atom a minimum size of 10 atoms of the lead cluster is required, one can imagine, that the single Mg atom is not incorporated into the cage of the lead clusters nor exohedrally attached to the lead clusters but is endohedrally encapsulated, because otherwise one would expect, that also smaller lead cluster would be able to pick up a Mg atom. This idea is strongly supported from a very recent density functional calculation of $MgPb_{10}$, $MgPb_{12}$ and

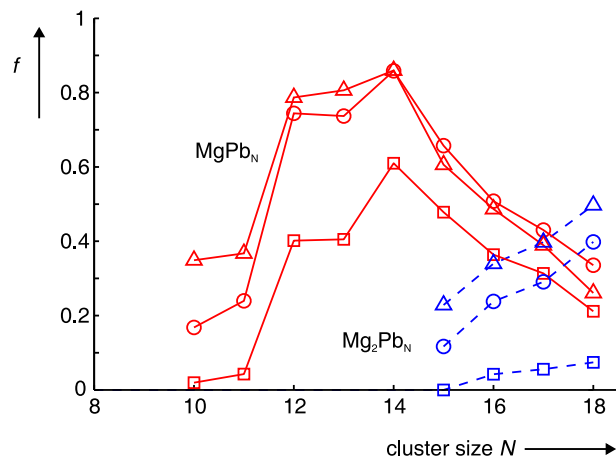


FIG. 2: The fraction f of Mg-doped species $Mg_M Pb_N$, i.e. the intensity of the species $Mg_M Pb_N$ divided by the sum of all intensities $Mg_M Pb_N$ ($M = 0 - 2$), in dependence of the number of lead atoms N for different compositions of doped lead targets (squares: 10 atom-%, triangles: 20 atom-% and circles: 40 atom-% of magnesium). The intensity i of a specific cluster size is obtained from the height of the mass peaks.

$MgPb_{14}$ taking spin-orbit interactions into account (see structures in Fig. 3) [10]. The cluster compounds $MgPb_N$ with $N = 10, 12$, and 14 could be described as consisting of Zintl anions Pb_N^{2-} and an endohedrally encapsulated Mg^{2+} cation, whereby the Zintl ions form closed polyhedra with triangular faces (deltahedra), which are according to the Wade rules electron-precise closo clusters and therefore particularly stable [15]. The unusual stability of Pb_{10}^{2-} and Pb_{12}^{2-} have also been confirmed from mass spectroscopic investigations of $[Al@Pb_{10}]^+$, $[Al@Pb_{12}]^+$ and photoelectron spectroscopy of $[K@Pb_{12}]^-$ [5, 7]. The theoretically predicted structures for $MgPb_{12}$ (I_h) and $MgPb_{14}$ (D_{6d}) belong to the category of Frank-Kasper polyhedra, which are common structural motifs in the formation of alloys [16]. Therefore, one might suppose, that also the larger compound clusters $MgPb_{15}$ and $MgPb_{16}$ are parts of a series of endohedral Zintl ions, building Frank-Kasper deltahedra with coordination numbers 15 (D_{3h}) and 16 (T_d) (see also Fig. 3). The structures of $MgPb_{11}$ and $MgPb_{13}$, which are likewise detected with significant intensities in the mass spectrum, could not be explained within the concept of Frank-Kasper polyhedrons. However, since ligand-free homoatomic group 14 element polyhedra can readily be described by replacing the B-H units of boranes by a lone pair of electrons localized at each vertex atom, the Frank-Kasper deltahedra proposed for the lead cages of $MgPb_N$ with $N = 12, 14, 15$ and 16 could also be derived from structures of the corresponding closo-borane dianions $(BH)_N^{2-}$ [17]. Since also the theoretically predicted structure of $MgPb_{10}$ (D_{4d}) consists of a lead cage Pb_{10}^{2-} in analogy to $(BH)_{10}^{2-}$, one can speculate, if $MgPb_{11}$ and $MgPb_{13}$ are composed of deltahedral lead cages Pb_{11}^{2-} (C_{2v}) and Pb_{13}^{2-} (C_{2v}) with a Mg^{2+} cation at the center, resembling the structure of $(BH)_{11}^{2-}$ and $(BH)_{13}^{2-}$.

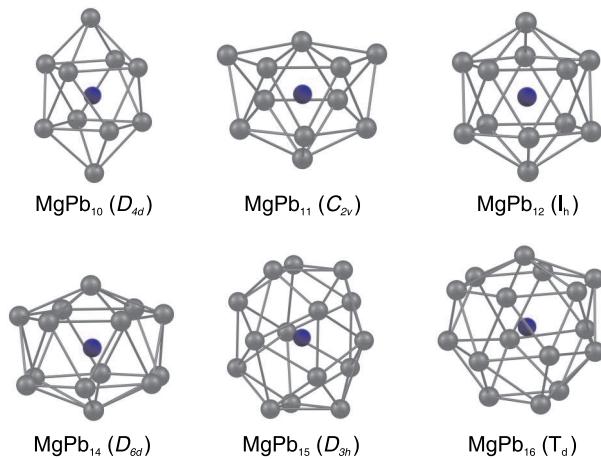


FIG. 3: Proposed deltahedra of magnesium doped lead cluster cages. The presented models of MgPb_{10} , MgPb_{12} and MgPb_{14} were found as global minima structures in a quantum chemical study of magnesium doped lead clusters [10]. The lead cages of MgPb_N ($N = 10 - 12$) resemble the structures of the corresponding borane dianions $(\text{BH})_N^{2-}$. The Frank-Kasper deltahedra of the larger clusters MgPb_N ($N = 14 - 16$) were also theoretically predicted [16, 17] for the borane dianion analogues. All but MgPb_{11} exclude a permanent electric dipole moment due to symmetry.

Electric deflection study

In order to corroborate the predicted structures of these compound clusters, we have investigated the influence of an inhomogeneous electric field on the clusters in the molecular beam. The electric field induces an electric dipole moment proportional to the polarizability of the cluster. Since the induced dipole moment always points in the direction of the electric field, this results in a deflection of the molecular beam towards high electric field, from which the polarizability α is determined [18]. If the clusters possess a permanent dipole moment μ , then the electric field causes a broadening of the molecular beam. Besides this the permanent dipole moment also results in an additional deflection of the molecular beam, which is observed even if the broadening could not be detected [19]. This is true for rigid molecules, but for flexible structures the broadening of the molecular beam as a consequence of the permanent dipole moment may be totally quenched, thus the permanent dipole moment only manifests in an additional deflection of the molecular beam [20]. Therefore, a permanent dipole moment becomes visible either from a broadening of the molecular beam or from an enlarged value of the polarizability.

For the electric deflection experiments a target with 50 atom-% of magnesium has been used and the geometry of the time-of-(TOF) flight mass spectrometer was modified in order to increase the transmission. This slightly decreases the mass resolution of our TOF instrument, but the intensity of the doped lead clusters could still be determined unambiguously, as shown in the Supporting Information. In Fig. 4 profiles of the molecular beam are presented with and without electric

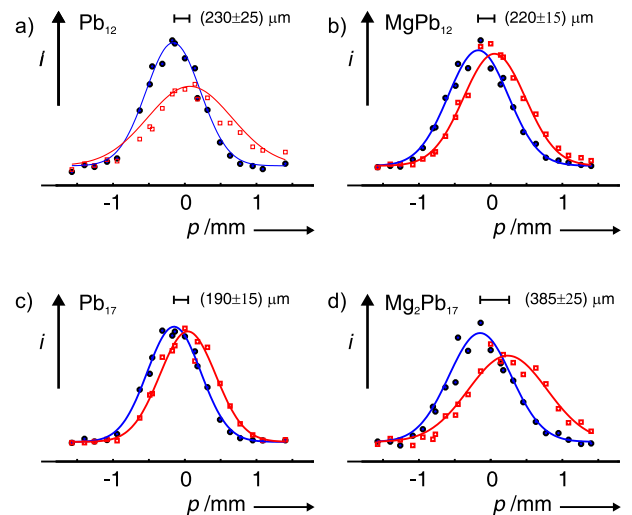


FIG. 4: Molecular beam profiles, i.e. the signal intensity i depending on the slit position p , of Pb_{12} (a), MgPb_{12} (b), Pb_{17} (c) and $\text{Mg}_2\text{Pb}_{17}$ (d) without (dots) and with (squares) an applied deflection field of 1.9×10^7 V/m. In the case of Pb_{12} and $\text{Mg}_2\text{Pb}_{17}$ a broadening is observed, indicating a dipole moment, whereas for MgPb_{12} and Pb_{17} only a net deflection is visible, which corresponds to an almost vanishing dipole moment. For clusters with a dipole moment, like Pb_{12} and $\text{Mg}_2\text{Pb}_{17}$, the deflection is significantly increased due to an additional dipole contribution to the polarizability.

field for pure Pb_N clusters with 12 and 17 atoms and for the corresponding doped lead clusters. For Pb_{12} beside a deflection also a significant broadening is striking, i.e. Pb_{12} exhibits a permanent dipole moment and a structure deviating from an ideal icosahedron [21]. In contrast to that, a pick up of a single Mg atom results in profiles, which are only deflected towards high electric field. For Pb_{17} only a deflection could be detected, but $\text{Mg}_2\text{Pb}_{17}$ also displays a broadening, which points to an electric dipole moment. It is evident, that the profiles of the clusters, which possess permanent dipole moments, also display significantly enlarged deflections, which could be also attributed to the influence of the dipole moments. Therefore it is apparent, that the structures of the clusters are very sensitive to the presence of Mg atoms.

Since the quantitative analysis of the measured molecular beam profiles is still delicate, a perturbation analysis, which is valid in the low electric field limit, is a typical approach to discuss the measured beam deflection profiles [22]. Assuming the clusters can be treated as rigid nearly spherical rotors, first order perturbation theory allows one to determine the apparent polarizability from the measured beam deflection and the permanent dipole moment from the observed beam broadening [23, 24]. In order to extract the deflection and broadening from the beam profiles Gaussians are adapted to the measured data points. From the maxima and the full half widths of the Gaussians the polarizabilities and permanent dipole moments could be determined [25]. In Fig. 5 the polarizabilities α and the dipole moments μ per lead atom obtained from such an analysis of the molecular beam profiles are shown. From that

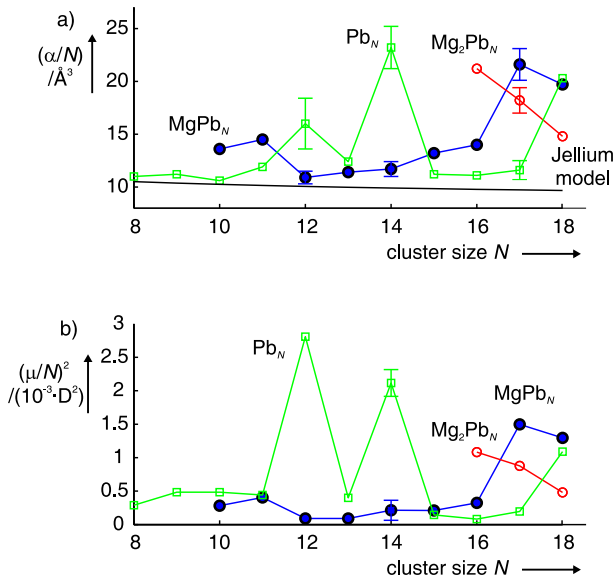


FIG. 5: The polarizability per atom α/N (a) and the squared dipole moment per atom $(\mu/N)^2$ (b) of the species Mg_MPb_N ($M = 0 - 2$, $N = 8 - 18$) are obtained from the field induced molecular beam deflection and broadening. For rigid clusters one expects that the dipole contribution to the measured polarizability is proportional to the square of the dipole moment [19, 25], which is nicely confirmed by the experimental data.

it becomes clear, that for lead clusters in the range between $N = 10 - 16$ a pick up of a single Mg atom results in low values of the polarizabilities and an almost disappearance of dipole moments. This is particularly striking for MgPb_{12} and MgPb_{14} in contrast to the significant dipole moments of Pb_{12} and Pb_{14} . The measured polarizabilities of the MgPb_{10-16} are slightly larger compared to a small ideally metallic sphere with the properties of bulk lead (solid curve in Fig. 5) [26, 27]. But, for the doped lead clusters it is expected, that the polarizabilities are increased by an additional amount of about $(0.5 - 1.0) \text{\AA}^3$ per attached Mg atom compared to the pure lead clusters [28]. Since within the accuracy of the experiment almost none of these clusters exhibit a detectable permanent dipole moment, these compound clusters must possess structures with high symmetry. This substantiates the hypothesis, that within a highly symmetric lead cage a single Mg atom is included, yielding structures with a symmetry center. Therefore also the electric deflection experiments support the idea for the formation of a whole series of new stable molecular cage clusters of lead by encapsulation of a single magnesium atom.

However, from the symmetry of the predicted deltahedral cage structures one expects a non-vanishing dipole moment for MgPb_{11} and MgPb_{13} . The experiments on MgPb_{11} display a small but detectable broadening of the molecular beam in combination with a slightly enhanced polarizability and point to the existence of a small dipole moment consistent with the structure of an octadecahedral lead cage (C_{2v}) resembling $(\text{BH})_{11}^{2-}$. But from the molecular beam profiles of

MgPb_{13} there is no experimental support for the presence of a permanent dipole moment. If this is a consequence of an almost (spherical) symmetric charge distribution around the Mg atom at the center of the compound cluster needs a deeper theoretical investigation.

If one starts to increase the lead clusters, it is expected, that the single encapsulated Mg atom could be more easily displaced from the center of the lead cage. This is indeed observed experimentally, since dipole moments and polarizabilities increase already slightly but still detectable from MgPb_{12} to MgPb_{16} but strongly for MgPb_{17} and MgPb_{18} . The increase of the lead cluster cage becomes also visible in the uptake of two Mg atoms for lead clusters with more than 16 atoms (see Fig. 1 and 2). The encapsulation of two Mg atoms results in Mg_2Pb_N clusters with significant dipole moments. From the experimentally determined dielectric properties it is therefore concluded, that up to an cluster size of 16 atoms it is possible to encapsulate a single Mg atom into a nearly centrosymmetrical lead cluster cage, but from Pb_{17} on the lead cage has grown too large to include a single Mg atom at the center and more than a single Mg atom could now be easily hosted.

EXPERIMENTAL SECTION

Cluster generation, mass spectrometry and electric deflection experiments: Isolated clusters have been generated with a laser vaporization cluster source [11]. For that purpose either a pure lead rod or doped lead rods with 10, 20, 40 and 50 atom-% of magnesium were used. The plasma, which has been created after the laser ablation, was cooled with an excess of gaseous Helium so far, that the formation of charged and neutral, pure and Mg doped lead clusters starts. Before the cluster-Helium mixture is expanded into the high vacuum system through a nozzle, it enters a channel held at a temperature of 50 K, in order to increase the sensitivity of the molecular beam electric deflection experiment and to reduce the flexibility of the clusters. The molecular beam then runs through two skimmers and two collimators before it reaches the electric field unit. With the electrode setup an electric field strength of 2×10^7 V/m could be achieved. After a second field-free length the clusters become photo-ionized by a pulse of an excimer laser ($\lambda = 157$ nm) and afterwards detected with a time-of-flight (TOF) mass spectrometer. This results in the TOF mass spectra shown in Fig. 1. In order to perform the electric deflection experiments additionally a small slit is put into the molecular beam in front of the mass spectrometer. Now, in dependence of the slit position p the intensity i of the various species was measured in the mass spectrometer with the electric field switched off and on. This yields the molecular beam profiles presented in Fig. 2. Polarizabilities and dipole moments are obtained from the beam deflection and broadening in a spherical rigid rotor approximation applying first order perturbation theory for the Stark effect [11]. To derive absolute values for polarizabilities and dipole moments the apparatus has been calibrated with the well known

polarizability of the Ba atom [12]. Besides this the velocities of the different cluster species have to be measured. The absolute error of the polarizabilities and dipole moments is about 10%, the precision of the experiments is for some cluster sizes indicated in Fig. 3 by error bars.

We acknowledge support from the Deutsche Forschungsgemeinschaft by grant No. SCHA885/7-1. Sascha Schäfer is grateful to Fonds der Chemischen Industrie for a scholarship. We thank Urban Rohrmann for the preparation of the different magnesium doped lead targets.

-
- [1] T. F. Fässler and S. D. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 6242 (2004).
- [2] Z. Chen, S. Neukermans, X. Wang, E. Janssens, Z. Zhou, E. Silvernas, R. B. King, P. v. R. Schleyer, and P. Lievens, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 12829 (2006).
- [3] D.-L. Chen, W. Q. Tian, J.-K. Feng, and C.-C. Sun, *J. Chem. Phys.* **124**, 154313 (2006).
- [4] D.-L. Chen, W. Q. Tian, J.-K. Feng, and C.-C. Sun, *J. Phys. Chem. A* **111**, 8277 (2007).
- [5] S. Neukermans, E. Janssens, Z. F. Chen, E. Silvernas, P. v. R. Schleyer, and P. Lievens, *Phys. Rev. Lett.* **92**, 163401 (2004).
- [6] L.-F. Cui, X. Hunag, L.-M. Wang, D. Y. Zubarev, A. I. Boldyrev, J. Li, and L. Wang, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 8390 (2006).
- [7] L.-F. Cui, X. Hunag, L.-M. Wang, J. Li, and L.-S. Wang, *J. Phys. Chem. A* **110**, 10169 (2006).
- [8] E. N. Esenturk, J. Fettingner, and B. Eichorn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**, 2132 (2004).
- [9] Z. Chen and R. B. King, *Chem. Rev.* **105**, 3613 (2005).
- [10] C. Rajesh and C. Majumder, *J. Chem. Phys.* **128**, 024308 (2008).
- [11] R. Schäfer, J. Woenckhaus, J. A. Becker, and F. Hensel, *Z. Naturf. A* **50**, 445 (1995).
- [12] S. Schäfer, M. Mehring, R. Schäfer, and P. Schwerdtfeger, *Phys. Rev. A* **76**, 052515 (2007).
- [13] T. Bachels, R. Schäfer, and H.-J. Güntherodt, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4890 (2000).
- [14] K. LaiHing, R. G. Wheeler, W. L. Wilson, and M. A. Duncan, *J. Chem. Phys.* **87**, 3401 (1987).
- [15] K. Wade, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **18**, 1 (1976).
- [16] F. C. Frank and J. S. Kasper, *Acta Cryst.* **11**, 184 (1958).
- [17] L. D. Brown and W. N. Lipscomb, *Inorg. Chem.* **16**, 2989 (1977).
- [18] R. Schäfer, S. Schecht, J. Woenckhaus, and J. A. Becker, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 471 (1996).
- [19] M. Schnell, C. Herwig, and J. A. Becker, *Z. Phys. Chem.* **217**, 1003 (2003).
- [20] P. Dugourd, R. Antoine, D. Rayane, E. Benichou, and M. Broyer, *Phys. Rev. A* **62**, 011201 (2000).
- [21] C. Rajesh, C. Majumder, M. G. R. Rajan, and S. K. Kulshreshtha, *Phys. Rev. B* **72**, 235411 (2005).
- [22] M. Broyer, R. Antoine, I. Compagnon, D. Rayane, and P. Dugourd, *Phys. Scr.* **76**, C135 (2007).
- [23] C. H. Townes and A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy* (Dover Publications, Inc., New York, 1975).
- [24] H. W. Kroto, *Molecular Rotation Spectroscopy* (Dover Publications, Inc., Mineola, New York, 2003).
- [25] S. Schäfer, S. Heiles, J. A. Becker, and R. Schäfer, *J. Chem. Phys.*, submitted (2008).
- [26] D. R. Snider and R. S. Sorbello, *Phys. Rev. B* **28**, 5702 (1983).
- [27] D. R. Lide, ed., *Handbook of Chemistry and Physics* (CRC Press, Boca Raton, Florida, 2002).
- [28] T. M. Miller and B. Bederson, *Adv. At. Mol. Phys.* **25**, 37 (1988).

4 Résumé und Ausblick

In der Ersten der vorgestellten Arbeiten wurde die elektronischen Polarisierbarkeit von kleinen, atomaren und zweiatomigen Spezies, hier am Beispiel von Ba und Ba₂, durch die Molekularstrahlableitung in einem inhomogenen, elektrischen Feld bestimmt. Durch Vergleich mit der bekannten Polarisierbarkeit des Bariumatoms war es damit zum einen möglich, das verwendete elektrische Feld mit einer Genauigkeit von etwa 10% zu kalibrieren. Zum anderen konnte gezeigt werden, dass die experimentell gemessene Polarisierbarkeit des Bariumdimers gut übereinstimmt mit theoretischen Vorhersagen, sofern die Elektronenkorrelation sowie relativistische Effekte ausreichend berücksichtigt werden.

Die Frage, ob es auch möglich ist, mit Hilfe des Stark-Effektes die geometrische Struktur von isolierten, neutralen Clustern in der Gasphase aufzuklären, kann aufgrund der vorgestellten Arbeiten an Ge_N, Sn_N und Pb_N Clustern grundsätzlich bejaht werden.

Im Fall kleiner Germanium- und Zinncluster war es bei den meisten Clustergrößen möglich, die experimentellen Molekularstrahlableitungen im Einklang mit quantenchemisch vorhergesagten Grundzustandsstrukturen zu beschreiben. Dabei konnten insbesondere von der experimenteller Seite aus auch einige energetisch niedrig liegende, angeregte Strukturisomere ausgeschlossen werden, wie zum Beispiel im Fall von Sn₈. Für Ge₁₂ konnte gezeigt werden, dass die theoretisch vorgeschlagene Grundzustandsstruktur experimentell nicht vorliegt.

Mit diesen Arbeiten wurde außerdem eine in der Literatur lange diskutierte Diskrepanz zwischen gemessenen und berechneten Polarisierbarkeiten von Clustern aufgelöst. Es gelang erstmals, erhöhte, effektive Polarisierbarkeiten direkt mit experimentell bestimmten Dipolmomenten zu korrelieren und damit ein adiabatisches Polarisationsmodell zu bestätigen.

Ein kritischer Faktor ist dabei allerdings die Rigidität der untersuchten Strukturen. Es stellte sich nämlich heraus, dass selbst bei den niedrigsten, bis jetzt experimentell erreichten Expansionsdüsentemperaturen von 40 – 50 K, sowohl größere Zinn-Cluster als auch die meisten untersuchten Blei-Cluster nicht ausreichend rigide sind, um im Modell eines starren Rotors beschrieben zu werden. Damit ist für diese Cluster auch kein direkter Vergleich der experimentellen Molekularstrahlableitungen mit theoretischen Strukturvorschlägen möglich. Gerade für größere Cluster aber wäre ein solcher Vergleich wünschenswert, da die Anzahl niederenergetischer Strukturisomere stark mit der Clustergröße ansteigt und es somit von theoretischer Seite aus zunehmend schwieriger wird, zum einen alle Isomere mit niedrigen Energien zu finden und zum anderen aus diesen den Grundzustand zu identifizieren. In folgenden Arbeiten wird es daher notwendig sein, die Vibrationstemperatur im Molekularstrahl soweit zu erniedrigen, dass auch diese größeren Cluster sich annähernd als starre Kreisel verhalten.

In Zukunft wird es aber auch verstärkt darum gehen, den Anwendungsbereich der Molekularstrahlableitungsmethode auf komplexere Systeme auszuweiten. Die letzte der vorgestellten Arbeiten, die sich mit magnesium-dotierten Bleiclustern beschäftigt, ist bereits ein erstes Beispiel in diese Richtung. Durch die Molekularstrahlableitung dieser Spezies konnte in guter

Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen nachgewiesen werden, dass eine ganze Reihe von einfach dotierten Bleiclustern hochsymmetrische Käfigverbindungen bilden, in denen das dotierende Magnesium-Atom endohedral eingebaut wird. Solche legierten Cluster bieten einen weiten Raum für zukünftige Untersuchungen und sind insbesondere durch den Vergleich mit der Legierungsbildung im makroskopischen Festkörper interessant. Dabei wird es einerseits um die Frage gehen, in welchem Zusammenhang stabile, dotierte Clusterstrukturen in der Gasphase mit clusterartigen Strukturmotiven im Festkörper stehen. Andererseits wird es darum gehen, durch welche Faktoren, elektronischer oder geometrischer Art, die Stabilität einzelner isolierter Clusterspezies bestimmt wird, letzteres insbesondere im Vergleich zu einfachen Bindungsmodellen aus der physikalischen Festkörperchemie.

Prinzipiell kann aber auch der Stark-Effekt und damit die Struktur isolierter organischer oder biochemischer Moleküle untersucht werden. Erste Ergebnisse auf diesem Gebiet wurden bereits von Dugourd und Mitarbeitern vorgestellt [61, 62], allerdings in einem Temperaturbereich, in dem die untersuchten Spezies teilweise flexibel waren. Hier ist zu erwarten, dass an ausreichend abgekühlten Teilchen noch deutlich mehr Strukturinformationen erhalten werden können.

Neben der Anwendung auf komplexere Systeme wird es aber auch notwendig sein, die Messmethodik selbst zu erweitern. Eine Möglichkeit besteht darin, dass statische, elektrische Ablenkfeld durch eine stehende Laserwelle zu ersetzen, wie es an ersten einfachen Beispielen demonstriert wurde [64, 65, 66]. Man erhält dadurch die Möglichkeit die dynamische Polarisierbarkeit der Cluster zu bestimmen, welche über die Kramers-Kronig-Relationen eng mit dem Absorptionsspektrum verknüpft ist. Wählt man außerdem die Frequenz der Laserwelle deutlich größer als die Rotationsfrequenz der Teilchen, so haben auch permanente Dipolmomente keinen Einfluß auf die beobachtete Molekularstrahlableitung. Diese Methode würde es somit ermöglichen, die Polarisierbarkeit der Cluster getrennt von den Dipolmomenten zu bestimmen und wäre somit komplementär zu der in dieser Arbeit vorgestellten Ablenkung in einem statischen, elektrischen Feld.

Literaturverzeichnis

- [1] *Clusters of Atoms and Molecules I: Theory, Experiment and Clusters of Atoms*, edited by H. Haberland (Springer-Verlag, Berlin, 1995).
- [2] H. Weller, *Angew. Chem.* **105**, 43 (1993).
- [3] T. Bachels, R. Schäfer, and H.-J. Güntherodt, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 4890 (2000).
- [4] M. Schmidt, R. Kusche, B. von Issendorff, and H. Haberland, *Nature* **393**, 238 (1998).
- [5] C. R. Henry, *Appl. Surf. Sci.* **164**, 252 (2000).
- [6] X. Peng, L. Manna, W. Yang, J. Wickham, E. Scher, A. Kadavanich, and A. P. Alivisatos, *Nature* **404**, 59 (2000).
- [7] F. Claeysens, S. Pratontep, C. Xirouchaki, and R. E. Palmer, *Nanotechnology* **17**, 805 (2006).
- [8] S. Li, R. J. van Zee, W. Weltner Jr., and K. Raghavachari, *Chem. Phys. Lett* **243**, 275 (1995).
- [9] A. Sanchez, S. Abbet, U. Heiz, W.-D. Schneider, H. Häkkinen, R. N. Barnett, and U. Landmann, *J. Phys. Chem. A* **103**, 9573 (1999).
- [10] W. T. Wallace and R. L. Whetten, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 7499 (2002).
- [11] B. Yoon, H. Häkkinen, U. Landmann, A. S. Wörz, J.-M. Antonietti, S. Abbet, K. Judai, and U. Heiz, *Science* **307**, 403 (2005).
- [12] M. Haruta, *Catalysis Today* **36**, 153 (1997).
- [13] X. Tong, L. Benz, P. Kemper, H. Metiu, M. T. Bowers, and S. K. Buratto, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 13516 (2005).
- [14] A. Fielicke, A. Kirilyuk, C. Ratsch, J. Behler, M. Scheffler, G. von Helden, and G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 023401 (2004).
- [15] O. Kostko, B. Huber, M. Moseler, and B. von Issendorff, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 043401 (2007).
- [16] M. N. Blom, D. Schooss, J. Stairs, and M. N. Kappes, *J. Chem. Phys.* **124**, 244308 (2006).
- [17] J. Li, H.-J. Li, X. Zhai, and L.-S. Wang, *Science* **299**, 864 (2003).

- [18] K. D. Bonin and M. A. Kadar-Kallen, *Int. J. Mod. Phys. B* **8**, 3313 (1994).
- [19] K. D. Bonin and V. V. Kresin, *Electric-Dipole Polarizabilities of Atoms, Molecules and Clusters* (World Scientific, Singapore, 1997).
- [20] M. Broyer, R. Antoine, E. Benichou, I. Compagnon, P. Dugourd, and D. Rayane, *C. R. Physique* **3**, 301 (2002).
- [21] M. Broyer, R. Antoine, I. Compagnon, D. Rayane, and P. Dugourd, *Phys. Scr.* **76**, C135 (2007).
- [22] M. Turra, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2003.
- [23] S. Schäfer, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2004.
- [24] M. Mehring, Diplomarbeit, Technische Universität Darmstadt, 2007.
- [25] L. P. Maguire, S. Szilagy, and R. E. Scholten, *Rev. Sci. Instr.* **75**, 3077 (2004).
- [26] N. F. Ramsey, *Molecular Beam* (Clarendon Press, Oxford, 1956).
- [27] H. K. Hughes, *Phys. Rev.* **72**, 614 (1947).
- [28] W. C. Wiley and I. H. McLaren, *Rev. Sci. Instr.* **26**, 1150 (1955).
- [29] D. Bahat, O. Cheshnovsky, U. Even, N. Lavie, and Y. Magen, *J. Phys. Chem.* **91**, 2460 (1987).
- [30] J. D. Jackson, *Klassische Elektrodynamik* (Walter de Gruyter, Berlin, 1983).
- [31] W. D. Knight, K. Clemenger, W. A. de Heer, and W. A. Saunders, *Phys. Rev. B* **31**, 2539 (1985).
- [32] R. Schäfer, S. Schecht, J. Woenckhaus, and J. A. Becker, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 471 (1996).
- [33] L. Kronik, I. Vasilev, and J. R. Jain, M. Chelikowski, *J. Chem. Phys.* **115**, 4322 (2001).
- [34] G. L. Gutsev, E. Johnson, M. D. Mochena, and C. W. Bauschlicher, Jr, *J. Chem. Phys.* **128**, 144707 (2008).
- [35] D. R. Snider and R. S. Sorbello, *Phys. Rev. B* **28**, 5702 (1983).
- [36] W. A. de Heer, P. Milani, and A. Chatelain, *Phys. Rev. Lett.* **63**, 2834 (1989).
- [37] M. B. Knickelbein, *J. Chem. Phys.* **115**, 5957 (2001).
- [38] M. B. Knickelbein, *J. Chem. Phys.* **120**, 10450 (2004).
- [39] M. B. Knickelbein, *J. Chem. Phys.* **118**, 6230 (2003).
- [40] R. Moro, X. Xu, S. Yi, and W. A. de Heer, *Science* **300**, 1265 (2003).

- [41] M. K. Beyer and M. B. Knickelbein, *J. Chem. Phys.* **126**, 104301 (2007).
- [42] M. Schnell, C. Herwig, and J. A. Becker, *Z. Phys. Chem.* **217**, 1003 (2003).
- [43] L. D. Landau and E. M. Lifschitz, *Lehrbuch der theoretischen Physik: Mechanik* (Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 1997).
- [44] H. Goldstein, C. P. Poole, and J. L. Safko, *Klassische Mechanik* (Wiley-VCH, Weinheim, 2006).
- [45] W. Greiner, *Klassische Mechanik II* (Verlag Harri Deutsch, Frankfurt am Main, 2003).
- [46] D. J. Evans, *Mol. Phys.* **34**, 317 (1977).
- [47] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulations of Liquids* (Oxford Science Publications, Oxford, 1987).
- [48] P. Dugourd, R. Antoine, M. Abd El Rahim, D. Rayane, M. Broyer, and F. Calvo, *Chem. Phys. Lett.* **423**, 13 (2006).
- [49] S. Elliott, *The Physics and Chemistry of Solids* (Wiley-VCH, Weinheim, 2005).
- [50] M. Abd El Rahim, R. Antoine, M. Broyer, D. Rayane, and P. Dugourd, *J. Phys. Chem. A* **109**, 8507 (2005).
- [51] J. Wisdom, S. J. Peale, and F. Mignard, *ICARUS* **58**, 137 (1984).
- [52] C. H. Townes and A. L. Schawlow, *Microwave Spectroscopy* (Dover Publications, Inc., New York, 1975).
- [53] H. W. Kroto, *Molecular Rotation Spectroscopy* (Dover Publications, Inc., Mineola, New York, 2003).
- [54] B. Friedrich and D. R. Herschbach, *Nature* **353**, 412 (1991).
- [55] J. M. Rost, J. C. Griffin, B. Friedrich, and D. R. Herschbach, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 1299 (1992).
- [56] A. I. Maergoiz and J. Troe, *J. Chem. Phys.* **99**, 3218 (1993).
- [57] E. Ott, *Chaos in Dynamical Systems* (Cambridge University Press, Cambridge, 1993).
- [58] C. Majumder, V. Kumar, H. Mizuseki, and Y. Kawazoe, *Phys. Rev. B* **71**, 035401 (2005).
- [59] B. A. Collings, A. H. Amrein, D. M. Rayner, and P. A. Hackett, *J. Chem. Phys.* **99**, 4174 (1993).
- [60] R. Antoine, M. Abd El Rahim, M. Broyer, D. Rayane, and P. Dugourd, *J. Phys. Chem. A* **110**, 10006 (2006).

- [61] R. Antoine, I. Compagnon, D. Rayane, M. Broyer, P. Dugourd, G. Breaux, F. G. Hagemeyer, D. Pippen, R. R. Hudgins, and M. F. Jarrold, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 6737 (2002).
- [62] I. Compagnon, R. Antoine, D. Rayane, M. Broyer, and P. Dugourd, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 253001 (2002).
- [63] F. Rabilloud, R. Antoine, M. Broyer, I. Compagnon, P. Dugourd, D. Rayane, F. Calvo, and F. Spiegelmann, *J. Phys. Chem. C* **111**, 17795 (2007).
- [64] M. A. Kadar-Kallen and K. D. Bonin, *Phys. Rev. A* **47**, 944 (1993).
- [65] M. A. Kadar-Kallen and K. D. Bonin, *Phys. Rev. Lett.* **72**, 828 (1994).
- [66] A. Ballard and J. Bonin, K. D. and Louderback, *J. Clust. Sci.* **12**, 487 (2001).

Danksagung

Ich möchte mich bei all jenen bedanken, die durch ihre Hilfe und Unterstützung einen wesentlichen Anteil an der vorliegenden Arbeit haben. Insbesondere möchte ich mich bedanken bei

...Herrn Prof. Dr. R. Schäfer für die exzellente Betreuung, das stete Interesse und die unermüdlige Diskussionsbereitschaft.

...Herrn Prof. Dr. P. Schwerdtfeger für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis und die Einführung in die Welt der Computerchemie.

...dem Fonds der Chemischen Industrie für die finanzielle Förderung dieser Promotion.

...allen Mitarbeitern des Darmstädter Arbeitskreises für die alltägliche Hilfe im Labor: Herrn PD Dr. B. Kaiser, Mike Turra, Ulrich Lumb, Alexander Schiesser, Benjamin Waldschmidt, Max Mehring, Urban Rohrmann, Paul Jochem, Aliko Kyriopoulos, Anna Thurner und Sven Heiles.

...sowie allen Mitgliedern des Aucklander Arbeitskreises: Dr. Robert Krawczyk, Dr. Matthias Lein, Andreas Hermann, Christian Thierfelder, Susan Biering und Brian Vest.

...insbesondere bei Behnam Assadollahzadeh für die gute Zusammenarbeit.

...stellvertretend für die Werkstätten des Fachbereichs den Herrn R. Gunkel, H. Jung und J. Ühlken.

...meinen Freunden, die mich in letzter Zeit nur selten sahen.

...meinem Bruder, meinen Eltern und meinen Großeltern für ihre Unterstützung.

...und zuletzt bei Cicero für sein Verständnis, seine ausdauernde Hilfsbereitschaft und seinen Zuspruch in Zeiten, in denen es mal nicht so gut lief.

Sascha Schäfer
Stadthausstr. 5
55116 Mainz

19.06.2008

Eidesstattliche Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertation selbständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Sascha Schäfer
Stadthausstr. 5
55116 Mainz

19.06.2008

Erklärung

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Lebenslauf

Persönliche Angaben

Geburtsdatum: 26. Juni 1980 in Gedern

Eltern: Jürgen und Ute-Claudia Schäfer

Schule

1986-1990 Herzbergschule, Kefenrod

1990-1999 Wolfgang-Ernst-Schule, Büdingen

Wehrdienst

1999-2000 Grundwehrdienst

Studium

2000-2004 Studium der Chemie an der Technischen Universität Darmstadt

04/2002 Vordiplom

07/2004-12/2004 Diplomarbeit in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. R. Schäfer

12/2004 Hauptdiplom

Promotion

2005-2008 Promotion an der Technischen Universität Darmstadt in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. R. Schäfer

02/2006-08/2006 Aufenthalt in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. P. Schwerdtfeger an der Massey University, Auckland, Neuseeland

Darmstadt, 19. Juni 2008